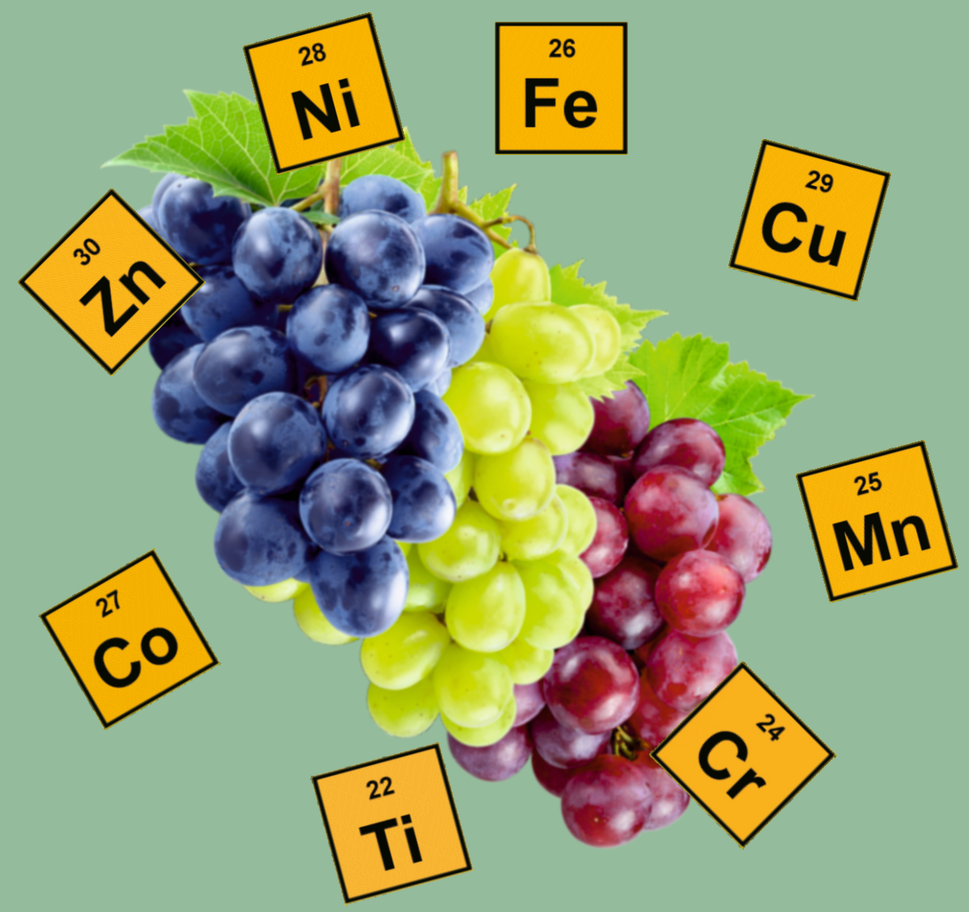
eISBN 978-606-8887-55-5

BIOACUMULAREA METALELOR ÎN VIȚA-DE-VIE

Florin Dumitru Bora, Claudiu Bunea

Florin Dumitru Bora Claudiu Bunea

Bioacumularea metalelor în vița-de-vie



Editura Bioflux, Cluj-Napoca 2019

Referenți:
Prof dr. Sanda Andrei, Universitatea de Științe Agricole si Medicină Veterinară, Cluj-Napoca;
Prof. dr. Teodor Rusu, Universitatea de Științe Agricole si Medicină Veterinară, Cluj-Napoca.

eISBN 978-606-8887-55-5
Editura Bioflux, Cluj-Napoca 2019
Director editură: Dr. Ioan Valentin Petrescu-Mag

CUPRINS

INTRODUCERE **5**
CAPITOLUL I
SITUAȚIA VITICULTURII PE GLOB **10**
1.1 CULTURA VIȚEI DE VIE PE PLAN MONDIAL 10
1.2. CULTURA VIȚEI DE VIE ÎN ROMÂNIA 15

CAPITOLUL II
ASPECTE GENERALE PRIVIND PREZENȚA MICRO-, MACROELEMENTELOR ȘI METALELOR GRELE, POLITICI DE MEDIU **19**
2.1. ORIGINEA ȘI SURSELE MICRO-, MACROELEMENTELOR ȘI METALELOR GRELE ÎN MEDIUL ÎNCONJURĂTOR 29
2.2. COMPORTAREA MICRO-, MACROELEMETALELOR ȘI A METALELOR GRELE ÎN SOL ... 33
2.2.1. Factorii care influențează mobilitatea micro,-macroelementelor și metalelor grele din sol ***45***
2.2.2. Comportarea metalelor grele în sistemul sol-plantă ***68***
2.2.3. Mecanisme de apărare împotriva metalelor grele ***75***
2.2.4. Translocarea metalelor grele în sistemul sol-plantă ***76***
2.2.5. Interferența metalelor grele cu alte metale ***87***

CAPITOLUL III
STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND PREZENȚA MICRO-, MACROELEMENTELOR ȘI METALELOR GRELE ÎN PODGORII ȘI ACUMULAREA LOR ÎN VIȚA DE VIE **93**
3.1. ELEMENTELE CHIMICE CARE PREZINTĂ IMPORTANȚĂ PENTRU VIȚA DE VIE 93
3.1.1. Prezența micro-, macroelementelor și metalelor grele în solul podgoriilor ***100***
3.1.2. Prezența micro,-macroelementelor și metalelor grele în coardă ***104***
3.1.3. Prezența micro-, macroelementelor și metalelor grele în frunzele viței de vie ***105***
3.1.4. Prezența micro-, macroelementelor și metalelor grele în must ***107***
3.1.5. Prezența micro-, macroelementelor și metalelor grele în vin ***109***
3.2. ABSORBȚIA ȘI DESORBȚIA SUBSTANȚELOR MINERALE DIN VIȚA DE VIE 113
3.2.1. Absorbția prin sistemul radicular ***114***
3.2.2. Absorbția extraradiculară ***117***
3.2.3. Desorbția substanțelor minerale ***120***

CAPITOLUL IV
SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRILOR **122**
4.1. MOTIVAȚIA CERCETĂRII 122
4.2. SCOPUL CERCETĂRILOR 123
4.3. OBIECTIVELE CERCETĂRII 123

CAPITOLUL V
MATERIALUL BIOLOGIC ȘI METODELE DE CERCETARE **125**
5.1. MATERIALUL BIOLOGIC 125
5.1.1. Descrierea soiurilor de struguri ***125***
5.1.2. Portaltoiul – Berlandieri x Riparia Kober 5 BB ***137***
5.2. METODELE DE CERCETARE 140
5.2.1. Organizarea experienței ***140***
5.2.2. Observații și determinări privind condițiile ecoclimatice ***141***

5.2.3. Prelevarea probelor de sol *141*
5.2.4. Prelevarea probelor de coardă *143*
5.2.5. Prelevarea probelor de frunză la vița de vie *144*
5.2.6. Condiționarea probelor vegetale *144*
5.2.7. Pregătirea probelor de sol în vederea determinării conținutului total de metale *145*
5.2.8. Pregătirea probelor vegetale (coardă, frunză) *146*
5.2.9. Prelevarea probelor de struguri *147*
5.2.10. Observații și determinări privind calitatea strugurilor *147*
5.2.11. Obținerea probei de must *147*
5.2.12. Observații și determinări privind calitatea mustului *148*
5.2.13. Obținerea probei de vin *149*
5.2.14. Observații și determinări privind calitatea vin ului *149*
5.2.15. Metoda analitică de determinare a conținutului total de microelemente, macroelemente și metale grele *153*
5.2.16. Metode statistico-matematice de prelucrare și interpretarea rezultatelor *162*

CAPITOLUL VI
STUDIUL PRIVIND CADRUL NATURAL **163**
6.1. CARACTERIZAREA ECOSISTEMELOR DIN AREALELE DE PROVENIENȚĂ A SOIURILOR 163
6.1.1. Cadrul geografic și localizarea *163*
6.1.2. Studiul condițiilor ecoclimatice *169*
6.1.3. Solul *182*
6.1.4. Vegetația *186*

CAPITOLUL VII
REZULTATE ȘI DISCUȚII **191**
7.1. REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND EVALUAREA CANTITATIVĂ A UNOR MICROELEMENTE, MACROELEMENTE ȘI METALE GRELE ÎN SOLUL AREALELOR DE CULTURĂ 191
7.1.1. Rezultatele cercetărilor cu privire la evaluarea proprietăților fizico-chimice ale solurilor din arealele de cultură *196*
7.2. REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND EVALUAREA CANTITATIVĂ A UNOR MACROELEMENTE, MICROELEMENTE ȘI METALE GRELE ÎN COARDĂ 197
7.3. REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND EVALUAREA CANTITATIVĂ A UNOR MACROELEMENTE, MICROELEMENTE ȘI METALE GRELE ÎN FRUNZĂ 202
7.4. REZULTATELE PRIVIND INFLUENȚA CONDIȚIILOR ECOCLIMATICE DIN ZONELE DE PROVENIENȚĂ A SOIURILOR STUDIATE, ASUPRA CALITĂȚII STRUGURILOR 207
7.4.1. Analiza fizico-mecanică a strugurilor *207*
7.4.2. Indicii uvologici ai strugurilor *211*
7.4.3. Masa a 100 boabe *212*
7.5. REZULTATELE PRIVIND INFLUENȚA CONDIȚIILOR ECOCLIMATICE DIN ZONELE DE PROVENIENȚĂ A SOIURILOR STUDIATE, ASUPRA CALITĂȚII MUSTULUI 214
7.5.1. Conținutul în zahăr, aciditatea totală și pH-ul mustului *215*
7.5.2. Indicele gluco-acidimetric *220*
7.6. REZULTATE PRIVIND INFLUENȚA CONDIȚIILOR ECOCLIMATICE DIN ZONELE DE PROVENIENȚĂ A SOIURILOR STUDIATE, ASUPRA CALITĂȚII VINURILOR OBȚINUTE 221
7.6.1. Conținutul în alcool al vinurilor *221*
7.6.2. Conținutul în aciditate totală *224*
7.6.3. Conținutul în aciditate volatilă *226*
7.6.4. pH-ul *228*
7.6.5. Densitatea *228*
7.6.6. Conținutul în zahăr rezidual *231*

7.6.7. Conținutul în extract sec *232*
7.6.8. Extractul sec nereducător *234*
7.6.9. Dioxidul de sulf liber (SO_2) *237*
7.6.10. Dioxidul de sulf total (SO_2) *239*
7.7. REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND EVALUAREA CANTITATIVĂ A UNOR MICROELEMENTE, MACROELEMENTE ȘI METALE GRELE ÎN MUST 241
7.8. REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND EVALUAREA CANTITATIVĂ A UNOR MACROELEMENTE, MICROELEMENTE ȘI METALE GRELE ÎN VIN 251
7.9. INTERACȚIUNI ȘI DEPENDENȚE ALE MACRO,-MIRCROELEMNTELOR ȘI METALELOR GRELE ÎN SISTEMUL SOL-PLANTĂ-VIN 264
7.9.1. Corelarea rezultatelor din sol cu valorile pH-ului, conductivității electrice și a potențialului redox *264*
7.9.2. Corelarea rezultatelor din coardă cu rezultate din frunză *266*
7.9.3. Corelarea rezultatelor din must cu conținutul de zahăr, aciditatea totală și pH-ul din must *268*
7.9.4. Corelarea rezultatelor din must cu rezultatele din vin *268*
7.9.5. Corelarea rezultatelor din vin cu analiza fizico-chimică a vinului *271*
7.10. FACTORUL DE CONCENTRARE (CF) AL MACRO,-MICROELEMENTELOR ȘI METALELOR GRELE ÎN SISTEMUL SOL-PLANTĂ 273
7.11. FACTORUL DE TRANSLOCARE (TF) AL MICRO,-MACROELEMENTELOR ȘI METALELOR GRELE ÎN SISTEMUL SOL-PLANTĂ-VIN 274

CAPITOUL VIII
CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI **277**
8.1. CONCLUZII 277
8.2. RECOMANDĂRI 283

BIBLIOGRAFIE **284**

INTRODUCERE

Sfârșitul secolului al XX-lea este și un tulburător prilej de meditație asupra unor întâmplări ale ultimei sute de ani. S-au inventariat peste 200 de descoperiri științifice în matematică, fizică, astronomie, planetologie, geochimie, chimie, biologie etc. Acest inventar s-ar putea numi la fel de bine, al ciberneticii, al electronicii, al laserului, al geneticii etc. Pe scurt, ar fi un secol al *științei*, așa cum a rămas în istorie un secol a lui Pericle sau unul al luminilor.

Din alt punct de vedere, tot în acest secol au fost inventate războaiele mondiale, bomba atomică, pesticidele, poluarea, terorismul, laserul, clonarea etc. Mintea omului a făcut să cadă pe rând limitele naturalului, și implicit, echilibrele pe care acestea reprezentau, generând racile fundamentale. Încă de la mijlocul secolului XX se afirma că „**lumea are cancer, iar acest cancer este omul**”.

O serie de mecanisme create de om sunt mult mai puternice decât el însuși, iar pentru unele, oamenii au devenit slavii propriilor invenții, și uneori, victime ale propriului geniu.

Mândri că frângem natura, oamenii ignoră faptul că distrugerea ei înseamnă și dispariția lor. Se anunță adesea în presă că datorită unor dezechilibre create de om dispare o specie pe zi, dar nu se întreabă nimeni: **nouă când ne vine rândul**?

Cel mai măreț dintre secole a devenit în multe privințe cel mai îngrozitor. Lipsa de măsură, preocuparea ardentă pentru producții și randamente record, lăcomia, capcanele inteligenței egoiste și ale orgoliului, absența, uneori, a înțelepciunii și a prevederii au făcut să se tulbure echilibrul milenar al naturii, să se calce legile acesteia, să se distrugă „puncte de sprijin” ale planetei. Prosperitatea imediată cu orice preț a devenit dușmanul binelui existent, al echilibrului natural, după arhicunoscutul dicton: mai binele este dușmanul binelui.

Societatea umană de astăzi seamănă tot mai puțin cu cea de dinainte. În ultima sută de ani populația lumii s-a triplat, economia mondială a crescut de 20 de ori, consumul de combustibilii fosili de 30 de ori, iar producția industrială de 50 de ori.

Aceste schimbări au adus însă cu ele și efecte nedorite. La fiecare deceniu circa 2% din teritoriul agricol se transformă în teren de locuit, micșorând resursele alimentare. Eroziunea afectează 115 milioane de hectare, provocând o descreștere a fertilității solului, o creștere a poluării și alte efecte negative, în condițiile în care pe Terra există 3,2 milioane de hectare potențiale arabile și nu se folosesc decât circa jumătate.

Poluarea aerului are serioase urmări în ceea ce privește sănătatea oamenilor. Pe termen scurt, ea depășește standardele Organizației Mondiale a Sănătății (O.M.S.), cel puțin o dată pe an în toate marile orașe europene.

Nivelul critic de acidifiere este depășit pe mai mult de 60% din suprafața Europei, dintre care peste 70 milioane de hectare forestiere. Deși suprafața împădurită a Europei a crescut cu 10% în ultimii zece ani, consumul de lemn depășește în prezent cu mult capacitatea de regenerare a pădurilor.

Nivelul nitraților și al pesticidelor în apele de suprafață depășește limitele Uniunii Europei pentru apa potabilă pe întreg continentul. Contaminarea apelor de scăldat are ca rezultat peste două milioane de cazuri de boli gastrointestinale, anual. Cele mai poluate rămân Marea Neagră și Marea Caspică, dar și Mediterana este confruntată cu probleme serioase.

Actuala dezvoltare economică, în formele pe care le cunoaștem, este în întregime distrugătoare mediului. Se observă atât o agravare cantitativă a mediului, cât și o schimbare de fond a problemelor ecologice. Ca fenomene proeminente, poluările locale fac loc poluărilor globale, prin amplificarea efectului de seră constituie exemplul cel mai semnificativ. Se observă originea geografică a poluării este „deconectată” de locul său de manifestare, iar unele probleme de mediu vor afecta cu ușurință Terra în ansamblu său.

Va trebui să înțelegem că modul de creștere economică, dominat de principiul maximizării interesului privat, trebuie să se bazeze din ce în ce mai mult pe interdependențele în creștere, care presupun și luarea în calcul a interesului general. De aceea, orice întâmplare petrecută într-o zonă a mediului înconjurător, cu consecințe defavorabile vieții, orice experiență de rezolvare pozitivă a acestor „rele” se constituie în informații de organizare și conlucrare pentru depășirea unor viitoare situații similare.

Poluarea, agentul fără culoare politică, care circulă fără pașaport, este încriminată de specialiști printre factorii cei mai de seamă care, prin tulburarea

gravă a echilibrului ecologic, determină dispariția unor specii de plante și animale. Prin poluare, ”*omul își sapă singur groapa*”, efectul de bumerang ecologic fiind bine cunoscut, însușit și aplicat de mama – natură, care nu iartă nimic, în consecință niciodată nu rămâne cu polițe neplătite (NĂDIȘAN și CHERECHEȘ 2000; NĂDIȘAN și colab., 2001).

Remedierea solurilor poluate cu metale grele este o problemă de mare actualitate, mai ales pe plan mondial. Principalii parametri care intervin în rezolvarea ei sunt tipul și concentrația metalului greu în sol și volumul de sol poluat (suprafața × adâncimea până la care se dorește remedierea). Ținând cont de cantitatea enormă de sol care trebuie tratat (aproximativ 3,000 tone în cazul depoluării unui hectar de teren până la adâncimea de 20 cm), precum și de distanța până la facilitățile de tratare, cheltuielile implicate sunt foarte mari, de ordinul a 100.000 – 1.000.000 dolari SUA/ha. Acest fapt face ca deocamdată în România să nu existe programe de remediere a solurilor poluate, deși acestea ocupă suprafețe întinse, atât în zonele Copșa Mică, Baia Mare, Zlatna, cât și în București (zonele Neferal și Acumulatorul).

În ceea ce privește terminologia, la ora actuală prin sol contaminat se înțelege un sol a cărui compoziție chimică este diferită de cea „normală” dar care nu prezintă un pericol imediat pentru mediul înconjurător sau pentru organismele vii. Poluarea apare când un element sau o substanță este prezentă în concentrații mai mari decât concentrația naturală, ca urmare a unei activități umane și are efecte negative semnificative asupra mediului și componentelor sale (inclusiv omul). Noțiunea de „compoziție naturală” este foarte relativă, valorile concentrațiilor de metale grele în sol fiind diferită de la o zona la alta, în funcție de roca mamă, de tipul de sol și de istoria lui.

O altă problemă de semantică este reprezentată de denumirea procesului de tratare a solurilor poluate cu metale grele. În cazul aerului sau apei, factori de mediu mobili, curățarea lor se face în general prin reținerea poluanților, prin diferite metode, din aer sau apa poluată rezultând aer sau apă curată și o substanță toxică ce poate fi apoi transformată într-una netoxică sau poate fi depozitată în siguranță. În cazul solurilor poluate cu metale grele, problema este mult mai complicată: pe de o parte este vorba de imobilitatea solurilor, deci pentru a putea fi tratate ele trebuie excavate, transportate la instalația de curățare, trate cu un reactiv sau printr-o metodă fizică și transportate fie înapoi la locul de origine, fie

într-un loc special de depozitare, pe de altă parte metalele grele nu mai pot fi descompuse, cum este cazul produselor organice (detergenți, derivați petrolieri sau pesticide etc.).

Din această cauză, termenul de „epurare”, în sensul eliminării unui poluant se aplică mai puțin în depoluarea solului (doar procedeele de extracție corespunzând acestui termen), în cele mai multe cazuri preferându-se tratarea solului astfel încât metalele grele să nu mai poată ajungă nici în plante, nici în pânza freatică. Aceste deziderate se realizează prin metode complexe sau prin combinarea mai multor metode, fizic, chimice, biochimice sau agrotehnice, procesul în ansamblu purtând numele de remediere sau restaurare ecologică.

Un subiect la ordinea zilei pentru oenologia modernă îl reprezintă prezența în vinuri a metalelor contaminante, dar mai ales a metalelor grele. Astfel, există azi un interes foarte mare pentru identificarea diverselor surse care conduc la prezența metalelor și metalelor grele în vin, de asemenea se urmărește reducerea conținutului în aceste metale prin folosirea diverselor tratamente permise de legislația în vigoare. Este nevoie să se cunoască la modul realist influența diferiților factori, atât de natură endogenă, cât și de natură exogenă, cum ar fi soiul de struguri, localizarea culturilor de viță de vie, solul, condițiile climatice ale anului (LUPA, și colab., 2008).

Substanțele minerale, măresc valoarea alimentară a strugurilor și a vinului, rolul lor fiziologic în organism fiind foarte important (*K*, *Mg*, *Ca*). Sunt necesare levurile pentru desfășurarea procesului de fermentație alcoolică. Substanțele minerale influențează procesele oxido-reducătoare din must și vin, iar în cantități mici, intervin în procesele de stabilizare fizico-chimică a vinurilor (*Fe*, *Cu*, *Zn*, *Ca*). Prezența metalelor în vin, influențează calitățile senzoriale în special ale vinurilor albe seci, iar conținutul în substanțe minerale, ca o reflectare a compoziției solului, ajută la stabilirea originii geografice a vinurilor (ȚÂRDEA, 2007).

Unul dintre obiectivele principale ale Subcomisiei pentru Unificarea Metodelor de Analiză și Apreciere a Vinului din cadrul O.I.V. este realizarea unei bănci de date mondiale referitoare la conținutul în contaminanți metalici ai vinurilor, inițierea unor studii asupra originii acestor contaminanți, precum și scăderea limitelor admise pentru conținutul în metale contaminante, precum și optimizarea tehnologiilor în scopul reducerii acestor contaminări (LUPA, și colab., 2008).

Pe de altă parte, trebuie de asemenea notat că, atunci când se vorbește de metalele contaminante din vin, este vorba în principal despre metalele grele și câteva alte elemente ne-metalice (As), dar niciodată de metalele alcaline sau alcalino-pământoase (LUPA, și colab., 2008).

Ca problemă tehnologică importantă, este prezența metalelor grele în cantitate mare în vin (*Fe, Cu, Zn*). Acestea afectează calitatea vinului, prin fenomenele de oxidare și precipitare (casările metalice) (ȚÂRDEA, 2007).

Determinarea conținutului de minerale din vin este extrem de importantă nu numai pentru industria vinului, în ceea ce privește problemele de calitate a vinului, dar acest fapt poate fi privit și din perspectiva sănătății consumatorilor de vin. Prin urmare, este necesar să se îmbunătățească cunoștințele noastre despre influențele unui sol contaminat cu metale și metale grele asupra creșterii, dezvoltării și fructificării viței de vie. Monitorizarea cantitativă a metalelor de tranziție în solurile agricole este absolut necesară pentru a determina cantitatea totală a macroelementelor și microelementelor, precum și diverse surse de contaminare cu metale grele și potențialul lor de poluare.

Până încă nu este prea târziu, e cazul să înțelegem că avem o singură casă comună – **PĂMÂNTUL** – *și o singură mamă comună* – **NATURA**, *care „… nu sunt ale noastre ci ale urmașilor urmașilor noștri…”* (NĂDIȘAN și CHERECHEȘ 2000).

CAPITOLUL I

SITUAȚIA VITICULTURII PE GLOB

1.1 CULTURA VIȚEI DE VIE PE PLAN MONDIAL

Vița de vie, plantă cu mari valențe ecologice, se cultivă pe toate continentele și în ambele emisfere ale Pământului. Cultura este însă mai dezvoltată, obținându-se produse de calitate superioară, între izotermele de 9^0C și 25^0C. În ambele emisfere este o cultură profitabilă, în zonele cu climat temperat, subtropical dar și tropical (Olteanu 1994, citat de BUNEA, 2010).

Vița de vie se cultivă în scopuri economice în aproximativ 50 de țări cu o suprafață de cca. 7,51 milioane hectare în anul 2013, din care mai mult de 60% în Europa, urmată de Asia, Africa, America de Sud, America de Nord și Australia (LUNG, 2012).

Tabelul 1.1 / *Table 1.1*

Suprafața viticolă pe plan mondial, în perioada 1961-2013
Viticol are in the World, during 1961-2013

Perioada / *Period*	Suprafața / *Area harvested* ha	Anul / *Year*	Suprafața / *Area harvested* ha
1961-1970	9.404.128	2006	7.386.020
1971-1980	9.166.137	2007	7.286.577
1981-1990	8.580.906	2008	7.200.934
1991-2000	7.442.804	2009	7.249.812
2001- 2002	7.420.131	2010	7.104.512
2003	7.484.723	2011	7.585.000
2004	7.399.719	2012	7.528.000
2005	7.365.382	2013	7.519.000

Sursa/Source: (FAOSTAT 2012; O.I.V.)

Datorită condițiilor ecologice foarte bune dar și a puterii tradiției, în multe țări din Europa, America și Africa predomină cultura soiurilor de vin, în Asia predomină soiurile pentru stafide și soiurile pentru masă (LUNG, 2012). Suprafața viticolă globală a fost în

creștere continuă, până în anul 1976, când s-a înregistrat suprafața maximă de 10,3 milioane de hectare (POP, 2010). Din tabelul 1.1 reiese că în ultimele două decenii suprafețele ocupate cu viță de vie au scăzut într-un mod continuu, ca să ajungă după ultimele statistici la 7,519 milioane hectare.

În tabelul 1.2 se prezintă repartiția pe continente a suprafeței viticole. În ultimii 20 de ani pe toate continentele suprafața viticolă a scăzut, exceptând Asia, unde din 1990 și până în 2010 plantațiile viticole s-au mărit cu aproximativ 800 mii hectare.

Tabelul 1.2 / *Table 1.2*

Repartizarea pe continente a suprafeței viticole mondiale (mii ha) (1886-2012)
Distribution on continents of world viticol area (thou ha) (1886-2012)

Continentul / *Continent*	Suprafața / *Area harvested*								
	Media / *Average*						Anul / *Year*		
	1986-1990	1991-1995	1996-2000	2001-2005	2006-2007	2008-2009	2010	2011	2012
Total mondial	8251	7616	7270	7406	7338	7225	7104	7051	6969
Europa	5725	4886	4429	4254	4092	3979	3753	3641	3570
Asia	1287	1587	1626	1768	1832	2001	2038	1892	1885
America de sud	464	409	419	475	505	538	524	536	541
Africa	343	311	302	324	357	349	350	348	356
America de nord	315	314	359	389	387	391	395	399	400
Australia+ Noua Zeelandă	59	64	92	160	187	204	194	251	247

Sursa/*Source*: (FAOSTAT 2012; O.I.V.)

Scăderea înregistrată în ultimii ani a suprafeței cultivate cu viță de vie s-a datorat unor măsuri economice de conjunctură, care a condus la defrișarea unor suprafețe mari de viță de vie din țările Uniunii Europene, în Franța, Spania și Italia, cât și de natură socială în unele țări din Europa de Est, în Ungaria, România și C.S.I., Asia (Afganistan, Siria, Cipru), America de Sud (Argentina, Peru) sau America de Nord (Canada), și Africa (Algeria) (LUNG, 2012; POP, 2010).

Suprafața viticolă din România a scăzut începând cu anii 90, momentan aceasta ocupă locul cinci în Europa după Spania, Italia, Franța și Portugalia (tabelul 1.3). Republica Moldova are o importantă suprafață viticolă (132 mii ha) ocupând locul șase în Europa (LUNG, 2012).

Producția mondială de struguri din anul 2010 a fost de 67,116 mii tone. Cu toate că a avut fluctuații de scăderi și creșteri, în ultimii 20 de ani se poate observa o ușoară creștere (tabelul 1.4).

Tabelul 1.3 / *Table 1.3*

Principalele ţări cultivatoare de viţă de vie din Europa (mii ha) (1886-2013)
The main vine growing countries in Europe (thou ha) (1886-2013)

Ţara / *Country*	Suprafaţa / *Area harvested* mii ha / *thou ha*								
	Media / *Average*					Anul / *Year*			
	1981-1990	1991-2000	2001-2005	2006-2007	2008-2009	2010	2011	2012	2013
Spania	1542	1193	1165	1133	1105	1002	1032	1018	1022
Franţa	1002	886	856	887	804	787	818	800	794
Italia	1116	914	807	784	795	777	776	759	452
Portugalia	263	261	219	222	222	181	240	236	229
România	239	246	215	182	185	175	204	205	205
Rep. Moldova	-	165	144	139	135	132	139	141	137
Bulgaria	147	117	126	124	106	82	83	78	78
Grecia	170	127	131	110	92	99	110	110	110
Ungaria	147	102	87	75	75	73	65	64	63
Ucraina	-	126	87	73	70	67	-	-	-

Sursa/Source: (FAOSTAT 2013)

Tabelul 1.4 / *Table 1.4*

Producția mondială de struguri (mii tone) şi repartizarea pe continente (1886-2010)
World production of grapes (thousand tonnes) and the distribution on continents (1886-2010)

Continentul / *Continent*	Perioada / *Period* anul / *year*							
	1986 - 1990	1991-2000	2001-2005	2006	2007	2008	2009	2010
Mondial	60946	58303	64367	67254	65450	67540	68521	67116
Europa	38485	31152	30087	29508	27350	27894	28064	26782
Asia	8474	12206	16176	18449	18197	18974	21052	20388
America de Sud	4895	4883	5946	5003	5092	5302	5451	5247
America de Nord	4241	5681	6313	3896	3886	3883	3934	3956
Africa	2485	2824	3561	4169	4057	4297	3767	3641
Oceania	891	1070	1882	2160	1745	2241	2047	1914

Sursa/*Source*: (FAOSTAT, 2012; POP, 2010)

Conform F.A.O. în 2012 cea mai mare producție de struguri din Europa a fost în Italia 5819 mii tone, pe locul doi Spania cu 5238 mii tone, urmată de Franța 5338 mii tone. Până în 2009, România a fost pe locul șase între țările din Europa, iar în anul 2010 a coborât

pe locul șapte după Portugalia, având în anul 2012 o producție de struguri de 746 mii de tone (tabelul 1.5).

Tabelul 1.5 / *Table 1.5*

Producţia de struguri (mii tone) în Europa repartizată pe ţări (1886-2012)
Grape production (thousand tonnes) in Europe distributed by countries (1886-2012)

Ţara / *Countri*	Perioada / *Period* anul / *year*						
	1986 - 1990	1991-2000	2001-2005	2006-2008	2009-2010	2011	2012
Italia	10094	9255	8218	7837	8015	7444	5819
Spania	5499	5112	6318	6169	5840	5809	5238
Franţa	3835	3719	3787	3493	2557	6588	5338
Germania	1469	1449	1271	1351	1156	1250	1225
Grecia	1435	1232	1188	978	979	856	978
România	1362	1340	1238	927	865	879	746
Portugalia	1157	989	963	873	864	744	839
Republica Moldova	-	656	605	566	583	594	505

Sursa/*Source*: (FAOSTAT, 2012)

Producția mondială de vin în anul 2010 a scăzut față de perioada 1986-1990 de la 29820 mil. tone la 25636 mil. tone. Cantitatea cea mai mare de vin care a fost produsă în Europa este de 15,911 mil. tone, urmată de America, Oceania (tabelul 1.6), (LUNG, 2012).

Tabelul 1.6 / *Table 1.6*

Producţia mondială de vin pe continente (mii.t) (1886-2012)
World wine production on continents (thousand tonnes) (1886-2012)

Continentul/ *Continent*	Perioada / *Period* anul / *year*							
	1986 - 1990	1991-2000	2001-2005	2006-2008	2009	2010	2011	2012
Mondial	29820	26885	27807	41346	26732	25636	28275	26404
Europa	23092	19708	18794	26838	16928	15911	17485	16209
America	4898	4463	5202	8073	5499	5371	6435	5684
Asia	452	1170	1550	2671	1848	1978	1922	1980
Oceania	472	660	1315	2060	1320	1323	1344	1395
Africa	906	884	947	1701	1135	1050	1087	1134

Sursa/*Source:* (FAOSTAT, 2012)

Din celelalte continente, producția cea mai mare de struguri o are Statele Unite ale Americii (6745 mii tone), urmată de China (7285 mii tone), Turcia și Argentina (3900 mii tone), Chile, Africa de Sud, Egipt, etc. (FAOSTAT, 2012). Din Europa cele mai mari țări

producătoare de vin la nivelul anului 2008, sunt: Italia (4580 mii tone), Franța (4541 mii tone), Spania (3610 mii tone), Portugalia (694 mii tone), Germania (690 mii tone) etc.

În România s-au produs la nivelul anului 2010, 425 mii tone, clasându-se pe locul al șaselea, înaintea Greciei și Ungariei (tabelul 1.7).

Tabelul 1.7 / *Table 1.7*

Producţia de vin în ţările Europei (mii hl) (1886-2012)
Wine production in European countries (thsousand hl) (1886-2012)

Ţara / *Country*	Producţia de vin / *Wine production*							
	1986 - 1990	1991-2000	2001-2005	2006-2007	2008-2009	2010	2011	2012
Franța	6542	5610	5269	5030	4474	4541	5106	5286
Italia	6583	5853	4894	4607	4617	4580	4673	4089
Spania	3360	3018	3701	3705	3493	3610	3339	3150
Germania	1092	1032	931	959	961	690	913	5285
Portugalia	820	700	719	660	559	694	546	585
România	**713**	**582**	**521**	**518**	**525**	**425**	**405**	**123**
Grecia	432	391	382	420	369	303	295	295
Ungaria	431	398	422	318	339	275	164	187
Rep. Moldova	-	244	245	161	142	99	124	121

Sursa/*Source*: (FAOSTAT, 2012)

Conform O.I.V. 2010, cu privire la producția mondială de vin, principalele țări exportatoare sunt: Franța, Italia și Spania. Bulgaria, Ungaria și România exportă cca. 1,5 mil.hl. Se remarcă Australia plus Noua Zeelandă, cu un export de 8,9 mil.hl., Argentina și Chile cu 9,8 mil.hl., au început să apară pe piață inclusiv țările din Maghreb (Algeria, Maroc, Tunisia), cu 0,2 mil.hl (LUNG, 2012). Conform F.A.O. 2012, producția strugurilor pentru masă destinată consumului în stare proaspătă reliefează faptul că principalele țări producătoare sunt: Turcia, India, Italia, Iran etc. Producția mondială de struguri pentru masă, în anul 2000 a fost de 14,164 mil. tone. Principalele țări care produc stafide sunt: Turcia (320 tone), SUA (308 tone), Grecia (86 tone), Australia (30 tone), etc. (LUNG, 2012). Ținând cont de populația actuală a globului, producția de vin pe cap de locuitor este de 5,21 l/locuitor, cea de struguri pentru masă 1,6 kg/locuitor, iar stafide 0,190 kg/locuitor (LUNG, 2012).

1.2. CULTURA VIȚEI DE VIE ÎN ROMÂNIA

Ceea ce face ca viticultura să fie o preocupare importantă pentru om, se referă la valoarea alimentară, terapeutică, de agrement și economică a strugurilor, mustului și a vinului, produselor din vin și a subproduselor de la prelucrarea strugurilor, la întinderea mare a suprafețelor ocupate cu plantații viticole, la condițiile naturale (pedo-climatice) existente în România și la valoarea estică a terenurilor plantate cu viță de vie (POPA, 2008).

Viticultura din România se consideră a fi una dintre cele mai vechi de pe glob, mărturie fiind și faptul că în multe localități ale țării noastre este prezentată specia *Vitis Vinifera* ssp. Sylvestris, din care provin prin alegerea și ameliorarea de-a lungul vremii soiurile nobile de astăzi (POPA și DICU, 2010).

România și Franța sunt situate pe aceeași latitudine, dar masa continentală situată între cele două țări conduce la cu totul alte condiții ecoclimatice. Din punct de vedere topografic, aproape jumătate din țară este dominată de munți, de marele arc carpatic, care are deschidere la vest, dispune de o climă temperat-continentală cu ierni reci și veri calde. Unele zone viticole românești se află la limita nordică la care nu mai este posibilă viticultura (COTEA și colab., 2009).

Fiind o viticultură a microclimatelor, viticultura românească oferă condiții diferite de cultură a viței de vie. Ca urmare, paleta de vinuri obținute în România este foarte largă. Dealurile subcarpatice meridionale sunt generoase din punct de vedere termic (Dealu Mare, Sâmburești, Vânju Mare, Drâncea, Orevița) oferă condiții foarte bune pentru producerea vinurilor roșii de înaltă calitate (STOIAN și NĂMOLOȘANU, 2006; LUNG, 2012). Gama de vinuri ce se poate realiza în țara noastră o depășește pe cea a produselor obținute în marile țări viticole ale lumii, o egalează, se poate spune pe cea a vinurilor din Franța (LUNG, 2012).

Până în 1989, cea mai mare parte a suprafețelor a fost organizată în unităţi de stat şi cooperatiste sau asociaţii viticole, unde 98% din plantaţii erau înființate cu viţe altoite. Majoritatea suprafețelor erau cultivate cu soiuri pentru vin (albe de patru ori mai mult ca roşii); s-au înmulţit soiuri valoroase din sortimentul tradiţional (soiuri vechi şi nou create) şi cel internaţional (POP, 2010).

După anul 1989, după liberalizarea economiei, ceea ce a condus la o suită de schimbări profunde în industria vinului din România, viile aparţinând fermelor cooperatiste au fost retrocedate foştilor proprietari de drept. Suprafeţele cultivate au scăzut, unele suprafeţe au fost refăcute prin proiecte de reconversie a societăţilor mari viticole, privatizate şi mai timid s-au făcut plantaţii mici de către cetăţenii particulari, care au accesat astfel de proiecte. În anul 1998, soiurile pentru vinuri albe deţin ponderea cea mai mare din suprafaţa viticolă circa 2/3, iar cele roşii reprezentau 1/3 din suprafaţă (în Franţa 4/5 din suprafaţă este deţinută de soiurile pentru vinuri roşii) (STOIAN şi NĂMOLOŞANU, 2006).

În situaţia actuală, în ţara noastră predomină plantaţiile viticole cu soiuri de struguri pentru vin. Conform datelor oferite de MADR, patrimoniul viticol al României în 2009 se prezenta astfel: suprafaţa de vii pe rod a fost de 194,9 mii hectare (tabelul 1.8). În România, sortimentul de soiuri roşii este reprezentat de: Merlot (8,5%), Băbească neagră (6,2%), Cabernet Sauvignon (3,5%), Fetească neagră (0,4%); sortimentul pentru vinuri albe este alcătuit din: soiurile Fetească regală (17,9 %), Fetească albă (10,9 %), Riesling italian (10%), Aligoté (6,5%) (ROTARU, 2000).

Tabelul 1.8 / *Table 1.8*

Suprafaţa viilor pe rod în România (mii ha) (2000-2013)
Area of bearing vineyards in Romania (thousands ha) (2000-2013)

	2000-2001	2002-2003	2004-2005	2006-2007	2008-2009	2010	2011	2012	2013
Vii pe rod / *Bearing vineyards*	246.0	243.7	238.1	219.4	198.1	177.8	176.6	178.6	178.3
Vii altoite pe rod / *Grafted bearing vineyards*	125.4	121.2	117.9	123.6	115.0	90.1	88.0	89.7	89.7
Vii hibride pe rod / *Hybrid bearing vineyards*	120.6	122.5	120.9	95.8	83.1	86.7	88.6	88.9	88.6

Sursa/*Source*: (I.N.S., 2013; POP, 2010)

Conform Anuarului Statistic al României, din anul 2013 se observă o scădere a suprafeţei cultivate cu viţă de vie, de la 198,100 ha, care reprezintă media anilor 2008-2009, la 178,300 ha în anul 2013 (tabelul 1.8). În anul 2013 suprafaţa cultivată cu vii altoite este mai mare decât cea cultivată cu vii hibride cu aproximativ 1.100 ha.

Tabelul 1.9 / *Table 1.9*

Producţia de struguri (mii tone) în România (2000-2013)
Production of grapes (thousands tonnes in Romania (2000-2013)

	2000-2001	2002-2003	2004-2005	2006-2007	2008-2009	2010	2011	2012	2013
Vii pe rod / *Bearing vineyards*	1208.5	1099.2	1077.4	1154.2	868.1	740.1	879.4	746.3	991.5
Vii altoite pe rod / *Grafted bearing vineyards*	690.95	611.3	578.3	706.7	548.8	455.1	497.3	421.9	529.8
Vii hibride pe rod / *Hybrid bearing vineyards*	517.55	487.9	499.05	447.5	314.5	284.9	382.1	324.4	461.7

Sursa/*Source*: (I.N.S., 2013)

La nivelul României, producția de struguri în anul 2013 este mai mare comparativ cu anii trecuți (991,500 tone) decât în anul 2012 (746,300 tone). Cea mai mare pondere o are producția obținută din plantațiile de vii altoite, care în anul 2013 s-a ridicat la 529,800 tone, comparativ cu producția rezultată din plantațiile de vii hibride (461,700 tone) (tabelul 1.9).

Tabelul 1.10 / *Table 1.10*

Producţia medie (kg /ha) în România (2000-2013)
Average yield (kg / h) in România (2000-2013)

	2000-2001	2002-2003	2004-2005	2006-2007	2008-2009	2010	2011	2012	2013
Vii pe rod / *Bearing vineyards*	4890	4491	4503	5291	4297	4182	4980	4170	5559
Vii altoite pe rod / *Grafted bearing vineyards*	5480	5029	4889	5655	4472	5055	5649	4702	5905
Vii hibride pe rod/*Hybrid bearing vineyards*	4271	3961	4125	4693	3896	3277	4314	3649	5209

Sursa/*Source*: (I.N.S., 2013)

Tabelul 1.11 / *Table 1.11*

Consumul mediu anual de vin pe o persoană, pe toate categoriile sociale și medii de rezidență (litri), în România

Average annual consumption of wine per person, all walks of life areas of residence (liters) in Romania

Medii de rezidență / *Media from residence*	Anii / *Years*							
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Media / *Average*	15.30	15.36	15.36	13.16	11.81	9.89	10.86	11.20
Urban / *Urban*	8.89	8.69	8.42	8.39	7.54	6.54	7.33	7.40
Rural / *Rural*	22.67	23.08	22.99	18.65	16.87	13.94	15.14	15.82

Sursa/*Source*: (POP, 2010)

Față de tendințele care se preconizau cu privire la consumul de vin, se remarcă o scădere destul de mare raportată pe cap de locuitor. Dacă înainte de 1990, consumul era de 21 litri, în anul 2008 s-a ajuns la 11,20 litri/persoană, mai ridicat în mediul rural (15,82 l/persoană), decât în cel urban (7.40 l/persoană), (POP, 2010).

Tabelul 1.12 /*Table 1.12*

Producţia medie de struguri la hectar, în profil teritorial – Macroregiunea 1, în anul 2013 (kg/ha) /

Average yield of grapes, at teritorial level – Macroregion 1, in 2013 (kg/ha)

Macroregiunea 1 / *Macroregion 1*/ Regiunea de dezvoltare / *Development region* / Judeţul / *County*	Vii pe rod/ *Bearing vineyards*		Vii altoite pe rod/ *Grafted bearing vineyards*		Vii hibride pe rod/ *Hybrid bearing vineyards*	
	Total / *Total*	Proprietate privată / *Private ownership*	Total / *Total*	Proprietate privată / *Private ownership*	Total / *Total*	Proprietate privată / *Private ownership*
Total Macroregiunea 1	5559	5399	6555	6559	4705	4706
Nord - Vest	4698	4700	5558	5576	4614	4615
Bihor	5003	5003	7129	7129	4877	4877
Bistriţa - Năsăud	3950	3962	5105	5105	3756	3769
Cluj - Napoca	*5521*	*5540*	*5557*	*5557*	*5382*	*5469*
Maramureş	***5480***	***5480***	***5000***	***5000***	***5488***	***5488***
Satu Mare	***4294***	***4294***	***4643***	***4643***	***4282***	***4282***
Sălaj	***4861***	***4867***	***5219***	***5260***	***4798***	***4798***
Centru	6478	6479	6723	6725	5396	5396
Alba	7119	7119	7182	7182	6703	6703
Mureş	3983	3985	4325	4329	3351	3351
Sibiu	3639	3639	2471	2471	4449	4449

Sursa/*Source*: (I.N.S., 2013)

CAPITOLUL II

ASPECTE GENERALE PRIVIND PREZENȚA MICRO-, MACROELEMENTELOR ȘI METALELOR GRELE, POLITICI DE MEDIU

Cantitativ vorbind, metalele care se găsesc în sol sub formă de urme sunt niște constituenți chimici neglijabili, dar sunt esențiali ca și micronutrienți pentru plante. Prima publicație legată de acest subiect a fost dedicată problemelor de nutriție ale plantelor. Comportamentul acestor elemente în soluri diferă mult, în funcție de element și de tipul de sol, iar aceste diferențe ar trebui înțelese mai bine pentru prezicerea și managementul eficient al acestora în soluri. Deși aceste elemente sunt moștenite, în principal, din roca parentală, distribuția în profilul solului și partiționarea între componentele solului reflectă multe procese pedogene și impactul factorilor externi, în special cel antropogenic (ex. practicile agricole, poluarea industrială). Mai nou, conținutul metalelor, formele și comportamentul reprezintă informații semnificative pentru cei care studiază solul.

Termenul de poluare își are originea în cuvântul latin *polluo-ere* = a murdări, a spurca, a profana. Cu privire la sol, acest termen se utilizează pentru a defini fenomenele de murdărie, de infectare sau, în sensul mai larg, de degradarea solului, datorită activității antropogene.

Poluarea constă în impurificarea atmosferei, apelor supraterane, a celor subterane și a solului cu diferite substanțe. Reprezintă una dintre problemele fundamentale ale umanității și este consecința ruperii echilibrului ecologic dintre om și natură. Originile poluării sunt îndepărtate, dar astăzi datorită dezvoltării industriei ea s-a accentuat considerabil. Indiferent de forma ei, poluarea este o agresiune împotriva integrității pure a mediului înconjurător. Poluarea poate da naștere unor schimbări ireversibile și dezastruoase în mediul terestru, în apele continentale, în oceane, în clima planetei.

Poluarea este însă un fenomen general, care afectează întreaga natură. În afară de poluarea solului, există o poluare a aerului, a apei și în general, a mediului înconjurător. De altfel, apa și solul constituie componenții principali ai mediului, de care și depinde viața

pe Terra. Între aceștia componenți este o legătură de interdependență, încât, dacă unul din ei se degradează, atunci și ceilalți sunt afectați gradat, dacă unul dintre ei se degradează, atunci și ceilalți sunt afectați gradat, ajungându-se la poluare totală, generală.

Fenomenul de poluare este legat strict de activități antropogene. Natura, prin ea însăși, nu se autodegradează, nu produce deșeuri, prin urmare, nu are loc o poluare naturală, pentru că ea utilizează ciclic substanțele. De pildă, animalele în procesul de respirație folosesc oxigen și elimină dioxid de carbon; aceasta este utilizat de către plantele verzi în fotosinteză, proces în care se eliberează oxigen necesar animalelor; produsele vegetației sunt folosite de animale, în natură există o utilizare ciclică a substanțelor, adică nu apar deșeuri, reziduuri sau dejecții, ca produse distincte de sine stătătoare, ci se realizează un echilibru ecologic, relativ stabil, creat în decursul timpului între diferitele grupe de microorganisme, plante și animale, pe de o parte și condițiile de mediu în care trăiesc, pe de altă parte.

Problematica poluării solurilor nu poate fi abordată simplist sau în afara ecosistemelor din care fac parte, cauzele și perspectivele de evoluție nu pot fi rupte de abordarea sistemică a învelișului geografic; fragilitățile pe care le prezintă spațiul planetar sunt numeroase și diverse, iar ruperea unor echilibre naturale se soldează cu efecte biocenotice notabile, puternic amplificate de impactul antropic. De-a lungul timpului calitatea mediului și cea a solului, suferă numeroase transformări unele fiind chiar ireversibile. Unele domenii ale activității umane și fenomene naturale conduc spre o degradare continuă a mediului înconjurător, dintre acestea enumerându-se despădurirea (cu peste 15 milioane de hectare anual), deșertificarea (într-o continuă expansiune), eroziunea accentuată (aproximativ 10 milioane hectare pe an) și poluarea; urmate de urbanizarea excesivă, utilizarea necorespunzătoare a unor regiuni întinse sub aspect economic, și nu în ultimul rând lipsa unei etici adecvate față de mediu și societate. S-au încercat numeroase căi pentru a putea fi oprite degradările asupra mediul geografic. În conștiința populațiilor sau diferitelor grupuri etnice s-au format două direcții privind relațiile omului cu spațiul pe care îl ocupă și utilizat pentru a-și ușura viața.

Prima atitudine este cea de sacralizare a naturii, însoțită de dorința permanentă de a se integra armonios și de a utiliza corect spațiul geografic disponibil; următoare tendință presupune un impact brutal asupra elementelor spațiului natural, ambele atitudini exprimă de fapt inconștiența și neputința de a se integra cât mai firesc în circuitul naturii.

Cadrul nostru natural, definit geografic spațiul carpato-danubiano-pontic, definit metaforic *spațiul mioritic*, de Lucian Blaga, constituie –locul unde se poate întâmpla aproape orice-; în concepția idealistă a marelui filozof, natura este privită ca un factor ocrotitor care se continuă și dincolo de moarte, de unde și sentimentele de înfrățire și solidaritate ale românului cu spațiul și codrul.

În plan ideatic, totul pare romantic și idilic, dar realitatea cadrului geografic românesc este mult mai dură, peisajul inițial suferind numeroase transformări, multe ecosisteme fiind deteriorate ireversibil; de aceea este necesar ca responsabilitatea să fie o problemă de conștiință și nu una de paradă, iar lumea științifică să se implice riguros pentru a corecta greșelile trecutului și a preîntâmpina erorile de astăzi sau care vor veni.

Concepția ecologică modernă definește poluarea solului, ca acțiunea care produce dereglarea funcționării normale a solului ca suport și mediu de viață, în cadrul diferitelor ecosisteme naturale sau antropice. Dereglarea funcționalității solului se manifestă prin degradări de ordin fizic, chimic și biologic sau prin apariția unor caracteristici care arată deprecierea fertilității sale, respectiv reducerea capacității bioproductive la parametrii anteriori manifestării instalării fenomenului.

Noțiunea de poluare a solului include în sfera sa, întreaga gamă de fenomene și procese de degradare a învelișului pedologic, ceea ce presupune analiza întregului lanț trofic, privit într-o abordare sistemică.

Omul pentru a-și asigura cele necesare traiului, a acționat și continuă să acționeze din ce în ce mai intens asupra naturii determinând modificări ample și rapide, transformând mediul înconjurător, în favoarea sa dar provocând, uneori, și daune incalculabile; adesea în natură se desfășoară întreruperi ale circuitelor ecologice și din mediul înconjurător.

Solul este locul de primire al poluanților; pulberile și gazele toxice din atmosferă sunt antrenate de apa precipitațiilor spre sol unde se depozitează la suprafață sau se impregnează în acesta. Apele de infiltrație transportă poluanții spre adâncime. Poluarea cea mai gravă a solului este dată de lucrările de îngrijire a culturilor agricole erbacee, a plantațiilor de arbori și arbuști și a viței-de-vie. Substanțele chimice care se utilizează la stropiri pentru combaterea bolilor și a dăunătorilor sunt extrem de toxice, ele nu rămân numai pe plantă, ci cad pe sol, și în sol rădăcinile plantelor prin absorbție le introduc în corpul lor și ajung în fructe și legume. Apa de precipitații le transportă în adâncime unde

se acumulează, și o mare parte din ele ajung în apa freatică; luate din plante sau din apă, devin o otravă lentă de alterare a funcțiilor diferitelor organe la om și animale. De exemplu unele pesticide cum ar fi *aldrinul* atacă ficatul și rinichii, *endrinul* este mai puternic decât primul, *parationul* este utilizat pentru protecția livezilor și încă un șir lung de produse organo-fosforice care sunt adevărate otrăvuri ce se acumulează în fructe și legume, și prin consumarea lor producând boli grave, uneori incurabile. Pesticidele afectează întregul ansamblu de viață al biocenozelor, ele acționează asupra microorganismelor, asupra animalelor nevertebrate aflate la suprafața solului și în sol, asupra faunei de vertebrate care se integrează în lanțurile trofice ale biocenozelor.

Asocierea elementelor cu un component particular pare a fi fundamentală în definirea comportamentului acestora. Compoziția elementelor în sol este bine stabilită, deși există diferențe din punctul de vedere al rezultatelor, mai ales în determinarea cantităților foarte mici. În mod curent, se lucrează mult pe distribuția acestor elemente între componentele solului. Totuși, trebuie realizat faptul că în ziua de azi tehnicile folosite pentru fracționarea solului sunt destul de drastice și nu pot oferi niște rezultate comparative și reprezentative. Cunoștințele despre comportamentul și reacțiile componentelor solului cu metale, deși fundamentale, nu pot fi legate direct de proprietățile solului, de aceea necesită o atenție deosebită pentru folosirea mai multor modele teoretice de prezicere a comportamentului acestor metale în soluri.

Poluarea reprezintă una dintre căile cele mai importante de deteriorare a capitalului natural (Botnariuc și Vădineanu 1982, Vădineanu 1998, citați de PAVEL, 2012). În concepția modernă poluarea solului reprezintă orice acțiune care produce dereglarea funcționării normale a solului, ca suport dar și mediu de viață în cadrul diferitelor ecosisteme naturale sau create de mâna omului, dereglare manifestată prin degradare fizică, chimică sau biologică a solului.

Termenul de poluare a solului a fost propus pentru prima dată pe plan mondial abia după Conferința Mondială a Națiunilor Unite cu privire la Mediul Uman în anul 1972 la Stockholm, până la data aceea fiind mai mult acceptate și utilizate pe scară largă termenii de poluare a aerului sau a apei.

Poluarea solului se deosebește foarte mult de poluarea aerului sau poluarea apei. În cazul poluării aerului și apei (având o compoziție omogenă și mai simplă) poluarea

înseamnă pătrunderea în masa lor a unor substanțe cu influență nocivă, care le fac improprii mediului. Prin înlăturarea poluantului sau prin măsuri de epurare și curățire, compoziția apei sau aerului revine la starea lor inițială. Nu aceeași situație se întâlnește în cazul solului, care este o componentă complexă, unde factorii constituenți sunt într-un echilibru realizat într-o perioadă îndelungată de timp.

Dacă prin poluare se dereglează acest echilibru al solului, refacerea lui nu se realizează concomitent cu înlăturarea problemei poluante, întrucât este afectată fertilitatea solului. Poluarea chimică anorganică a solului reprezintă o puternică sursă de răspândire pe sol a unor compuși chimici toxici care pot fi concentrați (antrenați) în întreg lanțul alimentar al omului.

Apariția metalelor în soluri din locuri în care se găsesc în mod natural, sau din soluri contaminate, arată o variabilitate mare a dimensiunilor verticale și orizontale. Heterogenia solurilor, mai ales la microscară, creează probleme reale în luare de probe reprezentative, ceea ce are un impact serios asupra reproductibilității și comparației datelor analitice. Acest lucru este de interes major în evaluarea conținuturilor inițiale ale elementelor din soluri. Conținuturile medii de metale din sol, la nivel mondial, pot servi într-o oarecare măsură ca valori inițiale. Deși un statut precis al elementelor din soluri nu există în ziua de azi, chiar și în regiuni izolate, unele valori în soluri necontaminate sunt luate în prealabil ca valori de referință pentru evaluarea poluării solului.

Metalele sunt componente naturale, care fac parte din ecosistemele globale. O parte din ele sunt esențiale pentru buna dezvoltare a plantelor (necesare vieții), a organismelor, altele, în schimb, pot fi toxice pentru acestea, chiar și în concentrații foarte mici (PAVEL, 2012; MIHALY, 2012a; PETER, 2012).

Metalele grele, în concepția globală, convențională, a noțiunii, reprezintă o componentă anorganică a solului, ce cuprinde elementele chimice care au un caracter electropozitiv și în stare elementară au densitatea mai mare decât cinci (M>5: *Pb*, *Zn*, *Ni*, *Cu*, *Mn*, *Fe*, etc.). Metalele grele sunt elemente chimice comune tuturor solurilor, iar abundența lor se situează diferit, în funcție de tipul de poluant (cantitatea de poluant emisă în mediul înconjurător), și de condiția de mediu. Nivelul general de conținut foarte redus din sol, precum și rolul biologic al acestor elemente chimice au condus la gruparea lor în microelemente sau metale toxice (MIHALY, 2012b; PETER, 2011a).

Metalele pot fi prezente în mediu într-o gamă largă de stări de oxidare, acestea fiind corelate și cu toxicitatea lor. În literatura de specialitate metalele sunt clasificate în două categorii principale: metale ușoare și metale grele. Dintre toate elementele metalice existente în natură, 53 dintre ele sunt metale grele, având densitatea mai mare de 5 g/cm^3 și sunt deseori asociate cu poluarea și toxicitatea, deși, unele dintre aceste metale (metalele esențiale) sunt necesare organismelor vii, dar în concentrații destul de mici (ADRIANO, 2001).

Emisiile provenite de la prelucrarea metalelor neferoase, reprezintă principala sursă antropogenă de poluare a solurilor cu metale grele (*Zn, Cd, Pb*). În urma depunerii pe sol a unor particule încărcate cu metale grele, care provin din emisii sau antrenate prin deflație din haldele de steril, are loc o creștere accentuată a concentrației de metale grele, la nivele toxice, cu efecte negative asupra dezvoltării plantelor, dar și a sănătății oamenilor.

Impactul pe care îl aduce prezența metalelor grele din mediu asupra sănătății umane și animale este agravat de persistența acestor metale grele, pe termen lung, în mediul înconjurător (PAVEL, 2012).

Solul, care este considerat ca fiind un factor de mediu și de nutriție a plantelor, stochează cantități mari de poluanți care au un timp de remanență mare. Metalele grele (*Cd, Pb, Zn, Cu*) persistă în soluri un timp îndelungat, acumulându-se în profilul de la suprafața solului.

Solul, se numără printre marile bogății naturale ale omenirii și este considerat pe bună dreptate un ecosistem complex, un adevărat organism viu, de activitatea microflorei și microfaunei specifice depinzând întreaga comunitate a lumii vii de pe planeta noastră.

Sustratul fundamental pentru organismele terestre – solul – se află într-o strânsă dependență cu clima precum și cu ceilalți factori naturali. Pentru vegetație relațiile cu solul sunt vitale, iar repercusiunile acestor relații se resimt și la nivelul regnului animal.

De calitatea solului depinde protecția surselor de apă de suprafață cât și cele subterane. În afară de fertilitate, solul mai are și alte proprietăți care asigură permeabilitatea și reacția solului, care poate fi acidă, neutră sau bazică. În zonele intens poluate valoarea pH-ului se schimbă. Analizele efectuate au demonstrat scăderea valorii calciului și magneziului în sol, în timp ce valoarea plumbului crește. O deosebită importanță în dezvoltarea plantelor o are reacția solului, preferințele plantelor dar și a viței de vie variind

în limite foarte largi privind acestă caracteristică. Solurile poluate sunt acele care conțin substanțe străine ce pot produce daune directe sau indirecte omului, mediului înconjurător și uneori altor ținte. Multe substanțe sunt prezente în concentrații mici în soluri. Aceste nu sunt obligatoriu dăunătoare, dar pot fi privite drept contaminanți.

O importantă consecință a multifuncționalității solului și a accesibilității limitate a resurselor – și una din principalele cauze ale degradării terenurilor – o constituie creșterea competiției dintre folosințele concurente ale solului și ale terenurilor (hrănirea oamenilor, creșterea spațiului pentru producția vie și industrială, îmbunătățirea surselor de energie și a mobilității). Problema este cum pot fi dezvoltate aceste folosințe într-o manieră sustenabilă, fără daune și reduceri ale resurselor de sol. Este necesară o abordare holistică, bazată pe un lung concept despre sol și armonizarea spațială și ecologică a celor șase moduri de folosire a terenurilor, pentru a defini problemele de rezistenţă a solului și folosirea durabilă și a stabili metodele de rezolvare și a găsi căile de cooperare cu alte științe care sunt geologia, climatologia, medicina umană și multe alte științe. În deceniile ulterioare folosirea sustenabilă a solurilor va fi o mare provocare , asemănătoare și în strânsă legătură cu grija pentru schimbările de climă de la nivel global și biodiversitatea. Aceasta ,în scopul de a se înțelege și rezolva cererile diverse și posibil conflictuale cu privire la resursele din sol, va cere să fie luate astăzi acțiunile ce se impun, fără însă a compromite utilizarea și accesibilitatea lui pentru generațiile următoare.

De asemenea solubilitatea și mobilitatea metalelor grele este în strânsă legătură cu procesele de absorbție, desorbție și complexare, care la rândul lor, depind de caracteristicile mediului în care aceste procese au loc, respectiv (BARMAN et al., 2001; QUARTACCI et al., 2005): pH, capacitatea de schimb cationic, conținutul de materie organică, tărie ionică, prezența altor metale grele etc. (Barman și colab., 2001; Nordberger și colab., 2002; Quartacii și colab., 2005; citați de PAVEL, 2012).

Efectele poluării industriale asupra solurilor constă în modificarea compoziției chimice a solurilor, dar și a unor însușiri esențiale ale acestora, cum sunt: reacția solului (pH-ul), activitatea microbiologică, procesele de humificare care au consecințe negative asupra stării de calitate a învelișului edafic al solului.

Gradul de acumulare a metalelor în sol depinde în primul rând de factorul de emisie sau mai bine zis de cantitatea de poluant eliminată în aer pe tonă de produs obținut, dar și

de amplasarea terenului luat în studiu, de capacitatea de absorbție și înmagazinare (volum edafic) și de capacitatea de tamponare a solului.

Conținutul total de metale grele din sol este dat de expresia liniară de forma:

$$M_T = (M_n+M_a+M_f+M_p) - (M_r+M_v)$$

M_t = reprezintă conținutul total de metal poluant din sol;

M_n = reprezintă metalul provenit din roca mamă (conținutul natural din sol);

M_a = reprezintă metalul provenit din depunerile atmosferice;

M_f = reprezintă metalul provenit din procesele de fertilizare cu îngrășăminte chimice sau organice;

M_p = reprezintă metalul provenit din pesticide;

M_r = reprezintă metalul extras cu recolta;

M_v = reprezintă metalul prierdut prin spălare sau prin procesele de volatilizare.

Materia organică din sol, este parte a ecosistemului terestru, unde plantele verzi sunt principalii purtători de energie. Componentul de bază al materiei organice din sol este humusul. În sol, pe lângă humus se mai găsesc și substanțe nehumice (celuloza, lignina dar și resturi vegetale). Acizii componenți ai humusului (fulvic, humic, huminic, etc.) pot să se unească cu ionii bivalenți (Ca^{2+}, Mg^{2+}, dar și cei ai metalelor grele: Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}) dând naștere unui component stabil al solului numit humus saturat. Împreună cu partea anorganică a solului, care este în stare coloidală, humusul formează complexul absorbant al solului, cu rol în reținerea formelor asimilabile ale elementelor nutritive, dar important de asemenea si pentru blocarea metalelor grele.

Datorită conexiunii dintre metalele din sol și metalele din corpul nostru, prin intermediul produselor alimentare, trebuie să acordăm o anumită atenție naturii solului dar și felului în care acesta contribuie la conținutul metalic al produselor alimentare.

Este o caracteristică comună tuturor formelor de viață că anumite elemente chimice (metale) existente în mediul înconjurător sunt acumulate și altele sunt respinse. Bioacumularea reprezintă rezultatul legăturilor chimice și fizice locale care trec de la nivelul de dispersie al poluantului. Ratele de acumulare sunt guvernate primordial de

necesitățile fiziologice, deși pentru anumite elemente (Cu și Zn) apar dileme în necesitatea procesului de preluare. Controlul acumulării de către organisme a metalelor este imperfect iar lipsa specificații în procesul de preluare determină acumularea unor elemente chimice care sunt necesare organismelor.

Transferul metalelor din sol către plante este influențat de o varietate de parametri ai solului. Principalii parametrii ai solului ce guvernează procesele de absorbție și desorbție descriși de KABATA-PENDIAS (2001) sunt: valorile pH-ului și Eh-ului; fracția fină granulometrică (<0,02 mm); materia organică; oxizi și hidroxizi, în special de Al, Mn și Fe; microorganisme.

Concentrația metalelor în sol și biodisponibilitatea acestora va depinde și de alte proprietăți fizico-chimice ale solului ca natura chimică a siturilor de schimb al metalelor în matricele organice și anorganice, sau afinitatea pentru liganzii anionici din apa aflată în porii solului, regimul hidrologic, condițiile climatice, conținutul în nutrienți și concentrația altor metale.

Creșterea plantelor, în condiții naturale, determină creșterea pH-ului în rizosferă. Unele studii indică faptul că modificările valorilor pH-ului dar și dizolvarea cabornaților pot mobiliza Pb, Cu, Mn în rizosferă și determina acumularea ulterioară în frunze. Acidifiere solului în zona rădăcinilor conduce la creșterea mobilității pentru Zn și pentru Cu. Același cauze a scăderii pH-ului i se atribuie și creșterea mobilității Cd. Studii comparative între mecanismele de preluare a metalelor de către hiperacumulatori și nonhiperacumulatori relaționate cu modificările pH-ului din sol și a potențialului redox indică că pentru nonhiperacumulatori formele azotului preluate sunt responsabile pentru modificările pH-ului (acidifiere solului), în timp ce pentru hiperacumulatori alte proces, ca eliberarea agenților chelatori.

La nivelul rizosferei, interfața dintre rădăcini și sol, rădăcinile elimină produși de excreție ca acizii oxalic, acetic, fumic, citric, tartric, acizi uronici și polizaharide care contribuie la formarea diferitelor complexe cu ionii metalici.

Rizosfera are un rol important în biodisponibilitatea elementelor chimice, O serie de mecanisme, proprii plantelor, ca eliminarea H^+, HCO_3^-, respirația și eliberarea CO_2, transpirația, absorbția și abdorția, dizolvarea și precipitarea, reacțiile redox, chelarea pot determina modificarea condițiilor chimice din rizosferă. Mecanismele implicate în

modificarea condițiilor chimice ale rizosferei cât și în preluarea elementelor chimice diferă în funcție de tipul de specie dar și de condițiile solului.

Solul nu este doar principala sursă a tuturor metalelor care se acumulează în mod natural în plante și animale care constituie o sursă de hrană pentru om, dar este de asemenea, o sursă semnificativă de contaminare accidentală sau întâmplătoare a alimentelor. Într-o lume în care răspândirea în mediul înconjurător a elementelor care ar putea fi dăunătoare ca rezultat al activității umane, este o problemă în creștere, foarte importantă pentru cei care se ocupă cu siguranţa alimentară să considere metalele din sol ca o parte integrală a proceselor lor de planificare și management.

Tabelul 2.1 / *Table 2.1*

Valorile de referință pentru urme ale elementelor chimice în sol (mg/kg substanță uscată)
Reference values for traces of chemical elements in sol (mg/kg dry weight)

Urme de element	Valorile normale	Praguri de alertă/ Tipuri de folosințe		Praguri de intervenție/ Tipuri de folosințe	
		Sensibile	Mai puțin sensibile	Sensibile sensibile	Mai puțin sensibile
I.Metale:					
Cadmiu (Cd)	1	3	5	5	10
Cobalt (Co)	15	30	100	50	250
Crom (Cr):					
Crom total	30	100	300	300	600
Crom hexavalent	1	4	10	10	20
Cupru (Cu)	20	100	250	200	500
Nichel (Ni)	20	75	200	150	500
Plumb (Pb)	20	50	250	100	1,000
Zinc (Zn)	100	300	700	600	1,500
II. Alte elemente:					
Sulfocianați	<0,1	10	20	20	40
Sulf (elementar)	-	400	5,000	1,000	20,000
Sulfați	-	2,000	5,000	10,000	50,000

Sursa/*Source:* (Monitorul Oficial al României, nr. 756/1997 și nr. 592/2002, Reglementări privind evaluarea poluării mediului ale, Ministrului Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, prezentate în tabelul 13)

Mediul este afectat de activități miniere (incluzând aici extracția dar și prelucrarea minereurilor), de industria neferoasă și de depozitarea deșeurilor. Studiile efectuate în diverse țări asupra zonelor miniere vechi au arătat că asociațiile naturale poliminerale și contaminarea cu metale grele a zonelor miniere dar și a zonelor de preparare și metalurgie sunt dominate de sulfuri, astfel că:

- în zonele miniere, asociația de metale grele poluante este: Pb, Zn, Cd, Ag, As, Sb și Hg;
- în zonele de preparare și metalurgice, asociația metalelor grele poluante este: Pb, Zn, Cd, Sb și As.

Acesta indică faptul că, în adițiile cu Pb, Zn și Cu, contaminarea solului cu As, Hg și Sb este întâlnită în minele vechi de plumb. De asemenea, se observă o contaminare intensă, mai mare decât cea naturală, din cauza activității miniere din sectoarele de preparare și metalurgie.

Apele acide, formate în urma activităților de exploatare, preparare și metalurgie neferoasă, sunt rezultatul a două cauze majore:

- Naturală – alterarea zăcămintelor prin expunerea, la factorii exogeni, ceea ce conduce la formarea drenajelor acide de roci (ARD) – acid rock drainage.
- Antropică – formarea drenajelor acide de mină (AMD) – acid mine drainage – ca urmare a interacțiunii dintre mineralele metalice (sulfuri) și factorii exogeni.

Combinația ARD și AMD se definește ca ARD în sensul larg; între efecte negative, ale acestor ape, pe lângă faptul că sunt acide au în componența lor, sub formă de ioni, metale grele, producând astfel poluarea apelor de suprafață și a râurilor din împrejurimile zonei respective. Protecția mediul înconjurător presupune protecția calitativă și cantitavă a elementelor mediului: apa, aerul și sol. Prin acesta se urmărește să se protejeze omul și mediul natural împotriva influențelor dăunătoare și stresante.

Solul poate fi considerat ca o verigă de legătură între regnul anorganic și cel organic, orice defecțiune în funcționarea normală a solului având repercusiuni grave asupra tuturor viețuitoarelor. În cadrul ecosistemelor terestre naturale sau antropice, solul este un sistem deschis, a cărui activitate proprie depinde în întregime de fluxul energetic pe care îl primește de la soare prin intermediul covorului vegetal instalat la suprafața lui.

2.1. ORIGINEA ȘI SURSELE MICRO-, MACROELEMENTELOR ȘI METALELOR GRELE ÎN MEDIUL ÎNCONJURĂTOR

Asupra definirii termenului de „metal greu” accepțiile sunt foarte diverse și considerate a nu fi satisfăcătoare din punct de vedere chimic. Prima definiție a acestui

termen în literatura de specialitate, este realizată de Bjerrum care consideră ”metalele grele” acele metale care au densitatea în formă elementară mai mare decât 7g·cm^3. În decursul timpului această definire înregistrează modificări, unii autori considerând metalele grele acele metale care au densitatea mai mare de 4g·cm^3, alții atribuie o densitate mai mare de 5g·cm^3 (ABRAHIM, 2008; LAW, 1992), sau 4,5g·cm^3 (STREIT, 1994) sau 6g·cm^3 (THORNTON, 1994). Ca urmare a multiplicității interpretărilor s-a considerat a nu fi corect utilizat, cu scopul definirii, criteriului densității. În acest moment se realizează clasificarea în funcție de proprietățile chimice ale metalelor (Nioboer și Richardson, 1980, citați de IORDACHE 2009), iar termenul ”metal greu” rămâne un termen neclarificat în științele naturii (APPENROTH, 2010).

Metalele grele sunt deopotrivă atât de interes industrial cât și de interes biologic și ecologic. Multe metale sunt de interes datorită proprietăților toxice sau datorită faptului că sunt esențiale pentru supraviețuirea și sănătatea organismelor animale și vegetale (SARKAR, 2002), dar cel mai frecvent accentul cade pe aspectul poluării și al toxicității (ALLOWAY, 1990). Macroelementele: *Ca, K, Mg, Na* sunt în cea mai mare cantitate; microelementele: *Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mb, Se, Cr, Ni, V, Si, As* se găsesc doar sub formă de urme (sub 1 mg·kg^{-1} țesut) (POSTOLACHE, 2000).

Una dintre cele mai importante căi de transfer al metalelor grele în corpul uman este prin consumul alimentelor de origine vegetală și animală produse în zona contaminată. Această cale de transfer prezintă un rol important în special acolo unde sursa de poluare este plasată în apropierea unor sisteme socio-economice rurale caracterizate de o agricultură de subzistență (POSTOLACHE, 2000).

Metalele grele sunt elemente chimice ce aparțin în mod natural sistemelor ecologice (GREGER M., 2004), însă au devenit poluanți odată cu exploatarea lor (POSTOLACHE, 2000).

Pentru a înțelege mai bine fenomenul de poluare cu metale grele, în primă instanță, trebuie să definim identitatea și natura poluanților contaminanți (PEPPER, 2006). Clasificarea poluanților este foarte dificilă și se poate realiza din perspectiva mai multor criterii de clasificare (POSTOLACHE, 2000).

Constituenții minerali ai solului moșteniți din rocile parentale au fost expuși pentru lungi perioade de timp la procese de dezagregarea și pedogene. Sistemul sol-mineral, care

nu este neapărat în echilibru cu poluarea solului este complicat de către procesele de degradare și neoformare a mineralelor, dar și de reacțiile mineralelor cu compușii organici.

Mineralele comune primare din soluri, moștenite din materialul parental pot fi aranjate în două serii paralele, după susceptibilitatea lor la procesele de dezagregare: (1) seriile de minerale felsice: plagioclasele > K/Na – feldspații > muscovite > cuarț, și (2) serii de minerale mafice: olivine > piroxeni > amfiboli > biotite. Aceste serii sunt bazate pe o generalizare și pot apărea multe excepții în soluri particulare. Mineralele primare care apar în unele soluri sunt în mare parte de dimensiuni mai mari și nu sunt implicate în procesele de sorbție. Totuși, sunt considerate a fi surse pentru anumiți micronutrienți. În soluri, se formează câțiva metaboliți secundari sau se moștenesc din materialul parental: goetit, hematit, dolomit, calcit, gibbsit, gips și minerale argiloase.

Compoziția aproximativă a mineralelor de la suprafața solului arată că cuarțul este cel mai comun mineral prezent în soluri, reprezentând de la 50 până la 90% din faza solidă a solului. Chiar și în condiții geochimice favorabile pentru scurgerea silicaților, cuarțul rămâne un mineral de bază al solului. Carbonații (calcitul, dolomitul) și oxizii/hidroxizii metalici sunt în general, minerale accesoriu în solurile din zonele climatice umede, iar în solurile din zonele aride pot fi constituenți semnificativi.

Mărimea și forma particulelor de minerale determină raportul dintre suprafață și volum și masă, iar acest raport determină proprietățile lor fizice și chimice. De aceea, compoziția granulometrică a solurilor este considerată a fi unul dintre cei mai importanți factori în caracterizarea solului și este inclus în sistemul evaluării și clasificării acestuia.

Proprietățile de sorbție a părții minerale a materialului din sol sunt asociate cu argila și mărimea fracției aluvionare. Aceste fracții sunt amestecuri de câteva minerale argiloase aluminosilicate cu cantități mai mici de cuarț, feldspați și numeroși oxizi și hidroxizi. În anumite soluri sunt prezente minerale de carbonați și fosfați, pe când în altele pot apărea minerale sub forma sulfurilor sau sulfaților.

Cel mai important criteriu de clasificare al poluanților este natura chimică a acestora. Sursele de metale grele în mediul înconjurător sunt diverse și complexe, de origine naturală și antropogenă. Ele afectează atât solul cât și subsolul, apele subterane și de suprafață, atmosfera (BRADL, 2004).

SURSELE NATURALE

Sursele naturale de metale grele pot fi: rocile magmatice sau sedimentare, roci care provin din procesele de eroziune, sau din procesele de formare a solurilor.

Prezența metalelor grele este condiționată de tipul de roci, climat, timp și caracteristicile faunei (organismele din sol), dar depinde și de aria investigată. În tabelul 2.2 se prezintă concentrațiile naturale ale metalelor grele în diverse categorii de roci.

Tabelul 2.2 / *Table 2.2*

Concentrații medii ale unor metale grele în diverse roci (ppm sau %)
Average concentrations of heavy metals in different rocks (ppm or %)

Metalul	Granit	Bazalt	Argile șistoase	Argile oceanice	Calcar	Carbonați de pe fundul mărilor
Cd	0,13	0,21	0,3	0,03	0,3	0,01
Co	4	47	20	74	0,1	7
Cu	20	94	50	250	4	30
Fe (%)	1,42	8,6	5,1	6,5	0,38	0,9
Ni	10	154	60	230	90	30
Pb	17	7	20	30	9	9
Zn	50	118	85	200	20	35

Sursa/*Source*: (SIEGEL, 2002)

SURSELE ANTROPOGENE

Sursele antropogene de metale grele includ în general activitățile industriale, transporturile și agricultura (SIEGEL, 2002; ADRIANO, 2001). Metalele grele pot ajunge în atmosferă sub formă de aerosoli, sub formă de poluanți principali sau particulari, ori se pot găsi în fază apoasă sau în deșeuri solide, iar sursele pot fi difuze sau punctuale.

În jurul combinatelor de îngrășămite chimice cu fosfor, a industriilor de aluminiu, sticlă, ceramică etc., se degajă în atmosferă compuși de fluor sub formă de gaze (HF, H_2SiF_6, SiF_4) precum și pulberi conținând $CaSiF_6$, Na_2SiF_6, CaF_2 etc. Ploaia dizolvă gazele și antrenează pulberile din atmosferă ducându-le în sol, de unde ajung în plante. Plantele încărcate cu flor, atât direct din atmosferă cât și din sol, sunt dăunătoare pentru animale și om dacă au un conținut ridicat de fluor. De exemplu, plantele care conțin 1 ppm fluor pot fi periculoase în unele împrejurări pentru animale. Ca efect al emisiilor de fluor din

atmosferă, cercetările realizate în țara noastră au pus în evidență în jurul Uzinei de Aluminiu de la Slatina, pe o rază de circa 500 m, o poluare intensă a solului și a plantelor (până la 240 ppm F în sol și circa 650 ppm în plantă) unde plantele sufăr efectiv și nu sunt recomandate pentru hrana oamenilor și animalelor. În zona imediat următoare (500-1200 m) concentrația F este mai mică (până la 50 ppm F în sol și 250 ppm F în plantă), iar efectul poluării cu fluor asupra vegetației este mai redus. De altfel, influențe negative ale F asupra vegetației s-au observat până la maximum 3.5 km depărtare de sursă. În imediata apropiere a Combinatului de Îngrășăminte chimice Valea Călugărească, până la 250 m, s-au găsit cele mai mari concentrații de fluor în sol (43 ppm), provenit de la producerea îngrășămintelor cu flor. Concentrațiile descresc pe măsura depărtării de sursă, fiind de peste 1 ppm F la 4 km spre sud și sud-est și 2 km spre nord. De asemenea, cantitățile de fluor identificate în sol și în plantă în jurul Combinatului de Îngrășăminte Chimice – Năvodari, urmează o curbă exponențială care, pe o distanță de câteva mii de metri, arată valori de la peste 250 ppm F total și 45,5 ppm F solubil care cu distanța (la 6 km depărtare) scad la 46 F total și 4.8 ppm F solubil.

2.2. COMPORTAREA MICRO-, MACROELEMETALELOR ȘI A METALELOR GRELE ÎN SOL

Cantitativ vorbind, metalele care se găsesc în sol sub formă de urme sunt niște constituenți chimici neglijabili, dar sunt esențiali ca și micronutrienți pentru plante. Prima publicație legată de acest subiect a fost dedicată problemelor de nutriție ale plantelor. Comportamentul acestor elemente în soluri diferă mult, în funcție de element și de tipul de sol, iar aceste diferențe ar trebui înțelese mai bine pentru prezicerea și managementul eficient al acestora în soluri. Deși aceste elemente sunt moștenite, în principal, din roca parentală, distribuția în profilul solului și partiționarea între componentele solului reflectă multe procese pedogene și impactul factorilor externi, în special cel antropogenic (ex. practicile agricole, poluarea industrială). Mai nou, conținutul metalelor, formele și comportamentul reprezintă informații semnificative pentru cei care studiază solul (Wilson și colab., 2008).

Asocierea elementelor cu un component particular pare a fi fundamentală în definirea comportamentului acestora. Compoziția elementelor în sol este bine stabilită, deși există diferențe din punctul de vedere al rezultatelor, mai ales în determinarea cantităților foarte mici. În mod curent, se lucrează mult pe distribuția acestor elemente între componentele solului. Totuși, trebuie realizat faptul că în ziua de azi tehnicile folosite pentru fracționarea solului sunt destul de drastice și nu pot oferi niște rezultate comparative și reprezentative. Cunoștințele despre comportamentul și reacțiile componentelor solului cu metale,deși fundamentale, nu pot fi legate direct de proprietățile solului, de aceea necesită o atenție deosebită pentru folosirea mai multor modele teoretice de prezicere a comportamentului acestor metale în soluri.

Concentrațiile elementelor diferă semnificativ în funcție de grupele de sol și de regiunile geografice (SUMNER, 2000). Această afirmație indică faptul că materialul parental și condițiile climatice au un impract predominant asupra statutului solului, din punctul de vedere al elementelor. Câteva variabile ale solului indică controlează conținutul elementelor și comportamentul acestor în soluri. Un factor al parametrilor solului a fost stabilit de KABATA-PENDIAS și KRAKOWIAK (1998), bazat pe calcularea matricelor coeficienților de corelație pentru metale și unii parametrii ai solului, cum ar fi: pH-ul, fracția argiloasă, CSC, materia organică și conținutul de Fe.

Solul reprezintă o combinație de elemente solide, lichide și gazoase. Componentele solide sunt reprezentate de mineralele primare și secundare, având o mărime ce poate să varieze de la <2 μm în diametru (nisip) până la >2 mm în diametru (roca). Componentele anorganice reprezintă pentru 90% din cantitatea totală solidă a solului. Într-un sol fertil tipic, componenta solidă (care are în componența sa aproximativ 45% minerale 5% materie organică), reprezintă aproximativ 50% din volumul total, cu apă și aer, fiecare completând în proporție aproximativ egală (20-30%). Metalele găsite în cea mai mare concentrație în sol sunt: magneziu, sodiu, calciu, fier, aluminiu. Gradul de poluare a solurilor cu metale grele, diferă în funcție de mulți factori cum ar fi: gradul de industrializare, zona geografică, mărimea colectivităților umane, tipul de sol, tipul sursei de poluare, distanța față de sursa de poluare.

Prin prelucrarea tehnologică, în special prin decorticarea cerealelor, se reduce 70% din conținutul de plumb, 50% din mercur și 10-20% din cadmiu. Ca urmare tărâțele se

concentrează în metale grele, în timp ce produsele de măciniș au concentrați mai mici în ceea ce privește metalele grele.

Prezența metalelor grele a fost pusă în evidență în fructe și legume ca urmare a absorbției din sol, datorită atmosferei poluante și a instalațiilor tehnologice, fiind identificate și în produsele pentru copii. Plumbul, cupru, zincul dar și cadmiul au fost determinate în piureurile de mere, pere dar și în sucurile de fructe cupajate.

Cadmiul se poate acumula de 8-10 ori mai mult decât nivelul normal. În fructele din apropierea șoselelor, concentraţia de plumb poate ajunge până la valori mari, datorită degajării de plumb în urma arderii benzinei cu tetraclorură de plumb.

Prezența în sol a unor poluanți precum arsen, mercur, cadmiu, plumb, crom, nichel și mangan în urma diferitelor activităţi industriale este în prezent o problemă majoră la nivel mondial. Contaminarea solurilor a devenit o problemă gravă cu atât mai mult cu cât nivelul crescut al acestora din sol trebuie corelat cu expunerea populaţională la poluare cu scopul de a se calcula riscurile aferente. Totodată, este demne luat în calcul şi utilizarea terenului contaminat atât pentru perioada actuală cât și pe viitor. Este universal valabil faptul că în vederea transformării unui teren într-un viitor spațiu de locuit sau într-o zonă destinată recreerii, nivelul concentrațiilor de contaminați existente nu trebuie să depășească valorile de prag sau valorile limită admise.

Metalele din sol participă la o serie de procese fizico-chimice, în funcție de condițiile de mediu, în urma cărora fie rămân în sol, sub o formă sau alta, fie părăsesc sistemul, de exemplu prin eroziune, datorită vântului sau a ploilor, datorită legării (când pătrund în orizonturile mai profunde) sau pătrund în plantele existente pe solul respectiv.

Procesele de transfer sol-plantă fac parte din ciclul elementelor din ciclul elementelor din natură și sunt puternic influențate de factori antropogenici. Astfel, prevederea modului și cantității în care vor fi absorbite metalele grele de către plante trebuie să se bazeze pe cunoașterea parametrilor biotici și abiotici care determină comportamentul metalelor grele în sistemul sol – plantă.

Forma sub care se află metalele grele în sol este în strânsă legătură cu reactivitatea lor precum și cu proprietățile fizico-chimice ale solului. Deși afinitatea metalelor grele față de componenții solului diferă, există câteva tendințe dominante ale metalelor grele de a

apărea într-o anumită fracțiune sau combinație, după cum urmează (KABATA-PENDIAS și PENDIAS, 2001):

- schimbabili: în principal Cd și Zn;
- legați sub formă de carbonați: în principal Mn, Cu, Cd, Zn;
- legați sub formă de fosfați: Pb, Cd, Zn, Mn și Sr;
- legați de materia organică: Pb, Cu, Ni, Zn și Cr;
- legați de oxi-hidroxizii de Fe/Mn: cele mai multe metale;
- legate structural în minerale: cele mai multe metale.

Specierea metalelor grele din sol precum și analiza soluției solului se folosesc cu succes pentru determinarea și prevederea formelor sub care metalele grele pot apărea în sol. Termenul de ”specierea unui element”, definită ca distribuția unui element între diferite specii chimice existente într-un sistem, se referă la determinarea următoarelor:

- identificarea elementului;
- starea sa de oxidare;
- starea fizică în care se află elementul (de ex. asocierea de faze, prezența lui în fază solidă – amorfă sau cristalină, lichidă sau gazoasă, în particule coloidale, în celule animale sau vegetale, sub formă de depunere sau film subțire, de complex absorbit – monomeric sau polimeric pe un solid, pe o particulă coloidală sau pe o substanță organică);
- formula empirică a combinațiilor sale;
- structura moleculară detaliată.

Unele elemente sunt implicate în evenimente metabolice cheie cum ar fi: respirația, fotosinteza, fixarea și asimilarea unor nutrienți majori (ex, N, S). Metalele grele din grupa metalelor de tranziție activează enzimele sau sunt incorporate în metalo-enzime sub forma sistemelor de transfer a electronilor (Cu, Fe, Mn și Zn) și de asemenea, catalizează schimbările de valență în substrat (Cu, Co, Fe și Mo). Unele roluri particulare ale unor elemente (Al, Cu, Co, Mo, Mn, Zn), care par a fi implicate în mecanismele de protecție ale plantelor rezistente la îngheț și la secetă au fost și ele raportate.

În plante există o varietate de liganzi ai metalelor, atât în celule cât și în xilem și floem. Depinzând de mărime și de caracteristicile fizice și chimice, în plante, metalele pot forma liganzi care sunt ușor transportați sau puternic legați și complexe. Ambele au o

importanță metabolică deoarece controlează transportul nutrienților în organele plantei și protejează planta împotriva unui exces, mai ales de metale. Ionii metalici formează complexe cu substanțe cu moleculă mică și macromoleculare, mai ales cu cele organice. Procesele de metilare microbiană sunt cruciale și duc la apariția speciilor metilate ale câtorva elemente, inclusiv ale metalelor.

Majoritatea metalelor formează complexe variate cu compuși organici cu moleculă mică sau macromoleculari care sunt prezenți în xilem și floem. Agenții chelatori comuni sunt acizii organici (ex., carboxilic, amino, mercaptic, mugineic, fitic), proteinele, polizaharidele, ligninele, pectinele, ADN-ul, metalotioneinele, fitoferitinele și așa mai departe. Fiochelatinele (oligomeri și glutationul) acționează ca și chelatori și joacă un rol semnificativ în transportul și imobilizarea metalelor. Cantitatea crește când celulele au nevoie de liganzi ca să supraviețuiască într-un mediu cu concentrații ridicate de metale.

Metalele mobile (Cd și Zn) se află în sol ca specii legate de materia organică, schimbabile și solubile în apă. Cu se află mai ales sub formă de specii legate de materia organică și schimbabile, comportarea lui fiind puternic influențată de modificarea condițiilor de sol. Metalele puțin mobile (Pb, Ni și Cr) sunt legate în principal de silicați (fracția reziduală). Ca urmare a prezenței mai multor elemente în sol, acestea se pot influența reciproc în ceea ce privește comportarea Cd în rizosfera orezului au contat că, după adăugarea Pb, cantitatea de Cd extractibil în acetat de amoniu a crescut, datorită faptului că Pb a înlocuit Cd, care este legat de materia organică din sol, mobilizându-l.

Din punct de vedere al proceselor în care sunt implicate metalele grele, cele mai importate sunt absorbția, complexare, precipitarea și desorbția, cele care se pot produce separat sau simultan și care sunt dependente de pH-ul solului.

Absorbția este fenomenul prin care ionii metalelor grele sunt fixați pe suprafața particulelor solide care intră în compoziția solului. În acest proces se manifestă forțe de natură chimică (legături covalente) și de natură fizică (atracția electrostatică). Adsorbția selectivă a metalelor din sol, datorată atât proprietăților solurilor cât și a metalelor se numește afinitate. Se remarcă o corelație pozitivă între afinitate și dimensiunea ionilor. Evident, cu cât afinitatea este mai mare, cu atât mobilitatea și biodisponibilitatea sunt mai mici.

Tabelul 2.3 / *Table 2.3*

Ordinea afinității metalelor față de diferiți componenți ai solurilor
The order of affinity of metals to different components of soils

Componenții solurilor	Ordinea afinității
Caolinit (pH 3.5 – 6)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd > Mn
Caolinit (pH 5.5 –7.5)	Cd > Zn > Ni
Ilit (pH 3.5 – 6.0)	Pb > Cu > Zn Ca > Cd > Mg
Montmorillonit pH (3.5 – 6.0)	Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn
Montmorillonit (pH 5.5 – 7.5)	Cd > Zn > Ni
Oxid de aluminiu (amorf)	Cd > Pb > Zn > Cd
Oxid de mangan (birnesit)	Pb > Cu > Mn > Co > Zn > Ni
Hematit	Pb > Cu > Zn > Cd > Ni > Mn
Goethit	Cu > Pb > Zn > Co > Ni > Mn
Acid fulvic (pH = 5)	Cu > Ni > Co > Pb > Ca > Zn > Mn > Mg
Acid humic (pH 4.0 – 6.0)	Cu > Pb > Cd > Zn > Co > Mn
Solurile minerale (pH = 5.0 cu substanțe anorganice)	Pb > Cu > Zn > Cd
Soluri minerale bogate în substabțe organice	Pb > Cu > Cd > Zn

Sursa/*Source*: (KABATA-PENDIAS și PENDIAS, 2001)

Complexitate se realizează prin formarea de legături covalente și coordinative între un cation metalic și anioni anorganici (OH^-, Cl^-, SO_4^{2-}) sau cu radical organic. Chelatarea cu anioni organici, cum este cazul cu cea mai mare parte a Cd prezent în sol (peste 99%), face ca activitatea metalului să fie mică, chiar dacă aceasta este prezent în cantitate mare sub formă teoretic solubilă.

Precipitarea are loc atunci când metalele aflate în soluția solului se depun pe suprafața particulelor solide ale solului. Precipitarea depinde atât de pH-ul solului și al soluției interstițiale cât și de concentrația metalului în soluție.

Inversul procesului de adsorbție, desorbția, este un proces mai puțin studiat, deși, fiind determinat pentru biodisponibilitatea metalelor grele, este de o deosebită importanță în sistemul sol-metal-plantă.

În cazul Pb, de exemplu, vitezele de adsorbție și desorbție pe suprafețele mineralelor (argile sau oxizi de Fe) sunt în general asemănătoare. Totuși, în anumite cazuri viteza de desorbție este mult mai mică decât cea de adsorbție. Acest fapt se poate datora, prezenței materiei organice în sol și/sau formării de compuși complecși multinnucleari ai Pb cu ionii carbonat, sulfat sau fosfat, prezenți în sol. O tendință similară o are prezența carbonului activ.

Se consideră că desorbția mai lentă a Pb de pe materia organică din sol este datorată formării unui complex mai stabil decât cel format pe suprafața mineralelor. Pe suprafața mineralelor, singurele baze Lewis pe care s-ar putea absorbi Pb sunt hidroxizii, care sunt considerați baze tari (polarizareabilitatea redusă). Grupările funcționale din materia organică sunt carboxil, fenol, amine și grupări cu sulf, care sunt baze slabe. Deoarece acizii slabi preferă baze slabe, complexare Pb cu grupările funcționale din MOS este preferată celor cu grupări hidroxil de pe suprafața mineralelor.

Principala cale prin care metalele grele (Cd și Pb) pot părăsi solul este reprezentată de extracția cu recolta, alte posibilități, cum ar fi eroziunea sau levigarea fiind nesemnificative ca pondere în cazul solurilor cultivate. Ca urmare a acestui fapt s-a calculat că timpul de înjumătățire a Cd în solurile agricole variază de la 15 la 1100 ani, Pb având timp de înjumătățire mai mare. Ca urmare a proceselor de reținere, migrația în sens descendent a metalelor ajunge în sol (din atmosferă sau ca urmare a aplicării de îngrășăminte chimice sau nămoluri care le pot conține) este foarte lentă.

Pot exista diferențe notabile între compozițiile metalice ale solurilor din alte țări și chiar regiuni diferite din aceeași țară. Compoziția elementelor specifice a unui sol depinde de compoziția chimică a materialului de bază din care a fost format solul. Cu toate acestea, compoziția originală s-ar fi putut modifica de-a lungul timpului de către efectele apei, dar și de poluarea cauzată în mod direct de activitățile umane și de acumularea din procesele biogeochimice naturale.

Este cunoscut faptul că determinarea totală a unui element dintr-o probă de sol/vegetal este importantă, dar nu și suficientă pentru a evalua toxicitatea și biodisponibilitatea acestui metal. Informații cum ar fi derivatele sale organice, starea sa de oxidare sunt cruciale pentru stabilirea gradului de toxicitate a acestuia. Nu se poate afirma la nivel

științific că un metal este toxic dacă această informație nu are în spate un studiu de speciere a respectivului element (VIEIRA et al., 2009).

În timp ce compoziția totală a metalelor din sol, care poate fi determinată cu o destul de mare acuratețe prin tehnicile analitice moderne, o importanță deosebită trebuie acordată disponibilității metalelor în sol. Disponibilitatea metalelor în sol depinde de proprietățile metalelor, precum și tendința de a se combina cu materii organice sau de a deveni absorbite în alți componenți ai solului. Disponibilitatea va fi, de asemenea, afectată dacă metalele sunt precipitate, cum este cazul sulfiților insolubili.

După cum se știe poluarea solului este favorizată într-o foarte mare măsură de un complex de factori naturali fizico-geografici și meteo-climatici, care nu de puține ori se suprapun, contribuind în acest fel la complicarea și amplificarea fenomenului de poluare. În vecinătatea surselor de polare, se întâlnesc suprafețe apreciabile de sol deșertic, puternic degradat, decopertat, lipsit total sau aproape total de vegetație ierboasă, cu micro-floră specifică și faună de nevertebrate aproape compromisă. De altfel, până la o distanță de circa 2 km de sursa de poluare se poate observa foarte clar o crustă de 1 – 2 cm formată din pulberi sedimentabile (NĂDIȘAN și CHERECHEȘ 2000).

Solurile situate în pantă rețin mai puțini poluanți față de solurile din terenurile plane. De asemenea, solurile cu textură fină și conținut mare de humus au putere mai mare de reținere a metalelor grele, fiind în consecință mai vulnerabile față de solurile cu textură grosieră (NĂDIȘAN și CHERECHEȘ 2000).

Dintre cele trei componente ale mediului ambiant, solul dă cele mai mari dificultăți în procesul de evaluare a calității sale, într-o formă cantitativă. Aceasta datorită faptului că solurile au o mare variabilitate în compoziția sa chimică, fapt ce influențează comportarea dar și efectul chimic al compușilor în sistemul sol-plantă. Din considerentul că solul are capacitatea de tamponare diferită, este necesară o perioadă lungă de timp până ce efectele negative ale poluanților să fie evidente. Solul reprezintă un sistem dinamic, deschis, cu capacitate de tamponare.

Prima reacție pe care o manifestă o fază minerală în contact cu apa este aceea de a disocia, de a trece în soluție și a schimba, astfel, compoziția ”solventului”. În ariile continentale, procesul se desfășoară frecvent sub influența precipitațiilor atmosferice și a apelor curgătoare și de aceea, desfășurarea unor astfel de reacții se consideră că are loc în

sistem deschis. Practic, toate mineralele prezintă un anume grad de solubilizare dar, desigur, cele caracterizate prin legături ionice (de ex., NaCl, $CaCO_3$) sunt mult mai solubile decât cele cu legături covalente (silicații de ex.,) (ANASTASIU, și colab., 1983).

Concentrația medie a Cd din sol, la nivel mondial, este estimată a fi de 0.41 mg/kg. Principalul factor care determină conținutul de Cd din sol este materialul de bază. Conținutul mediu de Cd din soluri este cuprins între 0.2 și 1.1 mg/kg. În solurile necontaminate, concentrația acestuia este foarte mult influențată de textura solului și variază între 0.01 și 0.3 mg/kg în solurilor nisipoase și între 0.2 și 0.8 mg/kg în solurile argiloase. Aparent, toate valorile mai ridicate decât cele găsite anterior, reflectă impactul atropogenic asupra situației Cd în straturile superioare ale solului. Straturile de sol de la suprafață, din zone agricole mari din Statele Unite, au un conținut de Cd care variază între <0.01 și 2.0 mg/kg Cd (media geometrică, 0.175).

În timpul dezagregării, Cd trece în faza lichidă mobilă și poate forma câteva tipuri de complexe cu ioni și chelați organici. Concentrațiile lui în sol variază, depinzând pe de-o parte de tehnicile folosite la obținerea soluțiilor, de la 0.2 la 300 µg/L. Poate apărea sub forma speciilor cationice: $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdHS^+$ și a celor anionice: $CdCl_3^-$, $Cd(OH)^-$, $Cd(OH)_4^-$, $Cd(HS)_4^-$ (Kabata-Pendias și Sadurski, 2004). Sposito și Page (1984) au prevăzut, bazat pe un model, în soluția solului, următoarele specii de Cd: (1) sol oxic, Cd_2^+, $CdSO_4°$și $CdCl^+$; (2) sol acid, Cd, $CdCl^+$, $CdSO_4°$; și (3) în sol alcalin, $CdHCO_3^+$. Între 55% și 90% din Cd din soluția solului este prezent sub forma ionului liber Cd_2^+ și este foarte accesibil plantelor. WELCH și NORVELL (1999) au raportat faptul că, pe lângă speciile anorganice, Cd din soluția solului apare și în complexe cu acizi organici (ex., amino acizi, acid humic, acid fulvic). Deși importanța materiei organice din sol, în fixarea Cd a fost dovedită, o simplă analiză a corelației, a indicat faptul că mobilitatea metalului este corelată în mod semnificativ cu pH-ul (BASTA și colab., 2001). MENSAH și colab., (2008) a folosit WHAM VI pentru prezicerea concentrației de Cd din soluția solului, ca și funcție a conținutului de umiditate. Modelul a rezultat în $RMSE_{\log [Cd]} = 0.25$ (rădăcina pătrată a varianței reziduurilor).

Smolders și Dedgryese (2006) au revizuit diferitele tehnici folosite la măsurarea maselor de Cd labile și fixe și au afirmat că mai mult de jumătate din conținutul de Cd se află într-o formă labilă atât în solurile care au prezentat inițial Cd, cât și în cele amendate

cu Cd. S-a observat o mobilizare înceată a Cd din sol. Mobilitatea și disponibilitatea pentru plante a Cd diferă în solul din zonele umede față de solul din zonele înalte. Metalul este foarte bine fixat în prima categorie de soluri, dar mai disponibil plantelor prezente pe soluri din zone înalte (GRAMBRELL, 1994). Întrebuințarea pământului și împădurirea solurilor agricole au un impact semnificativ asupra prezenței diferitelor specii de Cd și a mobilității acestuia (Makela-Kurtto și colab., 2008).

Concentrația Cd în soluția solului este relativ scăzută și a fost raportată ca variind între 0.2 și 6 mg/L. Valorile raportate Itoh și Yumura (1979), (300 mg/L) și KABATA-PENDIAS și GONDEK (1978) (400 mg/L) indică prezența unui sol contaminat în Cd. Solubilitatea Cd este strâns legată de aciditatea soluției solului. Aciditatea critică în solurile minerale, în termeni de pH, se află între 4.0 și 4.5. O scădere a pH-ului cu doar 0.2 unitătți rezultă într-o creștere a conținutului de Cd în masele labile (BEŇS și PABIANOVA, 1986).

Conținutul de Co din profilurile de sol sunt dependente de procesul de formare a solului și de aceea, diferă pentru solurile din zone climatice diferite. O cantitate mai mare de Co în straturile de la suprafața solului se găsește în regiunile aride și semiaride. De exemplu, solurile egiptene conțin Co de la 16.5 la 26.8 mg/kg (NASSEEM și ABDALLA, 2003), în timp ce o concentrație mică de Co a fost raportată în regiunile glaciare din zonele nordice ale diferitelor continente, dar și în câmpiile de coastă ale Atlanticului din Statele Unite ale Americii. Solurile ușoare formate din depuneri glaciare, sub influența unui climat temperat umed conțin cantități mici de Co. Astfel, valoarea medie a Co în solurile din Lituania este de 3.4 mg/kg, iar în solurile din regiunile nordice ale Rusiei este de 5.5 mg/kg (KABATA-PENDIAS și PENDIAS, 1999). Concentrația de Co în solurile arabile din Suedia este de 0.4-14 g/kg, cu o valoare medie de 7.1 mg/kg (ERIKSSON, 2001). Orizonturile de la suprafața cernziomurilor din Rusia conțin Co cu valori cuprinse între 9.2 și 10.8 mg/kg (PROTASOVA și KOPAYEVA, 1985). Conținutul de Co din solurile din Africa a variat între 1.51 și 68.5 mg/kg, cu o valoare mediană de 8.44 și media aritmetică de 18.0 (HERSELMAN și colab., 2005). Concentrații ridicate de Co, de până la 520 mg/kg, prezente în mod natural, se observă în solurile formate pe serpentin și în solurile din apropierea depozitelor de minereu, cu o valoare de pănâ la 85 mg/kg. Variațiile concentrației de Co în probele de sol de referință din Statele Unite sunt de la 5.5 la 29.9 mg/kg și în cele din China, variază între 5.5 și 97 mg/kg (GOVIANDARAJU, 1994).

Solurile de pe rocile mafice și solurile derivate din depozitele de argilă conțin cea mai mare cantitate de Co. Alte concentrații mari au fost raportate în ferasolurile australiene (122 mg/kg) și în solurile japoneze (116 mg/kg) și sunt legate fie de poluare sau de o îmbunătățire specifică (Kabata-PENDIAS și PENDIAS, 1999).

Câțiva factori edafici guvernează distribuirea Co-ului în soluri. Totuși, oxihidroxizi ai Fe și Mn au cea mai mare importanță. Atât oxizii de Fe, cât și cei de Mn sunt cunoscuți pentru afinitatea mare față de adsorbția selectivă a Co. Acest lucru a fost observat în majoritatea solurilor și este reflectat în distribuția Co în profilurile de sol, arătând o similitudine generală între nivelul Fe-ului și cel al Co-ului din orizonturile de sol. Concentrațiile de Co sunt întotdeauna mai mari în orizonturile B, în care Fe este concentrat. Totuși, în anumite soluri îmbogățite cu Mn, asocierea Co cu Mn domină celelalți factori care guvernează distribuția Co. Nodulii de Fe pot acumula până la 300 mg/kg Co, concrețiunile Fe-Mn conținând Co de la 70 până la 390 mg/kg, iar solurile cu puncte bogate în Mn pot concentra până la peste 20.000 mg/kg.

Valorile generale ale concentrației medii de Cu din solurile din diferite grupe din întreaga lume, variază între 14 și 109 mg/kg. Conținutul de Cu este asociat cu textura solului și are cele mai mici valori în solurile nisipoase ușoare și cele mai ridicate în solurile calcaroase. Regularitatea, la scară largă, a apariției Cu în soluri indică faptul că doi factori, materialul de bază și procesul de formare a solului, guvernează statutul inițial al Cu în soluri. De asemenea, fracția argiloasă contribuie în mod semnificativ la conținutul de Cu din soluri. Așa cum indică valoarea indexului de explicație relativ (RDI), acesta este un parametru principal al solului care influențează statutul acestuia în sol. Alte proprietăți ale solului, cum ar fi oxizii de Fe și Mn, saturarea cu baze, reprezintă în jur de 15-25% dintre factorii cu impact.

Media geometrică a Cu, obținută din mai mult de 32000 de probe de sol din Polonia este de doar 6.5 mg/kg, din cauza predominării solurilor ușoare nisipoase și acide (TERELAK și colab., 1997). Nivelurile cele mai mici de Cu din Brazilia (în mg/kg) au fost de 1.0 în solurile de pe gresii și de 8.7 în solurile calcaroase (MELO și colab., 2006). Concentrația de Cu din 3045 de probe din straturile de sol de la suprafață, din zone agricole mari din S.U.A, variază de la <0.6 la 495 mg/kg (media geometric, 18 mg/kg) (HOLMGREN și colab., 1993). Intervalul valorilor Cu în solurile din Africa de Sud este

cuprins între 3 și 117 mg/kg, cu o valoarea a nivelului maxim tolerabil, stabilită la 100 mg/kg (HERSELMAN și colab., 2005). Un conținut relativ ridicat, de până la 22360 mg/kg (în medie 17 mg/kg), a fost raportat în straturile de suprafață ale solurilor din Republica Slovenia (ČURLIK and ŠEFČIK, 1999).

În general, Cu se acumulează în stratul de câțiva cm de la suprafața solului, totuși, din cauza tendinței lui de-a fi adsorbit de materia organică, carbonați, minerale argiloase și oxihidroxizi de Mn și Fe, poate fi acumulat și în straturile de sol din adâncime. În special acizii humici dezvăluie o capacitate ridicată de legare pentru acest metal (LOGAN și colab., 1997). Cu este un element imobil în soluri și conținutul lui din profilurile de sol nu variază foarte mult. Caracteristica comună a distribuției Cu în profilul solurilor este acumularea în orizonturile de la suprafață. Acest fenomen este efectul a numeroși factori, dar mai ales, concentrația de Cu la suprafața solului, reflectă bioacumularea dar și sursele antropogene.

Ni posedă o afinitate siderofilă și calcofilă și se combină ușor cu Fe. De aceea, compușii Fe-Ni sunt comuni în nucleul Pământului și meteoriților. Aliajul Ni-Fe din nucleul Pământului este compus din Fe/Ni în raportul de 11:1 (FAIRBRIDGE, 1972). Afinitatea mare a Ni pentru S explică asocierea frecventă cu segregate de S. Principalele zăcăminte metalice de Ni sunt compuse mai ales din pentlandită $(Ni,Fe)_9S_8$ și pirhotita (sulfură de Fe cu un conținutul variabil de Fe); $Fe_{1-x}Ni$). În roci, Ni apare mai ales sub forma sulfurilor (millerită, NiS), arsenide (niccolita, NiAs) și antimonide (ullmanita, NiSbS). Ni formează des sulfuri și sulfarsenți împreună cu Fe și Co și este asociat cu câteva minerale cu Fe.

După dezagregare, majoritatea Ni este coprecipitat cu oxizii de Fe și Mn și devine inclus în goethită, limonită, serpentinit, dar și în alte minerale cu Fe. Este asociat și cu carbonați, fosfați și silicați. În timpul dezagregării rocilor bogate în Ni (mai ales în climatele tropicale), este observată formarea garnieritului, $(Ni, Mg)\ SiO_3 \cdot nH_2O$, care este o mixtură slab definită de minerale argiloase. Materia organică exercită o abilitate puternică de absorbire a Ni, deci poate fi concentrată în huile și uleiuri. Această concentrație are un efect asupra precipitării Ni sub forma sulfurilor, în sedimentele bogate în organisme, în condiții reducătoare. De aceea, o proporție semnificativă de Ni care ajunge în mediul înconjurător provine din combustia biolitului. Emisia globală de Ni din

combustia huilei este calculată la 20 kt/an, iar cea din combustia produselor petroliere variază între 10 și > 40 kt/an (KABATA-PENDIAS și PENDIAS, 1999).

Producția globală de Ni este estimată la 1.614 Mt în 2008 (USDI, 2009). Ciclul lui antropogenic este descris pe larg de RECK și colab., (2008), care a estimat că 68% din acest metal este folosit pentru oțelul inoxidabil. Este folosit pe scară largă și la producerea componentelor magnetice și a echipamentelor electrice. Aliajele cu Ni sunt utilizate la diferite unelte și vase folosite în medicină și în tehnologia alimentară, dar și la echipamentele din bucătărie (ex. tacâmuri). Compușii lui sunt ultilizați pe post de vopsele la manufacturarea produselor din ceramică și sticlă, dar și în bateriile care conțin compuși Ni-Cd.

2.2.1. Factorii care influențează mobilitatea micro,-macroelementelor și metalelor grele din sol

Transportul metalelor grele în sol poate avea loc sub formă lichidă și în suspensie, prin intermediul rădăcinilor plantelor și în asociație cu microorganismele din sol. Transportul compușilor dizolvați are loc prin soluția solului (difuzie) sau prin mișcarea soluției propriu-zise. Levigarea argilei și materiei organice duce și la migrarea tuturor metalelor asociate cu aceste substanțe. Transportul compușilor volatili prin intermediul fazei gazoase poate avea loc ocazional, așa cum se poate întâmpla cu dimetil mercur, dar acest mod de mișcare este de mică importanță. Transportul prin intermediul fazei solide este neesențial. Mai mult încă, difuzia prin faza solidă sau pătrunderea în rețeaua cristalină este mai mult un mecanism de legare decât de transport.

Absorbția ionilor de către rădăcinile plantelor poate duce la sărăcirea părții inferioare a orizontului A al solului și îmbogățirea părții superioare a solului prin descompunerea frunzelor. Aceasta poate fi considerată ca un proces de îmbogățire biologică a orizontului de suprafață a solului așa cum s-a observat la Cu, Pb și Zn. Metalele grele pot fi încorporate sau absorbite de către microorganisme, care la rândul lor pot să contribuie la transportul metalelor respective. Râmele și alte macroorganisme pot contribui la transportul metalelor grele pe cale mecanică (ori biologică), amestecând solul sau încorporând metalele în țesuturile lor. De asemenea, transportul prin intermediul

rădăcinilor plantelor sau cel asociat cu diferite organisme pot fi important în anumite condiții. Dintre toate aceste mecanisme de transport, cel mai important este cel prin intermediul fazei lichide, deoarece majoritatea metalelor intră în sol în forme dizolvate sau în suspensie în apă și, de fapt, toate interacțiunile care au loc între metalele grele și constituenții solizi ai solului au loc la interfața solid-lichid.

Unul dintre cei mai importanți liganzi anorganici din apele naturale, în afară de H_2O însuși, este OH^-. Reacții de hidroliză poate fi descrisă fie ca transfer de protoni de la un ion metalic cu una sau mai mute grupuri hidroxili. Majoritatea cationilor de metale grele hidrolizează destul de repede în soluții apoase și este cunoscut că apar multe produse polinucleare (multinucleare) de hidroliză. Aceste produse polinucleare de hidroliză sunt mai mari decât speciile nehidrolizate și ionii metalici sunt mai puțin hidratați, deoarece interacțiunea dintre ionii metalici centrali și moleculele de apă coordinate este redusă. Ca urmare, produșii polinucleari de hidroliză pot fi absorbiți preferențial ca suprafețele fazei solide.

Factorii care influențează dinamica procesului de mobilitate a micro, -macroelementelor și a metalelor grele sunt: factori interni (metabolismul plantelor, relația dintre sistemul radicular - rizosferă, și inhibitori metabolici) și factori de mediu (lumina, temperatura, oxigenul, umiditatea, reacția solului, dar și concentrația ionilor din soluția solului).

În general factorii care influențează creșterea, dar și procesul de transpirație al plantelor sunt: umiditatea scăzută (seceta) și lumina puternică. Acești factori cresc viteza deplasării elementelor de la sistemul radicular, prin vasele lemnoase la părțile aeriene.

Mobilitatea metalelor este direct influențată de ”speciația chimică” a acestora. Speciația chimică a metalelor determină comportamentul și toxicitatea acestora în mediu (FAIRBROTHER el all, 2007). Caracteristicile chimice ale solului – precum conținutul în carbon organic, pH-ul, formele oxizilor, carbonații – și unele proprietăți fizice – cum ar fi conținutul în argilă – pot influența concentrația în elemente chimice (HORCKMANS el all, 2005). Speciația unui metal modifică atât toxicitatea acestuia cât și anumite procese ca: volatilizarea, fotoliza, absorbția, depunerea atmosferică, echilibrul acido-bazic, polimerizarea, complexare, reacțiile de transfer de electroni, echilibrul de solubilitate și precipitare, transformările realizate de microorganisme, difuzia (Bodek și colab., 1988, citat de (FAIRBROTHER și colab., 2007).

Specierea metalelor reprezintă un factor foarte important în transferul metalelor grele din sol către plantă. Factorii care pot influența specierea și bioaccesibilitatea sunt: pH-ul, conținutul în substanțe argiloase dar și conținutul în substanțe organice. Alți factori ar fi: adâncimea la care pătrund rădăcinile plantelor în sol și modul de distribuție al metalelor.

Există o multitudine de factori care pot să influențeze mobilitatea micro,-macroelementelor și a metalelor grele în celulele plantelor. Citostolul este o barieră între vacuole și exteriorul celulelor plantelor, care oferă rezistență la trecerea oricărei soluții care include baze și săruri. Plantele au tendința de a asimila metalele grele iar trecerea lor în celulele plantelor va fi probabil limitată de această barieră. Eficiența consumului de metale depinde de gradul de biodisponibilitatea, care la rândul său depinde de mulți factori precum pH-ul sau materia organică din sol. Ionii metalelor grele, formele mobile, întră în rădăcină prin căi fie extracelulare (apoplastice) sau intracelulare (simplastice). Apoplastul joacă un rol important în legarea, transportul și distribuția ionilor, precum și în răspunsurile celulare la acțiunea mediului, contribuind la totalul conținutului de elemente al sistemului radicular.

De multă vreme se știe că natura și gradul de exprimare al stresului mediului, mai ales stresul ionilor, asupra plantei depinde de ionii de *Ca*. Ionii de *Ca* ameliorează efectele toxice ale metalelor grele dar și a aluminiului și sodiului. A fost sugerat că nivelul de Ca^{2+} în citoplasmă și procesele care au legătură cu Ca, pot să reprezinte un semnal pentru toxicitatea și toleranța metalelor grele. Ca^{2+} atașat de proteine este implicat în mod direct în activitatea unui număr mare de enzime cheie, astfel metalele cu efect poluant pot avea un impact asupra fluxului și concentrațiilor citoplasmice de Ca^{2+}, și astfel să perturbe metabolismul celulelor.

Transportul mineralelor prin floem are loc în același timp cu substanțele asimilate și este supus acțiunii aceloraşi factori care pot influența transportul substanțelor nutritive. Intensitatea luminoasă sporește activitatea de fotosinteză din frunze și determină un export rapid de carbohidrați și elemente nutritive prin floem. Elementele minerale au un grad de mobilitate inegală, prin floem, unele cum sunt: Zn, Mo, Mn sunt ușor transportate prin floem, de la organele mature, ele fiind necesare creșterii plantei. Astfel fierul este mai greu de transportat prin floem.

Mecanismul de absorbție al metalelor grele provenite din activități antropice, care au loc la nivelul tulpinilor și frunzelor, este legat de procesul de penetrare pasivă a ionilor. De obicei are loc prin schimbul de cationi în regiunea periferică a spațiilor libere aparente, prin absorbția activă a ionilor în citoplasmă (mișcarea ionilor devenind independentă), sau prin secreția activă a ionilor din citoplasmă în vacuole dar și de translocarea ionilor în simplasm (procesul activ prin care ionii sunt transferați de la o celulă la alta). Ionii metalelor grele sunt transportați prin vasele conductoare ale plantei prin același mecanism ca și ionii celorlalte elemente minerale. În procesul de transport al cationilor metalelor grele intervin procesele active de translocație, care se desfășoară cu un consum de energie. Transportul acestor cationi în plantă se realizează fie prin: în mod liber prin vasele lemnoase, fie complexate cu alte substanțe prin vasele liberiene. Acest fenomen poate fi influențat de factori externi cum ar fi: lumina, temperatura, umiditatea, elementele nutritive etc., cât și de factori interni: pH, capacitatea de fotosinteză a plantei, dar și de concentrația în săruri a sevei plantei.

Temperatura solului are capacitatea de a influența regimul de nutriție al elementelor, mobilitatea acestora pentru plante, problemă care apare atât în condiții climatice normale cât și în cazul manifestării unor excese ale lor, fapt întâlnit frecvent atunci când temperaturile sunt instabile, prea joase sau prea ridicate în comparație cu normala zonei.

În ceea ce privește efectul temperaturii asupra mobilității și accesibilității elementelor nutritive necesare plantelor apar următoarele situații:

- din cauza perioadelor calde și excesiv de uscate (în anumite primăveri) apare fenomenul de nitrificare, adică o emitere în exces a nitraților ($N\text{-}NO_3$), ioni care se absorb și se acumulează cu precădere în frunze în cantități cu potențial toxic, și asta în detrimentul absorbției și acumulării de fosfor și potasiu, în aceste condiții la tinerele plante instalându-se fenomenul de „intoxicație nitrică”.

Contrar acestei situații, dacă în fenofazele inițiale în special (primăvara) se înregistrează temperaturi scăzute urmate de umiditate în sol, se produce o desorbție mai mare a cationilor de amoniu și chiar un dezechilibru al rapoartelor acestuia cu alți cationi specifici fenomenului de nutriție;

- în ceea ce privește modificarea mobilității și accesibilității fosforului ca o consecință a temperaturii s-a ajuns la concluzia și chiar s-a exprimat matematic procedeele

prin care acest factor fizic, în anumite condiții, are o influență pozitivă asupra desorbției și difuziei fosforului din sol, asupra solubilizării acestuia, în folosul nutriției plantelor cu acest anion nutritiv (ecuația Stokes–Einstein, citați după Barber, 1980, calculează coeficientul de difuzie a ionului în cauză pe baza anumitor factori printre care și temperatura).

Ceea ce explică acest punct de vedere care aprobă efectul pozitiv al temperaturii asupra mobilității fosfaților din sol este argumentat de dependența mărimii coeficienților de difuzie a ionilor respectivi de acest factor fizic, ajutată de scăderea vâscozității apei (din soluția solului) concomitent cu creșterea de temperatură dar si cu fenomenul de mărire a desorbției (dizolvării) fosfaților cu potențial mobil situați pe particulele coloidale, în sens similar și concomitent cu aceste condiții. Astfel, odată cu creșterea temperaturii solului, se mărește fluiditatea soluției lui, posibilitatea acesteia de a desorbi și acumula fosfații de pe particulele de sol, energia standard se schimbă, apare tendința mare de a se elibera anioni fosfatici de pe coloizi, se mărește implicit activitatea anionului monofosfat în soluția solului, toate aceste condiții favorizând relevant mobilitatea, accesibilitatea și chiar adsorbția fosforului de către plante.

- schimbările de volum ale mineralelor argiloase variază în funcție de temperatură, aceasta influențând implicit modificarea mobilității potasiului. Odată cu creșterea temperaturii și a lipsei de umiditate, mineralele de natură argiloasă adsorb si antrenează mult mai intens cationii de potasiu, uneori aceștia devenind adsorbiți fără schimb, situații care duc destul de des la apariția fenomenelor de carență a potasiului la plante.
- în ceea ce privește microelementele, legătura mobilității lor cu temperatura se explică in primul rând prin antrenarea acestora (a cationilor în primă fază) în procese de adsorbție diferențiată la coloizii solului și manifestarea normală a fenomenului de desorbție-difuzie ca urmare a creșterii temperaturii în limitele caracteristice zonei.

Umiditatea solului are o influență pozitivă asupra regimului de mobilitate și accesibilitate a elementelor nutritive din soluri dar in anumite limite, fiind in legătură cu dublul beneficiu al apei în sol - de solvent și mediu de difuzie pentru nutrienți.

Capacitatea de solvent al apei este completată în mare parte și de CO_2 solubilizat în soluția solului unde formarea H_2CO_3, potențează posibilitatea lui de a solubiliza substanțele nutritive.

Fiind mediu de difuzie, apa și umiditatea fac posibilă deplasarea elementelor nutritive in soluția solului de la un punct cu gradient ridicat la altul mai coborât ceea ce face ca în cele din urmă sa se producă o migrare și translație mai mare a nutrienților simultan cu soluția solului.

Există și cazuri particulare ale consecințelor umidității asupra regimului nutrienților, care apar aproape la fiecare ion/element nutritiv.

- la azot, fenomenele care se desfășoară în circuitul acestui macroelement sunt strâns legate de o stare normală și / sau optimă a umidității din sol. În ceea ce privește cationul de amoniu (NH_4^+), legăturile de adsorbție / difuzie a acestuia la coloizi sunt dirijate în sens pozitiv ca urmare a unei umidități normale și sunt supuse unor degradări atât la excesul dar și la lipsa apei. Nitrificarea și eliberarea anionului nitric (NO_3^-) sunt strâns legate de umiditatea din sol și cu circulația apei în sol.
- mobilizarea fosforului odată cu creșterea umidității din sol până la o anumită limită optimă însă exceptând efectele negative ale surplusului sau lipsei de umiditate în regimul acestui nutriet, reprezintă un caz special.

În acest fel, creșterea mobilității fosfaților ca urmare a umidității se poate datora creșterii difuziei și dizolvării acestui ion nutritiv, apa constituind un solvent al fosfaților minerali neocluși aglomerați la suprafața solului. Astfel, în condițiile favorabile mobilizării fosfaților, chiar dacă mobilitatea fosforului este foarte scăzută in faza solidă (ca urmare a fenomenelor de fixare-retrogradare), cantitatea difuzabilă și solubilizată în timp de $H_2PO_4^-$ devine direct proporțională și cu concentraţia inițială a solului în fosfor total și mobil.

Lipsa de umiditate și prin urmare uscăciunea micșorează fluxul difuzibil al anionilor de fosfat iar surplusul de apă prin existența proceselor de reducere ionică afectează gradul de alăturare a cationilor cu fosfații astfel încât în solurile puțin sau în exces umezite desorbția și solubilizarea fosforului în soluția solului sunt foarte reduse si inhibate. De efectele umidității asupra regimului fosfatic din sol are legătură slaba nutriție cu fosfor a culturilor.

- un alt caz special îl constituie consecința umidității și a umezirii solului asupra regimului ionului de potasiu (K^+). Ceea ce generează o antrenare a potasiului în procesul de mobilitate este gonflarea și umezirea mineralelor argiloase ambele favorizând o disponibilizare mai mare a ionilor respectivi pentru soluția solului cu o activare esențială a proceselor de schimb ionic.
- La umeziri mari și excesive este extrem de importantă mobilizarea ionilor unor macroelemente (Mn și Fe). Elementele dețin valențe diferite, Mn(2-4), Fe(2-3) și la surplusul de umiditate trec prin următoarele transformări:

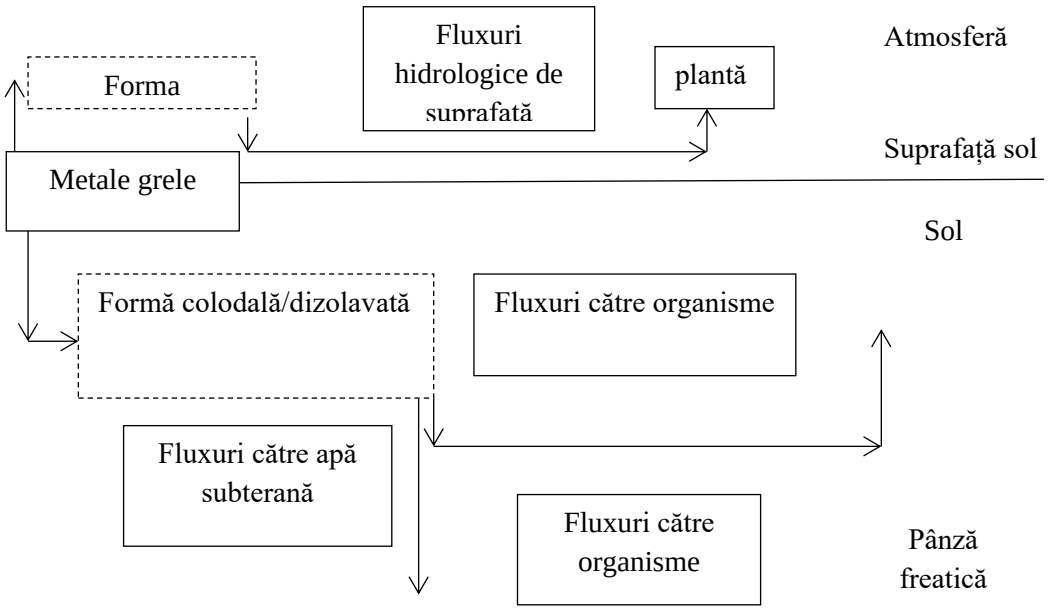
$$Mn^{4+} + 2\ e^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

În mediul arătat, formele reduse prezintă o mobilitate și activitate mai crescută decât cele inițiale și în acest mod se observa și o creștere a stărilor de exces și toxicitate ale acestor elemente (în solurile cu aciditate mare si cu apă în exces). Mai mult decât atât, din cauza umezirii în exces îngrășămintele care dețin N duc nu numai la creșterea potențialului de reducere ionică ci și sporesc totodată toxicitatea acestor elemente (Mn și Fe) pentru culturi.

- *Transformări*

Metalele și metaloidele pot exista în mai multe stări, printre care ca și compuși organo-metalici. Procesele de transformare a metalelor/metaloidelor, ca metilarea, apar ca urmare a intersecției cu alți compuși chimici și biologici. Distribuția și ciclarea compușilor organometalici între compartimentele acvatice, terestre și atmosferă pot fi metilate fizic, chimic sau biologic.

Ratele de metilare și demetilare a compușilor organometalici sunt influențate de speciația și biodisponibilitatea metalului, de populațiile de microorganisme, și de o multitudine de alți factori inter relaționați. Anionul S^{2-} și materia organică sunt variabile importante ale mediului care afectează procesul de metilare. Transformările compușilor organometalici pot influența mobilitatea și toxicitatea metalelor (COJOC, 2011).



Sursa/*Source*: COJOC, 2011

Fig. 2.1. Prezentarea schematică a transferului metalelor grele de la nivelul solului

Fig. 2.1. Schematic presentation of the transfer of heavy metals from the soil

➢ *Factorii care influențează acumularea metalelor grele*

Accesibilitatea metalelor grele pentru plante în general dar și pentru vița de vie nu se realizează într-un mod constant. Aceasta variază în principal de la o specie la alta, dar și în funcție de tipul de sol și de condiţiile ecoclimatice. La orice specie, concentrațiile pot varia între diferitele părți și organe ale plantei, ca și cu vârsta plantei respective.

Este o caracteristică comună tuturor formelor de viață că anumite elemente chimice existente în mediu sunt acumulate iar altele nu (Clemens, 2002, citat de COJOC, 2011). Ratele de acumulare sunt guvernate primordial de necesitățile fiziologice, deși pentru anumite elemente (ex. *Cu*, *Zn*) apar dileme în necesitatea procesului de preluare. Controlul acumulării de către organisme a metalelor este imperfect iar lipsa specificității în procesele de preluare determină acumularea unor elemente chimice care nu sunt necesare organismelor (Clemens, 2002, citat de COJOC, 2011).

Principalele efecte negative ale poluării cu metale grele și a depunerilor acide constau în alterarea compoziției chimice a solului datorită acumulării elementelor provenite din emisii, acidifiere solului cu 1-3 unități, spălarea bazinelor schimbabile, mobilizarea unor cantități ridicate de Al schimbabil cu efecte toxice pentru plante,

descreșterea puternică a elementelor nutritive, în special a fosfatului mobil, ceea ce conduce la o fructificare redusă a plantelor și în special a viței de vie. Prin dereglarea activității microbiologice, descreșterea populațiilor bacteriene și activității dehidrogenazice, creșterea populației de ciuperci și a indicelui de colonizare cu micromicete ca efect al toxicității metalelor grele, apar descreșteri ale ritmului de humificare a materiei organice.

Transferul metalelor din sol către plante este influențat de o varietate de parametri ai solului (PUSCHENREITER și colab., 2000). Principalii parametri ai solului ce guvernează procesele de absorbție și desorbție, descriși de KABATA-PENDIAS și PENDIAS, 2001; COJOC, 2011 sunt:

- valorile pH-ului și eh-ului;
- temperatura;
- metabolismul plantei;
- fracția fină granulometrică (<0.02 mm);
- prezența oxigenului;
- materia organică;
- oxizi și hidroxizi;
- factorii climatici;
- concentrația ionilor;
- microorganismele;
- efectul Hzosferel;
- *pH-ul și eh-ul*

Reacția soluției solului este una din cele mai importante proprietăți ale solului, ca mediu de creștere a plantelor, deoarece aici se găsesc dizolvați sau dispersați coloidal diferiți compuși organici, organo-minerali și minerali cu rol important în nutriția plantelor pH-ul are rol foarte important în procesul de absorbție a metalelor grele de plante. Pentru ca metalele grele să fie absorbite de către sistemul radicular al plantelor, acestea trebuie să fie solubile. În ceea ce privește hidroxizii și carbonații metalelor grele, aceștia sunt destul de insolubili și în general, cu cât valoarea pH-ului este mai mare, cu atât este mai mare posibilitatea formării de carbonați și hidroxizi insolubili. Pentru a reduce la minimum accesibilitatea unui metal greu (toxic) din sol, trebuie să se mențină valoarea pH-ului în jur de 6,5. Acest lucru se poate realiza prin aplicarea metodelor de amendare a solului.

În solurile de la Baia Mare valorile pH-lui variază de la puternic acid la moderat acid. În acest caz valorile scăzute ale pH-ului sunt specifice orizonturilor organice. Solurile din Baia Mare au tendința generală de creștere a pH-ului în orizonturile din profunzime.

Creșterea valorii pH-ului din sol, prin amendare cu calcar a condus la o scăderea a absorbției metalelor grele în plante. Plumbul are o solubilitate în sol extrem de redusă, datorită complexării lui cu substanțe organice, absorbției la suprafața particulelor solului și precipitării lui sub formă de hidroxizi, carbonați dar și sub formă de fosfați (KABATA-PENDIAS, 2001; GREGER, 2004). La un pH cuprins între valorile 5,5 și 7,5 solubilitatea plumbului este controlată de fosfați și carbonați (ALLOWAY, 1995). pH-ul este considerat cel mai important factor care influențează în mod direct absorbția Cd-ului de către plante. În cazul unui pH ridicat dar și a unei concentrații crescute de carbonat de calciu, *Cd-ului* este puternic absorbit de către constituenții solului printr-un mecanism care implică precipitarea sub formă de carbonat de cadmiu care este insolubil, îndepărtând astfel în mod eficient Cd-ul din soluția solului (ALLOWAY, 1995).

La un pH mai mare de 7 nu apare nici o schimbare cu privire la concentrația Cd-ului în soluția solului. Concentrația Cd-ului descrește în intervalul de pH cuprins intre 5-7 și crește în intervalul de pH 7-8. În cazul zincului, asimilarea acestuia de către plante este influențată de solubilitatea Cd-ului, solubilitatea lui crește de 100 de ori la scăderea valorii pH-ului cu o unitate, începând cu un pH de 8 datorită dizolvării și a proceselor de desorbție (ADRIANO, 2001). În urma cercetărilor realizate de Mandal și Hazra (1997), aceștia au observat că, prin aplicarea unor substanțe organice în condițiile unui pH scăzut, crește biodisponibilitatea zincului din sol (ALLOWAY, 1990).

Cuprul este mai biodisponibil în solurile acide, decât în solurile neutre sau calcaroase (ALLOWAY, 1990). Majoritatea metalelor își sporesc gradul de agresivitate odată cu scăderea pH-ului și astfel devin imobile la stările de reacție alcaline.

Unul dintre cei mai importanți factori care controlează imobilizarea (sorbția) și respectiv mobilitatea metalelor grele în sol este pH-ul (KUKIER and MALCOM, 2004). În același timp, pH-ul influențează o serie de alte procese ca de exemplu, sorbția substanțelor ionizante (compuși fenolici, din clasa alchifenolilor) (BASTA and McGOWEN, 2004). Pe de altă parte, valorile mici ale pH-ului asociate cu deficit de calciu și duritate scăzută a apei, pot afecta alte procese într-o direcție nefavorabilă, precum și

sporirea toxicității metalelor ca urmare a creșterii mobilității acestora (SEUNTJENS et all, 2002; AMINI et all, 2010).

- *Temperatura*

Temperatura solului influențează capacitatea de schimb ionic. Când acest indicator se menține în limitele specifice tipului de sol, dar și a zonei poate să influențeze schimbul de cationi de la nivelul complexului coloidal dar și soluția solului prin creșterea vitezei de reacție, iar temperaturile extreme perturbă procesele de absorbție și schimbul de cationi. Temperatura crește capacitatea de absorbție a metalelor în intervalul 2 – 35^{0}C. În apropierea temperaturii de 0^{0}C, absorbția este mult mai scăzută (ERSILIA, 1998).

- *Metabolismul plantei*

Absorbția activă a ionilor este dependentă de metabolismul plantei, datorită energiei necesare moleculelor transportoare pentru învingerea gradientului de concentrație. Inhibitorii metabolici, ca de exemplu 2,4 dinitrofenol, împiedică producerea sau utilizarea ATP în diferite procese cum ar fi unele sinteze (reacția de fosforilare) sau cianura care acționează prin inhibarea sistemului citocromic (ERSILIA, 1998).

Reacția plantelor la stresurile chimice care sunt cauzate atât de deficiențele cât și de excesul elementelor nu poate fi definită exact, deoarece plantele și-au dezvoltat în timpul evoluției și vieții (onogenie și filogenie), câteva mecanisme biochimice care au dus la adaptarea și la toleranța mediilor noi sau dezechilibrate din punct de vedere chimic. De aceea, acest lucru ar trebui investigat pentru un sistem particular sol-plantă. Plantele dezvăluie numeroase tendințe vizavi de absorbția elementelor. Pot fi identificate trei caracteristici generale ale absorbției: acumulare, indicare și excludere. În mare măsură, acestea depind de abilitatea specifică a plantelor și de diferențele în absorbția metalelor între speciile de plante (KABATA-PENDIAS, 2001).

- *Fracția fină granulometrică (<0.02 mm)*

Alcătuirea granulometrică este un prim factor de natură pedologică, care este implicat în modalitățile de dispunere și de concentrare a metalelor grele în sol. Dintre toate

componentele granulometrice, argila are rolul de reținere sau de eliberare treptată a elementelor chimice.

Alcătuirea granulometrică (textura) reflectă proporția dintre particulele minerale cu dimensiuni diferite (de la 0,002 la 200 mm; respectiv: argilă = 0-0,002 mm; praf = 0,002-0,02 mm; nisip fin = 0,02-0,20 mm; nisip mijlociu = 0,20-0,50 mm; nisip grosier = 0,50-2 mm; pietriș = 2-20 mm; bolovăniș = 20-200 mm) este de asemenea un factor principal implicat în modalitățile de dispunere și de concentrare a metalelor grele în sol. Pentru definirea texturii unui sol se iau în considerare numai ponderea argilei (perlitul), prafului (aleuritul) și nisipului (psamitul), iar din combinarea acestor trei categorii de particule rezultă diferitele clase texturale, în care pe baza analizelor pedologice se încadrează solurile în clase.

Componența și modul de dispersie a elementelor componente ale solului determină o serie de calități sau proprietăți care influențează reținerea și migrarea poluanților (LĂCĂTUȘU și colab., 2000).

Dintre toate formele de structură a solului, granulometria influențează cel mai tare conținutul de metale din sol. Solurile cu o structură bună asigură plantelor condiții optime pentru dezvoltarea lor (AVARVAREI, 2009).

Legarea microelementelor metalice de materia organică, de fapt de compușii ei esențiali, cum ar fi acizi fumici și cei fulvici, se realizează prin intermediul grupelor funcționale acetice, carbonilice și cele fenolice. Creșterea conținutului de materie organică a solului determină o scădere a mobilității în sol a microelementelor și indirect o scădere a accesibilității lor pentru plante. În acest fel materia organică devine un mediu de acumulare a microelementelor, care vor fi mobilizate o dată cu mineralizarea ei.

Textura solului are o influență indirectă în ceea ce privește mobilitatea și bioaccesibilitatea elementelor nutritive. Granulația din textura solului are un rol determinant în adsorbția și mobilitatea nutrienților, influențând-o în funcție de prezența sau absența coloizilor.

- ✓ fracțiunile grosiere (nisipul fin și grosier) au o capacitate redusă de a reține ionii nutritivi;
- ✓ praful prezintă o adsorbție slabă a ionilor nutritivi asta cu toate că are însușiri asemănătoare argilei și prezintă spații lacunare de dimensiuni mici;

- ✓ fracțiunea argiloasă constituie cu precădere din coloizii minerali (care intră în structura complexului adsorbtiv) prezintă însușiri si capacitate crescută de reținere și schimb ionic, ceea ce înseamnă o putere foarte ridicată de adsorbție a nutrienților toate dependente de cantitatea și tipul mineralelor de natură argiloasă existente în componenta sa.

Pentru nisip și praf mobilitatea ionilor este observată în primul rând în sensul circulației descendente a apei (chiar și spre resursele freatice), iar în ceea ce privește argila, acest component are o influență diferențiată în solurile starea de mobilitate a ionilor nutritivi:

- ✓ capacitatea de adsorbție este mai mare iar mobilitatea nutrienților se manifestă și se poate întreține mai productiv și constant. În acest caz se pot aplica îngrășăminte în doze normale, conform optimului agrochimic;
- ✓ în cazul solurilor argiloase, grele (care conțin peste 30% argilă coloidală), care dețin o putere de adsorbție ridicată, mobilitatea ionilor nutritivi interferă cu fenomenele complexe ale reținerii fără schimb sau ale altor imobilizări, bioaccesibilitatea fiind uneori redusă iar mobilitatea nutrienților trebuie continuată cu ajutorul unor doze mari de îngrășăminte care trebuie sa acopere atât necesarul plantelor cât și ratele unor rețineri ferme și imobilizări;
- ✓ în ceea ce privește solurile care au o textură ușoară, cele nisipoase, mobilitatea ionilor mai ales la plante este „falsă ”și asta deoarece lipsa coloizilor care au capacitate de adsorbție ionică și schimb, puternica permeabilitate existentă, conferă nutrienților o circulație descendentă exact in exteriorul orizonturilor de sol explorate de rădăcini. Aici regăsim dozele mici de îngrășăminte aplicate repetat.

Referindu-ne la efectele texturii solului asupra mobilității și bioaccesibilității nutrienților, putem concluziona că are o importanță deosebită fiecare fracțiune granulometrică a texturii în procesul global și specific de adsorbție, mai precis schimbului ionic, dar și prezenta în compoziția cantitativă și structurală a complexului adsorbtiv a componenței minerale (cantitate și tip minerale argiloase).

Structura solului are un aport definitoriu în mobilitatea și bioaccesibilitatea nutrienților. Se știe că structura (cu alcătuirea lui specifică) este un principal determinant ecologic intern al solului, fapt demonstrat pe baza constatării că însușirile de bază ale

fertilității sunt mai bine exprimate la solurile cu structură. Mai mult decât atât, la determinarea însușirilor și structurii solului ,participă componentele coloidale ale acestuia (humusul activ și saturat, coloizii minerali, mineralele argiloase din complexul adsorbtiv), antrenate toate în procesele de mobilitate, biodisponibilitatea și realizare a funcțiilor nutritive ale elementelor cu capacitate fertilizantă.

- *Prezența Oxigenului*

Prezența oxigenului favorizează procesul de absorbție. În condiții anaerobe procesul de transport al ionilor metalici este influențat negativ, deoarece plasmalema își pierde permeabilitatea selectivă (ERSILIA, 1998).

- *Materia organică*

Alături de pH, materia organică prezintă un factor foarte important în determinarea mobilității metalelor grele în sol (SAUVE et al., 2000). S-a constatat că pentru solurile organice de pădure există o mare afinitate privind absorbția cadmiului de către materia organică, care a fost de 30 ori mai mare decât la solul mineral (fără materie organică) (PAVEL, 2012).

Conținutul în materie organică (humus) al solurilor este o altă caracteristică pedologică care intervine în procesul de stocare a metalelor grele. Legarea microelementelor metalice de materia organică, de faptul că compușii ei esențiali, acizii humici și cei fulvici, se realizează prin intermediul grupărilor carboxilice, acetice sau fenolice. Drept urmare, creșterea conținutului de materie organică a solului determină în mod direct scăderea mobilității în sol a metalelor grele și a microelementelor și indirect o scădere a accesibilității lor pentru plante. În felul acesta materia organică devine astfel un mediu de acumulare a metalelor grele dar și a microelementelor, care vor fi mobilizate în timpul procesului de mineralizare a substanțelor humice, procese care generează protoni și reducători de pH.

Solurile structurante prezintă condiții favorabile humificării și mineralizării humusului. Astfel, o aprovizionare activă și normală cu apă precum si raportul optimal aer/apă angrenează accesibilitatea nutrienților pentru plante, sistemul radicular este bine dezvoltat iar solul devine biologic și agrochimic activ. Nutrienți au un circuit normal și optimal din care lipsesc situațiile perturbatorii.

Nenumăratele masuri agrochimice, unele uzuale care reglează fertilitatea din soluri au o contribuție benefică asupra structurii acestora și mediului de biodisponibilitatea a nutrienților, se pot rezuma astfel:

- ✓ amendamentele de natură calcaroasă, îngrășămintele fosfatice și azotate cu calciu prin aportul de Ca^{2+} în soluri care au eliminat mai întâi în mod natural (debazificare) cationii coagulanți;
- ✓ aplicarea îngrășămintelor organice (gunoi de grajd, resturi vegetale, îngrășăminte verzi, composturi ș.a.) care alcătuiesc humus și substanțe aglutinante necesare la alcătuirea și stabilizarea agregatelor structurale;
- ✓ asolamente cu plante perene, cu prioritate cele leguminoase, foarte necesare în structurarea solului.

În multitudinea de măsuri fertilizante trebuie știut că acizii humici, coloizii minerali care conțin fier generează creșterea gradului de coagulare-structurare a solului iar în ceea ce privește ionii nutritivi, efectul acestora se mărește și el dar în ordinea valenței: - la cationi-Na^{+}; K^{+}; Mg^{2+}; Ca^{2+}; Al^{3+};Fe^{3+} și la anioni: OH^{-}; NO_3^{-}; CL^{-}; $H_2PO_4^{-}$;SO_4^{2-}; PO_4^{3-}.

➢ *Oxizii și hidroxizii*

Unele studii indică faptul că modificările valorilor pH-ului și dizolvarea carbonaților pot imobiliza *Pb, Cu, Mn*, în rizosferă și determină acumularea ulterioară în frunze. Acidifiere solului în zona rădăcinilor conduce la creșterea mobilității pentru Zn și Cu. Aceleași cauze a scăderii pH-ului i se atribuie și creșterea mobilității Cd. Studii comparative între mecanismele de preluare a metalelor de către hiperacumulatori și non-hiperacumulatori relaționate cu modificările pH-ului din sol și a potențialului redox indică faptul că pentru non-hiperacumulatori formele azotului preluate sunt responsabile pentru modificările pH-ului (acidifiere), în timp ce pentru hiperacumulatori sunt alte procese, ca eliberarea agenților chelatori (Bernal și colab., 1994 citat de COJOC, 2011).

➢ *Factorii climatici*

Factorii climatici cum ar fi: lumina puternică, umiditatea scăzută, etc. care produc închiderea stomatelor reduc pătrunderea aerului, împiedică pătrunderea elementelor în frunze (ERSILIA, 1998). Factorii climatici, prin intermediul umidității dar și a tempera-

turii, sunt cei care controlează unele procese importante de nutriție a plantelor. Alterarea rocilor primare, secundare, eliberarea din rețelele cristaline ale unor elemente metalice.

De asemenea, existența unei mișcări a apei din sol, influențează mobilitatea metalelor grele. În climatele calde, mișcarea apei atunci când are loc, este de jos în sus. Acest lucru duce la transportarea complexelor metalice solubile, la suprafața solului, unde se acumulează ca rezultat al procesului de evaporare. În climatul umed, mișcarea apei este de sus în jos și complexele metalice mobile cad. Ele pot fi însă interceptate de sistemul radicular al plantelor și depozitate în frunze, țesuturi, în final când planta moare, metalele pe care le-a acumulat se pot bioacumulare în humusul din sol.

În zonele cu declivitate mare, panta accentuată favorizează în mod direct puterea de transport a apelor și creșterea cantităților de materiale transportate. Râurile care își au bazinele de recepție în zone cu un grad mare de poluare, spală rocile și haldele de steril de flotație, transportând spre depresiuni cantități enorme de materiale cu încărcături sporite de metale grele. Nivelurile freatice, coborâte în piemonturi și ridicate în lunci, favorizează procesele de translocare a metalelor grele spre profunzime, cu realizarea unui al doilea maxim în orizonturile iluviale, în dealuri și prin descărcări în freație, în zonele de luncă. Factorii limitrofici dar și cei geomorfologici influențează acumularea și mobilitatea metalelor grele în soluri prin formare de microrelief. Formele joase de relief, cum ar fi depresiunile, crovurile, firele de vale facilitează acumularea produselor de alterare cum sunt: a fragmentelor din rețelele cristaline, ale silicaților primari dar și a elementelor chimice izolate rezultate în procesul de alterare. Cele mai ridicate conținuturi de metale grele se găsesc în solurile formate pe roci vulcanice, în solurile amplasate în zonele muntoase, apoi în solurile formate pe materiale lutoase din regiunile de podiș și câmpie, având un caracter agricol pronunțat. Cele mai reduse cantități de metale grele se întâlnesc în solurile turboase dar și pe cele nisipoase. Explicația distribuției diferențiate a microelementelor este mai ușor de găsit dacă se urmărește evoluția geo-chimică a elementelor chimice de la roca și materialul parental, la stadiile de formare și de dezvoltare a solurilor din diferite zone pedoclimatice.

În cazul excesului de umiditate microelementele cu valențe variabile suferă procese de reducere ionică, iar formele reduse au o mobilitate și o activitate mai mare decât cele inițiale, dar apar și stări mai frecvente de exces și toxicitate ale acestor metale.

➢ *Concentrația ionilor*

Creșterea concentrației ionilor conduce la creșterea capacității de absorbție până în momentul în care sistemul de transport este saturat (ERSILIA, 1998).

➢ *Microorganismele*

Microorganismele din sol pot influența mobilitatea metalelor grele, dar și accesibilitatea lor către plantă. Prezența bacteriilor din rizosferă (în funcție de volumul de sol adiacent rădăcinii plantei) a determinat intensificarea absorbției metalelor grele. Descreșterea succesivă a fracțiunii mobile în rizosferă, se datorează absorbției radiculare, exsudatelor dar și a metaboliților eliberați de către rădăcină și a metaboliților rezultați în urma activității microbiene, care pot determina schimbarea mobilității metalelor grele, trecerea lor din formă totală în formă mobilă.

Microorganismele din categoria *Acidithiobacillus ferooxidans* și *thiooxidans*, pot solubiliza metalele grele prezente în soluri prin tehnici cunoscute de bioleșiere (COCIORHAN, 2011).

Microorganismele sunt importante din punct de vedere ecologic, sunt membri ai ecosistemelor solului care produc, consumă și transportă și sunt implicați în fluxul energiei și în ciclul elementelor chimice. Astfel, microbiota este responsabilă pentru diferite procese, de la mobilizarea la acumularea elementelor chimice în soluri. Deși microorganismele sunt sensibile atât la deficiențe cât și la excese de elemente, se pot adapta la concentrații mari ale acestora în mediu. Interacțiunile microb-mineral argilos sunt responsabile pentru reducția biologică a Fe^{3+}, având o afinitatea mare pentru locurile de complexare de suprafață și astfel, cresc imobilizarea cationilor în mediile naturale.

Rolul microorganismelor în ciclul biogeochimic al elementelor nu a fost la fel de studiat. Prin recunoașterea faptului că transformările microbiene ale compușilor acestor elemente poate duce la unele probleme de fertilitate a solului și la formarea unor procese de poluare și dezintoxicarea ale mediului importanța microbiotei în ciclul elementelor a fost mult mai mult studiată. Procesele de metilare microbiană pot apărea în condiții de sol oxice și anoxice și pot influența comportamentul unor elemente.

Metalele provenite din atmosferă, asociate des cu H_2SO_4 și HNO_3, cauzează deteriorări ale organismelor solului. Aceste efecte sunt legate fie de impactul toxic direct

al metalelor și de scăderea pH-ului, sau de deteriorarea generală a calității habitatului. Bengtsson și Torstensson (1988) au revizuit câteva studii asupra inhibării respirației solului și a ciclului carbonului și nutrienților în solurile poluate cu metal. Un conținut natural ridicat de Cu în histosoluri afectează negativ nivelurile activitățile enzimelor implicate în degradarea componenților majori ale resturilor organice din soluri. Aceluiași proces se datorează și descompunerea înceată a vegetației cu concentrații mari de Pb și Zn.

Nivelurile ridicate ale elementelor pot perturba procesele microbiene ale solului. Pe de altă parte, impactul bacterian asupra comportamentului metalului poate fi semnificativ, mai ales în solul amendat cu nămol de la epurare, unde scurgerile bacteriene de metale au o aplicație practică. Aparent, microorganismele din sol sunt mai sensibile decât alte organisme terestre la niveluri mari de metale, făcând ca și evaluarea toxicității acestora să devină un subiect de investigație (BROOKS și colab., 2005; BHATTACHARYA și colab., 2008). Acești autori au raportat că fixarea N în trifoi este cea mai sensibilă la exces de Cd și Zn. Totuși, efectele adverse ale concentrației asupra potențialului de nitrificare diferă, în funcție de sol și au variat pentru Cd de la 7 la 55 mg/kg și de la 107 la 1764 mg/kg pentru Zn. Nivelurile ridicate de F (de până la 18 mg/kg) au scăzut activitatea microbiană cu 5-20%, în soluri necontaminate (TSCHENKO și KANDELER, 1997). În sistemul solurilor, Hg, Cd și As au fost cele mai dăunătoare proceselor de amonificare, iar Cu a redus mult ratele de mineralizare ale fosfatului (STRZELEC și KOTHS, 1980; TYLER, 1976a).

Activitatea microbiană este guvernată de proprietățile solului. Așa cum microorganismele sunt implicate în transformările materiei organice din sol, activitățile lor sunt asociate cu conținutul de materie organică. Czaban și Wroblewska (2005) au observat că transformările microbiene ale speciilor de Cd din faza solidă în specii solubile în DTPA au fost mai mici în solurile cu textură fină cu un conținut de materie organică mic (1.1% C) decât în solurile nisipoase cu un conținut mai mare de materie organică (4.2% C.). SMOLDERS și colab. (2004) au sugerat că cel mai semnificativ factor care controlează diferitele reacții ale proceselor microbiene la concentrații mari de Zn este variabilitatea toleranței comunității. Nivelul comunității profilurilor fiziologice a microorganismelor din sol nu s-a schimbat sub influența diferitelor niveluri de Cd, Zn și Pb, fapt care indică o toleranță mare la conținutul ridicat al acestor metale (NIKLINSKA și colab., 2004).

Nivelul de adaptare a comunității microbiene pe parcursul dezvoltării mecanismelor de rezistență la tipuri și niveluri locale de metale a fost observat în cadrul semințelor din lacurile poluate (HOOSTAL și colab., 2008). Tulpinile de streptomicete izolate din zonele miniere de unde se extrage U, au o toleranță la nivelurile ridicate ale câtorva elemente (Schmidt și colab., 2007). Sensibilitatea microorganismelor (mai ales fungi) la concentrații diferite ale elementelor a fost folosită pentru a determina disponibilitatea unor micronutrienți, cum ar fi: Fe, Cu, Zn și Mo (MENGEL și KIRKBY, 1978; NOWOSIELSKI, 1963).

În cazul poluanților de natură organică, transformarea microbiană decurge datorită faptului că microorganismele pot utiliza acești compuși pentru creștere și reproducere (GAVILĂ, 2007).

Participarea microorganismelor în regimul microelementelor, în general, în sol, mai precis în mobilizarea metalelor grele în soluția solului, pot fi explicate prin aportul lor la descompunerea materiei organice și implicit la eliberarea metalelor grele în soluția solului, imobilizarea metalelor grele prin înglobarea lor în corpul microorganismelor, oxidarea microelementelor în forme chimice cu un grad de mobilitate mai redus, reducerea formelor oxidate în condițiile carenței de oxigen și implicarea metalelor grele în procesele de fixare biologică a azotului.

Orice specie din fauna solului (mezo- și microbiotă) care participă în lanțul trofic poate reflecta compoziția chimică a acestuia. Viermii de pământ Lumbricus par a avea o importanță mare ca și specii indicatoare în acosistemele terestre. Acestea constituie până la 80% din totalul biomasei din fauna solului și din cauza biomasei relativ mari, oferă o sursă de hrană semnificativă pentru multe specii ale unor prădători (ex. păsări, mamifere mici). MA (1987) a arătat că acumularea metalelor în țesutul cârtiței reflectă biodisponibilitatea acestor metale pentru viermii de pâmânt. Metalele acumulate în mamiferele mici și viermi de pământ nu reflectă conținutul solului în acel metal. În majoritatea cazurilor, acumularea în viermii de pământ poate fi prezisă destul de ușor. MA (1983) a evidențiat faptul că în ecosistemele în care viermii de pământ au o proporție mare din biomasa faunei solului, bioacumulare metalelor este mare, de până la 3500 mg/kg Zn și poate fi hazarduoasă pentru prădătorii animali. Totuși, în condiții de ol specifice, de exemplu, aciditate mare, conținut redus de Ca, sau valori mici ale CSC, și alte metale pot

fi ușor absorbite de către viermii de pâmânt. Bazat pe observațiile de laborator și pe cele din câmp, MA (1982) a stabilit următoarea ordine a creșterii factorilor de concentrare a metalelor în viermi, în diferite soluri:

$$Cr < Mn < Fe < Ni < Pb < Zn < Cd.$$

MA și colab. (1987) au raportat faptul că *Lumbricus rubellus* a acumulat ușor Cd, Zn și Pb din solurile acide. SAXE și colab. (2001) au ajuns la concluzia că concentrațiile de metale se datorează expunerii dermei. Pe de altă parte, BECQUER și colab. (2005) au inicat că ingerarea metalelor legate de particulele de sol constituie o rută de absorbție mai importantă decât absorbția la nivelul dermei a formelor dizolvate de metale. Lowe și Butt (2007) au prezentat un review critic vizavi de folosirea viermilor de pământ în studiile ecotoxicologice, mai ales din cauza dificultăților pe care le prezintă designul experimental și interpretarea rezultatelor.

Parametrii solului, mai ales pH-ul, controlează disponibilitatea metalelor pentru organisme în ecositemele terestre. Prezența redusă a viermilor de pământ în soluri în care este aplicat nămol de la epurare pe termen lung, indică impactul concentrațiilor ridicate de metale asupra acestora: Cu, Ni, Zn (CREAMER și colab. 2008).

ROTH-HOLZAPFEL (1990) au analizat speciile de nevertebrate din ecosistemul forestier al molidului din Europa Centrală. A ajuns la concluzia că mai ales elemntele esențiale (ex. Cu, Zn) au fost acumulate în grupa de consumatori primari. Creșterea concentrației de elemente nu a fost observată odată cu creșterea nivelului trofic, cu excepția Ni și Cd, care sunt foarte mobile în compartimentele mediului. Disponibilitaea crescândă a unor metale (Cd, Cu și Zn) pentru melci, în prezența viermilor de pământ, sugerează mecanisme de interacțiune între speciile biotei și între compartimentele ne-biotice (Coeurdassier și colab., 2007).

Pentru aproximativ 1000 de probe de sol, cea mai puternică corelație liniară pozitivă a fost obținută pentru metale și fracția granulometrică fină a solului. Această relație variază, totuși, pentru metalele date și a fost bine ilustrată de creșterea conținutului mediu al metalelor odată cu creșterea fracției argiloase. Cel mai ridicat index de explicație relativ (60-75%) a fost calculat pentru Zn, Fe, Ni și Cr, devreme ce, cel mai mic index de explicație (10-30%) a fost

determinat pentru Cd, Pb, Cu și Mn. A fost observat un trend similar în corelarea conținutului de metale cu CSC a solului, dar un index al explicației relativ mai mic. O valoare mai mare a indexului (>60%) a fost obținută pentru Ni versus Fe în soluri și foarte mică pentru Cd și Cu (<20%). Materia organică influențează distribuția majorității metalelor, dar doar la un index al explicației relativ de 15%. Cea mai nesemnificativă legătură cu materia organică (<10%) a fost observată pentru Cd și Mn. Datorită asocierii puternice a metalelor cu fracția argiloasă a solului, intervalul concentrației metalelor bazat pe fracția argiloasă dă valori acceptabile pentru a putea estima conținutul de bază al metalelor. Corelația pozitivă a metalelor (Co, Cu, Ni, Pb și Zn) cu conținutul de argilă a solurilor este, conform cu Lee și colab., (1997), responsabilă pentru creșterea nivelului acestora în orizontul B al solului, în care argila este translocată din orizontul A. Pe de altă parte, ELPATEVSKY și colab., (1995) și GAO și colab., (1997), au afirmat că principalul factor al migrării metalelor este materia organică dizolvată. Bazat pe determinarea *in situ* a coeficienților de partiționare (valorile K_p). JANSSEN și colab. (1996) au ajuns la concluzia că, pH și conținutul de Fe amorf sunt cei mai influenți factori în partiționarea metalelor în soluri. Impactul conținuturilor de Fe, Mn, Al, nămol (aluviuni), argilă și valoarea CSC, asupra fitodisponibilității metalelor este semnificativ și afectează intervalul larg al valorilor limitelor tolerante (LT), după cum umrează (în mg/kg): Cd, 1-4; Co, 3-44; Cr, 41-131; Ni, 10-92; Pb, 4-154 și Zn, 13-149 (FADIGAS și colab., 2006).

Interacțiunile între elementele solului au un caracter multivariațional și pot fi atribuite, în principal, site-urilor de sorbție ale particulelor solului și de asemenea, celulelor exterioare ale rădăcinilor și exudaților acestora. În general, acestea sunt impacturi ale materiei organice din sol, a materiei organice dizolvate și a elementelor majore asupra distribuției și formelor unor elemente în soluri. Principalele interacțiuni (sau relații) în soluri, asociate în general cu microbiota sunt:

- Ca: B, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Li, Mn, Ni, Pb, Sr și Zn.
- P: As, Cr, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Se și Zn.
- Fe: Co, Ni, Mn, Mo, Cr și Zn.
- Mg: Cr, Mn, Zn, Ni, Co și Cu.
- Mn: As, Cr, Cu, Mo, Ni, V și Zn.
- Cu: Mo.
- Zn: Cd.

Microorganismele din sol, pot interveni indirect în procesul de mobilizare dar și de accesibilitate a metalelor grele prin procesele de descompunere, care constau în dezagregarea substanțelor minerale și descompunerea substanțelor organice dar și prin procesele de fotosinteză.

Nivelurile ridicate ale elemntelor pot perturba procesele microbiene ale solului. Pe de altă parte, impactul bacterian asupra comportamentului metalului poate fi semnificativ, mai ales în solul amendat cu nămol de la epurare, unde scurgerile bacteriene de metale au o aplicație practică (OLSON, 1986). Aparent, microorganismele din sol sunt mai sensibile decât alte organisme terestre la niveluri mari de metale, făcând ca și evaluarea toxicității acestora să devină un subiect de investigație (BROOKS și colab., 2005; BHATTACHARYA și colab., 2008). Acești autori au raportat că fixarea N în trifoi este cea mai sensibilă la exces de Cd și Zn. Totuși, efectele adverse ale concentrației asupra potențialului de nitrificare diferă, în funcție de sol și au variat pentru Cd de la 7 la 55 mg/kg și de la 107 la 1764 mg/kg pentru Zn. Nivelurile ridicate de F (de până la 18 mg/kg) au scăzut activitatea microbiană cu 5-20%, în soluri necontaminate (TSCHENKO și KANDELER, 1997). În sistemul solurilor, Hg, Cd și As au fost cele mai dăunătoare proceselor de amonificare, iar Cu a redus mult ratele de mineralizare ale fosfatului (STRZELEC și KOTHS, 1980; TYLER, 1976a).

Activitatea microbiană este guvernată de proprietățile solului. Așa cum micro-organismele sunt implicate în transformările materiei organice din sol, activitățile lor sunt asociate cu conținutul de materie organică. CZABAN și WROBLEWSKA (2005) au observat că transformările microbiene ale speciilor de Cd din faza solă în specii solubile în DTPA au fost mai mici în solurile cu textură fină cu un conținut de materie organică mic (1.1% C) decât în solurile nisipoase cu un conținut mai mare de materie organică (4.2% C.). SMOLDERS și colab. (2004) au sugerat că cel mai semnificativ factor care controlează diferitele reacții ale proceselor microbiene la concentrații mari de Zn este variabilitatea toleranței comunității. Nivelul comunității profilurilor fiziologice a microorganismelor din sol nu s-a schimbat sub influența diferitelor niveluri de Cd, Zn și Pb, fapt care indică o toleranță mare la conținutul ridicat al acestor metale (NIKLINSKA și colab., 2004). Nivelul de adaptare a comunității microbiene pe parcursul dezvoltării mecanismelor de rezistență la tipuri și niveluri locale de metale a fost observat în cadrul semintelor din

lacurile poluate (HOOSTAL și colab., 2008). Adaptarea este vizibilă și în numeroasele procese microbiogeochimice descrise detaliat de BABICH și STOTZKY (1978), GADD și GRIFFITHS (1978), ZAJIC (1969), CHIEN și colab. (2008). Tulpinile de streptomicete izolate din zonele miniere de unde se extrage U, au o toleranță la nivelurile ridicate ale câtorva elemente (SCHMIDT și colab., 2007). Sensibilitatea microorganismelor (mai ales fungi) la concentrații diferite ale elementelor a fost folosită pentru a determina disponibilitatea unor micronutrienți, cum ar fi: Fe, Cu, Zn și Mo (MENGEL și KIRKBY, 1978; NOWOSIELSKI, 1963).

Devreme ce metalele sunt toxice pentru microorganisme chiar și în concentrații mici, acestea și-au dezvoltat mecanisme eficiente pentru detoxifiere. CHAKRABARTY (1986) și SILVER (1984) au descris o varietate de reacții care reduc toxicitatea și care sunt asociate cu intrarea metalelor în interiorul celulei. Cele mai comune reacții depind de procesele de oxidare, reducție și alchilare (OLSON, 1986). Alte reacții ale bacteriile rezistente la metale sunt procese dependente de energie ale scurgerii metalelor din celulă și ale precipitării metalelor la suprafețele celulelor. Interacțiunile metal-microb au dezvoltat o rezistență mai ales împotriva metalelor precum Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Zn și Ni. Rezistența microorganismelor la alte elemente a fost de asemenea observată, dar mecanismele implicate nu au fost încă înțelese (SILVER, 1984).

SOMERS (1959) a afirmat că acțiunea fungicidă a cationilor de datorează mai ales formării unui complex neionizat cu grupările de la suprafață (ex. fosfat, carboxil, sulfhidril). Acest autor a arătat că exisată o relație între concentrația toxică a ionului metalic și valoarea electronegativității. Ordinea toxicității soluțiilor apoase ale nitraților și sulfaților împotriva condiilor de *Alternaria tenuis* a fost prezentată de SOMMERS (1959), după cum urmează:

Os > Hg > Ag > Ru > Pb = Cr > P > Ce > Cu > Ni = Be = Y > Mn = Tl > Zn > Li > Sr.

- *Carbonatul de calciu ($CaCO_3$)*

Carbonatul de calciu din sol este distribuit în funcție de evoluția pedogenetică a respectivului sol, de procesele de eroziune sau de impactul antropic. În felul acesta cernoziomurile pot prezenta concentrație mai redusă de carbonați (adesea sub 1%), încă

din orizontul bioacumulativ (Am), în zonele afectate de eroziune și unde orizontul carbonato-acumulativ apare la suprafață. Valorile acestora cresc (de la molozul rezultat din construcții), prin aportul de particule transportate eolian, dar și prin procesele de abraziune a clădirilor.

- *Efectul Rizosferei*

Mediul chimic la nivelul rizosferei este influențat de mediul chimic al solului. Astfel secrețiile rădăcinii afectează pH-ul rizosferei și pot elimina liganzii care solubilizează elementele minerale. Multe monocotiledonate ca: orz, orez, ovăz produc acid citric și acizi poliamidici care mobilizează Fe în rizosferă în scopul unei absorbții mai bune. De asemenea plantele care au sistemul radicular bogat și adânc absorb mai eficient metalele (*Vitis vinifera*) (ERSILIA, 1998).

2.2.2. Comportarea metalelor grele în sistemul sol-plantă

Numeroase plante sunt cunoscute ca și ierburi medicinale și au fost folosite pentru mult timp (posibil din timpul omului de Neanderthal) pentru vindecarea bolilor. Deși un agent curativ este asociat mai ales cu compușii organici, cum ar fi glicozidele și alcaloizii, elementele pot avea un impact adițional. Majoritatea plantelor sunt niște ierburi care pot acumula o cantitate mare de elemente, în comparație cu alte plante. Un exemplu bun este păpădia, folosită des în medicina homeopată și de asemenea, ca și plantă nutrițională. Totuși, dacă păpădia crește într-un mediu poluat, absorbea atât din aer cât și din sol, mult mai multe elemente decât alte plante. Astfel, conținutul elementelor în plantele folosite în medicina homeopată ar trebui să stârnească interesul. Medicamentele asiatice pe bază de ierburi au conținuturi ridicate, mai ales de Hg, Pb și As, datorită câtorva factori: (1) plantele colectate de pe soluri poluate, (2) contaminarea în timpul manufacturării și (3) adăugarea intenționată pentru a pretinde eventuale proprietăți medicinale. Ceaiul din ierburi popular în Tailanda, conține cantități variabile de metale, dintre care cele de Cd au fost detectabile la concentrații > 0.3 mg/kg, iar cele de Pb la >20 mg/kg. Ceaiurile negre din India conțin următoarele niveluri de metale (medie, mg/kg): Cd, 0.14; Cr, 4.76; Cu, 24.07; și Ni, 2.53. Acumularea metalelor în frunzele de ceai reprezintă o problemă de

interes, plantațiile de ceai pe termen lung au dus la creșterea materiei organice din sol, scăderea pH-ului și mobilizarea ridicată a majorității elementelor (KABATA-PENDIAS, 2001).

O caracteristică comună a plantelor este abilitatea lor de a prelungi supraviețuirea în condiții de exces în mediul lor, mai ales în sol. Plantele inferioare, mai ales microorganismele, mușchii, cruce-avoinicului și licheni au un nivel mare de adaptare la concentrațiile toxice ale anumitor elemente.

Deși Cd este considerat a fi un element neesențial în procesele metabolice, este absorbit cu eficiență atât de rădăcină cât și de sistemul foliar și este acumulat și de către organismele din sol. Există dovezi că o fracție apreciabilă de Cd este absorbită pasiv de rădăcini, dar Cd este absorbit și metabolic (SMEYERS-VERBEKE și colab., 1978).

Relația liniară dintre Cd din plante și concentrația în mediul de cultură a fost analizată des. Câțiva parametrii ai plantelor și solurilor afectează absorbția Cd în plante. Variația abilității plantelor de a absorbi Cd dintr-un sol calcaros tratat cu 0.1 și 5 mg Cd/kg sol nămol de la epurare a fost prezentată de MCGRATH (1993). În fasolea de câmp concentrația de Cd (mg/kg în țesutul comestibil) a fost între <0.1 și 0.4, morcovul a conținut 0.9 și 8.2 și salata a conținut 1.4 și 21, iar spanacul a conținut 3.6 și 91. După JALALI și KHANLARI (2008), fracția mobilă a Cd-ului pe solurile calcaroase cultivate cu legume a fost mai ridicată decât în cazul altor tipuri de practici mangeriale, ceea ce sugerează prezența unei surse antropogenice de Cd în solurile cultivate cu legume.

Factorii biologici pot să influențeze, de asemenea biodisponibilitatea elementelor dar și absorbția lor în plante. Proprietățile fizico-chimice dar și cele bio-chimice ale micromediului rizosferei pot fi ușor modificate datorită activității biologice de la acest nivel. În consecință, biodisponibilitea metalelor grele în rizosferă diferă față de biodisponibilitatea acestora în solurile lipsite de activitate microbiologică. Descreșterea succesivă a fracțiunii schimbabile în rizosferă se poate datora: absorbției radiculare, exsudatelor și metaboliților eliberați de către sistemul radicular și a metaboliților rezultați în urma activității microbiene, care poate determina schimbarea mobilității metalelor adică, trecerea din formă fixă în formă mobilă.

La procesul de absorbție a metalelor (micro,-macroelementelor și metalelor grele) contribuie o componentă pasivă, care este guvernată de gradientul de concentrație prin

membrana plastică și o alta activă, inductibilă care este dependentă de energie și cu specificitate de substrat. Procesele din sol dar și cele din celula vegetală care contribuie la biodisponibilitatea și absorbția metalelor de către plante sunt extrem de complexe.

Pentru creșterea gradului de eficiență a capacității fitoextracției, deosebit de importantă este mărirea capacității de biodisponibilitatea a ionilor metalici din sol. Plantele pot modifica starea de oxidare a ionilor metalici. Oxidarea microbiană a metalelor grele poate modifica semnificativ biodisponibilitatea acestora. Unele microorganisme sunt implicate direct în procesele de metilare ale metalelor grele, cum sunt: Pb, Hg, As.

În multe publicații legate de acest subiect, pH-ul solului este listat ca fiind factorul major care controlează atât absorbția totală, cât și cea relativă de Cd. KITAGISHI și YAMANE (1981) au raportat rezultate care indică faptul că absorbția relativă a Cd de către răsadurile de orez a avut valori maxime la un pH cuprins între 4.5 și 5.5. BINGHAM și colab., (1980) au descoperit că, în boabele de orez, conținutul de Cd este dependent de pH-ul solului și are cea mai ridicată valoare la un pH de 5.5. Totuși, există rezultate contradictorii care arată că atunci când Cd devine mai mobil, în solurile alcaline, datorită formării complexelor de metale cu chelați, absorbția Cd în plante poate fi independentă de pH (BABICH și STOTZKY, 1978; CHANEY și HORNICK, 1977). KITAGISHI și YAMANE (1981) au afirmat că atunci când potențialul redox al solurilor scade pe la 20.14 V, scade și proporția Cd solubil, corespunzând cu reducerea sulfatului la sulfuri. Acest lucru este bine ilustrat printr-o absorbție scăzută a Cd de către orezul cultivat pe soluri submerse, decât pe soluri drenate, după stagiul de lăstarire. Creșterea rapidă a concentrației de Cd din paie la un nivel de 0.5 mg/kg și la un nivel de 0.3 mg/kg în boabe este legată cel mai probabil de o întrerupere a unei bariere fiziologice care controlează absorbția acestui metal.

Conținutul potrivit de Cu în plante este esențial atât pentru sănătatea acesteia, cât și pentru asigurarea acestuia sub forma nutrienților, la om și animale. Unele specii de plante au un grad ridicat de toleranță la concentrațiile ridicate de Cu și pot acumula cantiătți mari ale acestui metal, în țesuturile lor MCGRATH (1998) a constatat că există 24 specii de hiperacumulatori de Cu, aparținând diferitelor familii.

Concentrația de Cu din țesuturile plantelor pare a fi o funcție a nivelului lui în soluția nutritivă sau în sol. Totuși, modelul acestei relații diferă între speciile de plante și

părțile acesteia. Opiniile par să varieze considerabil, vizavi de care factor, solul sau planta, afectează mai mult concentrația Cu în țesuturile plantelor. ANKE și colab., (1975) au raportat o variație semnificativă în absorbția Cu, în timoftica aflată pe diferite soluri. Acești autori, nu și-au susținut rezultatele prin informații legate de statutul de Cu al solului.

Cerințele plantelor și chiar a speciilor individuale pentru un anumit micronutrient au fost bine demonstrate de către HEWITT (1966) și CHAPMAN (1972). Dacă aprovizionarea cu un anumit element esențial este inadecvată, creșterea plantelor nu este normală sau se oprește iar dezvoltarea ulterioară, în special ciclurile metabolice sunt dereglate. Deși simptomele deficienței nu pot fi generalizate, acestea pot fi destul de caracteristice pentru un anumit element. BERGMANN și ČUMAKOV (1977) au prezentat o ilustrație a simptomelor deficienței (și unele toxicități) în anumite cultivaruri. Simptomele vizibile sunt importante în diagnosticarea deficiențelor; totuși, perturbarea proceselor metabolice și pierderile consecvente în producția biomasei pot apărea înainte ca simptomele deficienței să fie recunoscute. Pentru a dezvolta o metodă mai bună de diagnosticare, RUSZKOWSKA și colab. (1975), RAJARATINAM și colab. (1974) și GARTRELL și colab. (1979) au propus niște indicatori biochimici bazați pe evaluări enzimatice sub forma unui test de sensibilitate pentru deficiența ascunsă a unui micronutrient dat. Totuși, aplicarea practică a acestui test este limitată din cauza ratei mari de variația și din cauza dificultăților tehnice în determianrea activității enzimatice.

Cel mai folosit test pentru diagnosticare sunt analizele de sol și analizele plantei. Un diagnostic mai specific pentru nivelurile critice ale unor metale din țesuturile plantelor ar trebui legat de raportul elementelor antagonice, după cum au descris Nambiar și MOTIRAMANI (1981) pentru raportul Fe:Zn în porumb. Concentrațiile de elemente imobile în frunzele bătrâne sau în plantele întregi, spre deosebire de cele mobile, ar putea induce în eroare evaluarea statutului nutrienților plantei.

Cu toate acestea, analiza țesuturilor plantei a fost folosită cu succes pentru evaluarea deficiențelor bazată pe conținuturile normale din țesut pentru anumite genotipuri sau specii de plante, sau organe, sau pe stadiul de dezvoltare. În multe țări a fost publicată documentație despre diagnosticarea deficiențelor elementelor și corecția prin aplicarea micronutrienților particulari. MENGEL și KIRKBY (1978) au prezentat cele mai noi informații despre micronutrienți și au indicat că nevoia pentru aplicarea acestora la anumite

cultivaruri. Totuși, ar trebui evidențiat faptul că aplicarea unui anumit micronutrient este eficientă doar când conținutul din sol sau disponibiltatea acestuia sunt mici. Plantele de cultură cu randament mare pot suferi deficiențe acute sau ușoare. FINCK (1985) au dat un exemplu al deficiențelor (medii sau ușoare) în culturile de cerale cu randament mare: (1) aprovizionarea cu Mn pentru ovăz – pe terenuri brune 40% și pe soluri din mlaștini calcaroase 50% din câmpuri, (2) aprovizionarea cu Cu – 20% din câmpuri pe ambele tipuri de soluri și (3) aprovizionarea cu Zn pentru grâu – 15% din câmpuri pe ambele tipuri de soluri.

Atât deficiențele cât și toxicitățile elementelor pentru plante rezultă din factori complecși care variază odată cu specificitatea mediului. Totuși, multe observații și experimente derulate pe diferite tipuri de soluri în diferite țări au demonstrat clar că geneza solului și proprietățile acestuia sunt princpalii factori care controlează deficiențele. Cele mai dese deficiențe sunt legate de solurile extrem de acide (ușor nisipoase) sau de solurile alcaline (calcaroase) cu regimuri de apă improprii și cu exces de fosfat, N și Ca, dar și de oxizii de Fe și Mn.

Privitor la acumularea metalelor de către plante, se disting trei tipuri de plante, plante acumulatoare de metale grele, plante care exclud metalele grele, sau non-acumulatoare și plante indicatoare. În cazul plantelor acumulatoare raportul dintre concentrația metalului în plantă și concentrația în sol >1. În cazul plantelor non-acumulatoare acest raport este de <<1 iar plantele indicatoare este aproximativ 1. Concentrațiile metalelor grele în sol, în soluția solului dar și în plantă au o variabilitate mare.

Plantele hiperacumulatoare au capacitatea extraordinară de a absorbi metalele din sol și de a le transloca în lăstari, indiferent de concentrația metalului respectiv în sol. Majoritatea metalelor grele prezintă un grad scăzut de mobilitate în sol și nu sunt ușor absorbite de către plantă.

În regiunile poluate, unele plante (nu hiperacumulatori) pot concentra metale la aceleași niveluri. De aceea, nivelurile ridicate ale unui anumit metale într-o plantă hiperacumulatoare ar trebui să fie legate de conținutul lor în alte plante crescute în același mediu (Kabata-Pendias și Krakowiak, 1998). Diferențele specifice fiecărei plante sunt comune, în cazul absorbției elementelor de către plante. Acest aspect este subliniat în

studiile efectuate de Overesch și colab. (2007), care indică faptul că dintre plantele care cresc pe solurile poluate sau cele inundabile de câmpie în apropierea râului Elbe (Germania), *Artemisia vulgaris* a concentrat Cu, Cd și Hg; *Phalaris arundinaceae* — Ni, Pb, și Zn; și *Alopecurus praaensis*-As (KABATA-PENDIAS, 2001).

Solul se numără printre marile bogății naturale ale omenirii și pe bună dreptate este considerat un ecosistem complex, un adevărat organism viu, de activitatea microflorei și microfaunei specifice depinzând întreaga comunitate a lumii vii de pe planeta noastră. El cuprinde atât substanțele minerale cât și substanțele organice, care sub acțiunea apei, aerului și microorganismelor de aici suferă o serie de transformări, rezultatul final fiind humusul, care-i conferă fertilitatea (NĂDIȘAN și CHERECHEȘ 2000).

De calitatea solului depinde în mare măsură calitatea apelor de suprafață dar și a celor subterane. Înafară de fertilitate, solul mai are și alte proprietăți dintre care: reacția solului care poate fi acidă, neutră sau alcalină și permeabilitatea. În unele zone intens poluate de la noi din țară, valoarea pH-ului se schimbă mereu. ***Analizele efectuate pe aceste zone poluate demonstrează scăderea valorii calciului și magneziului în sol, în timp ce valoarea plumbului crește***. O mare importanță în dezvoltarea plantelor o are reacția solului, preferințele plantelor variind în limite foarte largi privind această caracteristică (NĂDIȘAN și colab., 2001).

Plumbul se elimină în atmosferă sub formă de vapori, vapori care se condensează relativ repede formând suspensii ce se depun pe: sol, acoperișuri, vegetație, drumuri, suspensii vehiculate mereu de cei mai neînsemnați curenți de aer. Chiar dacă s-ar reduce foarte mult poluarea cu metale grele, acestea rămân în sol un timp îndelungat, diminuarea efectelor făcându-se în consecință prin lucrări extrem de costisitoare (NĂDIȘAN și colab., 2001).

Cele mai însemnate concentrații de metale grele (*Pb, Cu, Zn*) în sol se depun în apropierea surselor de poluare, aceasta fiind în funcție de factorii fizico-geografici și ecoclimatici.

În forma lor simplificată, procesele de bioacumulare pot fi considerate ca o consecință a:

- procesului de absorbție a rădăcinilor plantelor de suprafață;
- debitului apei care circulă ca un transportor prin plantele cormofite.

Cationii pot fi preferați selectiv de diferite părți ale plantei dar eficiența absorbției și rata de transport în plante depinde de tăria liganzilor și de procesul de solubilizare și mecanismele care stau la baza facilitării sau blocării sistemului de difuzie și a transportului membranar (STREIT et al., 1981). Comportamentul chimic al elementelor corelat cu structura de organizare a țesuturilor și biochimia speciilor de plante perene, devin acei factori cheie de înțelegere a mecanismului de bioacumulare. În concluzie, structura biochimică și modul de organizare a speciilor de plante sunt factorii esențiali de bioacumulare în funcție de caracteristicile chimice ale elementelor bioacumulative (STREIT et al., 1981).

Prima reacție pe care o manifestă o fază minerală în contact cu apa este aceea de a disocia, de a trece, deci în soluție și a schimba, astfel, compoziția ”solventului”. În ariile continentale, procesul se desfășoară frecvent sub influența precipitațiilor atmosferice și a apelor curgătoare, de aceea, desfășurarea unor astfel de reacții se consideră că are loc în sistem deschis. Practic, toate mineralele prezintă un anume grad de solubilizare, dar, desigur, cele caracterizate prin legături ionice (de ex., NaCl, $CaCO_3$) sunt mult mai solubile decât cele cu legături covalente (silicații, de ex.,) (ANASTASIU și JIPA, 1983).

Trecerea în soluție poate avea loc continuu astfel încât raportul ionic al elementelor disociate rămâne constant și egal în același timp cu raportul elementelor din rețeaua mineralului (este cazul solubilizării congruente), sau dizolvarea poate avea un caracter selectiv și discontinuu, atunci când raportul ionic al elementelor disociate diferă de cel existent între elementele din „rețea” care, de regulă, se dizolvă și precipită imediat pentru a genera noi minerale (este cazul solubilizării incongruente). În ambele cazuri, sistemul funcționând deschis, nu se poate realiza un echilibru termodinamic între solvent și faza minerală. O regulă care reflectă, de fapt, energia de legătură a fazei minerale este aceea că stabilitatea sa față de dizolvare crește invers proporțional cu viteza de trecere în soluție (ANASTASIU și JIPA, 1983).

Metalele grele după absorbție, se acumulează ușor în părțile comestibile ale legumelor cu frunze, comparativ cu, culturile de cereale și pomi fructiferi. După absorbția metalelor, acestea se bioacumulează în plante în cantități suficient de mari, care pot cauza afecțiuni atât ale organismului animal cât și celui uman prin consumul acestor plante cu conținut ridicat de metale grele.

2.2.3. Mecanisme de apărare împotriva metalelor grele

Felul în care metabolismul plantelor răspunde la expunerea la diferite concentrații ale micro-, macroelementelor și metalelor grele, reprezintă un pas important în determinarea capacității acestora de a supraviețui, în condiții de poluare intensă. În acest caz structura genetică a exemplarului va determina comportamentul ulterior al acestuia, respectiv care vor fi reacțiile de răspuns ale lui, și dacă organismul este capabil să supraviețuiască și să se reproducă în continuare. Aspectele toleranței metalelor ce țin de evoluție sunt tot mai mult în centrul atenției cercetătorilor. În acest sens se consideră că selecția naturală a genotipurilor capabile să activeze unul sau mai multe mecanisme de toleranță, selecție de lungă durată, va conduce la formarea de ecotipuri tolerante, populații întregi chiar de specii metalifere (Baker, 1987, Meharg 1993 citat de LAZĂR, 2002).

Absorbția metalelor de către plante se poate face din sol, fie prin intermediul rădăcinilor, fie din atmosferă prin intermediul părților aeriene, în special prin frunze.

Absorbția se realizează preponderent spre vârful rădăcinii (5 – 10 mm) unde se găsesc localizați perișorii absorbanți.

Mecanismul de acțiune plantă-metal cuprinde trei etape principale:

- Penetrarea metalelor în celula plantei;
- Absorbția metalelor de către plantă;
- Translocarea metalelor în plantă.

Frunzele joacă un rol important în procesul de absorbție, datorită suprafeței lor mari, în special la vița de vie. Pătrunderea elementelor minerale în frunză se realizează prin intermediul stomatelor deschise prin care elementele minerale aflate în formă gazoasă în atmosferă, pătrund direct. Pentru a se realiza absorbția este necesar ca elementele minerale să pătrundă în celulele plantei. Celula plantei este protejată de un perete celular format din celuloză și substanțe pectice. Moleculele de celuloză se găsesc astfel împletite, însă formează un sistem de microfibre în peretele celular, împiedicând mobilitatea ionilor. Conținutul celulei este protejat de o membrană lipo-proteică numită plasmalenă, selectiv permeabilă. Aceasta reprezintă bariera care separă protoplasma vie de spațiul liber exterior. Structura chimică a acestei membrane influențează absorbția ionilor metalici din exterior.

Studiile efectuate au arătat că această membrană este formată dintr-un strat dublu de molecule lipide orientate cu extremitățile hidrofile spre exterior și cu cele hidrofobe spre interiorul membranei. Proteinele se găsesc sub forma unor insule înglobate în stratul dublu lipidic. Moleculele de proteine din jurul membranei formează pasaje de trecere pentru ionii metalici. Permeabilitatea membranei este influențată de prezența enzimelor și de compoziția chimică a membranei. S-a constatat că natura acizilor grași din compoziția celulei influențează permeabilitatea membranei. Astfel, acizii grași nesaturați cresc permeabilitatea membranei, în timp ce catenele de acizi grași nesaturați reduc permeabilitatea membranei. Datorită structurii hidrofobe a stratului lipidic, plasmalena nu permite o migrare liberă a ionilor minerali. Pătrunderea ionilor în interiorul celulei se realizează cu ajutorul moleculelor purtătoare, care asigură legarea ionilor metalici doar în anumite puncte ale plasmagenei. *Rolul de transportor al ionilor metalici în interiorul celulei îl au moleculele proteice numite și ionofori*. Aceste molecule au la exterior un caracter lipofilic, iar în interior caracter hidrofilic. Datorită caracterului lipofilic ionoforii pot foarte ușor să difuzeze prin membrană realizând astfel transportul ionilor nemetalici și metalici spre fața citoplasmatică a membranei (Erlisia Alexa, citat de DÎMBEANU, 2010).

2.2.4. Translocarea metalelor grele în sistemul sol-plantă

Metalele existente în sistemele ecologice sunt disponibile procesului de prelucrare într-o proporție din cantitatea de metal din sol, sediment apă sau din atmosferă. Fracția de metal disponibilă reprezintă cantitatea de metal existentă la un moment dat într-un sistem și care are potențialul de a intra în contact sau de a fi ingerată de organisme (Fairbrother 2007).Plantele preiau cu ușurință din sol metalele care sunt dizolvate în soluția solului, atât în forma ionică, de chelați sau complexă. Caracteristicile principale ale procesului de absorbție, conform KABATA-PENDIAS (2001), pot fi sintetizate astfel:

- Se realizează al concentrații foarte mici în soluție;
- Depinde, în general, de concentrațiile din soluție, în special pe distanțe mici;
- Rata de absorbție depinde în mod decisiv de prezența H^+ și a altor ioni;
- Intensitatea adsorbției variază în funcție de specie (soi) și de stadiul de dezvoltare;

- Procesul este influențat de anumiți parametrii ai solului ca: temperatura, aerația și potențialul redox;
- Poate fi selectiv pentru un anumit ion;
- Acumularea anumitor ioni poate avea loc și împotriva gradientului de concentrație;
- Micorizele au rol important în procesul de ciclare între mediu extern și rădăcini.

Absorbția prin intermediul rădăcinilor este principala cale de transfer a metalelor grele către plantă. Capacitatea plantelor (în special a viței de vie) de a prelua metale din mediul suport de creștere este evaluată prin raportul între concentrația elementului în plantă și concentrația elementului în sol denumit coeficientul de absorbție biologic (BAC), index de bioacumulare (IBA) sau factorul de transfer (TF).

Capacitatea plantelor (viței de vie) de preluare a elementelor chimice variază într-un domeniu larg. Elemente ca Br, Ca, B, Cs, Rb sunt foarte ușor preluate în timp ce elemente ca Ba, Ti, Zr, Sc, Bi, Ga, Fe, Se sunt mai puțin disponibile, însă aceste aspecte se modifică în funcție de particularitățile sistemului sol-plantă. Concentraţia metalelor, fungii prezintă o afinitate pentru preluare Hg, Cd, Se, Cu, Zn. Concentrația unor metale ca Zn, Cd, Cu, s, Rb într-o pădure cu specii de pin din Japonia (Yoshida și Muramatsu, 1989 citați de KABATA-PENDIAS, 2001), a fost cu un ordin de mărime mai mare în ciuperci decât în plante din aceeași zonă, pe când concentraţia de Ca și Sr a fost mai mică în ciuperci decât în plante. Preluarea de către plante cu o eficiență diferită se datorează și biodisponibilității diferite a ionilor metalici. Căile principale de preluare ale metalelor de către plante sunt preluarea radiculară și preluarea foliară.

Sistemul radicular dar și frunzele sunt organele specializate ale plantelor care fac posibilă absorbția substanțelor minerale. La plantele acvatice care vin în contact cu apa, absorbția se face prin toată suprafața lor, aceasta comportându-se asemeni unei soluții nutritive, însă la plantele inferioare absorbția se face prin întreaga suprafață a talului.

Acest proces se referă la migrarea metalelor dintr-o parte în alta. Mecanismul de transport este același ca și în cazul elementelor nutritive care pătrund în plantă, în transportul cationilor metalelor și metalelor grele și intervin în procesele active de translocație, care se desfășoară cu consum energetic, în prezența ATP. Transportul acestor

cationi se realizează fie liber, prin vasele lemnoase, fie complexate cu alte substanțe prin vasele liberiene (Erlisia Alexa, citat de DÎMBEANU, 2010).

Legumele pot să absoarbă Hg, Cu, Cd, Zn, Pb în concentrații variate, acumulându-se în părțile comestibile și necomestibile. Încorporarea acestor metale în părțile comestibile ale plantelor, reprezintă o cale importantă de transfer ale acestor metale prin lanțul trofic, afectând în cele din urmă sănătatea oamenilor. Din acest considerent este foarte importantă limitarea acumulării acestor metale grele în legume, dar pentru a se realiza acest lucru este nevoie să se investigheze caracteristicile de transfer ale metalelor grele din sol către legume.

Metalele cu potențial toxic ajung în plante și produse vegetale (inclusiv în sistemul sol-vița de vie până în vin) pe căi multiple: odată cu materiile prime, în urma tratamentelor aplicate în agricultură, prin poluarea aerului în zonele industriale și în apropierea autostrăzilor, în timpul prelucrării, depozitării și a transportului produselor vegetale și din apa folosită în timpul procesului tehnologic.

S-a constatat că există o strânsă corelație între poluarea mediului și conținutul de metale în produsele vegetale. Astfel, în cereale mai mulți autori au pus în evidență prezența mercurului, plumbului și cadmiului. S-a stabilit că nivelul concentrației de metale grele nu a depins de soi, ci de arealul de cultură și în special de apropierea de autostrăzi și de zone industriale.

Deplasarea elementelor în plantă se realizează cu ajutorul unor sisteme de pompare care depind de energia metabolică a plantei. Deplasarea metalelor se realizează pasiv în sens ascendent din cauza presiunii exercitate de rădăcină. În vasele lemnoase, metalele și ionii se deplasează în special sub forma unor combinații organice complexe. Acestea previn hidroliza, sorbția pe suprafețele structurale precum și unele reacții chimice nedorite. Elementele: Fe, Cu, Co, Mo, Ni, Zn, se deplasează sub forma unor combinații organice de tip aminoacizi, în timp ce Cd se deplasează sub forma unui complex C proteină (Erlisia Alexa, citat de DÎMBEANU, 2010).

Fenomenul de translocare a metalelor grele este influențat de factori externi, climatici ca: lumina, temperatura, umiditatea, etc. cât și de factori interni: pH, concentrația în săruri a sevei plantei, capacitatea foto-sistemică a plantei, specia, etc (Erlisia Alexa, citat de DÎMBEANU, 2010).

Factorul de translocare permite cuantificarea biodisponibilității elementelor minerale pentru plante, a capacității diferitelor specii de plante de a acumula metale din sol.

Absorbția prin frunze (preluarea foliară)

Preluarea pe cale foliară prezintă după faze, prima dintre ele reprezentată de penetrarea cuticulară nonmetabolică, iar a doua de către mecanisme metabolice. Penetrarea cuticulară este considerată a fi calea majoră de intrare a elementelor chimice, în timp ce mecanismele metabolice sunt responsabile pentru transportul ionilor de-a lungul membranei plasmatice și în protoplasma celulei. Unele plante, ca licheni, mușchi, ciuperci, cereale sunt considerate indicatori pentru poluarea atmosferică deoarece au o capacitate mare de absorbție. Acumularea este rezultatul atât al preluării radiculare, cât și al celei foliare. După ce a avut loc preluarea, transportul ionilor metalici (metalele grele) către țesuturi și organe se realizează prin procese de deplasare în xilem și floem, de unde apoi sunt depozitate, acumulate și imobilizate. Mobilitatea metalelor în procesul de deplasare în țesuturi este influențată de o serie de factori ca pH-ul, starea de oxido-reducere, polimerizarea, hidroliză, formarea sărurilor insolubile. Acumularea ionilor metalici se înregistrează în diferite structuri ale plantelor, diferențierea cantitativă fiind variabilă în funcție de tipul de ion metalic, specie, stadiul de dezvoltare, condiții pedo-climatice. Cu ajutorul frunzelor plantele acvatice absorb o mare parte a sărurilor minerale. Cele terestre pot de asemenea și ele să absoarbă săruri minerale din soluții diluate, prin același mod.

Așa au apărut unele practici din horticultură care constau în administrarea extraradiculară prin stropiri a unor îngrășăminte. În acest proces, o parte din substanțele minerale absorbite prin intermediul frunzelor și ajunge în țesuturile acestora, însă o altă parte (mai mică) este dirijată spre nivelul rădăcinilor și inclusă în diferite procese ale metabolismului.

Conform studiului s-a ajuns la concluzia că frunzele tinere absorb sărurile minerale mult mai intens comparativ cu cele bătrâne. Cationii K^{+},Ca^{2+} și Mg^{2+} sunt mult mai repede absorbiți în frunză in comparație cu anionii PO_4^{3-} și SO_4^{-2}.S-a ajuns la concluzia că ionii ajung în frunze prin cuticula celulelor epidermice, pe cale activă și prin schimb de ioni iar prin osteolele stomatelor ajung in concentrație mică.

Utilizarea in cantități mari a erbicidelor, insecticidelor dar și a fungicidelor a implicat administrarea combinată a lor cu îngrășămintele, pe cale extraradiculară. Absorbția sărurilor minerale prin intermediul frunzelor depinde atât de forma și suprafața cât și de modul de situare a acestora. Frunzele plantelor monocotiledonate conform studiului absorb mai greu sărurile minerale iar cele dicotiledonate mai ușor.

Macroelementele sau îngrășămintele minerale administrate pe cale extraradiculară sunt absorbite rapid de plantă până la concentrația de 1,5 ‰ iar microelementele trebuie a fi aplicate in concentrații mai mici (0,001-0,0005%). S-au obținut astfel rezultate bune ca urmare a administrării de îngrășăminte pe cale radiculară la orz, grâu, porumb, sfeclă de zahăr, tomate, viță de vie, sporind producția.

Mecanismul absorbției ionilor

Se știe că între mediul extern și protoplast schimbul de substanțe minerale se desfășoară pe două planuri, fiecare cu randamente și consecințe metabolice particulare. Primul plan este un plan pur fizic și depinde de permeabilitatea plasmei celulare, mai bine-zis a membranelor plasmatice și este dirijat de legile fizice ale osmozei. Gradienții de concentrație stabilesc pătrunderea sau ieșirea substanțelor, iar pentru echilibrarea acestora protoplastul are un comportament pasiv.

Cel de-al doilea plan este fiziologic. Testele au arătat că substanțele nutritive se pot acumula în celule sfidând legile osmotice ale concentrației. În acest proces materia vie își epuizează energia rezultată din respirație și, în mod activ cu ajutorul metabolismului său participă la aprovizionarea sa cu substanțe nutritive care provin din mediul extern. Această variantă este cunoscută sub mai multe denumiri: activă, fiziologică, neosmotică sau adenoidă. Unii cercetători sunt de părere că absorbția activă este cea mai importantă iar cea fizică este de o importanță secundară. În viața de zi cu zi aceste două căi de absorbție se interpretează concomitent.

Mecanismul absorbției pasivă a ionilor

Pentru ca absorbția pasivă a ionilor să se poată realiza sunt necesare o serie de procese de natură fizică: difuziunea, curenții masivi de soluție, schimbul de ioni, echilibrul Donnan, adsorbția și formarea combinațiilor chimice în plante.

a) Difuziunea

Conform legii lui Fick, între difuziune și diferiți factori există o relație care se exprimă prin următoarea formulă:

$$dm = - DA(dc/dx) * dt$$

în care: dm – cantitatea de substanță care difuzează (exprimată în g);

dt – timpul(exprimat în secunde);

dc/dx –gradientul de concentrație (scăderea concentrației pe unitatea distanței, exprimat în g/cm^3);

A – aria secțiunii transversale prin care se face difuziunea(exprimată în cm^2);

D – coeficientul de difuziune (considerat un spațiu raportat la timp și exprimat în cm^2/ secundă).

Coeficientul de difuziune depinde de tipul de solvent folosit și de natura substanței dizolvate. Asupra lui D temperatura și gradientul de concentrație au un aport minor. Semnul - pus în fața lui D este convențional și scoate în evidență faptul că difuziunea se realizează de la o concentrație mai mare la o concentrație mai mică, altfel spus conform gradientului de concentrație. Coeficientul de temperatură al difuziunii (Q_{10}) este necesar soluțiilor apoase de aproximativ 1,2. Legea lui Fick se aplică nu numai pentru particulele solventului dar și pentru particulele dizolvate. Sărurile în soluție apoasă au doar un singur coeficient de difuziune și asta chiar dacă se disociază în doi sau mai mulți ioni. Legea lui Fick este aproximativ valabilă în condiții experimentare cu teste biologice, când difuziunea substanțelor se realizează prin membrane lipidice care au o permeabilitate redusă. În această situație, cunoscute fiind barierele de potențial electric, particulele care difuzează au nevoie de energie cinetică pentru a reuși trecerea din soluție în membrană, la trecerea ei prin membrană și la pătrunderea particulei din membrană în soluția internă.

Particula oscilează în permanență în jurul poziției mediene și poate ajunge într-o poziție nouă odată ce a acumulat energie de activizare din ciocnirile sale cu particulele alăturate. În această situație difuziunea prezintă un coeficient de temperatură mai mare

(Q_{10}=2-3) fapt care duce la procurarea de energie de către un număr cât mai mare de particule.

Procesul de difuziune este ușurat de prezența în membrana celulară a unor substanțe cu care particula poate reacționa reversibil, ducând la formarea unor complecși solubili, proces de difuziune denumit difuziune facilitată (înlesnită). Difuziunea facilitată este asemănătoare cu transportul activ și asta deoarece și la aceasta se poate observa efectul de saturație, concurență între particule și specificitate.

Circulația ionilor în procesul de difuziune se face de fiecare dată în sensul gradientului de concentrație (de la o concentrație mare la una mică)iar energia emisă în timpul proceselor metabolice rămâne neutilizată, aceasta constituind de fapt deosebirea dintre difuziunea facilitată și transportul activ. Moleculele individuale ale unei substanțe difuzează neîntrerupt, acest fapt datorându-se mișcării întâmplătoare. Atunci când substanța dizolvată are o concentrație mai mare într-o regiune decât în alta din apropiere, moleculele se vor mișca in ambele sensuri, însă va apărea tendința substanței de a difuza din regiunea cu concentrația mai mare spre regiunea cu concentrația mai mică.

b) Curenții masivi de soluție (fluxul de soluție).

Într-o soluție în care concentrația unei substanțe este diferită de la o regiune la alta, va exista o mișcare (flux) a particulelor solvitului din regiunile în care concentrația este mare spre regiunile cu concentrație mică și asta deoarece numărul de moleculelor care părăsesc regiunile cu concentrație mare este in creștere comparativ cu numărul moleculelor care intră în această regiune. Un astfel de exemplu de curenți masivi este electroosmoza.

c) Schimbul de ioni

Fenomenul de absorbție care are loc la nivelul membranelor plasmatice depinde de natura ionilor și moleculelor dar totodată se ia în calcul și proprietățile membranei. În cazul în care se separă cu ajutorul unei membrane permeabile pentru ambii ioni, apa distilată de soluția disociată, a unor săruri (M^+A^-) difuziunea se realizează până când concentrațiile ionilor situați pe ambele părți ale membranei va fi egală, însă dacă membrana este impermeabilă pentru acești ioni, difuziunea nu se realizează. Dacă două soluții conțin săruri diferite ($M_1^+A_1^-$ și $M_2^+A_2^-$) și sunt separate de o membrană selectiv permeabilă, cation

permeabilă(anion impermeabilă), sau cation impermeabilă (anion permeabilă), în primul caz cationii și în al doilea anionii traversează membrana prin schimb cu alți ioni de sarcină similară. După ce M_1^+/M_2^+ pentru primul caz și A_1^-/A_2^- pentru al doilea caz vor deveni egale, apare și echilibrul. In caz de echilibru schimbul de ioni continuă. Astfel, cantități relativ egale de cationi și anioni vor trece în fiecare sens menținându-se un raport constant.

Atunci când are loc un schimb de ioni automat se produce un schimb egal de sarcini. Spre exemplu, doi ioni monovalenți se schimbă cu un ion bivalent sau trei ioni monovalenți cu unul trivalent s.a.m.d. Schimbul de cationi se desfășoară foarte rapid, am putea spune instantaneu la suprafața micelelor și mai lent în interiorul lor ca urmare a fenomenului de difuziune. Schimbul de ioni se intensifică în raport cu concentrația care este direct răspunzătoare de acest fenomen.

d) Echilibrul Donnan.

Apare atunci când membrana despărțitoare este permeabilă pentru ionii soluției dintr-o parte a sistemului iar soluția din partea opusă conține și ioni pentru care această membrană este impermeabilă. Numit echilibrul Donnan sau echilibru de membrană acesta se caracterizează prin faptul că într-o parte a membranei concentrația ionilor va fi mai mare, fiind compensată de ionul care nu difuzează. Fig. 1 e prezintă cazul în care concentrația inițială a anionilor (A^-_1și A^-_2) este aceeași, însă concentrația cationilor situați în partea dreaptă a sistemului (M_2^+) este mai mică decât cea din partea opusă , dar este compensată de cationul imobil X^+. Astfel, cationul M_1^+va difuza de-a lungul gradientului de concentrație de la stânga la dreapta , acest lucru putându-se realiza numai dacă are loc și difuziunea anionilor. În acest mod se stabilește echilibrul următor:

$$[M_1^+] * [A_1^-] = [M_2^+] * [A_2^+]$$

În acest mod potențialul electrochimic pe ambele părți ale membranei este același, sistemul are un conținut redus de energie liberă și entropie maximă, sarcinile electrice pozitive fiind echilibrate la un număr egal de sarcini cu valoare negativă.

$[A_1^-] = [M_1^+]$ și ,$[A_2^-] = [M_2^+] + [X_2^+]$, de unde

$$[A_1^-] < [A_2^-] \text{ și } [M_1^+] > [M_2^+]$$

Însă, dacă sistemul are anioni imobili (Y^-), după difuziune sistemul va avea echilibrul:

$$[A_1^-] > [A_2^-] \text{ și } [M_1^+] < [M_2^+]$$

Sistemul analizat conține o singura pereche de ioni mobili, în cazul în care sistemul conține doi sau m ai mulți ioni monovalenți, ce au capacitatea de a traversa membrana, situația devine mai dificilă.

În situația în care sistemul conține ioni bivalenți, trivalenți ,etc, ei se răspândesc conform regulii anterior prezentate , dar trebuie sa ținem seama de numărul de sarcini electrice pe care le deține fiecare ion. Astfel echilibrul sistemului devine:

$$\{[M_1^+] / [M_2^+]\}^{1/x} = \{[A_2^{y-}] / [A_1^{y-}]\}^{1/y}$$

Unde x = valența cationului mobil;

Y = valența anionului mobil

De aici reiese faptul ca în sistemul Donnan se acumulează ionii bivalenți, trivalenți și polivalenți într-o măsură mai mare decât ionii monovalenți. Echilibrul Donnan se realizează în celula vie ca urmare a prezenței ionilor coloidali imobili, care nu difuzează însă atrag ionii mobili cu sarcină opusă. Numărul ionilor va fi diferit pe cele două părți ale sistemului, iar această diferență de concentrație va duce la formarea unui potențial electric cu rol foarte important în transferul prin adsorbție a sărurilor minerale prin intermediul membranelor plasmatice. Când avem un pH > 4 încărcătura generală a membranelor și a protoplastului celulelor vegetale este negativă. Din acest motiv celulele plantelor se comporta similar sistemelor Donnan, care au în componență anioni nedifuzabili.

c) Adsorbția

Procesul de nutriție a celulelor în parte dar și a sistemului radicular în totalitate debutează prin strângerea substanțelor nutritive în apropierea suprafeței fiziologic active și

se poate realiza prin două procedee: prin deplasarea activă a mecanismului de adsorbție în substrat și prin procese fizico-chimice de adsorbție, care favorizează traiectul difuziunii. Adsorbția reprezintă acumularea substanțelor dizolvate la interfețe. Mecanismul fizico-chimic al acestui proces constă în legarea mediilor unor substanțe reținute pe suprafaţă lor de separare, medii reținute în cazul ionilor cu ajutorul forței de atracție electrostatică. Pe celuloză și proteine, anionii și cationii pot fi adsorbiți din soluții apoase pe suprafața organitelor celulare. Raportul dintre cantitatea de substanțe adsorbite și concentrația lor în stadiul apos se exprimă astfel:

$$A = m \times K \times C^n$$

unde:

a= cantitatea de substanță adsorbită;

m=cantitatea adsorbantului;

C= concentrația externă;

K și n = constante pentru substanțele adsorbite și adsorbant.

Adsorbția este de două tipuri: mecanică și polară, ambele având loc sub impulsul forțelor electrice al superfeței adsorbanți, diferită fiind doar tipul legăturilor. Adsorbția mecanică are loc prin valențe slabe, reziduale și secundare motiv pentru care substanțele adsorbite în acest fel sunt detașabile de pe suprafața adsorbantului prin spălare cu apă.

Celălalt tip de adsorbție, adsorbția polară este dependentă de formarea de săruri între cation și o grupare carboxilică a unei molecule organice astfel:

$$K^+ + R^-COO^- \rightleftarrows R\text{-}COOK$$

între anion si o grupare bazică a unei molecule organice:

$$Cl^- + R\text{-}NH_3^+ \rightleftarrows R\text{-}NH_3Cl$$

Dar, în cazul adsorbției polare poate avea loc si un schimb de ioni:

$$K^{+} + R - COOH \rightleftarrows R - COOK + H^{+}$$

Datorită procesului de adsorbție, la țesuturile plantelor scufundate în soluție se observă o saturație cu ioni după aproximativ o oră iar în primele 10 minute de la scufundarea acestor țesuturi în soluție ele absorb in proporție de 70 % din cantitatea de ioni adsorbită pe suprafața sistemului radicular. Epstein (1972) și alții sunt de părere că în cadrul adsorbției la procesul de legare al ionilor sunt importante atât valența acestora cât si gradul lor de hidratare, adică, cu cât un cation care prezintă aceeași valență este mai puțin hidratat (are o mobilitate mai mare), cu atât el este adsorbit mai rapid în sistemul radicular.

f) Formarea combinațiilor chimice

Regnul vegetal cuprinde o multitudine de combinații complexe. Un ion metalic dat poate fi implicat în combinații complexe de diferite tipuri , in funcție de condițiile de formare și de natura liganzilor, acest proces fiind foarte similar cu cel de adsorbție polară. Tipul de adsorbție de acest gen mai poartă numele de chemosorbție (chimiosorbție) și este un proces în care importanți sunt chelații, adică cationii bi și trivalenți. În acest proces de chelatare, cationul, prin unele legături coordinate formează complexe nedisociabile cu molecula organică. EDTA este un exemplu de complex de chelatare iar chelații se pot forma cu molecule diferite, cum ar fi acid citric, piridoxal, acizi nucleici și proteine. Se formează legături chimice labile cu enzimele din celule, astfel cationii și anionii sunt antrenați în complexe mai labile cu enzime si metaboliți intermediari.

În plante, combinațiile chimice care au loc pot sa intervină în cadrul absorbției de săruri cu ajutorul unui gradient de concentrație creat si menținut în așa fel încât pe traiectul lui ionii să se poată deplasa prin difuziune. Acest proces este similar cu mecanismul de difuziune facilitată însă diferența este că pentru formarea produșilor complecși este necesară prezența energiei emisă in cadrul proceselor metabolice.

Microelementele formează chelați (combinații complexe) diferiți ca trăinicie (Tabelul 8). Totodată au fost preparați numeroși chelați sintetici, la aceștia cunoscându-se trăinicia cu care metalele sunt legate de partea organică. Chelații sintetici au fost creați pentru a fi folosiți în agricultură, aceștia satisfac necesitățile plantelor atunci când un

microelement important este insuficient sau lipsește din sol. Cel mai frecvent utilizați sunt chelații cu conținut de fier (Fe-EDTA), cu precădere pe solurile bogate în calciu. În practica agricolă mai sunt folosiți chelații Zn-EDTA, Mn-EDTA, Mo-EDTA, Na_2-EDTA, FeH-EDTA etc.

2.2.5. Interferența metalelor grele cu alte metale

Interferența metalelor grele cu alte metale, poate avea loc atât în sol cât și în plantă, chiar în mod diferențiat în diferite organe ale plantei. Metalele grele ca și alți nutrienți participă în vegetație la interacțiuni specifice.

Comportamentul geochimic similar multor metale grele poate determina apariția unor fenomene de interferență, care pot afecta gestionarea acestor metale de către plante. Un exemplu în acest mod este contaminarea puternică a solurilor cu *Cd*, care pare adesea în asociere cu contaminarea cu *Zn*.

Interacțiunea între câteva elemente din plante dar și din soluri este semnificativă pentru suprafața sistemului radicular. Sunt cuprinse interacțiunile antogonice dar și cele sinergice între metalele grele și unele macroelemente.

Interacțiunea ionilor dintr-o soluție influențează absorbția în diferite moduri. De exemplu, doi sau mai mulți ioni având aceeași sarcina electrică și care provin din același mediu, pot fi supuși unui efect de antagonist sau sinergism. Absorbția clorurilor se reduce în prezența iodului dar și a bromurilor, însă este neinfluențată sau chiar stimulată de prezența nitraților sau fosfaților. Absorbția nitriților din mediu este inhibată de absența fosfaților. De asemenea, absorbția potasiului este complet inhibată dacă lipsesc din mediu nitriții sau alți ioni importanți pentru metabolism (TRIFU și colab., 1997).

S-a mai observat că unele elemente apropiate din punct de vedere chimic frânează unul absorbția celuilalt. Ionii care diferă mult între ei din punct de vedere chimic nu stânjenesc procesul de absorbție.

Se spune că existând antagonism la doi ioni, A și B în momentul în care ionul A rămâne constant, ionul B are ca efect frânarea din ce în ce mai mult a absorbției ionului A. De exemplu, efectuându-se o serie de experiențe, folosind ca material biologic porumbul, s-a observat că atunci când concentrația ionilor de K^{2+} a crescut în mediu, absorbția Ca^{2+}

dar mai ales a Mg^{2+} este mult micșorată. Dimpotrivă, dacă ionii de calciu predomină în soluție, cantitatea acestora în plantă nu crește decât slab, fără a se manifesta o acțiune antagonistă față de absorbția potasiului de plantă (TRIFU și colab., 1997).

Antagonismul cel mai pronunțat a fost observat între cationii bivalenți și monovalenți. În acest mod s-a constatat că, paralel cu creșterea valenței unui cation se micșorează concentrația ionului complementar, necesară pentru înlăturarea acțiunii toxice.

Pe lângă interacțiunile de tip antagonic, se manifestă cele de tip sinergetic, adică de intensificare a acțiunii pozitive sau toxice a unui element, datorită prezenței altui element. Efectul pozitiv sau negativ depășește suma efectelor pe care le produc elementele luate separat. De exemplu, s-a constatat că ionii de K^{2+} în cantități corespunzătoare cu necesitățile plantelor, au efect favorabil asupra absorbției ionilor de NO_3 și Fe^{2+}.

Efecte sinergetic au fost semnalate și între cationii trivalenți și cei monovalenți. Astfel, s-a constatat că ionii trivalenți de aluminiu, lantan și cei de cesiu stimulează absorbția cationilor monovalenți din mediu.

În sucul celular raportul între anioni „A” și cationi „C” trebuie să fie cât mai apropiat de valoarea 1. Când în soluția nutritivă unii anioni sau cationi lipsesc sau sunt în cantități nesatisfăcătoare, apare fenomenul de compensare, astfel încât planta absoarbe mai mult dintr-un alt anion sau cation prezent pentru a menține raportul A/A aproximativ 1. În acest fel poate provoca o serie de deranjamente și anomalii față de creșterea și dezvoltarea normală, ca și asupra calității recoltei (TRIFU și colab., 1997).

Pentru o dezvoltare optimă, plantele trebuie să aibă o cantitate potrivită de Cu activ în celule și de un echilibru între elementele chimice. Datorită funcției semnificative a Cu în enzime și valența variabilă, ionii care au o afinitate similară cu cea a Cu cu proteinele și alți compuși, pot avea inter-relații antagonistice. Multe interacțiuni complexe ale Cu cu alte elemente sunt observate în țesuturile plantelor și în mediu extern rădăcinilor, mai ales în procesele de absorbție-transport.

- Sunt observate foarte des interacțiuni Cu-Zn (GRAHAM, 1981; RINKIS, 1972). Aceste metale sunt absorbite de același mecanism și de aceea fiecare poate inhiba, în mod competitiv, absorbția la nivelul rădăcinii, a celuilalt element;
- Antagonismul Cu-Fe este reprezentat de cloroza indusă de Cu. Nivelul ridicat de Cu în plantă duce la scăderea conținutului de Fe în cloroplaste (REILLY și REILLY,

1972). Pe de altă parte, Fe reduce absorbția Cu din soluția solului, mai ales în cazul solului turbos. Raportul optim Cu:Fe variază în funcție de specia plantei. Efectele toxice ale Cu pot fi reduse prin adăugarea Fe. Totuși, a fost raportat un efect sinergic al Cu asupra absorbției Fe, de către răsădurile de orez (KITAGISHI şi YAMANE, 1981);

- Interacțiunile Cu-Mo sunt strâns legate de metabolismul N. Antagonismul mutual care există între aceste elemente este dependent de specia plantei și de felul nutriției cu N. Cu, agravează deficiența Mo în plante, mai ales a celor care folosesc N din NO_3, deoarece interferează cu rolul Mo în reducerea enzimatică a NO_3. Unele legume sunt destul de sensibile la deficiența de Mo dacă cresc într-un sol cu un nivel ridicat de Cu; și în alte plante, deficiența de Cu este mai accentuată odată cu aplicarea Mo în sol (OLSEN, 1972);
- Interacțiunile Cu-Cd sunt atât antagonistice cât și sinergice, în absorbția elementului de către rădăcini. Sinergismul poate fi un efect secundar al deteriorării membranei din cauza proporției neechilibrate de metale;
- Interacțiunile Cu-Se sunt observate odată cu inhibarea absorbției Cu la niveluri ridicate de Se;
- Interacțiunile Cu-Mn sunt sinergice și antagonistice în procesul absorbției, în condiții bine definite și la concentrații ridicate ale ambelor metale;
- Sinergismul Cu-Ni este observat în condiții similare cu cele ale relației Cu-Mn;
- Inter-relațiile Cu-Cr pot apărea în țesuturile plantelor, dar și în mediul extern rădăcinilor. Reacțiile antagonistice sunt legate de valența variabilă a Cr;
- Inter-relațiile dintre Cu și elementele majore sunt destul de complexe;
- Antagosnimul Cu-Al duce la reducerea absorției Cu de către rădăcini la niveluri ridicate de Al, mai ales în solurile acide;
- Cu-N interacționează în formarea proteinelor cu complexele de Cu; plantele cu niveluri ridicate de N dezvoltă simptome ale deficienței de Cu;
- Cu-P: concentrațiile ridicate de P în soluri reduc absorbția Cu la nivelul micorizelor. Un exces de Cu, inhibă activitatea și disponibiliatatea P;
- Interacțiunile Cu-Ca sunt foarte complexe și sunt legate de variația pH-ului din mediul de cultură. Afinitatea carbonaților față de precipitarea Cu este cea mai

comună reacție ce duce la apariția deficienței în soluri, cu un pH alcalin sau cu un conținut de $CaCO_3$ liber. Amendarea cu var este cea mai frecventă practică folosită pentru a ameliora solurile contaminate cu Cu. Apariția comună a conținuturilor reduse de Cu în plante, care au o sursă de nutrienți ridicată, este legată, de cele mai multe ori, de efectele secundare ale diluției Cu provenite din rata sporită de crește a plantelor.

GADD și GRIFFITHS (1978) au raportat informații semnificative legate de interconexiunile sinergice dintre Cu-F și Cu-Ag, în metabolismul microbian. Interacțiunea dintre Ni și alte metale, în principiu Fe, este un mecanism comun implicat în toxicitatea Ni. CATALDO și colab., (1978) a descoperit că absorbția Ni în rădăcinile de soia și translocarea Ni^{2+} din rădăcini către lăstari au fost inhibate de prezența Cu^{2+}, Zn^{2+} și Fe^{2+}, iar WALLACE și colab., (1977c) au afirmat că Fe^{3+} nu a scăzut concentrația Ni în frunzele tufelor de fasole. Cu toate acestea, excesul de Ni pare a cauza o deficiență de Fe prin inhibarea translocării Fe de la rădăcini către partea aeriană. KHALID și TINSLEY (1980) au ajuns la concluzia că raportul Ni:Fe, față de concentrațiile de Ni și Fe din plante, arată o relație mai bună cu efectele toxice ale Ni. Atât interacțiunile antagonice, cât și cele sinergice au fost observate între Ni și câteva metale. Interacțiunile cu alte metale au afectat reacțiile bacteriilor din sol asupra contaminării cu metale, schimbări semnificative fiind observate pentru Ni-Cd, Ni-Pb ȘI Ni-Cr (WYSZKOWSKA și colab., 2007). Interferența Pb cu alte oligoelemente a fost raportată doar pentru Zn și Cd. Efectul stimulant al Pb asupra absorbției Cd de către rădăcinile plantelor, poate fi un efect secundar al perturbării transportului de ioni transmembranar. Antagonismul Zn-Pb afectează translocarea fiecărui element din rădăcini către partea aeriană. Interferența Pb cu Ca este de importanță metabolică, devreme ce Pb poate mima comportamentul fiziologic al Ca și poate inhiba unele enzime. Efectul benefic al amendametelor calcaroase asupra reducerii absorbției Pb de către rădăcini este guvernat de tipul de sol. În solurile în care se formează complexe organo-plumbice, cationii Ca^{2+} nu limitează în mod semnificativ disponibilitatea Pb.

În tabelul 2.4. se prezintă modul în care metalele grele interacționează cu alte metale.

Tabelul 2.4. / *Table 2.4*

Interacțiunea metalelor grele cu alte metale
The interaction of heavy metals with other metals

	Metale / *Metals*													
	Li	Cu	Zn	Cd	B	Al	Pb	V	As	Cr	Mo	Mn	Fe	Co
Li														
Cu				Pa		A					A		A	
Zn	Pa	A		A								A	A	
Cd			A											
B														
Al				A										
Pb														
V												A		
As			Pa									A		
Cr		Pa			Pa			Pa				A	A	
Mo		A			A/s								A	A
Mn	S	A/s	A	A/s	Pa				A	A	A/s		A	A
Fe	A	A	A	A/s	As					A	A	A		A
Co												A	A	

A = antagonism / *antagonism* A/s antagonism și/ sau sinergism / *antagonism (and/or) synergism*

S = sinergism / *synergism* Pa = posibil antagonism / *possible antagonism*

Un regim favorabil al Pb în mediul de cultură reduce efectele toxicității Pb. Această interferență se datorează abilității Pb de a forma fosfați insolubili în țesuturile plantelor și în soluri. S inhibă transportul Pb din rădăcini către lăstari. JONES și colab., (1973) au ajuns la concluzia că deficiența de S crește mișcarea Pb către partea aeriană.

✓ *Interacțiunea între macroelemente*

Interacțiunea azot-fosfor reflectă starea fiziologică a viței de vie, fiind dependentă de raportul cantitativ dintre azot și fosfor. S-a mai observat că în unele cazuri când raportul dintre N/P are valori mari fosforul se acumulează în părțile aeriene ale viței de vie (<1%), iar în rădăcini (>0,7%). Prezența azotului în mediul nutritiv, în anumite concentrații, care depășesc optimul, azotul are acțiune inhibitoare asupra procesului de absorbție a fosforului (TRIFU și colab., 1997).

Interacțiunea azot-magneziu, a fost semnalată la diferitele plante de cultură, observându-se acțiunea inhibitoare a ionilor de NH_4 asupra absorbției magneziului (TRIFU și colab., 1997).

✓ *Interacțiunea între microelemente*

Interacțiunea fier-cupru este afectată în principal de procesul de nutriție neechilibrată cu azot. O suplimentare de azot, în absența cuprului, determină creșterea conținutului în fier. S-a mai observat desemne că, interacțiunea între cele două elemente este mai pronunțată la suplimentarea cu $N(NO_3)$.

Interacțiunea dintre fier-cobalt, fierul este mai bine absorbit și acumulat de către plantă dacă este administrat împreună cu cobaltul. Interacțiunea dintre mangan-bor, dacă în mediu nutritiv este prezent și manganul, el are influență inhibantă asupra absorbției borului de către plante (TRIFU și colab., 1997).

✓ *Interacțiunea între macro-, microelemente*

Interacțiunea dintre fosfor-fier, prezintă un interes deosebit, datorită importanței ambelor elemente pentru nutriția viței de vie. S-a observat că administrarea de fosfor cu formarea de $Fe_3(PO_4)_4$ insolubil favorizează apariția clorozei ferice. Nivelele ridicate de fosfor accesibil plantelor produc carență de fier.

Interacțiunea dintre fosfor-zinc. S-a stabilit că la temperaturi ridicate, însoțite de carență de zinc, fosforul se acumulează în sistemul radicular dar și în partea aeriană a plantelor. Adăugarea de zinc în mediul nutritiv duce la o scădere a conținutului în fosfor din sistemul radicular și la o distribuție normală a acestuia în plantă (TRIFU și colab., 1997). Excesul de fosfor în mediul nutritiv induce carența de zinc, din cauza precipitării chimice a fosfatului de zinc la exteriorul sistemul radicular, absorbției mărite a fosforului și slăbirii absorbției zincului (TRIFU și colab., 1997).

Interacțiunea dintre calciu cu mangan și bor cu stronțiu, are un caracter bilateral. Accesibilitatea calciului schimbabil pentru plante, depinde atât de cantitatea prezentă în mediu cât și de raportul dintre calciu și alți ioni. De exemplu interacțiunea calciu-bor se poate manifesta prin aceea că o concentrație sporită de bor micșorează absorbția calciului dar și invers (TRIFU și colab., 1997).

CAPITOLUL III

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND PREZENȚA MICRO-, MACROELEMENTELOR ȘI METALELOR GRELE ÎN PODGORII ȘI ACUMULAREA LOR ÎN VIȚA DE VIE

3.1. ELEMENTELE CHIMICE CARE PREZINTĂ IMPORTANȚĂ PENTRU VIȚA DE VIE

În urma proceselor fizice, chimice și biologice din sol, se formează, sunt reținute și apoi puse la dispoziția plantelor, macroelementele necesare nutriției minerale: N, P, Mg, K, Ca. În tabelul 3.1 se arată conținutul optim în sol, consumul mediu anual (kg/ha), pentru vița de vie, precum și efectele carenței sau excesului, pentru fiecare element în parte (OȘLOBEANU și colab., 1980). Vița de vie la fel ca toate celelalte plante își procură substanțele minerale din mediul înconjurător, fapt pentru care există interdependența între compoziția chimică a solului și plantă (vița de vie). Cunoștințe despre rolul substanțelor nutritive, există încă din secolul al XIX-lea. Astfel, Gayon, 1884, citat de POP, 1998, discipol și colaborator al lui Pasteur, inițiază primele cercetări sistematice asupra nutriției viței de vie în podgoria Bordeaux, stabilind raportul de 1:0,2:0,5 în ceea ce privește consumul de N:P:K.

În România, la Stațiunea Experimentală Viticolă Crăciunelul de Jos, în anul 1953 au fost realizate primele cercetări agrochimice, cercetările au vizat testarea dozelor de îngrășăminte organice și chimice asupra viței de vie, în perioada de vegetație activă a acesteia. Astfel, au apărut studii de specialitate la noi în țară despre influența îngrășămintelor minerale asupra viței de vie și de asemenea tot în această perioadă s-a ajuns la concluzia că valorificarea îngrășămintelor a fost mai eficace în combinația *N*, *P*, *K*, realizându-se diferențe apreciabile de producție. Efectul azotului în combinație cu fosforul a fost mai mare decât în combinație cu potasiul (POP, 1998).

Având un sistem radicular bine dezvoltat, multă vreme s-a crezut că vița de vie nu e o specie prea pretențioasă, dar pentru a obține o recoltă mare, de calitate superioară, vița

de vie are nevoie de o mare cantitate de substanțe minerale, deci ea este o mare consumatoare de substanțe minerale (POP, 1998). În tabelul 3.2 se arată consumul anual al principalelor elemente la vița de vie după mai mulți autori (POP, 1998). Din cauza caracterului biologic al sistemului radicular al viței de vie, care poate să ajungă la o lungime de 95-260 m (schelet), cu rădăcini de transport de până la 900 m și a volumului exploatat de o plantă adultă de 3-10 m^3 până 14-20 m^3 (pe terenuri nisipoase), ar fi greșit să ne așteptăm în primii 2-3 ani la rezultate spectaculoase, în urma aplicării îngrășămintelor, întrucât vița de vie vegetează în același loc o perioadă de timp îndelungată (uneori 30-40 de ani), iar după 10 ani de la plantarea viței de vie, aplicarea de îngrășăminte devine obligatorie. Cunoașterea sistemului radicular al viței de vie ne poate oferi indicii cu privire la modul de încorporare a îngrășămintelor în sol (GRECU, 2006).

Microelementele cu importanță majoră pentru cultura viței de vie sunt: *Fe, Mg, Cu, Zn, Cl, B, Mo*, fiind o problemă de finețe, atât din partea cercetătorilor cât și o sensibilitate crescută a aparatelor cu care se face analiza, ea nu prea a fost cercetată, în ultimii 30 de ani au început să apară date despre microelemente și modul în care ele reușesc să influențeze creșterea și fructificarea viței de vie. Microelementele sunt necesare viței de vie în cantități foarte mici, dar au o eficiență (acțiune) mare (POP, 1998). Microelementele se găsesc în organele vegetative ale viței de vie în cantități reduse, de sub 0,01% ceea ce reprezintă doar circa 0,05% din totalul substanțelor chimice existente în vița de vie, dar foarte important de spus ar fi că, dacă aceste microelemente ar lipsi ar determina o stagnare a creșterii și rodirii viței de vie. Pe măsura perfecționării metodelor de analize chimice, în organele viței de vie au fost depistate peste 50 microelemente și ultramicroelemente, al căror rol în viața plantelor este în prezent puțin cunoscut.

Asupra rolului benefic al microelementelor în creșterea și fructificarea viței de vie, cercetările științifice organizate, au început în urmă cu 60 ani. Acestea pentru început au fost studiate sub diferite aspecte: al rolului pe care îl au în metabolismul acestor plante; al conținutului lor favorabil sau nefavorabil din solul podgoriilor; al modului de administrație (combinații, doze, metode, perioade). Abia după această etapă de cercetare individuală s-a trecut la cercetarea axată pe cultura viței de vie.

Microelementele, deși sunt utilizate în cantități reduse de către vița de vie (sute de grame, zeci de grame sau grame/ha/an) pot contribui la sporirea cantitativă a recoltelor și

la îmbunătățirea lor calitativă. Într-o măsură mai mică sau mai mare aproape toate microelementele au o influență pozitivă ori negativă asupra creșterii și fructificării viței de vie. Lipsa lor din solul suport de creștere pentru vița de vie duce la tulburări de nutriție, denumite și *carențe* sau *maladii de carențe*. La fel există și microelemente care în cantități mari pot cauza *boli de excese*, iar pe de altă parte influențează favorabil asupra asimilării unor îngrășăminte chimice, constituite în mare parte de microelemente.

Pentru evaluarea necesarului de elemente nutritive la vița de vie se recomandă analiza agrochimică a solului la laboratoarele specializate; analiza plantelor (diagnoza foliară; analiza pețiolului); organizarea experiențelor staționare în câmp cu îngrășăminte chimice; manifestările fenomenelor de carență și dezechilibrelor fiziologice de nutriție, pe organele vegetative ale viței de vie. Metoda diagnozei foliare se bazează pe controlul nutriției minerale prin determinarea conținutului de substanțe nutritive din frunzele viței de vie dar și din pețiolul acestora, iar rezultatul exprimându-se prin % față de greutatea substanței nutritive uscate a acestor probe. Rezultatele obținute se compară apoi cu un nivel optim prestabilit și/sau cu datele obținute în urma analizei unor materiale vegetale recoltate dintr-o parcelă plantată cu viță de vie cu aceeași combinație de altoi-portaltoi și vârstă, în care s-au realizat an de an recolte mari și care au indici calitativi superiori. Metoda diagnozei foliare a fost elaborată de H. Lagatu și L. Maume în anul 1928, urmând apoi a fi perfecționată de J.F. Lexy în anul 1967 (GRECU, 2006).

Azotul – N

Este cunoscut faptul că în lumea vegetală creșterea aproape a tuturor speciilor de plante, inclusiv a viței de vie este determinată în primul rând de aportul acestui element nutritiv valoros. Azotul acesta intră în componența unor substanțe complexe (aminoacizi, enzime, hormoni) care prezintă un rol principal în creșterea și fructificarea viței de vie. Azotul este absorbit prin sistemul radicular, fie sub formă amoniacală (NH_3; NH_4), în acest caz este folosit direct la sinteza aminoacizilor, fie sub formă nitrică (NH_2; NH_3), caz în care este necesar ca în prealabil să treacă printr-un proces de reducere (GRECU, 2006).

În perioada dintre maturarea strugurilor și până la căderea frunzelor, concentrația de azot din vița de vie ajunge la doar 20% din cea din timpul înfloritului. Azotul este folosit cu precădere de către frunze și lăstari, iar pentru recoltă mai puțin. Azotul influențează în

mod direct creșterea dar și coloritul frunzelor de viță de vie, determinând astfel un potențial biologic ridicat al butucilor. În lăstari azotul se găsește în cantități mai mari în vârful acestora. În urma cercetărilor realizate de SCHALLER și LÖHNERTZ, 1990, se recomandă fertilizarea cu azot, luând în considerare interacțiunile dintre nutriție, genotip și unii factori ecologici. Între nivelul azotului din sol și cel din coarde există o corelație pozitivă, fără ca acesta să se acumuleze și în must. La doze mari de azot, creșterea vegetativă este puternic influențată, nu însă și producția, în schimb crește gradul de atac cu Botrytis sau cu ciuperci (Müller, K., 1986; Bavaresco, L., 1989; Walter, B., 1986., citat de POP, 1998).

Determinând conținutul total de azot din sol, informația primită este mai puțin relevantă, din cauză că nu reflectă în mod real gradul de biodisponibilitate a azotului. În schimb diagnoza foliară reflectă mult mai bine biodisponibilitatea azotului pentru vița de vie. Nu există întotdeauna o relație directă între azotul din frunze și vigoarea de creștere a butucilor. Conținutul de azot din plante este condiționat de faza de vegetație în care se face analiza.

Fosforul – P

În metabolismul viței de vie fosforul prezintă un rol important de regulator al procesului respirator și transportor de energie, contribuind favorabil la absorbția mai multor elemente nutritive necesare viței de vie. Un rol important are în formarea și legarea florilor, precum și în evitarea sau reducerea fenomenelor de miere și/sau de mărgeluire. Fosforul dacă este folosit în cantități corespunzătoare cerinței biologice a viței de vie, poate să sporească precocitatea maturării strugurilor și a lăstarilor, mărind în acest fel rezistența coardelor la gerurile din timpul iernii dar și la fenomenele de secetă. Scurtează perioada de vegetație, ajută la ramificarea sistemului radicular, temperează creșterea vegetativă a viței de vie cauzată de excesul de azot și stimulează procesele de fecundare și formare a strugurilor, dar influențează și acumularea de zaharuri și antociani. Sistemul radicular al viței de vie absoarbe fosforul din sol sub formă de ioni fosforici (H_2PO_4; HPO_4; HO_4). Trebuie subliniat faptul că pe solurile calcaroase, în urma analizelor realizate s-a ajuns la concluzia că prin fertilizări repetate cu fosfor, acesta se acumulează în sol, prin trecerea în fosfat tricalcic, fără a avea efecte pozitive imediate asupra cantității și calității recoltei (CONDEI și colab., 1989).

Tabelul 3.1 / *Table 3.1*

Cerințele viței de vie față de substanțele minerale din sol – macroelemente – (după Oșlobeanu, 1980)
Requirements wines to soil minerals (Oșlobeanu, 1980)

Elementul	Rolul fiecărui element	Consumul anual, date medii mg/ha	Conținutul optim în sol	Efectele carenței	Efectele excesului
Azot	-elementul de edificare a tuturor organelor viței de vie.	50-150	0,10 – 0,20 N g/100 g sol [Branas, 1974]	-scăderea potențialului de creștere; scuturarea florilor și a boabelor; acumularea redusă a zahărului; aciditatea totală mai ridicată; stânjenirea diferențierii mugurilor	-creșterea nevoii de apă; Întârzierea maturării boabelor; uscarea ciorchini-lor; colorația întârziată și neuniformă a boabelor; scăderea rezistențelor biologice.
Fosfor	-ajută la o mai bună folosirea a azotului; stimulează fecundarea florilor; ajută la maturarea boabelor și a lemnului; favorizează ramificarea rădăcinilor; contribuie la finețea vinurilor.	20-40	10 – 20 P_2O_5 mg/100 g sol [Branas, 1974]	-încetinirea creșterii; întârzierea maturării boabelor; prelungirea vegetației.	-dereglări ale creșterii; meierea strugurilor; blocarea fierului din sol în țesuturi.
Elementul	**Rolul fiecărui element**	**Consumul anual, date medii mg/ha**	**Conținutul optim în sol**	**Efectele carenței**	**Efectele excesului**

Potasiu	-favorizează absorbția Fe; determină extractivitatea, corpul, gustul, armonia și durabilitatea vinului; intensifică pigmentarea boabelor la soiurile roșii; amplifică rezistența la boli și temperaturi scăzute, mărește longevitatea viței.	70-150	30 – 50 K_5O mg/100 g sol [Branas, 1974] 15 – 20 Mg mg/100 g sol Hameman, 1967 Kadiskhe, 1972	-boabe de dimensiuni mici; reducerea sistemului radicular și foliar, scăderea fertilității mugurilor.	-perturbări în creștere; reducerea numărului de boabe din strugure; antrenează carența de Mg.
Magneziu	-influențează favorabil fructificarea; participă la metabolismul glucidic; contribuie la îmbunătățirea mustului în zaharuri.	20 – 40	-	-apare în condițiile excesului de K; îngălbenirea, respectiv înroșirea frunzelor bazale; căderea prematură a frunzelor.	-
Calciu	-favorizează absorbția azotului, sinteza zaharurilor și a substanțelor aromatice; element al calității vinului.	70 – 100		-nu se manifestă	-restrângere până la blocarea absorbției unor micro-elemente (Fe, Mn, Zn, Cu).

Sursa/*Source*: (OBȘLOBEANU, 1980)

Comparativ cu azotul, conținutul de fosfor din inflorescențe este mai ridicat încă de la formarea acestora, la fel cu cel din frunze, diferență care se menține și toamna la maturarea strugurilor. Din triada *N, P, K* fosforul se găsește în cantitatea cea mai redusă în toate organele viței de vie: lăstari, frunze, ciorchini, cârcei și boabe. Cantitatea maximă dintre diferitele organe ale viței de vie se înregistrează în faza de maturare a strugurilor, cu excepția frunzelor, la care se constată o micșorare a conținutului de fosfor și care continuă în trend descendent până la căderea lor. Fosforul se acumulează cu precădere în organele tinere ale viței de vie.

Tabelul 3.2 / *Table 3.2*

Consumul anual la principalele elemente la vița de vie pe rod (s.a.) (după diferiți autori)
Annual consumption of the main elements in wines bearing (different authors)

Nr. crt.	Autorii	Producția pe ha	N kg/ha	P_2O_5 kg/ha	K_2O kg/ha
1.	Martinotti	10 t struguri	71,4	19,6	31,28
2.	Lafton	280 hl vin	92,66	6,84	82,9
3.	Wagner, Dalmaso	-	120,3	40,3	142,4
4.	Condei (Drăgășani)	15 t struguri	126,1	19,9	92,9
	Valoarea medie	-	40-90	11-160	40-190

Sursa/*Source*: (POP, 2010)

Din aceste cantități se consumă: 50% pentru recolta de struguri
25% pentru frunze
25% pentru lăstari, rădăcini etc.

Potasiul – K

Potasiul este indispensabil plantelor și implicit viței de vie, fiind un component de bază al țesuturilor cu metabolism intens și creștere rapidă, precum și al organelor de fructificare. Potasiul contribuie la economisirea apei, stimulează legarea bacelor/boabelor, influențează favorabil sinteza azotului și contribuie în mare măsură la maturarea strugurilor dar și a coardelor. Conținutul cel mai ridicat de potasiu din vița de vie se găsește în perioada înfloritului.

Cel mai mare conținut de potasiu se găsește în strugurii soiurilor pentru vinuri albe de calitate superioară, în care se acumulează în ritm intens. Spre sfârșitul perioadei de vegetație scade acest conținut din frunze, relocându-se în lăstari, îndeosebi spre baza acestora.

Vița de vie absoarbe potasiul sub forma unor cationi (K^+), iar prin frunze, îndeosebi ca ioni. În plante potasiul contribuie la sinteza glucidelor, clorofilei dar și a amidonului.

Potasiul, este elementul chimic al cărui nume provine de la „cenușă”, este foarte reactiv în stare ionică sau sub formă de săruri, acesta participă la peste 40 de sisteme enzimatice. Potasiul se găsește în cantități mari atât în organele plantei, cât și în țesuturile acesteia. Utilizat rațional acesta favorizează într-un mod pozitiv, sporește rezistența la ger, secetă, îmbunătățește aspectul comercial și rezistența la păstrare în depozit a strugurilor de masă. De asemenea dacă în sol se află un conținut prea ridicat de potasiu, acesta are un efect negativ asupra viței de vie, slăbește rezistența plantei la bacterii (Bavarescu L., 1980; citat de POP, 1998).

GRECU, 2006 consideră potasiul ca fiind cel mai benefic element chimic sub raportul influenței asupra rezistenței viței de vie la atacul bolilor și dăunătorilor. Virulența atacului agenților patogeni, așa cum este mana sau făinarea dar și a celor facultativi (semisaprofiți), ca de exemplu putregaiul cenușiu este redusă în cazul unei bune aprovizionări a viței de vie cu potasiu. Acest aport al potasiului se poate explica prin faptul că el reușește să activeze enzimele cu rol în sinteza substanțelor având o greutate moleculară mare, așa cum sunt proteinele și carbohidrații (celuloză; amidon), încât agenții patogeni găsesc cu greu substanțele cu greutate moleculară mică (aminoacizi, zaharuri, amide solubile) de care au nevoie pentru metabolizare. Potasiul are rol benefic și împotriva bacteriilor care pătrund în vița de vie prin răni, cum sunt: eutypa, brațul mort negru, esca, dar și insecte care afectează în mod negativ creșterea și fructificarea viței de vie.

3.1.1. Prezența micro-, macroelementelor și metalelor grele în solul podgoriilor

Solul, ca sistem dispers (cu stările sale: solidă, lichidă, gazoasă), influențează creșterea și fructificarea viței de vie prin: tipul genetic, orografia, particularitățile fizico-chimice, grosimea stratului edafic util, adâncimea pânzei de apă freatică, pH-ul, ceea ce îi conferă starea sa de fertilitate. Solul ca factor de vegetație și principal mijloc de producție, constituie suportul material, pe care vița de vie crește, fructifică și rămâne un număr foarte mare de ani, astfel că erorile nu se pot corecta direct (POP, 2010).

Solul prin funcțiile sale specifice, prezintă mediu natural de nutriție a plantelor. În sol, dar mai ales în orizontul lui cu humus, este concentrată cea mai însemnată parte a substanței vii a solului. Solul este locul unde se depozitează energia solară, captată prin fotosinteza plantelor superioare, ca și al celor mai importante elemente vitale: *N, C, Ca, K, S*, etc., constituind, prin aceasta mediul de viață a plantelor.

Rizosfera (solul în care se dezvoltă rădăcinile plantelor 0,5 – 2,5m), este considerată acum nu numai ca interfața între rădăcinile plantei și bacteriile din sol, ci și ca interfață dintre rădăcini și sol (componenți fizici și chimici ai solului). În această regiune a solului apar interacțiuni dintre rădăcinile viței de vie și organismele (în principal microorganisme) din sol (LYNCH and WHIPPS, 1990). În urma acestor acțiuni dintre rădăcinile viței de vie și microorganisme au ca rezultat producerea de acid acetic, oxalic, fumic, citric, și tartric, polizaharide, dar se pot forma și compuși chelați (compuși chimici capabili să formeze structuri ciclice stabile numite cicluri chelatice; chelați) cu ioni metalici, modificând astfel mobilitatea metalelor din sol. Pentru viticultură distribuția metalelor în rizosferă este foarte importantă pentru a se putea evalua de asemenea și biodisponibilitatea oligoelementelor pentru vița de vie (MENCH et all, 1987, 1988; MOREL, et all, 1986).

Microflora din rizosferă produce numeroși compuși, în special acizi organici care solubilizează elementele minerale din sol, unii dintre acești acizi eliberați de către microflora din rizosferă au capacitatea de a chelatiza ionii metalici, favorizând accesibilitatea unor elemente nutritive greu solubile.

Din cauza proceselor de degradare a solului, dar și utilizarea pe scară mare a produselor chimice, solurile podgoriilor sunt predispuse procesului de poluare. În acest context, poluarea cu metale grele a solurilor este o problemă majoră de mediu, care afectează în mod direct producția de vin și indirect pune în pericol sănătatea umană. Unele metale cum ar fi: *Se, Fe, Cu, Zn* sunt esențiale, joacă un rol important în sistemele biologice, în timp ce *Al, Pb, Ni, Cd,* sunt elemente neesențiale, acestea chiar și în cantități extrem de mici sunt toxice (BORA, et al., 2015).

Determinarea conținutului total de metale din produsele viticole, vin și sol, este un mod de caracterizare a respectivului vin în funcție de zona de proveniență (GREMAUD et all, 2004), de asemenea este important pentru a urmări impactul acestor cationi și anioni

asupra viței de vie și în final a vinului, dar și pentru a investiga contaminarea solului dar și a vinului (GALANI-NIKOLAKAKI et all, 2002), și efectele contaminării asupra consumatorilor. Toxicitatea metalelor depinde nu numai de concentrația totală a acestora ci și de mobilitatea și modul în care reacționează acestea cu solul, implicit cu vița de vie (RAMOS, 2006).

Un studiu realizat de RAMOS, 2006 pe o durată de 2 ani a scos în evidență că cele mai multe metale sunt fixate în sol dar biodisponibilitatea acestora crește odată cu aplicarea de compost. Aplicarea compostului (în special de bovine), pe solul suport de creștere pentru vița de vie, a contribuit la o creștere a concentrațiilor de *Cu*, *Zn*, și *Mn* în straturile de la suprafața solului (0-20 cm). Rapoartele mai multor lucrări științifice indică faptul că cea mai mare parte din metale fie că se află în mod natural în sol, fie că au fost adăugate odată cu aplicarea unor tratamente, sunt fixate la nivelul solului, dar nu sunt disponibile pentru vița de vie (RAMOS, 2006).

Termenul de biodisponibilitate se referă la capacitatea unui element de a fi transferat de la nivelul solului la un organism viu. Această trecere a elementului de la sol într-un organism viu, de cele mai multe ori se realizează prin speciile agricole, care sunt consumate de om sau animal (KABATA-PENDIAS and PENDIAS, 2001; CHOPIN et al., 2008). În cazul Mg, în urma aplicării de îngrășăminte organice nu s-au produs modificări semnificative asupra conținutului lui în sol. Acest lucru a fost observat de asemenea de către MORLAT and CHAUSSOD, 2008, care au ajuns la aceste concluzii, după ce au realizat un studiu asupra unui sol cultivat cu viță de vie, unde timp de 28 de ani s-au utilizat îngrășăminte organice.

Cea mai bună metodă de a putea determina biodisponibilitatea/bioaccesibilitatea unui element este aceea de a compara concentrația respectivului element analizat din solul cu concentrația aceluiași element din părțile vegetale ale plantei (părțile aeriene).

Este cunoscut faptul că metalele cum ar fi *Cu*, *Zn*, *Mo* și *Mn* sunt esențiale pentru creșterea viței de vie (creșterea plantelor), dar la o concentrație scăzută (MARCHNER, 1995). În unele țări unde se produc mari cantități de vin, din cauza folosirii pesticidelor, sau a substanțelor cu efect fitosanitar, metalele din sol au atins niveluri periculoase încât este în joc viața organismelor din sol (microorganismele care produc humusul), să nu mai vorbim că tot ce înseamnă viață este amenințat de aceste acumulări ale metalelor și

metalelor din sol (CHATTERJEE and CHATTERJEE, 2000). Prin urmare, este necesar să se perfecționeze cunoștințele, despre influențele unui sol contaminat cu metale asupra creșterii, dezvoltării și fructificării viței de vie. Monitorizarea cantitativă a metalelor de tranziție în solurile agricole este absolut necesară pentru a determina cantitatea totală a micro-, și macroelementelor, diverselor surse de metale grele și potențialul lor de poluare. Acest lucru ar trebui să se întâmple în mai toate podgoriile din țară, dar în special în partea de N-V a României, unde metalele grele cum ar fi: *Fe, Ni, Cu, Zn* sunt în concentrații mai mari.

Este unanim acceptat faptul că determinarea metalelor grele, sau determinarea unor macro sau microelemente din sol, care depășesc o anumită concentrație, doar pe baza determinării conținutului total, nu se poate afirma că acești compuși sunt toxici pentru creșterea și fructificarea viței de vie. Pentru a cunoaște potențialele riscuri privind concentrația acestor metale pentru vița de vie, este necesar să se facă o analiză privind gradul de mobilitate a respectivilor compuși, dar și fracțiunile libere disponibile în sol (RAMOS-MIRAS at al., 2011). Factorii care influențează mobilitatea acestor compuși din solurile suport de creștere pentru acumularea lor în vița de vie sunt: pH-ul, temperatura, potențialul de oxido-reducere, materia organică din sol, schimbul de ioni și activitatea microbiană. În solurile calcaroase, materia organică și carbonații joacă un rol important în disponibilitatea de metale din sol (SÁNCHEZ-CAMAZANO et al., 1998).

În cazul solurilor viticole, din cauza perioadei lungi de timp în care solul este plantat cu viță de vie, dar și din cauza utilizării la scară industrială a compușilor care au în componența lor cupru, au contribuit la acumularea unor cantități destul de mari de cupru în profilul solurilor plantate cu viță de vie (GÓMEZ-ARMESTO, 2015). În Europa încă de la sfârșitul secolului al XIX-lea, s-au folosit compuși pe bază de cupru (GESSLER et al., 2011).

La solurile viticole acide, care au în componența lor concentrații mari de cupru, care pot migra în sus/jos sau în părțile laterale ale profilului de sol, riscul de acumulare a cuprului în sol este în principal legat de mobilitatea și biodisponibilitatea pentru microorganismele din sol (STROBEL et al., 2005).

Între calitatea strugurilor și compoziția chimică a solului există o strânsă corelație. Compoziția chimică a solului este un factor determinant pentru viața viței de vie. Aceasta

se analizează prin conținutul în elemente nutritive, dinamica și accesibilitatea lor pentru plantă. Din cele cca. 116 elemente chimice determinate, din compoziția solului, doar 17-18 sunt indispensabile pentru vița de vie (POP, 2010).

Pe lângă macroelementele și microelementele utile, în sol se găsesc și unele substanțe cu acțiune toxică pentru vița de vie, astfel se poate observa acțiunea toxică a Al și Mn pe solurile podzolice pseudo-gleice, unde se constată o împiedicare a creșterii rădăcinilor viței, o debilitare a butucilor și o necrozare a frunzelor, indirect este stânjenită nutriția plantei cu fosfor și microelemente (POP, 2010).

3.1.2. Prezența micro,-macroelementelor și metalelor grele în coardă

Vița de vie preia substanțele minerale din soluția solului, sub formă de cationi și anioni. Predomină potasiul și calciul, urmate de fier, fosfor, cupru, zinc, plumb, aluminiu etc. (ȚÂRDEA, 2007).

Substanțele nutritive absorbite de sistemul radicular al viței de vie pot fi translocate cu ușurință din rădăcini până în alte organe ale ei (coarde; frunze) (KABATA-PENDIAS and PENDIAS, 2001; CHOPIN et al., 2008).

Absorbția substanțelor nutritive din sol de către vița de vie are loc în tot cursul perioadei de vegetație. Acumularea de substanțe nutritive la vița de vie se realizează până la maturitatea deplină a strugurilor, petrecându-se cu intensitate maximă între înflorit și pârgă (ȚÂRDEA, 2007).

Pe lângă absorbția elementelor nutritive din sol, odată cu ele pot fi absorbite și elemente cu efect poluant (*Pb, Cd, Ni, Zn*). În urma cercetărilor pe plan mondial s-a stabilit că unele plante superioare (vița de vie) au capacitatea de a concentra (aduna) aceste metale grele în pereții sau în vacuolele sistemului radicular dar și în părțile aeriene, astfel minimizând fitotoxicitatea lor. Evident că în acest mod atât vița de vie cât și restul plantelor superioare pot preveni răspândirea acestor metale în întreaga plantă, dar cel mai important lucru este că, respectivele metale sunt mobilizate la nivelul plantei astfel încât ele nu se mai pot întoarce în sol poluându-l din nou.

În literatura de specialitate se găsesc numeroase lucrări referitoare la nevoia de hrană a viței de vie. O valoroasă contribuție în acest domeniu o aduc lucrările lui Levy și

colab., 1962, 1970, 1972; Lafon și colb., 1965; Bondarenco 1967; Condei și colab., 1968; Cahnoon 1969; Mihalache 1970; Biblina 1971, Branas 1971, Gärtel 1971; citați de POPESCU, 1975. Studii de specialitate privind determinarea consumului de elemente nutritive la noi în țară au fost realizate de POPESCU, 1975 la Institutul de Cercetări pentru Viticultură și Vinificație în anul 1972 care a urmărit determinarea consumului de elemente nutritive în condițiile concrete de climă și de sol din podgoria Valea Călugărească.

În urma cercetărilor realizate de POPESCU, 1975 s-a ajuns la concluzia că consumul realizat numai de către organele anuale (frunze, struguri, lăstari) este următorul: *N* 121,4 kg/ha; P_2O_5 45,2 kg/ha; K_2O 128,8 kg/ha; *Ca* 87,4 kg/ha și *Mg* 22,6 kg/ha. Scăzând cantitatea de elemente care se reîntoarce în sol odată cu frunzele căzute (78,7 kg/ha *N*; 15,3 kg/ha P_2O_5; 25,8 kg/ha K_2O; 43,6 kg/ha Ca și 10,9 kg/ha *Mg*), consumul de elemente nutritive realizat de soiul Riesling italian la Valea Călugărească în condițiile anului 1972 a fost următorul: *N* 58,7 kg/ha; P_2O_5 29,9 kg/ha; K_2O 103 kg/ha; *Ca* 43,8 kg/ha și *Mg* 15,7 kg/ha.

Pentru cunoașterea consumului global de elemente nutritive, este importantă determinarea ritmului de acumulare a substanței nutritive la nivelul butucului, dar mai ales determinarea substanței nutritive la nivelul lemnului de un an. Evoluția acumulării substanței uscate are un mers specific pentru fiecare soi în parte. Cea mai mare parte a elementelor minerale se acumulează la nivelul tuturor organelor multianuale și struguri, apoi în frunze și lăstari și mai puțin în lemnul anual (coarde) (POPESCU, 1975). Conținutul în elemente minerale și evoluția lor în timpul vegetației este specifică fiecărui organ al viței de vie (POPESCU, 1975). Utilizarea îngrășămintelor în plantațiile de viță de vie, a avut o influență în mai mică măsură asupra conținutului de substanțe nutritive din coarde (SĂNDULESCU și colab., 1989), dar și lucrările în verde au o influență asupra conținutului de substanțe nutrive (DOBREI, 2000).

3.1.3. Prezența micro-, macroelementelor și metalelor grele în frunzele viței de vie

Unul dintre cele mai importante macroelemente esențiale pentru frunza viței de vie este Ca, carența acestuia se manifestă în special prin oprirea creșterii plantei, cât și a

frunzelor, cauzând răsucirea frunzelor tinere, care capătă o culoare verde deschisă, vârful vegetativ se usucă. Excesul de calciu la vița de vie determină îmbătrânirea prematură, iar excesul de calciu din sol produce insolubilizarea borului, soldată cu apariția clorozei la frunza viței de vie. Carența potasiului în nutriția viței de vie diminuează de asemenea creșterea frunzelor. Se produce o brunificare și răsucire a frunzelor. Se dereglează metabolismul, scade intensitatea fotosintezei, a protosintezei. Se diminuează cantitatea de amidon și a proteinelor, se micșorează rezistența la boli, dar și rezistența mecanică a frunzelor viței de vie (OBȘLOBEANU, 1980).

Prin determinarea concentrației totale de metale de pe sau/din frunzele viței de vie, se poate evalua aproximativ și cantitatea de pulberi din atmosferă, dar mai ales gradul de poluare a aerului. Cu toate acestea, conținutul de metale grele din țesuturile vegetale, în special din frunzele viței de vie, este în mare parte rezultatul acumulărilor metalelor și metalelor grele din sol (JORDAN et al., 1990). În timpul creșterii viței de vie, unele metale toxice din frunze sunt eliminate în mediul înconjurător.

Un efect negativ asupra frunzei viței de vie îl are Pb, în special oxizii de Pb. Aceștia se găsesc în atmosferă sub formă de pulberi, sub acțiunea vântului sunt puși în mișcare, depunându-se pe suprafața frunzelor, determinând blocarea stomatelor, în acest mod diminuează sau împiedică procesele fiziologice cum ar fi fotosinteza și respirația, procese esențiale viței de vie. Depunerile de pulberi de *Pb* se pot observa macroscopic, mai cu seamă de-a lungul nervurii principale (ȚÂRDEA, 2007).

Ionii de plumb tind să substituie ionii de magneziu din clorofilă, perturbând în acest mod procesul de fotosinteză, care uneori poate fi chiar blocată. Lăstarii și frunzele tinere ale viței de vie manifestă o sensibilitate mărită la acumulările de plumb, zinc, cupru (ȚÂRDEA, 2007).

S-a constatat că acumularea metalelor grele în organele plantelor, în special în frunze reprezintă o dovadă clară a mediului unde s-a dezvoltat respectiva frunză ca fiind unul poluat geologic. Acest lucru se întâmplă în special când planta (vița de vie) este expusă unei poluări de origine atmosferică. În acest scop, unele studii de specialitate scot în evidență că, frunzele spălate conțin o cantitate redusă de metale grele comparativ cu frunzele nespălate, care prezentau un conținut extrem de mare de poluanți.

În urma cercetărilor desfășurate de BUNTEAN, și colab., 2005 s-a ajuns la concluzia că în județul Maramureș în ultimi 15 ani emisiile atmosferice cu efecte poluante au scăzut, atfel încât în anul 2013 totalul emisiilor de metale grele sub formă de pulberi din Maramureș a fost de 2,05 tone, comparativ cu anul 2001 când s-a înregistrat un total de 25,0 se observă o scădere.

În România studii despre determinarea principalelor elemente nutritive ale frunzei viței de vie au fost realizate de POPESCU, 1975 în condițiile de la Valea Călugărească, cercetările s-au realizat pe două soiuri Riesling italian și Merlot, unde s-a ajuns la concluzia că, cantitatea de azot crește treptat din primăvară până în momentul maturității depline a strugurilor ajungând la valoarea maximă de 82,1 kg/ha pentru Riesling italian și de 55,5 kg/ha pentru Merlot. Fosforul predomină în frunză, realizând valoarea maximă de 16,2 kg/ha pentru soiul Riesling italian și de 11,6 kg/ha pentru Merlot. Acumularea potasiului se realizează de asemenea, treptat până la momentul maturității strugurilor, atingând valoarea de 26,3 kg/ha pentru Riesling italian și de 27,6 kg/ha pentru soiul Merlot. Calciul și Magneziul se acumulează în cantități mari atât în frunze cât și în lăstari, unde se atinge un maxim pentru Ca la soiul Riesling italian de 44 kg/ha, iar pentru soiul Merlot valoarea de 68,7 kg/ha. Pentru soiul Riesling italian valoarea maximă de Mg din frunză a fost de 11,2 kg/ha, iar pentru soiul Merlot a fost de 22,5 kg/ha (POPESCU, 1975).

3.1.4. Prezența micro-, macroelementelor și metalelor grele în must

Concentrația de minerale din must reflectă în mare parte concentrația minerală a solului suport de creștere a viței de vie (BERTOLDI et al., 2011; CHOPIN et al., 2008; MARENGO et al., 2003; PESSANHA et al., 2010), cu alte cuvinte, creșterea și fructificarea viței de vie este influențată direct de mediul local unde a fost plantată (ROGIERS et al., 2006; POHL, 2007; DALIPI et al., 2015).

Substanțele minerale măresc valoarea alimentară a strugurilor, a mustului dar și a vinului, rolul lor fiziologic în organism fiind foarte important (*K, Mg, Ca*). Excepție fac mineralele de contaminare, îndeosebi plumbul care este foarte toxic pentru organism. Aceste substanțe minerale sunt necesare levurilor pentru desfășurarea proceselor de oxido-

reducere din must și vin, iar în cantități mici, intervin în procesele de stabilizare fizico-chimică a vinului (*Fe, Cu, Zn, Ca*), (ȚÂRDEA, 2007).

Vița de vie preia substanțele minerale din soluția solului, sub formă de cationi și anioni. Predomină potasiul și calciul, urmate de fier, fosfor, cupru, zinc, plumb, aluminiu etc. Cantitatea în substanțe minerale a strugurilor este foarte variabilă de la 1-3% în funcție de soi, natura solului din podgorie și regimul anual de precipitații (ȚÂRDEA, 2007).

Pe lângă aportul fiziologic de substanțe minerale din sol, strugurii se pot contamina cu cantități importante de minerale de proveniență exogenă (ȚÂRDEA, 2007) în special din resturile de pământ care aderă pe struguri la recoltare (Fe, Al), reziduurile de pesticide rămase pe struguri în urma tratamentelor fitosanitare (*Cu, Zn, Mn*), poluarea strugurilor prin depunerile de pulberi și de gaze din atmosferă (*Pb* în special), în timpul prelucrării strugurilor care pot intra în contat cu părțile metalice ale utilajelor (*Fe, Cu, Zn, Al, Ni, Cr*) (ȚÂRDEA, 2007).

Prin lucrările fitosanitare pe bază de *Cu*, datorită nutriției viței de vie, se acumulează în struguri cantități mici de cupru 0,2-0,4 mg/l must. Reziduurile, în special ale fungicidelor cuprice rămân pe suprafața strugurelui, astfel îmbunătățesc mustul cu cupru exogen, ajungându-se la 5-10 mg/l chiar și mai mult. Manganul este un microelement benefic pentru vița de vie, el este preluat din soluția solului, și transportat până în strugure unde se acumulează în cantități foarte mici 0,139-1,490 μg/gram de materie proaspătă (ȚÂRDEA, 2007).

Prezența *Pb* în struguri este nedorită, dar fiziologic vița de vie acumulează în struguri cantități mici de plumb 27-125 mg/kg, cu o medie de 58,2 mg/kg (TEISSEDRE, 1993). La aceste concentrații Pb nu este toxic, nu afectează sănătatea consumatorilor. În urma unor studii realizate pe strugurii botritizați, s-a ajuns la concluzia că aceștia aveau o concentrație mare de plumb (TEISSEDRE, 1993).

La fel ca și în cazul plumbului, nici prezența *Ni* în struguri nu este dorită. Strugurii conțin cantități mici și variabile de nichel 4,2-9,4 μm/kg (TEISSEDRE et all, 1998).

Un studiu realizat de ANGELOVA et al., 1999 care a studiat vița de vie cultivată într-o zonă intens industrializată din Bulgaria, a determinat concentrația *Pb* din struguri, *Pb* avea o valoarea 2,3 mg/kg Pb^{-1}, după spălarea bobului cu apă (distilată/bidistilată)

concentrația Pb din pielița strugurelui s-a diminuat mult. Media concentrației totală de *Pb* din bobul de strugure a oscilat între valorile 0,05 și 0,46 mg/kg Pb^{-1}.

3.1.5. Prezența micro-, macroelementelor și metalelor grele în vin

Vinul este o matrice complexă, care pe lângă componentele sale de bază: apa, alcoolul și zaharuri conține și o mare varietate de compuși organici dar și anorganici. Compoziția vinului este influențată de o serie de factori care în mare parte la rândul lor sunt influențați de arealul de cultură: varietatea de soi, tipul de sol, clima, procesul de vinificație, transportul dar și depozitarea (VOICA, et al., 2015).

Din punct de vedere chimic vinul este un complex de apă și etanol care conține atât substanțe organice cât și anorganice (DALIPI et al., 2015).

Trebuie remarcat faptul că valorile anumitor elemente anorganice din vin cum sunt: *Cu, Zn, As, Cd, Pb* la diferite etape ale procesului de vinificație sunt de mare interes, din cauza cerințelor legale (VOICA, et al., 2015). Determinarea conținutului de minerale din vin este extrem de importantă nu numai pentru industria vinului, în ceea ce privesc problemele de calitate a vinului, dar acest fapt poate fi privit și din perspectiva sănătății consumatorilor de vin (STELLA et al., 2011).

Determinarea compoziției vinului este o problemă importantă dar și dificilă. Există o multitudine de factori care pot influența compoziția vinului. Ei sunt legați de mediul înconjurător, inclusiv sol, climă, dar și unele procese din vinificație cum ar fi metoda de fermentare (STELLA et al., 2011).

Consumul zilnic de vin, în cantități moderate contribuie în mod semnificativ la aportul de elemente esențiale pentru organismul uman, cum ar fi: *K, Ca, Mg, Cr, Co, Fe, F, I, Mn, Mo, Ni, Se, Zn* (ESCHNAUER and NEEB, 1988; DALIPI et al., 2015; GOLANI-NIKOLAKAKI et al., 2002). Pe de altă parte, odată cu aportul acestor elemente esențiale, din vin pot să fie asimilate și metalele grele ca *Pb* și *Cd*, care sunt extrem de toxice pentru organismul uman (LARA et al., 2005). Trebuie precizat că doar în cazuri excepționale un vin poate prezenta urme (concentrații reduse) ale acestor metale toxice.

Conținutul în elemente minerale din vin este influențat de mai mulți factori, cea mai mare parte însă a metalelor grele este de origine naturală (KMENT et al., 2005;

KUNKEE and ESCHNAUER, 2003; POHL, 2007; DALIPI et al., 2015), reflectând geochimia solului pe care se cultivă vița de vie. Concentrațiile acestor metale grele și metale sunt influențate de maturitatea și varietatea strugurilor, tipul genetic și compoziția chimică a solului din podgorie, dar cel mai important factor care intervine în acumularea metalelor și metalelor grele sunt condițiile climatice din timpul creșterii și fructificării viței de vie (POHL, 2007).

Identificarea elementelor majore se efectuează în diferite regiuni ale lumii, cu scopul de a studia conținutul de metale din vin, de asemenea pentru a testa proveniența vinului, sau regiunea unde acesta a fost produs. Cercetări cu privire la trasabilitatea conținutului de metale grele din sol în vin s-au efectuat în țări ca: Italia, Germania, Portugalia și Franța (GIACCIO and VICENTINI, 2008); Spania (ÁLVAREZ et al., 2007; GONZÁLEZ et al., 2009; JOS et al., 2004), Republica Cehă, Slovacia (KORENOVSKA and SUHAJ, 2005); Ungaria (SASS-KISS et al., 2008), Africa de Sud (VAD DER LINDE et al., 2010), Elveția (GREMAUD et al., 2004).

În România determinarea macro-microelementelor din vin a fost realizată de către GEANA și colab., 2013. În urma unui studiu realizat pe 60 de vinuri de la noi din țară s-a ajuns la concluzia că *Rb* și *Mn* se găsesc în cea mai mare concentrație. Media concentrației de Mn este de 890.11 µg/l pentru toate probele de vin luate în studiu, cu valori de 1050,46 µg/l pentru vinurile roșii și 783,20 µg/l pentru vinurile albe. În cazul *Rb* concentrația medie a fost de 805,891 µg/l, pentru vinul roșu valoarea fiind 915,90 µg/l, iar pentru vinurile albe 732,55 µg/l. În urma analizelor s-a ajuns la concluzia că la vinurile luate în studiu pentru determinarea *Rb* și *Mn*, concentrația medie este sub limita maximă admisă de Legea viei și vinului din România (Legea 244/2002) (GEANA și colab., 2013).

Pentru a îmbunătăți cunoștințele despre trasabilitatea macro-microelementelor și a metalelor grele din vin, se recomandă a se dezvolta continuu noi tehnici de monitorizare a vinului dar și de a studia modul în care solul viticol își lasă amprenta sa geochimică asupra compoziției chimice a vinului dar și a produselor viti-vinicole (LIKAR et al., 2015).

Conținutul total de elemente minerale din vin are două surse majore:

- *prima sursă* - naturală, este solul, cu alte cuvinte o mare parte din micro-, și macroelementele din sol ajunge și în vin;
- a *doua sursă* poate fi împărțită în patru subgrupe:

- prin *aplicarea pesticidelor, fungicidelor* și a *îngrășămintelor* care conțin compuși pe bază de *Ca, Cd, Cu, Mn, Pb* și *Zn*, acestea ajung în sol, în struguri și implicit în vin (ÁLVAREZ et al., 2007; CVETKOVIĆ and al., 2006; GALANI-NIKOLAKAKI et al., 2002; KMENT et al., 2005; KUNKEE and ESCHNAUER, 2003; LARA et al., 2005; POHL, 2007; SOFIA PESSANHA et al., 2010). De exemplu, îngrășămintele fosfatice sunt cunoscute pentru conținutul ridicat de *Cd* (RAMACHANDRAN and D'SOUZA, 1998). Pesticidele folosite pentru a preveni sau pentru a combate forme de viață, vegetală sau animală aduc pagube directe sau indirecte plantațiilor, acestea putând crește concentrațiile de *Cu, Zn* din sol. Conținutul de cationi diferă considerabil în funcție de felul îngrășământului aplicat, el regăsindu-se în mare parte și în vin (GONZÁLES, 2005). Prin acest lucru se poate explica conținutul de potasiu, calciu și magneziu, și a altor oligoelemente destul de mare din unele tipuri de vin. (HUFNAGEL and HOFMANN, 2008; LEGIN et al. 2003).
- *solul suport de creștere* pentru vița de vie, poate să aibă în componența sa microelemente sau metale grele, care depășesc o concentrație maximă admisă, astfel acestea în urma proceselor de absorbție pot ajunge prin intermediul rădăcinilor până în vin. În această clasă sunt introduse metalele grele (*Pb, Ni, Cu, St*), ionii acestora deși în concentrație mică pot contamina vinul (KMENT et al., 2005).
- *Substanțele utilizate în procesul de vinificare,* pot constitui o sursă de contaminare în special cu *Fe, Al* și *Cr* (FRÍAS et al., 2001). Bentonita și alte substanțe folosite pentru limpezirea și conservarea vinului, pot constitui o sursă importantă de Al din vin (McKINNON, et al., 1992).
- *Utilajele și vasele folosite pentru obținerea vinului*, pot duce la contaminarea cu *Al, Cd, Cr, Cu, Fe* și *Zn*, în diferitele etape, datorită contactului prelungit cu utilajele care participă în procesul de vinificare, butoaiele folosite pentru manipularea vinului, tancurile care sunt folosite pentru depozitarea vinului (aluminiu, alamă, sticlă, oțel inoxidabil, lemn) (KMENT et al., 2005; LARA et al., 2005; POHL, 2007; SALVO et al., 2003).

Pentru evitarea contaminării atât a solului dar mai ales a vinului din cauza utilizării prea des a îngrășămintelor chimice se recomandă ca îngrășămintele chimice ce urmează a fi folosite să fie supuse unor analize chimice de speciere, pentru a se evidenția conținutul lor în special în metale grele care pot să pună în pericol sănătatea consumatorului (CENCIANI DE SOUZA et al., 2015).

În urma determinărilor efectuate pe soiul de vin Pinot noir, în Franța, s-a scos în evidență că patru cationi anorganici cum sunt: *Na, K* (metale alcaline) și *Ca, Mg* (metale alcalino-pământoase) au fost găsiți în probele de vin (ROVIO et al., 2011). Dintre cei patru cationi anorganici în cea mai mare concentrație se găsește magneziu (Mg^{2+} total de 65 mg/l^{-1}), în general între probele de vin nu apar diferențe semnificative în ceea ce privește conținutul total de magneziu (ROVIO et al., 2011).

Ionii metalici joacă un rol semnificativ în procesul de obținere a vinului, ei participând la reacții de oxidare, în metabolismul drojdiei (SCHLESIER et al., 2009).

Până în prezent s-au realizat destul de puține lucrări de specialitate despre compoziția minerală a vinurilor. În Republica Croația ORESČANIN et al., 2003 a analizat concentrațiile a nouă elemente (*Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V* și *Zn*), într-un eșantion de vin din Zlahtina, din insula Krk, situată pe țărmul Mării Adriatice. Conținutul de metale grele: *Cd, Cu, Pb, Zn* din diferite tipuri de vinuri croate a fost găsit de ŠEBEĆIĆ et al. în 2008, și de: *Cr, Cu, Fe, Mn* și *Zn* în 1998, de aceiași autori.

Unele elemente ca: *Ba, Cr, Co, Fe, Li, Mn, Ni, Se, Sr, Pb* au fost identificate în vinurile analizate într-o gamă foarte variată, în toate probele de vin, iar alte elemente cum ar fi : *Ca, Cu, Sb, Tl* prezintă variații mult mai mari în unele probe de vin, altele fiind sub limita de detecție (BUKOVČAN, 2007; ŠEBEĆIĆ, și colab., 1998). De asemenea trebuie precizat că în urma analizelor făcute asupra vinurilor procesate în apropierea coastei Dalmate, nivelul de cloruri din vin crește destul de mult.

Cercetări despre conținutul mineral al vinului au fost realizate și de CORNELIS și colab., 2003, 2005, care s-au axat mai mult pe conținutul metalelor grele din vin, în special al arsenului și impactul acestui metaloid extrem de toxic asupra viței de vie, implicit asupra vinului. Studiile de specialitate arată că arsenul, este găsit în vinurile cu consistență erbacee mare, dar și unde s-au folosit insecticide pentru a spori producția de struguri (MORENO și colab., 2000).

Solurile multor podgorii, timp de mai multe decenii au fost tratate cu compuși ai cuprului care de cele mai multe ori depășeau considerabil normele Comunității Europene. Din această cauză, nu este deloc surprinzător faptul că, cuprul este unul dintre cele mai dese metale întâlnite în special în solul plantat cu viță de vie, dar care poate ajunge și în vin. Concentrațiile mari de *Cu*, dar mai ales în combinație cu mai multe metale: *Fe, Mn, Zn, Ni, Pb, V*, pun serios în pericol viața consumatorilor de vin (NAUGHTON and PETRÓCZI, 2008; PETER et al., 2011b).

3.2. ABSORBȚIA ȘI DESORBȚIA SUBSTANȚELOR MINERALE DIN VIȚA DE VIE

Este unanim acceptată ideea că plantele superioare absorb substanțele minerale preponderent prin sistemul radicular, organul specializat în îndeplinirea acestei funcții și într-o oarecare măsură prin frunze. IRIMIA (2012) afirmă că, absorbția elementelor minerale la vița de vie se realizează prin rădăcini, prin hifele micorizelor, și într-o mai mică măsură prin frunze. Cele mai active zone ale rădăcinii în absorbția substanței nutritive (sau a apei) sunt zona netedă și zona perișorilor absorbanți, în care membranele celulelor sunt subțiri și ușor permeabile.

Conținutul de elemente nutritive din sol se determină prin analize agrochimice, iar optimizarea acestuia în forme direct asimilabile sau potențial asimilabile pentru plante, face obiectul expres al tehnologiilor de fertilizare. Pentru stabilirea necesarului de îngrășământ se ține cont de necesarul biologic al fiecărui butuc de viță de vie în parte, fără a fi depășit acest necesar, iar dacă nu se ține cont de aceste recomandări bazate pe cercetări științifice mai mult ca sigur că vița de vie va avea de suferit.

Vița de vie extrage anual din sol, însemnate cantități de elemente nutritive în perioada de vegetație activă, nivelul lor depinzând de o serie de factori, ecoclimatici, ecopedologici, genetici, tehnologici prezenți în ecosistemele viticole. Consumul de elemente minerale (în special de elemente nutritive) este strâns legat de fenofazele de vegetație pe care le parcurge vița de vie.

Din punct de vedere al energiei necesare, procesul de absorbție este de două feluri:

- absorbție pasivă, care se desfășoară fără consum de energie metabolică;
- absorbție activă, care are loc cu consum de energie metabolică.

În general, plantele absorb elemente și substanțe nutritive prin sistemul radicular, prin cele două tipuri de absorbție (tabelul 3.3), atât activ cât și pasiv, iar intensitatea cu care participă fiecare dintre ele este influențată de tipul de ion sau de substanța nutritivă, de specia de plantă, de necesitățile de consum dar și de vârsta plantei. De exemplu, deși ionul de K^+ este absorbit preponderent activ, se consideră că parțial el este absorbit și pe cale pasivă. Un lucru foarte important de precizat este că plantele dar și vița de vie pot să absoarbă concomitent atât cationi cât și anioni (BUBOI, 2000).

Tabelul 3.3 / *Table 3.3*

Modul de absorbție al principalelor elemente nutritive la vița de vie
Absorption mode in grapevine of the main nutrients

Macro-elemente / *Macro-elements*	Absorbție / *Absorption*		Micro-elemente / *Micro-elements*	Absorbție / *Absorption*	
	Pasivă / *Passive*	Activă / *Active*		Pasivă / *Passive*	Activă / *Active*
NO_3^-	+	+	Fe^{2+}		+
NH_4^+		+	Mn^{2+}		+
$H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}		+	Cu^{2+}		+
K^+	1/10	9/10	Zn^{2+}		+
Ca^{2+}	++++	+	$B(OH)_4^-$	++++	+
Mg^{2+}	3/10	7/10	MoO_4^{2-}		+
SO42-		+			

Sursa/*Source*: (Borlan 1992, 1994; Mengel 1987 citați de BUBOI, 2000)

3.2.1. Absorbția prin sistemul radicular

Rădăcinile viței de vie absorb elemente nutritive numai sub formă ionică. De exemplu, se poate vorbi de absorbția elementului nutritiv *K*, care este un metal monovalent, deoarece nu poate fi absorbit ca atare, în schimb se poate vorbi de K^+ care rezultă din disocierea unei stări:

$$KCl \leftrightarrow K^+ + Cl^-$$

Deplasarea elementelor în soluție nutritivă se face numai când ele sunt în stare ionică, și sub influența forțelor electrostatice, numai în această stare ele intră în reacții de schimb cu ionii din celulele perișorilor absorbanți.

Absorbția substanțelor minerale se caracterizează prin acumularea acestora în sucul celular, într-o concentrație care depășește cu mult concentrația din mediul extern și în procesul de acumulare a lor în plante (vița de vie) manifestă o selectivitate, adică unii ioni sunt preferați, în detrimentul altora (de exemplul ionii de K^+ față de cei de Na^-) (Steward et al., 1942; Potapov, 1956; Sutcliffe 1962, citați de TRIFU și colab., 1997).

Conform literaturii de specialitate, unii autori consideră că prin determinarea conținutului de substanțe minerale de la nivelul rădăcinilor viței de vie, se poate obține o imagine despre biodisponibilitatea/bioaccesibilitatea elementelor nutritive pentru creșterea și fructificarea viței de vie (Brun și colab., 1998; 2001; Chaignon și colab., 2003; Walker și colab., 2003; Yu și colab., 2004; Wang și colab., 2004; Feng și colab., 2005; Ortiz și colab., 2006; Alvarez și colab., 2006; Chopin și colab., 2007; Ko și colab., 2007 citați de CHOPIN și colab., 2008).

În legătură cu stabilirea zonei active care participă la absorbția elementelor nutritive a rădăcinilor, cercetările arată că absorbția intensă are loc la nivelul porțiunii rădăcinii care se află în creștere. În zonele de creștere a rădăcinii celulele nu sunt încă suberificate și sunt mai ușor penetrabile atât pentru cursul de apă cât și pentru ionii substanțelor nutritive.

Structura celulară a perișorilor absorbanți joacă un rol important în absorbția ionilor nutritivi. În drumul lor ionii sunt nevoiți să străbată mai multe bariere/componente ale celulei. Ei pătrund în perișorii absorbanți prin stratul citoplasmatic. La exteriorul acestui strat citoplasmatic se găsește membrana scheletică, care are rolul de a favoriza permeabilitatea.

Factorii care influențează în mod direct absorbția radiculară a elementelor nutritive sunt în primul rând cei care influențează deplasarea ionilor în sol prin curgerea liberă cu fluxul de apă sau prin difuziune. Multe aspecte ale absorbției, transportului dar și utilizării elementelor nutritive sunt sub control genetic, aceste procese sunt influențate de specia, genotipul dar și vârsta plantei. Factorii care joacă un rol esențial în absorbția elementelor nutritive pot fi împărțiți în trei grupe: factori legați de plantă, factori legați de mediu și factori legați de sol.

Absorbția prin schimb ionic se realizează ca rezultat al formării neîntrerupte în celule a ionilor de hidrogen, de exemplu când concentrația ionilor de H^+ pe o latură a

membranei permeabile pentru cationi și impermeabilă pentru anioni devine superioară, cationii (potasiu de exemplu) pot fi absorbiți împotriva gradientului de concentrație. Starea de echilibru dinamic apare atunci când viteza de formare a ionilor de H^+ de către celule și viteza difuziunii ionilor de K^+ și H^+ prin membrană în direcții opuse devine egală.

Există o legătură foarte strânsă între absorbția substanțelor minerale și procesul de respirație, această legătură este în primul rând demonstrată de faptul că procesul de absorbție și transport al substanțelor minerale împotriva gradientului de concentrație necesită cheltuială de energie. Ori este cunoscut faptul că, energia care se utilizează în procesele metabolice depinde în mod fundamental de procesul de respirație.

Absorbția anionilor se face, independent de cea a cationilor, care sunt manevrați în mod pasiv. Cationii sunt desprinși de pe substratul exterior în schimbul ionilor de H^+, care părăsesc planta, după care cationii migrează în virtutea diferenței de potențial spre interiorul anionic electronegativ al plasmei.

Cationii sunt absorbiți pasiv de-a lungul „cărărilor de absorbție”, sub influența unui gradient electric produs prin absorbția anionilor. Între procesele de respirație și absorbția cationilor nu există un raport cantitativ.

În principiu, mecanismul prin care ionii nutritivi ajung la suprafața rădăcinii este dirijat de patru procese de bază:

- difuzarea ionilor din sol (→) soluție spre rădăcini;
- mișcarea liberă a ionilor din soluție spre sistemul radicular;
- contactul direct al sistemului radicular cu ionii nutritivi din faza solidă;
- creșterea sistemului radicular la vița de vie.

După pătrunderea elementelor nutritive în sistemul radicular al viței de vie, ionii circulă radiar de la o celulă la alta pe calea perișorilor absorbanți (sau rizodermă), scoarță, endoderm, periciclu după care trec în xilem, prin care sunt transportați în organele supraterane ale plantei. O parte din ionii absorbanți rămân în celulele pe care le străbat pe drumul parcurs spre xilem, o parte infimă din ionii transportați ajung în floem și circulă spre vârful rădăcinii.

După ce ajung în vasele de lemn, ionii sunt transportați în sens ascendent împreună cu apa, sub influența curentului de transpirație spre zonele de creștere a viței de vie, frunze,

flori, coarde dar și în struguri. În aceste organe ionii se pot acumula în celule sub formă de combinații complexe sau pot rămâne în vacuole sub formă de ioni.

În pereții celulelor epidermice și corticale ale sistemului radicular dar și în spațiile intercelulare din această zonă radiculară, pot pătrunde foarte ușor, apa încărcată cu ioni și substanțe nutritive sub influența procesului de transpirație a viței de vie și a proceselor de difuziune, facilitate de consumul viței de vie. Spațiile capilare dintre microfibrele celulozice ale pereților celulari au în medie diametrul de 10 nm, mai mare de 25 de ori decât cel al moleculelor de apă, de 33 de ori față de ionul NH_4^+, de 37 de ori față de ionul de K^+, de 50 de ori mai mare decât ionul de Ca^{2+}, de 77 ori față de Mg^{2+} și de 11 ori față de glucoză (estimări pe baza cercetărilor realizate de Lutge și Pitman, 1976, citați de GRECU, 2006) deci mult mai mare, chiar în cazul ionilor hidratați, când diametrul crește de cca. 1,4-4 ori față de cei nehidratați, porii pereților celulari sunt însă mult mai mari decât cel al ionilor (BUBOI, 2000).

Spațiul extracelular, exterior plasmalemei (membrana care separă citoplasma la exterior), în care poate pătrunde pasiv soluția solului dar și soluția nutritivă, formează un așa numit *spațiu liber aparent* al rădăcinii, sau *apoplasm*, al cărui volum total este de cca. 10% din volumul total al celulelor sistemului radicular (Levit, 1957 citat de (BUBOI, 2000).

Secrețiile sistemului radicular al viței de vie, în special cu ioni de H^+ și acizii organici, contribuie la solubilizarea elementelor din compuși greu solubili, făcându-le astfel bioaccesibile pentru vița de vie. Aceste secrații radiculare ale viței de vie sunt de natură organică dar și minerală, au în componența lor cationi și anioni (H^+, K^+, H_2PO_4 și Ca^{2+}). Unele exsudate radiculare pot stimula dezvoltarea unor microorganisme, care sunt implicate în procesele de mineralizare și biosinteză a humusului, altele în procese de solubilizare a unor compuși. Alte substanțe organice au efect chelatant asupra unor microelemente metalice, în modul acesta favorizând procesele de absorbție.

3.2.2. Absorbția extraradiculară

Deși toate organele aeriene ale plantelor dar și ale viței de vie sunt capabile să absoarbă substanțe minerale, inclusiv fructele (strugurii), cea mai intensă absorbție are loc

prin frunze. O parte din substanțele minerale absorbite prin frunze este asimilată în țesuturile acestora, iar o mică parte este vehiculată spre sistemul radicular, unde este inclusă în diferitele procese ale metabolismului.

Folosind pe scară tot mai largă erbicidele, insecticidele dar și fungicidele s-a sugerat administrarea combinată a acestora cu îngrășăminte, pe cale extraradiculară. Absorbția prin frunze a sărurilor minerale depinde de suprafața, de forma lor, și modul de așezare a frunzelor. În urma cercetărilor s-a constatat că frunzele monodicotiledonatelor absorb mai greu sărurile minerale comparativ cu frunzele plantelor dicotiledonate.

S-a mai observat că frunzele tinere absorb sărurile minerale mai intens decât cele bătrâne. O posibilă explicație pentru acest fenomen este că are loc treptat o îngroșare a cuticulei și o reducere a activității metabolice. Cationii Mg^{2+}, Ca^{2+} și K^{+} sunt absorbiți de frunze mai ușor decât anionii PO_4. Ionii minerali dar și diversele substanțe organice aplicate extraradiculară, pe frunze, prin diverse procese tehnologice, sau care ajung pe plantă odată cu apa din precipitații sau cu cea de irigație, pătrund în frunze prin stomate dar și prin cuticule și ajung în interiorul frunzelor, devenind accesibile pentru absorbția în mezofilul celulelor (Tisdale, 1993, citat de BUBOI, 2000).

Elementele nutritive în principal macroelementele administrate pe cale extraradiculară pot fi absorbite cu ușurință de către vița de vie, până la o concentrație de 1,5‰, iar microelementele până la o concentrație de 0,001-0,0005 %.

La toate plantele dar și la vița de vie, absorbția soluțiilor prin frunze este restricționată foarte mult de peretele extern al celulelor epidermice, care este acoperit de un strat de ceară și cutină. Pe de o parte acest perete protejează plantele de pierderea excesivă a apei prin transpirație, iar pe de altă parte le protejează de pierderea substanțelor nutritive ușor solubile din frunze prin spălare cu apă de ploaie. Acest perete este încărcat electronegativ, cu intensitate crescătoare dinspre exterior spre interiorul peretelui celulelor epidermice, stratul cuticular funcționând ca un schimbător de ioni. Gradientul de sarcină care se formează favorizează păstrarea ionilor de-a lungul lui, ceea ce constituie un important rol pentru absorbția îngrășămintelor foliare.

Pătrunderea substanțelor nutritive (micro-, macroelementele și metalelor grele) prin stratul cuticular are loc prin pori și prin rețeaua de canalicule (estodesme) care formează ectodesmata. După difuziunea ionilor prin cuticulă spre membranele plasmatice

ale celulelor mezofilului, la nivelul plasmalemei acestor celule are loc procesul de absorbție propriu-zisă care se desfășoară activ.

În cazul viței de vie, absorbția directă a substanțelor sub formă de soluții prin stomatele deschise este destul de redusă, deoarece celulele protectoare din cavitățile stomatele sunt acoperite de un strat cuticular intern.

La vița de vie, absorbția Cu^{+} este foarte rapidă, dar în cazul coacăzului roșu și negru această absorbție este redusă la minim, chiar stopată (BUBOI, 2000). Absorbția este mai intensă pe partea inferioară a frunzelor decât pe cea superioară, în special în zona nervurilor.

Rata absorbției de micro-, macroelemente și metale grele este de obicei mai mare noaptea decât ziua, din cauza umidității relative a aerului din timpul nopții, iar frunza este acoperită cu rouă, ceea ce contribuie la solubilizarea dar și la pătrunderea acestor elemente. În timpul zilei, momentul cu intensitate maximă înregistrat de absorbție a elementelor este dimineața și seara, comparativ cu miezul nopții, când se înregistrează minimul acestui proces.

Un factor important care contribuie la absorbția elementelor în frunzele viței de vie este lumina. Ea facilitează absorbția stimulând activități metabolice generale ale plantelor, în special prin refacerea ATP-ului care furnizează energia necesară absorbției active a elementelor nutritive.

În cazul frunzelor viței de vie, dar și a restului plantelor care au frunzele late, cu epiderma păroasă sau rugoasă, s-a ajuns la concluzia că metalele grele (*Pb, Cd, Zn*) sunt reținute mai puternic. Oxizii metalelor grele ajung din atmosferă pe suprafața frunzelor, pătrund chiar în interiorul acestora, chiar dacă aceste metale grele nu dăunează viței de vie, constituie o sursă de poluare în lanțul trofic.

Un studiu realizat de TEISSEDRE, et al., 2008 asupra viței de vie plantată pe un sol cu textură lutoasă, în urma administrării în sol a azotatului de plumb a urmărit efectul plumbului asupra viței de vie. În acest fel s-a ajuns la concluzia că, azotatul de plumb adăugat în solul suport de creștere, s-a translocat în lemnul viței de vie, în special în lemnul bătrân (multianual).

Mai multe studii au arătat că nu există o corelație bine determinată între conținutul solului viticol în plumb și conținutul de plumb din frunzele viței de vie, sau din produsele

agricole. S-a constatat că procesul de biodisponibilitate al plumbului de a pătrunde în vița de vie (din sol) este unul foarte complex, și care nu a fost pe deplin elucidat.

Prin acumularea unor cantități mari de metale grele (*Pb, Cd, Zn*) în frunzele viței de vie, la dereglarea ratei de absorbție a macroelementelor, cât și la dereglarea metabolismului general al viței de vie prin inactivarea unor enzime.

3.2.3. Desorbția substanțelor minerale

Ca și în cazul absorbției, procesele de desorbție a elementelor nutritive din plantă în sol prin intermediul sistemului radicular al viței de vie (dar și prin alte organe ale viței de vie), pot fi active cu consum de energie metabolică, sau pasive, din procesul de difuziune fără consum de energie. Elementele care sunt eliminate în rizosferă sunt sub formă anorganică, de ioni, sau integrate în molecule ori în radicali organici. Procesul de desorbție poate fi un proces fiziologic normal, când pentru a absorbi activ anumite elemente sistemul radicular elimină ioni, cum sunt cei de H^+ sau OH^-, radicali sau acizi organici. Poate fi un proces fiziologic anormal, ca urmare a unor perturbări fiziologice, cum sunt stările patologice, lipsa oxigenului, sistemul radicular a intrat în descendență, sau când procesul de desorbție prin difuziune se intensifică (Burzo, 1999 citat de BUBOI, 2000).

Cantități apreciabile de săruri sunt eliminate prin sistemul radicular, aceste pierderi se datorează, în întregime unor procese pasive, care au loc la nivelul rădăcinilor, nesemnalându-se până acum cazuri de desorbție activă.

În același timp, prin procesul de desorbție a elementelor nutritive, vița de vie poate să elimine atât prin sistemul radicular dar și prin frunze, metalele cu efect poluant (*Pb, Cd, Ni, Co*), dar acest aspect încă nu este pe deplin înțeles, potrivit specialiștilor în domeniu.

Desorbția cationilor este mai frecventă decât cea a anionilor, și ea crește în intensitate cu atât mai mult cu cât reacția solului este mai acidă. Intensitatea desorbției cationilor este de asemenea mai mare la solurile cu capacitate mare de absorbție cationică, și la speciile de plante la care capacitatea de schimb cationic a sistemului radicular este mai redusă. Elementele nutritive sunt cu atât mai greu desorbite din sistemul radicular, cu cât ele sunt integrate mai rapid în compuși organici specifici plantelor și cu atât sunt mai greu mobile în plantă. În modul acesta se explică faptul că *K*, care se găsește în totalitate în

plantă sub formă de ioni, K^+, și care este foarte mobil în plantă, este desorbit mult mai ușor decât Ca^{2+} sau Mg^{2+}. Desorbția cationilor depinde mult de compoziția și concentrația soluției nutritive, de specie, umiditatea solului, dar și de faza de vegetație (BUBOI, 2000).

Dacă apa de ploaie, care ajunge pe suprafața frunzelor are o reacție acidă, cationii pot fi translocați din cuticulă prin schimb cu ionii de hidrogen. „Glandele de calciu” ale saxifragaceelor sunt stomate modificate, care pot să emită un lichid de gutație bogat în săruri de calciu. În contact cu aerul lichidul se evaporă, iar pe suprafața frunzelor rămâne un strat de carbonat de calciu (BUBOI, 2000).

CAPITOLUL IV

SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRILOR

4.1. MOTIVAȚIA CERCETĂRII

Siguranța alimentară în raport cu starea de sănătate a consumatorilor constituie o preocupare permanentă a oamenilor de știință dar și a specialiștilor din domeniu. Produsele alimentare cu rol direct în dezvoltarea organismului uman, trebuie evaluate atât ca sursă de nutrienți, plastici și biostimulatori, cât și ca sursă de vehiculare a unor substanțe poluante, cu impact mai mult sau mai puțin grav asupra mediului dar și asupra organismului uman/animal.

În această categorie de substanțe poluante sunt incluse și metalele grele împreună cu compușii acestora, atunci când concentrația lor depășește anumite limite maxime admise, sunt considerate poluante/toxice pentru consumator.

Modul în care aceste metale grele se pot acumula în organismele vegetale și animale, inclusiv în cele umane, dar și patologia pe care o determină justifică interesul care se acordă acestor poluanți. Lipsa de monitorizare și control a metalelor grele din soluri, aer, ape pot pune în real pericol mediul ambiant și mai ales sănătatea umană. Metalele grele se întâlnesc în mediul înconjurător în mod natural sau supradozat (din surse artificiale) care derivă în principal din activitățile de minerit, industria metalurgiei neferoase, arderea combustibililor solizi dar și lichizi, circulația rutieră prin gazele de eșapament.

Motivația este justificată și de considerentele:

- nu există informații dar nici lucrări științifice cu privire la cele trei areale luate în studiu privitor la conținutul total de micro,-macroelemente și metale grele pe lanțul sol-coardă-frunză-must-vin.
- obținerea de noi informații cu privire la bioacumularile de substanțe cu efect poluant în must și vin, informații utile pentru monitorizarea și gestionarea lor sub aspectul cantității și efectelor nocive.

- extinderea sferei de cunoaștere pentru o perioadă de timp determinată, cu date cantitative privind nivelul de contaminare cu metale grele a solului, a viței de vie, a mustului dar și a vinului.
- aprecierea gradului de contaminare a vinului cu metale permite să fie prevăzut pericolul potențial pentru sănătatea consumatorilor.

4.2. SCOPUL CERCETĂRILOR

Scopul principal al cercetărilor este acela de a stabili gradul de poluare din cele trei locații: Baia Mare (Maramureș), Turulung Vii (Satu Mare) și Șimleul Silvaniei (Sălaj), precum și urmărirea trasabilității unor micro,-macroelemente și metale grele de la nivelul solului la plantă - vița de vie -, cultivată la distanțe variabile față de sursa de poluare, din nord-vestul României.

Determinarea conținutului de minerale din vin este extrem de importantă nu numai pentru industria vinului, privind calitatea acestuia, dar mai ales din perspectiva sănătății consumatorilor de vin. Prin urmare, este necesar să se îmbunătățească cunoștințele, despre influențele unui sol contaminat cu metale grele asupra creșterii și fructificării viței de vie. Pe lângă determinările conținutului de micro,-macroelementelor și metalelor grele din sol, sunt necesare determinări privind și diversele surse de contaminare cu acestea precum și potențialul lor de poluare.

4.3. OBIECTIVELE CERCETĂRII

Pentru realizarea scopului propus activitatea de cercetare are următoarele obiective:

1. observații privind condițiile ecoclimatice specifice arealelor cercetate și efectele acestora în dimensionarea fenomenului de poluare/contaminare;
2. determinarea principalilor parametri fizico-chimici ai solurilor cercetate și caracterizarea lor (pH-ul, potențialul redox, conductivitatea electrică);
3. determinarea micro,-macroelementelor și metalelor grele în forme totale, din probele de sol (utilizând spectrometria de absorbție atomică, tehnica în flacără AAS)

și interpretarea acestora în legătură cu fenomenul de poluare/contaminare a solului și vegetației prin raportarea valorilor obținute la valorile de referință;

4. determinarea micro,-macroelementelor și metalelor grele din probele vegetale (coardă, frunză), utilizând AAS cu nivelul de contaminare și periclitare a siguranței alimentare prin raportarea valorilor obținute la valorile admise de legea în vigoare.
5. determinarea micro,-macroelementelor și metalelor grele din probele de must și vin, și raportarea rezultatelor obținute la valorile admise de legea în vigoare.
6. influența condițiilor ecoclimatice asupra calității strugurilor, mustului și vinului.
7. interacțiuni între micro-, macroelementele și metalele grele în sistemul sol-plantă-vin.

CAPITOLUL V

MATERIALUL BIOLOGIC ȘI METODELE DE CERCETARE

5.1. MATERIALUL BIOLOGIC

Pentru realizarea obiectivelor propuse au fost luate în analiză trei soiuri de struguri pentru vin: Fetească albă, Fetească regală și Riesling italian. Soiurile au fost altoite pe portaltoiul Berlandieri x Riparia Kober 5 BB (Kober 5 BB).

5.1.1. Descrierea soiurilor de struguri

5.1.1.1. Fetească albă

Sinonime. Fetișoara; Păsărească albă; Poamă păsărească; Poama fetei; Leanka; Leánykaszölö; Mädchentraube; Fetească; Fetească albă (Raisin blanc de Fetești) (GHERASIM C., și colab., 1959), (LUNG, 2012).

Origine. Acest soi este cunoscut în țara noastră cu mult timp înainte de invazia filoxerei. În legătură cu originea acestui soi nu se cunosc date precise. După unii autori Fetească albă ar fi adusă în zona Ardealului, din Germania sau din Boemia. *După ampelografii maghiari, soiul Fetească albă ar fi originar din zona Ardealului* (GHERASIM C., și colab., 1959). Provine din soiul Fetească Neagră prin selecții populare.

Caractere ampelografice. *În faza de dezmugurire*, la deschiderea mugurilor rozeta este ușor scămoasă, de o culoare verde, cu o nuanță arămie-roșiatică. *În faza de înflorire și creștere a lăstarului*, primele două frunze sunt cu câte trei lobi, de culoare arămie-roșiatică, cu ușoare urme de scame pe partea superioară dar și peri rari situați pe partea inferioară. Frunza a treia este de o culoare verde spre arămiu. Următoarele două frunze au câte cinci sau trei lobi cu dinții lungi, ascuțiți și care sunt ușor înclinați; au culoare verde-monoton, glabre

și netede, prezintă un aspect lucios pe partea superioară și slab păroasă pe partea inferioară. Lăstarul este glabru, striat, are culoarea roșu-castaniu pe partea însorită (LUNG, 2012).

Sinusurile laterale superioare sunt adânci având forma literei U sau forma ovală semiînchisă. Sinusurile inferioare sunt puțin mai decupate, au forma literelor de U sau V. Sinusul pețiolar este caracteristic, acesta este larg deschis, având formă de acoladă, astfel constituind un caracter de soi. Pețiolul este destul de subțire, de 8-10 cm lungime însă este mai scurt decât nervura mediană, este de culoare verde-roșiatică (LUNG, 2012).

Inserția ciorchinilor sau a inflorescențelor se realizează pe nodurile 4-5. *Inflorescența* este uniaxială, uneori poate fi uniaripată, și are o formă cilindrică, de o mărime mijlocie, având în medie 7-9 cm.

Fig. 5.1. Fetească albă

În faza de înflorire, acest soi înflorește normal, aruncând corola cu ușurință. Floarea este hermafrodită normală de tipul 5, prezentând uneori abateri spre tipul 6; are 5 sau 6 stamine normal închise, soiul este autofertil. Ovarul are 2 loji cu 4 ovule la număr. Acest soi este autofertil.

În faza de creștere a bobului, lăstarul în luna iunie-iulie are culoare verde-castaniu, cu o nuanță roșiatică, glabru și lucios. Vârful dar și prima frunză ușor scămoasă și au culoarea verde-gălbuie, cu nuanță spre arămiu. Frunzele următoare până la a cincea, sunt adânc cincilobate, sunt lucioase, verzi-arămii, prezintă dinți și nervurile verzi, cu urme de scame pe ambele fețe. Marginile inferioare ale limbului sunt drepte, întinse, iar frunzele apar fără sinus pețiolar. *Cârceii* sunt trifurcați, au culoarea verde, aceștia pot fi și cafenii spre baza lor (GHERASIM și colab., 1959).

Frunza normală are mărimea mijlocie, având 14-15 cm lungime și 13,5-15 cm lățime, în general au 5 lobi, pot să fie și cu 3 lobi dar mai rar, glabră și netedă pe partea superioară, cu peri scurți și destul de deși pe partea inferioară.

Marginea frunzei prezintă dinți rari, lungi care sunt ascuțiți și ușor înclinați, cu vârfurile mucronale de culoare gălbuie. Dintele din vârful lobului terminal este ascuțit și alungit. *Nervurile* au culoarea verde deschis și sunt proeminente doar pe partea inferioară. *Sinusurile laterale superioare* sunt adânci și marcate, având forma literei U sau formă ovală semiînchisă. *Sinusurile inferioare* sunt puțin decupate și deschise, având forma literei U sau V. *Sinusul pețiolar* este caracteristic soiului, larg deschis, în formă de acoladă. *Pețiolul* este subțire, 8-10 cm lungime, însă este mai scurt decât nervura mediană, și poate să prezinte o culoare verde-roșiatică (Figura 5.1) (GHERASIM, și colab., 1959).

În faza de maturare a strugurilor, aceștia sunt uniaxiali, rareori aripați, se prezintă sub formă cilindrică sau cilindro-conică, mărime submijlocie, având în medie aproximativ 12 cm lungime, boabele sunt dese, dar sunt neomogene. *Pedunculul* are în medie 2,5 cm lungime. *Bobul* este de formă sferică, de 13 mm în diametru, iar la maturitatea deplină are culoarea verde–rumenită, cu punctul pistilar aparent, constituind astfel un caracter de soi. Miezul este zemos, dar nearomat. *Pedicelul* este în medie de 4 mm lungime. *Pensula* este scurtă, de 2–3 mm și prezintă o culoare verde-gălbuie. *Pielița* este groasă și brumată. *Sămânța* are în medie 5 mm lungime și 4 mm lățime, are culoarea cafenie, cu chalaza roșiatică, ovală și cu ciocul scurt (GHERASIM, și colab., 1959).

În faza de maturație a lemnului și de cădere a frunzelor, acestea cad spre sfârșitul toamnei, cu trecerea timpului se pătează în galben. *Coarda* este viguroasă și prezintă o culoare cafenie-gălbuie, este intens colorată la noduri, pronunțat striată și punctată. *Internodurile* au lungimea cuprinsă între valorile 8-13 cm, iar diametrul între nodurile 7 și 11 este de 8/9 cm. *Ochii* sunt conici, îngroșați la bază, de o culoare brună-roșiatică. *Scoarța* lignificată și se exfoliază în aschii și plăci.

Însușiri agrobiologice. Acest soi se adaptează bine la un climat temperat mijlociu. Pentru încheierea ciclului de vegetație activă necesită aproximativ 2500-3400^{0}C temperatură pe care o poate acumula în decursul de 160-195 de zile. Se comportă bine în podgoriile nordice, unde strugurii acumulează o cantitate mai mare de zahăr dar păstrează o aciditate mai ridicată. Trebuie precizat că soiul Fetească albă este un soi de zile lungi.

Fazele de vegetație. Dezmugurire are loc în prima jumătate a lunii aprilie, în unii ani putând întârzia până la începutul lunii mai sau chiar iunie. Înflorirea se desfășoară în decursul lunii mai sau în primele două decade ale lunii iunie. Pârga începe în cea de-a doua

decadă a lunii iulie și se poate prelungi până la sfârșitul lunii august. Coacerea strugurilor se încheie în luna septembrie, iar în unii ani, poate să se prelungească până în prima decadă a lunii octombrie.

Creșterea și vigoarea. Fetească albă are o creștere viguroasă, uneori este chiar luxuriantă.

Acest soi se adaptează destul de bine în podgoriile mai nordice unde strugurii se maturează mai lent, astfel putând acumula maximum de zaharuri fără ca aciditatea să fie coborâtă sub normal. Are o rezistență crescută la ger, nefiind însă rezistent la putregaiul cenușiu. Nu este atacată de *Cochylis* și *Eudemis* dar strugurii copți sunt mâncați de păsări.

Este un soi viguros, din cauza acestui aspect în momentul în care este supus la tăieri scurte sau altoiri pe portaltoi care au o vigoare mare, acest soi are o creștere luxuriantă, produce lemn mult, astfel dăunând în mod direct producției de struguri. Sistemul de tăiere potrivit acestui soi este unul mixt, cu coarde lungi de 16-20 de ochi, iar tăierea scurtă nu se aplică acestui soi.

Însușirile tehnologice. *Epoca de coacere*. Trebuie precizat că acest soi are coacerea relativ timpurie. Epoca de coacere predominantă soiului este epoca a IV-a şi a V-a. Iar în anii reci și ploioși, maturitatea deplină poate să întârzie până în epoca a VI-a. Strugurii acestui soi trec relativ ușor în faza de supracoacere. Deși aceștia nu sunt rezistenți la putrezire, se culeg mai târziu, iar conținutul de zaharuri a strugurilor crește în toamnele lungi și secetoase până la valoarea de 286 g/l. Fetească albă dă producții mijlocii. S-au obținut producții variind între 3,2-3 kg/ butuc, respectiv între 12,000 și 14,000 kg strugurii/ ha.

Utilizarea și caracterizarea agro-economică. Fetească albă este considerat unul dintre cele mai valoroase soiuri românești de vin, din cauză că au o putere ridicată de acumulare a zaharurilor în struguri și o bună adaptare la condițiile pedoclimatice și ecoclimatice din nord-vestul țării. Vinurile de calitate deosebită ce se obțin în aceste zone sunt superioare seci, demiseci sau dulci–licoroase, aromatice constituite și cu buchet specific soiului. În cupaj poate să imprime vinurilor o nuanță fină, armonizându-le gustul și buchetul. De precizat este că soiul Fetească albă preferă localități mai puțin însorite, din această cauză el este caracteristic pentru plantațiile din podgoriile situate în regiunile mai nordice ale țării noastre.

Zonare. Se cultivă cu precădere în podgoriile situate în zona Transilvaniei și Moldovei. Se mai găsește cultivat și în Germania, Ungaria dar și în Republica Moldova.

5.1.1.2. Fetească regală

Sinonime. Galbenă de Ardeal; Dănășană; Dunnesdörfer Königsast; Feteasca Korolevskaia (GHERASIM C., și colab., 1959), (LUNG, 2012).

Origine. Fetească regală este originară din comuna Daneș, de lângă Sighișoara. Acest soi este rezultatul unei hibridări naturale realizată între Fetească albă x Grasa de Cotnari. Fetească regală a fost înmulțită de către pepinieristul Gașpari din Mediaș și s-a răspândit la început sub denumirea de „Dunnesdörfer Königsast”. Urmând ca în anul 1928, la o expoziție de vinuri și fructe de la București, să primească denumirea de Fetească regală, care s-a consacrat. S-a extins în toată țara unde actual ocupă al doilea loc ca suprafață cultivată, aproximativ 15,000 hectare.

Caractere ampelografice. *În faza de dezmugurire,* la deschiderea mugurilor, Fetească regală are rozeta pufoasă, de o culoare verde-albicioasă, cu marginile roz-violacee și liziera cafenie-roșiatică. *În faza de înfrunzire și creștere a lăstarului,* primele două-trei frunze sunt întregi, prezintă scame pe partea superioară, alb pufos pe partea inferioară, cu nervuri verzi, vizibile; prima frunză are o culoare alb-gălbuie, iar frunzele a doua și a treia sunt verzi, de o nuanță galben-bronzată. Frunzele a patra și a cincea sunt de asemenea întregi, de culoare verde și prezintă puține scame pe ambele fețe, cu nervuri păroase poziționate pe partea inferioară. Lăstarul este verde-roșiatic, cu o nuanță mai intensă la noduri, este striat și prezintă scame spre vârf.

Inserția ciorchinilor (inflorescențelor) se realizează pe nodurile 4/5 sau 4/5/7. Inflorescența are în medie aproximativ 10 cm lungime, este uniaxială, adesea poate să fie aripată, de formă cilindro-conică, cu vârful ușor curbat, ramificațiile de la bază sunt îndreptate în sus.

În faza de înflorire, acest soi înflorește normal și aruncă corola cu ușurință. *Florea* e hermafrodită normal, de tipul 5 cu ușoare abateri spre tipul 6. Are 5-6 stamine care sunt închise normal. Ovarul are o culoare verde deschis, cu 2-3 loji, respectiv 4-5-6 ovule.

Pistilul e cilindric. *Polenul* este normal constituit, este fertil, trebuie precizat că acest soi este autofertil.

În faza de creștere a bobului, lăstarul în lunile iunie-iulie este ușor scămos spre vârf, are culoarea verde-castaniu, este mai intens colorat la noduri; primele două sau chiar trei frunze spre vârf întregi sau ușor trilobate, pufoase pe ambele fețe. Începând de la a treia frunză în jos, frunzele sunt verzi-gălbui pe partea superioară, cu liziera cafenie-roșiatică, și prezintă dinții lucioși. Sinusul pețiolar are forma unei acolade. *Cârceii* sunt glabri, bi- sau trifurcați și au o culoare cafenie-roșiatică spre bază.

Frunza normală, e de mărime mijlocie, este puțin mai lată decât lungă, având în medie 15 cm în lungime și 16 cm în lățime, întreagă, mai rar cu 3 sau 5 lobi; limbul este neted și pliat, iar marginile sunt orientate în sus.

Pe partea superioară frunza este lucioasă și glabră, cu urme vizibile de degete ca la soiul Grasă, pe partea inferioară este fin păroasă pe nervuri. Marginea frunzei prezintă dinți care sunt dispuși neregulat, ușor rotunjiți, cu vârfurile prelungite. Dintele din vârful lobului terminal este ascuțit, slab aparent și e triunghiular. *Nervurile* sunt de culoare verde, proeminente pe partea inferioară. *Sinusurile laterale* când există abia se observ. Cele superioare sunt liriforme, iar cele *inferioare* sunt în forma literei V deschis. *Sinusul pețiolar* are forma literei U, V sau de liră. *Pețiolul* are aproximativ 13 cm lungime, culoarea verde, cu striuri cafenii-roșiatice.

Sursa/*Source*: Original/*Original*

Fig. 5.2. Feteasca regală

În faza de maturare a strugurilor, aceștia sunt de mărime mijlocie, având 10-16 cm lungime, cilindrici sau cilindro-conici, deseori aceștia sunt aripați, cu boabe dese, neomogene. *Pedunculul* este gros, având aproximativ 2-2,5 cm lungime. *Bobul* este de mărime mijlocie, are forma sferică, având în medie 14 mm în diametru. Este colorat în galben-verzui, cu punctul pistilar persistent și

ruginiu. *Miezul* e suculent, uneori poate să fie fin aromat. *Pedicelul* are aproximativ 5-8 mm lungime. *Pensula* este verde-gălbuie, de 2-3,5 mm lungime. Pielița este groasă și ușor brumată. *Sămânța* este de culoare cafenie și are în medie 7 mm lungime și 4 mm lățime, chalaza este ovală, proeminentă și cu ciocul scurt (GHERASIM C., și colab., 1959).

În faza de maturație a lemnului și de cădere a frunzelor, spre sfârșitul toamnei frunzele se colorează în galben-ruginiu. *Coarda* are o vigoare mijlocie, este punctată și pronunțat striată, are culoarea cafenie-gălbuie pe lungimea meritalelor și vineție la noduri. *Internodurile* au lungimea cuprinsă între 8-10 cm și diametrul între noduri 7 și 11 de 7/9 mm. *Ochii* au formă conică, uneori pot fi și dubli, cu solzii ce au coloarea castaniu deschis. *Scoarța* lignificată se exfoliază în fâșii înguste.

Însușirile agrobiologice. Soiul Fetească regală se adaptează bine la un climat temperat mijlociu. Pentru a putea încheia ciclul de vegetație activ necesită 2500-3600^{0}C temperatură, pe care o acumulează în decursul a 160-210 zile.

Fazele de vegetație, dezmugurirea are de obicei loc în luna aprilie sau în a doua jumătate a lunii aprilie și mai rar începutul lunii mai. Înflorirea poate începe la sfârșitul lunii mai sau în prima decadă a lunii iunie, în funcție de zona și de condițiile ecoclimatice. Pârga începe de la sfârșitul lunii iulie, se poate prelungi până în prima decadă a lunii august. Aceste date sunt condiționate de zona în care se găsește plantația, precum și de portaltoiul pe care se găsește. Coacerea strugurilor are loc în cursul lunii septembrie și prima jumătate a lunii octombrie.

Creșterea și vigoarea, este un soi viguros. Trebuie precizat că în cazul acestui soi toamnele reci și ploioase și cu nebulozitate mare nu-i priesc, deoarece strugurii se rup și pot să cadă sau pot să putrezească.

Fetească regală este un soi relativ rezistent la ger și mai puțin rezistent la brumă. De asemenea are rezistență scăzută la secetă. Poate să prezinte o rezistență mijlocie la mană și odium. Este sensibil la *Botrytis cinerea,* dar este rezistent la atacul de *Cochylis* și *Eudemis*, dar și la atacul *Eriophyes civtis* (GHERASIM, și colab., 1959).

Însușiri tehnologice. *Epoca de coacere.* Strugurii soiului Fetească regală intră în pârgă între 20 iulie și 28 august, ajung la maturitatea deplină în toate podgoriile sudice, în epocile a IV-a-V-a, iar în cazul podgoriilor din nordul țării, maturarea este mai târzie, în epoca a VI-a și numai uneori în epoca a V-a. Acest soi are coacerea mai tardivă decât

soiurile Fetească albă sau Grasă de Cotnari, iar la maturitatea deplină strugurii au un conținut scăzut în zaharuri și mai ridicat în aciditate, decât în cazul strugurilor de la soiurile de Fetească albă și Grasă de Cotnari (GHERASIM, și colab., 1959).

Fetească regală este un soi care valorifică cu succes aproape toate tipurile de sol, dar care are nevoie de umiditate asigurată. Portaltoii cei mai recomandați sunt cei care pot să dezvolte un sistem radicular profund și care îi pot susține potențialul de producție. S-a constatat că altoit pe Kober 5 BB, îi este mărită sensibilitatea la îngheț dar și la cancerul bacterian (LUNG, 2012).

Din punct de vedere tehnologic, Fetească regală, este un soi care nu atinge nivelul calitativ pe care îl are Fetească albă. Poate să acumuleze zaharuri de 170-180 g/l până la 200-210 g/l cu o aciditate totală a mustului care variază între 4,5-7,0 g/l H_2SO_4, iar capacitatea de supramaturare este mult mai redusă, din cauză că acumulările în zaharuri ating doar 220-235 g/l (LUNG, 2012).

Producțiile de struguri care au fost obținute, variază în funcție de arealul de cultură al soiului, de condițiile ecoclimatice, de la 11 t/ha la Blaj până la 27 t/ha la Obodeşti, cu o medie de 15-20 t/ha.

Variații și clone. În cadrul soiului Fetească regală se deosebesc două biotipuri, unul care are ciorchini mai lungi, cu boabele mai rare și care au culoarea galbenă, iar al doilea cu ciorchinii aripați, boabele mai dese, colorate în galben-verzui. Prin selecţie clonată realizată la SCDVV Blaj în anul 1979 a fost omologată clona Fetească regală-21 B1, caracterizată prin producţie de 15,8 t/ha şi o capacitate mare de acumulare în zaharuri.

Utilizarea și caracterizarea agro-economică. Fetească regală este unul dintre puținele soiuri românești cu o capacitate mare de producție, dar și de o calitate superioară. Din strugurii acestui soi se pot obține vinuri albe superioare, cu calități deosebite, remarcându-se prin finețe și aromă deosebită, iar în anii cu toamne călduroase se pot obține vinuri licoroase, de o calitate excepțională.

Zonare. Din cauza plasticităţii sale ecologice şi producţiilor mari de struguri pe care o poate asigura acest soi, Fetească regală a fost extins foarte mult în cultură, chiar în areale care sunt mai puţin favorabile, în detrimentul soiului Fetească albă. Acest soi este inclus în sortimentul a 129 de centre viticole, cele mai bune rezultate au fost obţinute în Podişul Transilvaniei şi Moldova (ROTARU 2009).

5.1.1.3. Riesling italian

Sinonime. Riesling italian; Riesling de Italia; Welschriesling; Riesling blanc; Petit Riesling; Petracine; Riesling italico (GHERASIM, și colab., 1959), (LUNG, 2012).

Origine. Locul de origine al acestui soi nu e bine stabilit. Părerile în această privință sunt divizate: unii ampelografi susțin că acest soi ar fi originar de pe malurile Rinului, alții susțin că ar fi originar din provincia Styria (Austria), sau că ar fi originar chiar din Italia, după cum și numele lui arată. Face parte din *proles occidentalis* (DOBREI, și colab., 2008).

În țara noastră Riesling italian s-a cultivat înainte de invazia filoxerei, alături de soiul Fetească albă este unul dintre cele mai răspândite soiuri, el este întâlnit în cultură în aproape toate podgoriile și centrele viticole (BABEȘ, 2006).

Caractere ampelografice. *În faza de dezmugurire*, în momentul deschiderii mugurilor, rozeta este pufoasă, are culoarea albă-verzuie, cu ușoară nuanță de roz-violacee. *În faza de înflorire și creștere a lăstarului*, vârful lăstarului e pufos, de culoare albă-verzuie, cu ușoară nuanță de roz-violacee. Primele frunze de la vârf au culoare albă-gălbuie, iar pe margini roz-violacee, prezintă 3 lobi, sunt scămoase pe partea superioară și pufoase pe partea interioară. Au dinți verzi, sunt lucioși, iar cei din vârful lobilor evident sunt alungiți și ascuțiți. Frunza a treia și până la a cincea au 3, uneori 5 lobi și sunt de culoare verde-gălbuie, cu scamă rară pe partea superioară, sunt mai intens scămoase pe partea inferioară. Frunza a cincea este aproape glabră. Au marginile limbului adesea îndoite în jos, cu dinții ascuțiți și lungi. Lăstarul e verde, glabru și cu striuri de culoare cafeniu deschis, la vârf și la noduri ușor scămoase (GHERASIM, și colab., 1959).

Inserția ciorchinilor (inflorescențelor), în mod frecvent pe nodurile 4/5, de cele mai multe ori se găsesc trei-patru ciorchini pe același lăstar. *Inflorescența* e uniaxială sau uniaripată, forma cilindrică, are în medie 9-12 cm.

În faza de înflorire, acest soi înflorește normal. *Floarea* e hermafrodită normală, de tip 5, rareori 6, are staminele închinate normal. Ovarul e verde, bilocular și prezintă două ovule în fiecare lojă. Lungimea pistilului este de 2 mm, lungimea staminelor de 3 mm, iar diametrul ovarului este de 1,5 mm. *Polenul* e normal, fertil și slab abundent, Riesling italian este un soi autofertil (GHERASIM, și colab., 1959).

În faza de creștere a bobului, lăstarul în lunile iunie-iulie e verde, este striat și scămos spre vârf, cu o nuanță de arămiu pe partea expusă la soare. Primele două-trei frunze de la vârf sunt pufoase și au culoarea verde-albicioasă, cu slabă nuanță spre roz-violacee pe margini. Frunzele a patra și a cincea au câte 3 sau 5 lobi, fiind de culoare verde-gălbui, sunt scămoase pe partea superioară și sunt pufoase pe partea inferioară. *Cârceii* sunt lungi, subțiri și de culoare verde, pot fi bi- și trifurcați

Sursa/*Source*: Original/*Original*

Fig. 5.3. Riesling italian

Frunza normală e de mărime mijlocie, este ușor alungită, de aproximativ 14-16 cm lungime și 12-14 cm lățime, poate fi cu 3 lobi sau aproape întreagă, mai rar sunt cu 5 lobi. Partea superioară a limbului are culoarea verde clar, netedă, glabră, prezintă luciu caracteristic, aproape metalic; iar pe partea inferioară prezintă o culoare verde, slab cenușie, scamă rară, mai deasă in zona nervurilor. Marginea frunzei e regulat dințată.

Dinții din vârful lobilor sunt mai mari și mai ascuțiți decât restul. În general, la frunzele de la baza lăstarilor, dintele din vârful lobului terminal este mai scurt și este încadrat de doi dinți care sunt de aceeași mărime. *Nervurile* sunt de culoare verde-gălbui, slab pronunțate pe partea superioară, au culoarea verde și destul de proeminente pe partea inferioară. *Sinusurile laterale* sunt mai mult sau mai puțin marcate, astfel pot să prezinte forme variabile de la oviform la forma literei U deschis, cele *superioare* în general, sunt mai evidente. *Sinusul pețiolar* are forma de Y, U sau de liră. *Pețiolul* este glabru, verde, slab colorat în roșu și de regulă este mai scurt decât nervura mediană.

În faza de maturare a strugurilor, strugurii au formă cilindrică, frecvent sunt uniaripați, de 10-14 cm lungime, prezintă boabe dese, bătute. *Pedunculul* este semilignificat, subțire și are în medie 3-5 cm lungime. *Bobul* este mic, sau submijlociu,

formă sferică și are diametrul de 12-14 mm, prezintă o culoare verde-gălbui, este mai auriu pe partea care e expusă la soare, iar cu punctul pistilar aparent sub formă de pată mică negricioasă, astfel constituind un caracter de soi. Miezul e zemos, dar nu e aromat. *Pedicelul* e subțire de culoare verde, 4-6 mm. *Pensula* este de culoare verde-albicioasă și are aproximativ 3 mm lungime. *Pielița* e acoperită cu un strat subțire de pruină. *Sămânța* este de mărime mijlocie, în medie are 6 mm lungime și 3 mm lățime, cu ciocul subțire, cilindric și care este ușor încovoiat la vârf, chalaza este ovală și de culoare roșiatică (GHERASIM, și colab., 1959).

În faza de maturație a lemnului și de cădere a frunzelor, spre sfârșitul toamnei se colorează frunzele în galben pe margine și cad. *Coarda* are culoarea cojii de nucă cu ușoare nuanțe de gălbui, este mai roșiatică la noduri, pronunțată și este punctată. *Internodurile* au aproximativ 10-12 cm în lungime și 6-8 mm în grosime. *Ochii* sunt mici și au formă conică, sunt înveliți în solzi ce au culoarea castanie, adesea cu mugurii gemeni. *Scoarța* lignificată se exfoliază adesea în fâșii înguste și în solzi.

Însușiri agrobiologice. Soiul Riesling italian are capacitatea de a se adapta bine la condițiile unui climat temperat. Pentru parcurgerea ciclului de vegetație activă, acest soi are nevoie de 2500-3650^0 temperatură, pe care o poate acumula în decursul a 166-210 zile. Pe versanții însoriți ai podgoriilor cu expoziţiune la soare, acest soi poate să producă struguri de calitate superioară.

Fazele de vegetație, dezmugurirea are loc, în mod normal, din a doua jumătate a lunii aprilie și poate să țină până în prima decadă a lunii mai. Înflorirea se desfășoară spre sfârșitul lunii mai și începutul lunii iunie. Pârga se desfășoară mai frecvent în decursul lunii august, iar în unii ani chiar și la sfârșitul lunii iulie. Coacerea strugurilor se încheie în mod normal în cursul lunii septembrie, iar în unii ani reci poate să întârzie până în prima jumătate a lunii octombrie.

Creșterea și vigoarea, deși acesta este un soi cu vigoare mijlocie, lăstarii cresc mult în lungime. În funcție de zonă, lungimea lăstarilor înaintași poate să ajungă până la înflorire la 1,5 m cu 18-21 frunze desprinse. Până la pârgă, lungimea lăstarilor poate depăși cu ușurință 2,4 m, iar atunci când creșterea este luxuriantă, poate să depășească 3-4 m.

Însușiri agrotehnice. Acest soi are fertilitatea potențială ridicată, el poate să suporte sarcini mari atunci când i se aplică o agrotehnică corespunzătoare. Prin tăieri mixte,

cu coarde relativ scurte de 14-16 ochi poate să asigure producții mari de struguri. În plantații Riesling italian, se conduce pe tulpini semiînalte cu cordon bilateral, tăierea se realizează în elemente scurte de rod sau verigi (cordiță de 4-5 ochi+cep 2 ochi).

Din punct de vedere tehnologic, acest soi se comportă diferit, în funcție de arealul de cultură. Producțiile de struguri putând să varieze de la 9 t/ha la Miniș, până la 20 t/ha la Odobești, cu o medie de 11-13 t/ha. Acumulările în zaharuri sunt și ele diferite, cuprinse între valorile 6-7 g/l H_2SO_4, până la 200 g/l și valori ale acidității mai echilibrate, de 4-5 g/l H_2SO_4. Riesling italian are capacitate de supramaturare când poate atinge 200-240 g/l zaharuri (ROTARU, 2000).

Însușirile tehnologice. *Epoca de coacere*. Strugurii soiului Riesling italian, intră în pârgă în prima jumătate a lunii august; excepție fac anii secetoși și foarte călduroși când pârga poate să înceapă în ultimele zile ale lunii iulie, în podgoriile mai nordice în anii reci, poate să întârzie până în a doua jumătate a lunii august. Maturitatea deplină a strugurilor acestui soi, are loc în epocile a IV-a și a V-a în majoritatea podgoriilor din țara noastră. În toamnele reci, neprielnice coacerii, maturitatea deplină are loc în epoca a VI-a. În urma supracoacerii strugurii de Riesling italian își îmbunătățesc calitatea, acumulând cantități însemnate de zaharuri și păstrând în același timp și o aciditate suficientă. Culesul se execută de obicei în epocile a VI-a și a V-a, când se pot obține vinuri de o calitate foarte bună.

Utilizarea și caracterizarea agro-economică. Strugurii soiului Riesling italian sunt folosiți pentru producerea de vinuri de calitate superioară, fiind unul dintre soiurile cele mai răspândite dar și apreciate din țara noastră. Se pot produce vinuri fine, vinuri echilibrate. Vinurile de Riesling italian sunt vinuri superioare seci, demiseci sau dulci licoroase, după cum se realizează cultura acestui soi.

Zonarea. Soiul este zonat în sortimente a 88 de centre viticole din țară noastră, dar cele mai bune rezultate s-au obținut în sudul Moldovei (Cotești, Odobești, Panciu), în Subcarpații Meridionali (Drăgășani, Ștefănești-Argeș, Dealu Mare) și zona Podișului Transilvaniei (ROTARU, 2000).

5.1.2. Portaltoiul – Berlandieri x Riparia Kober 5 BB

Sinonime. Berlandieri x Riparia Kober 5 BB, Berlandieri x Riparia Teleki selecția Kober 5 BB sau Kober 5 BB și 5 BB (GHERASIM, și colab., 1967), (LUNG, 2012).

Origine. Portaltoiul Berlandieri x Riparia Kober 5 BB a fost obținut prin selecție clonată la Nussberg în Austria, de către FRANY KOBER, în anul 1920, din populațiile de Berlandieri x Riparia Teleki 5A, primite de la Villany-Ungaria, în anul 1904. În perioada anilor 1902-1904 S. TELEKY a trimis la stațiunea viticolă de la Nussber de lângă Viena cele mai valoroase tipuri de hibrizi de Berlandieri x Riparia care au fost obținuți de el în Ungaria. În urma selecțiilor realizate de către F. KOBER, acesta a reușit să extragă două clone valoroase pe care le-a notat cu 5 BB și 125 AA, care s-au impus ulterior ca portaltoi (ROTARU 2009).

În cazul portaltoiului Kober 5 BB, cifra 5 arată seria omoloagă care este apropiată de Riparia a hibrizilor lui Teleky; iar primul B corespunde notației caracteristicilor întâlnite la lăstari, culoarea roșiatică, glabrii, cu vârfurile bronzate, cel de-al doilea B arată vigoarea foarte puternică a acestui portaltoi.

Caractere ampelografice. *În faza de dezmugurire*, rozeta este de culoare verde deschis, are nuanță cafenie și este acoperită cu o scamă densă, prezintă peri fini, iar pe marginea frunzulițelor nedesprinse dar și pe vârful rozetei are o nuanță roz-roșiatică. *În faza de înfrunzire și de început de lăstărire,* primele două frunze care abia sunt desprinse, sunt întregi, sunt alungite și cu 3 vârfuri; uneori aceste frunze au tendința de a manifesta trilobie, în măsura în care dinții, care sunt poziționați în vârful nervurilor laterale superioare sunt mai alungiți. Frunzele au culoarea verde deschis, cu nuanță cafenie pe întreaga suprafață, au marginile roz-roșiatice; dinții rămân întotdeauna de culoarea verde deschis. Frunzele sunt acoperite cu scamă care este densă și cu peri fini, pe partea superioară, pe partea inferioară au peri lungi, sunt deși, de culoare albă și scamă rară de-a lungul nervurilor. Nervurile sunt colorate în pal-roz pe partea superioară și verde-cafeniu pe partea inferioară. Pe marginea frunzelor se găsesc peri deși și lungi. Frunzele a treia și a cincea au forma orbiculară întreagă, prezintă dinții scurți, chiar și cei care sunt în vârful nervurilor laterale superioare. Au culoarea de verde-foliaceu, nuanța cafenie menținându-se slab în cazul frunzei a treia, iar la frunza a patra și a cincea, această culoare este prezentă numai

pe partea inferioară. Lăstarul este fin, e striat, prezintă scame și este colorat în roșiatic-vișiniu pe ambele fețe (GHERASIM, și colab., 1967).

Inserția inflorescențelor se face pe nodurile ¾ - 6. *Inflorescența* este uniaxială, are formă cilindrică sau cilindro-conică, nearipată, prezintă flori puține și cu un cârcel lung la bază; lungimea inflorescențelor este de aproximativ 2,5-5 cm.

În faza de înflorire, floarea este hermafrodită, funcțional femelă-androsterilă, de tipul 4-5-6, cu staminele care sunt recurbate. Lungimea staminelor este cuprinsă între valorile 1,1-1,8 mm. Gineceul e dezvoltat normal, iar ovarul are două loji cu câte două ovule. *Polenul* este abundent, dar acesta este steril.

În faza de creștere a lăstarului, lăstarul în luna iunie-iulie are vârful dar și primele 2-3 frunze vizibil scămoase pe ambele fețe dar și pe pețiol. Pe partea superioară a frunzelor perii sunt foarte fini, pe nervuri, iar pe partea inferioară perii sunt grosieri. Frunzele au culoarea verde deschis, cu reflexe albicioase și cu o nuanță roz-liliachie în vârful rozetei dar și pe marginea frunzelor. Lăstarul e ușor eliptic, este striat, acoperit cu scame, este vânăt-roșiatic, sau verde-cafeniu închis pe părțile însorite și verde nuanțat în cafeniu pe cele umbrite. *Cârceii* sunt lungi, bifurcați, mai rar trifurcați, scămoși și de culoare verde cu nuanțe roșiatice-vineții când sunt erbacei și de culoarea corzii când aceștia se lignifică (GHERASIM, și colab., 1967).

Însușiri agrobiologice. *Perioada de vegetație activă.* Pentru a termina ciclul vegetativ portaltoiul Berlandieri x Riparia Kober 5 BB are nevoie de 3100-3450^{0}C temperatură pe care o acumulează în decursul de 170-190 zile. Dezmugurirea are loc în prima decadă a lunii aprilie, în anii cu primăveri cu condiții prielnice, iar în anii cu primăveri târzii, are loc la sfârșitul lunii aprilie chiar și începutul lunii iunie. Înflorirea are loc în prima decadă a lunii mai, ori în prima jumătate a lunii iunie, în funcție de condițiile ecoclimatice. Maturarea lemnului începe în a doua jumătate a lunii octombrie și poate să evolueze rapid până la sfârșitul lunii octombrie (GHERASIM, și colab., 1967).

Răspândirea rădăcinilor în sol. Sistemul radicular al acestui portaltoi este unul foarte puternic și bine ramificat. Rădăcinile sunt groase și cresc mult în profunzime, care sunt condiționate de tipul de sol. Sistemul radicular al portaltoiului Berlandieri x Riparia Kober 5 BB se modifică simțitor în funcție de distanțele de plantare, în cazul distanței mici, rădăcinile au greutatea și lungimea mai mică, ele cresc pe măsura creșterii spațiului de

nutriție. Adâncimea de pătrundere a rădăcinilor în sol scade de asemenea în raport cu suprafața de nutriție a portaltoiului. Când acest portaltoi este altoit, acesta are tendința de a ocupa și de a explora un volum cât mai mare de pământ, aproape dublu față de volumul pe care îl ocupă când nu este altoit.

GHERASIM, și colab., 1967, afirmă că lungimea totală a rădăcinilor este mai mare la Kober 5 BB în toate straturile din sol, cu deosebire de la 21-40 cm și 41-60 cm, în comparație cu media obținută pe 9 portaltoi. Indicatorii care caracterizează sistemul radicular al portaltoiului Kober 5 BB depășesc media portaltoilor experimentați, astfel putându-se explica rezistența acestui portaltoi la secetă.

Creșterea și vigoarea, portaltoiul Berlandieri x Riparia Kober 5 BB, are vigoarea foarte mare.

Caracterizarea agroeconomică. Portaltoiul Berlandieri x Riparia Kober 5 BB are o vigoare remarcabilă pe care reușește să o transmită altoilor săi. Este foarte rezistent la temperaturi scăzute, rezistent la atacul bolilor și al dăunătorilor, cu un grad mare de maturare a lemnului, și cu o producție superioară de butași la hectar, Kober 5 BB este portaltoiul care s-a răspândit foarte mult în practica viticolă.

Neajunsul pe care îl are acest portaltoi este că, din cauza vigorii sale prea puternice, și anume acela de a nu da producții de struguri pe măsura vigoarei cu care este dotat, poate fi remediat printr-o agrotehnică diferențiată, în funcție de condițiile ecoclimatice ale mediului unde se găsește.

Variaţii şi clone. Încă de la începutul răspândirii sale portaltoiul Kober 5 BB s-a dovedit a fi o populație destul de heterogenă din punct de vedere biologic. În ţară încă din anul 1935 s-a trecut la supraselecţia acestui portaltoi în cadrul pepinierei de la Crăciunel (pepinieristul UNGAR). Lucrările s-au continuat în cadrul Staţiunii Viticole Crăciunel-Blaj de către M. TOADER şi B. BALTAGI care au reușit să înmulțească şi să răspândească în cultură clona cea mai valoroasă sub denumirea de Selecţia Crăciunel 2. Această selecţie este mai precoce decât portaltoiul Kober 5 BB, Selecţia Crăciunel 2 reușește să matureze lemnul lăstarilor cu 2 săptămâni mai devreme. Tot în cadrul Staţiunii viticole Crăciunel-Blaj, în urma lucrărilor de selecţie efectuate în perioada anilor 1949-1964 s-a extras din Kober 5 BB, alte două selecţii valoroase de portaltoi: *Selecţia Crăciunel 26* care a fost

omologată în anul 1970 şi *Selecţia Crăciunel 25*, care a fost omologată în 1978 de TOADER M. (ROTARU 2009).

Zonare. Berlandieri x Riparia Kober 5 BB e portaltoiul cu ponderea cea mai mare în cultură din ţara noastră, aproximativ 70% din suprafaţa actuală a plantaţiilor de portaltoi. Kober 5 BB este cultivat pe suprafeţe mari în multe ţări viticole: în special în Italia acest portaltoi deţine 50% din suprafaţa plantaţiilor de portaltoi; în Luxemburg aproximativ 60%; în Gemania, Austria și Elveţia aproximativ 75%. În prezent se mai cultivă în Ungaria, Rusia și în Franţa.

5.2. METODELE DE CERCETARE

5.2.1. Organizarea experienței

Probele luate în studiu provin din trei areale diferite și anume: Baia Mare jud. Maramureș, Șimleul Silvaniei jud. Sălaj și Turulung Vii jud. Satu Mare. Probele de sol au fost recoltate pe profilul de sol, de la adâncimile de: 0 – 20 cm; 20 – 40 cm; 40 – 60 cm și 60 – 80 cm, de asemenea probele de material vegetal (coardă, frunză), dar și proba de struguri au fost recoltate din cele trei areale luate în studiu. În cadrul laboratorului de Oenologie USAMV Cluj-Napoca au fost prelucrate probele de struguri, obținându-se proba de must și vin. Determinarea conținutului total de micro, -macroelemente și metale grele din probele de sol, material vegetal din must și vin s-au realizat în cadrul laboratorului de cercetare din cadrul catedrei de Chimie – Biologie, Facultatea de Științe, Centrul Universitar Baia Mare, Universitatea Tehnică Cluj-Napoca. Pentru fiecare probă s-au efectuat trei repetiții. Experiența a fost polifactorială: Factorul A – zona cu 3 graduări și factorul B – soiul tot cu 3 graduări.

Factorul A = zona – 3 graduări: a_1 = Baia Mare jud. Maramureș,
a_2 = Șimleul Silvaniei jud. Sălaj,
a_3 = Turulung Vii jud. Satu Mare.

Factorul B = soiul – 3 graduări: b_1 = Fetească albă,
b_2 = Fetească regală,
b_3 = Riesling italian.

5.2.2. Observații și determinări privind condițiile ecoclimatice

Pentru caracterizarea climatică generală a arealelor de proveniență a materialului biologic, s-au folosit datele înregistrate la stațiile Agenția Națională de Meteorologie.

Pe baza datelor obținute, s-au determinat indicatori ecoclimatici importanți pentru cultura viței de vie:

- temperatura medie anuală și lunară;
- temperatura maximă absolută în perioada de vegetație;
- temperatura minimă absolută în perioada de repaus;
- durata perioadei de vegetație (zile);
- bilanțul termic global ($\sum t^o g$);
- bilanțul termic activ ($\sum t^o a$);
- bilanțul termic util ($\sum t^o u$);
- coeficientul termic (Ct);
- suma precipitațiilor anuale și lunare;
- coeficientul precipitațiilor (Cp);
- suma orelor de strălucire a soarelui ($\sum ir$);
- coeficientul de insolație reală (Ci).

5.2.3. Prelevarea probelor de sol

Nu există un procedeu universal, care să fie acceptat în vederea prelevării probelor de sol care urmează a fi analizate chimic. Există totuși o serie de principii de bază care trebuie respectate cu strictețe, la întocmirea programului de recoltare a probelor reprezentative. O probă reprezentativă este acea probă care are o compoziție asemănătoare cu a mediului din care a fost ridicată (DAVIDESCU și colab. 1988).

DAVIDESCU și colab. 1988 afirmă că pentru a stabili distribuția microelementelor ori în vederea inventarierii aprovizionării solurilor agricole cu forme accesibile (mobile) de microelemente, pe un teritoriu oarecare, în funcție de tipul de sol dar și de

natura materialului parental pe care a evoluat acel sol, sau din orizonturile superioare, recoltarea probelor de sol se poate face pe profilul de sol, (DAVIDESCU și colab. 1988).

Prelevarea dar și pregătirea probelor în vederea analizei, influențează și condiționează în mod direct rezultatele analizelor pe care le vom obține (BRETAN, 2011).

Perioada – momentele de recoltare a probelor de sol.

Probele agrochimice se pot preleva pe tot parcursul anului, excepție fac solurile care au fost recent fertilizate și amendate pentru corectarea reacției. Cele mai potrivite momente pentru recoltarea probelor de sol coincid cu și după recoltarea producției când se fac pregătiri dar și prognoze pentru un alt ciclu de vegetație (RUSU, 2010).

Variațiile cele mai importante ale solului provin după aplicarea de îngrășăminte care pot fi minerale sau organice, care sunt evidente până când se formează compuși de echilibru ai elementelor aplicate. Abia după 3-5 luni de la aplicarea acestor îngrășăminte se poate face recoltarea probelor agrochimice (RUSU, 2010).

Adâncimea de recoltare a probelor de sol

RUSU, 2010 a scos în evidență că, adâncimea de recoltare a probelor de sol este de 0-20 cm și 20-40 cm în cazul plantațiilor de pomi și viței de vie, cu observația că, aici dacă adâncimea de desfundare sau lucrările ulterioare (subsolier) au acționat până la 50-60 cm se poate detalia modul în care se face recoltarea probelor pe trei adâncimi: 0-20 cm; 20-40 cm și 40-60 cm sau numai din 0-30 cm și 30-60 cm. Este esențial ca în stabilirea adâncimii de recoltare a probelor, proba recoltată să fie reprezentativă pentru adâncimea explorată de rădăcini (volum edafic de sol) dar și de nivelul de încorporare a îngrășămintelor și amendamentelor (RUSU, 2010).

Sursa/*Source*: Original/*Original*

Fig. 5.4. Sonda pedologică

Prelevarea probelor de sol în vederea determinării conținutului total de micro-macroelemente și metale grele s-a realizat în conformitate cu recomandările din Ordinul

Ministerului Agriculturii, Alimentației și Pădurilor nr. 223, care a fost reactualizat și publicat în Monitorul Oficial al României 598/13 august 2002 (VAUM, 2011). Pentru prelevarea probelor de sol s-a utilizat sonda pedologică (Figura 5.4). Probele de sol s-au recoltat de la adâncimea de 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, 60-80 cm. Cantitatea de probă recoltată este între 0,5-1 kg. Recoltarea probelor de sol de la adâncimea de 0-20 cm s-a efectuat după o prealabilă îndepărtare a prafului, a rădăcinilor, dar și a frunzelor sau a altor reziduuri ce se găsesc pe suprafața solului și care contaminează proba de sol. Fiecare probă a fost introdusă în pungă de material plastic inscripționată corespunzător, care s-a închis ermetic, SR ISO 11464:1994 (VAUM, 2011).

5.2.4. Prelevarea probelor de coardă

Pentru analiza plantei (viței de vie), în vederea determinării conținutului total de micro-macroelemente și metale grele se recomandă în special analiza organelor verzi ale viței de vie (coardă și frunză) sau chiar totală a plantei, prin acești indicatori esențiali se poate caracteriza suficient de bine nivelul de nutriție al plantei, sau etapa actuală a ciclului nutrimentului respectiv în acel sistem sol-plantă, dar și starea de sănătate a plantei precum și gradul de poluare.

Prelevarea probelor de coardă s-a realizat utilizând mănuși de cauciuc. După prelevarea probelor de coardă acestea au fost introduse în pungi de plastic cu închidere ermetică, au fost numerotate și transportate cât mai repede posibil la laboratorul unde s-au realizat analizele. Prelevarea coardelor s-a făcut prin parcurgerea efectivă a parcelei de viță de vie, pe rânduri sau în zigzag, iar efectuarea recoltării probelor de coardă s-a făcut prin alegerea a 10-15 butuci reprezentativi, uniform distribuiți în cadrul parcelei. De pe fiecare butuc s-au recoltat aproximativ 2-4 buc. de coardă, care au intrat în alcătuirea probei comune.

Probele de material vegetal care au suferit vătămări, cauzate de insecte sau vătămări mecanice, au fost îndepărtate. După această operațiune probele de material vegetal au fost introduse în pungi ermetice, după care s-au depozitat la o temperatură de -18^{0}C (BAGDATLIOGLU, et al., 2010).

Prelevarea probelor de coardă din cele trei areale luate în studiu s-a realizat spre sfârșitul toamnei (lunile octombrie-noiembrie), în funcție de gradul de mature a lemnului.

5.2.5. Prelevarea probelor de frunză la vița de vie

Prelevarea probelor de frunză s-a realizat la fel ca și în cazul probelor de coarde, utilizând mănuși de cauciuc. După prelevarea probelor de frunză acestea au fost introduse în pungi de plastic cu închidere ermetică, numerotate și după care transportate cât mai repede posibil la laboratorul unde s-au realizat analizele (BRETAN, 2011). Referitor la modul de recoltare a probelor în cazul determinării conținutului total de macro-microelemente și metale grele din frunzele viței de vie, recoltarea probelor s-a făcut prin parcurgerea efectivă a parcelei pe rânduri sau în zig-zag, iar efectuarea prelevării probelor de frunză s-a făcut prin alegerea a 10-15 butuci reprezentativi și care sunt uniform distribuiți în cadrul parcelei. De pe fiecare butuc s-au recoltat în medie 2-4 frunze, care au intrat în alcătuirea probei comune. Momentul cel mai optim pentru prelevarea probelor de frunză în cazul viței de vie este după perioada de creștere intensă a viței de vie. (RĂUȚĂ, 1980).

Prelevarea probelor de frunză din cele trei areale luate în studiu s-a realizat după data de 20 iulie, în funcție de fiecare soi studiat.

5.2.6. Condiționarea probelor vegetale

Probele de material vegetal care au sosit la laborator, înainte de introducerea lor în etuvă, s-au verificat dacă nu sunt impurificate cu depuneri de praf din atmosferă, cu reziduuri ale tratamentelor fitosanitare sau cu particule de sol antrenate pe plantele tinere în urma precipitațiilor atmosferice. În cazul în care probele de material vegetal conțin urme de impurități se execută îndepărtarea acestora după cum urmează: la plantele agricole și la furaje se șterge materialul vegetal cu un tampon, care poate fi o bucată de hârtie de filtru sau vată înmuiată în apă distilată; la probele de frunze recoltate de la pomii fructiferi și de la legume, probele se vor spăla prin imersie de scurtă durată, în primă fază în apă de la

canal, apoi de 3-4 ori în apă distilată; la *frunzele viței de vie* această operație a fost precedată de ștergerea cu un tampon de vată, care în prealabil a fost înmuiat în acid acetic 2%. Toate aceste operații prezentate mai sus, se execută foarte repede pentru a nu fi îndepărtate elementele prezentate sub formă ionică (de ex., potasiul) (DAVIDESCU, 1994 și colab).

În continuare, probele de material vegetal au fost tăiate cu o foarfecă confecționată din material inoxidabil, au fost învelite într-o hârtie de filtru și uscate în etuvă, unde s-au ținut la început la 105^0C timp de 15 min și apoi la 70^0C până la uscarea completă (proba de material vegetal trebuie să devină crocantă). După uscare probele de material vegetal s-au mărunțit. După operațiunea de mărunțire, probele uscate și mărunțite s-au pus la păstrare în cutii de plastic, până la momentul analizei.

Pentru a se evita o posibilă contaminare a sticlăriei de laborator folosită pentru analize, aceasta a fost lăsată timp de 12 h într-o soluție de HNO_3 iar înainte de utilizarea ei a fost clătită cu apă distilată (CIOBANU, 2013).

5.2.7. Pregătirea probelor de sol în vederea determinării conținutului total de metale

Uscarea probelor de sol și mojararea lor.

- primul pas care s-a făcut în vederea pregătirii probelor de sol, a fost să se pună pe masa de lucru o folie din material plastic (cu dimensiunile aproximativ de 60x60 cm) peste care s-a așezat hârtia suport pentru probele de sol;
- s-a pus solul din punga de prelevare pe hârtia curată;
- s-a trecut la fărâmițarea solului cu mâna folosind mănuși de unică folosință;
- s-a întins solul într-un strat nu prea gros (recomandabil ar fi max. 5 cm);
- s-au luat părți din diferite puncte ale eșantionului (probei de sol) pentru a asigura reprezentativitatea probei;
- după care s-au pus în tăvița de plastic special folosită în acest scop (stratul de sol din această tăviță trebuie să nu depășească grosimea de 15 mm);
- probele de sol se pun la uscare în etuvă pentru uscare, la o temperatură de 105^0C, timp de 72 h; la uscarea solului s-a folosit o etuvă model FD 53 Binder.

- după uscare, s-au sfărmat cu mâna, bulgării eventual formați la operația de uscare și se înlătură pietrele, fragmentele de sticlă și alte resturi mai mari, în cazul în care acestea există, folosind mănuși de unică folosință;
- s-a cernut proba de sol manual prin sită de 2 mm;
- s-a realizat subeșantionarea prin scoaterea de porțiuni de sol din proba cernută, astfel încât să rezulte o probă comună de aprox. 50 g;
- s-a mojarat fin proba de sol obținută în cadrul operației de subeșantionare; pentru operațiunea de mojararea și omogenizarea probelor folosind un mojar automatic Resh 110 Germania.
- s-a trecut printr-o sită cu mărimea ochiurilor de 0,2 mm, până când s-a trecut aproximativ întreaga cantitate de sol prin respectiva sită;
- solul astfel pregătit a fost asamblat în plicuri de hârtie confecționate manual din coli A4 curate și numerotate, (SR ISO 11464: 1994).

5.2.8. Pregătirea probelor vegetale (coardă, frunză)

Uscarea probelor vegetale.

- spălarea cu apă curentă a solului aderent la suprafața materialului vegetal;
- probele de coarde și probele de frunze de viță de vie au fost spălate cu apă curentă, după care s-a realizat o clătire cu apă distilată, au fost așezate pe plăci Petri și s-au uscat la etuvă la o temperatură de 60^0C timp de 72 h pe zi (pentru evitarea descompunerii substanțelor organice), urmată de răcirea probelor de material vegetal în exicator pentru evitarea absorbției vaporilor de apă;
- între timp s-a schimbat poziția coardelor și a frunzelor, pentru a favoriza procesul de uscare;
- pe urmă probele de coarde și de frunze uscate s-au mărunțit sub formă de pulbere fină;
- s-a cântărit aproximativ 1 g din fiecare probă pentru mineralizare.

5.2.9. Prelevarea probelor de struguri

Prelevarea probelor de struguri s-a realizat utilizând mănuși de cauciuc. După prelevarea probelor de struguri aceștia au fost introduși în pungi de plastic cu închidere ermetică, numerotate și transportate cât mai repede posibil la laboratorul unde s-au realizat analizele (BRETAN, 2011). S-au recoltat probe medii de câte 5 kg de struguri pentru fiecare soi, de la mai mulți butuci, strugurii fiind amplasați în treimea inferioară, mijlocie și superioară a fiecărui butuc, precum și struguri expuși la soare și umbriți (LUNG, 2012; BORA, et al., 2014) astfel se poate realiza o mai bună omogenizare a probei de struguri (BORA, et al., 2014).

5.2.10. Observații și determinări privind calitatea strugurilor

Analiza fizico-mecanică a probelor de struguri s-a realizat prin cântărirea unui kilogram de struguri, cântărirea separată a ciorchinilor din fiecare probă, detașarea boabelor de pe ciorchini și cântărirea lor separată, numărarea boabelor, separarea semințelor și pielițelor de miez și cântărirea lor. Boabele au fost zdrobite cu ajutorul presei de laborator iar mustul a fost măsurat cu cilindrul gradat, iar greutatea pulpei s-a stabilit prin diferența dintre greutatea totală a boabelor, greutatea pielițelor și a semințelor (POMOHACI și NĂMOLOȘANU, 1988).

Pe baza rezultatelor obținute s-au putut calcula următorii indici tehnologici: indicele de structură a ciorchinelui (greutatea boabelor / greutatea ciorchinilor), indicele de alcătuire a bobului (greutatea miezului / greutatea pieliței și a semințelor) și indicele de boabe (numărul de boabe la 100 g strugure), iar indicele de randament (greutatea mustului / greutatea tescovinei) (POP, 2005).

5.2.11. Obținerea probei de must

Probele de struguri după recoltarea lor, au fost transportate în cel mai scurt timp de la prelevarea lor (este foarte important ca probele de struguri să nu se oxideze) în laborator

de enologie din cadrul USAMV Cluj-Napoca, unde probele de struguri au fost presați, utilizând presa de laborator, în modul acesta s-a obținut proba de must.

5.2.12. Observații și determinări privind calitatea mustului

La soiurile testate, calitatea recoltei s-a apreciat pe baza conținutului de zahăr (g/l), a acidității (g/l H_2SO_4) (BUNEA, și colab., 2014) și prin indicele glucoacidimetric.

Determinarea zahărului din probele de must s-a făcut cu ajutorul refractometrului de mână Zi du Bompas F-49120 (Alla France) care are o precizie de 0,02.

Principiul metodei a constat în determinarea procentului de substanță uscată din probele de must, după care s-a corectat valorarea obținută, în funcție de temperatură și s-a stabilit conținutul de zahăr cu ajutorul formulei astfel:

$$g_{zahăr}/l_{must} = (N^* \times 4{,}25/4 - 2{,}5) \times 10 \text{ în care:}$$

N = conținutul mustului în % substanță uscată la 20^0C.

Rezultatele obținute se exprimă în grame zahăr / litru must (g/l).

Pentru **determinarea acidității totale** din probele de must s-a utilizat metoda prin titrare folosind ca și indicator fenolftaleina. Prin aciditatea totală, a mustului se înțelege suma acizilor organici liberi titrabili și a sărurilor lor acide. Principiul metodei constă în neutralizarea acizilor cu o soluție alcalină titrabilă, hidroxid de sodiu (NaOH). Se pleacă de la constanta că un mililitru de NaOH 0.1N poate neutraliza 0,0049 g acid sulfuric sau 0,0075 g acid tartric. În acest caz aciditatea totală a fost exprimată în g/l H_2SO_4 (acid sulfuric), calculul rezultatelor s-a efectuat cu următoarea formulă:

Aciditatea totală (g/l) $H_2SO_4 = V \times 0{,}0049 \times 1000/10 = 0{,}49 \times V$ în care:

V = ml NaOH folosiți la neutralizarea acizilor; 1000 = coeficientul de transformare; 10 = cantitatea de must analizată (ml).

Determinarea **pH-ului** din probele de must s-a realizat cu pH-metrul InoLab PH 720 WTW, având o precizie de 0,001.

5.2.13. Obținerea probei de vin

Probele de must au fost supuse procesului de microvinificație, în acest mod s-a obținut proba de vin (CEPII de LECCO et al., 2014; GARCÍA-RÍOS et al., 2014; CAVAZZA, et al., 2011; LICCIOLI, et al., 2011; PÉREZ-TORRADO R., et al., 2002).

Sursa/*Source*: Original/*Original*

Fig. 5.5. Probele de must supuse procesului de microvinificație

Fig. 5.5. Must sample process of microvinification

5.2.14. Observații și determinări privind calitatea vinului

Analizele fizico-chimice ale vinului tânăr s-au efectuat în Laboratorul Oenologic din cadrul Facultății de Horticultură, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Cluj-Napoca, conform metodelor de analiză descrise în *Culegerea de metode internaționale de analiză a vinurilor și musturilor* a O.I.V. în ultima ediție (2009), dar și a metodelor STAS românești.

Concentrația alcoolică (% vol.) a fost realizată prin metoda simplei distilări și determinarea concentrației alcoolice cu ajutorul picnometrului conform STAS 6182/6-70. Această metodă are la bază un principiu simplu și anume determinarea punctului de fierbere a vinului, care se găsește între punctul de fierbere al apei și cel al alcoolului etilic (78.4^{0}C) fiind un amestec hidroalcoolic.

În rezervorul aparatului, de circa 90 ml care este prevăzut cu un refrigerent ascendent și termosifon cu robinet de evacuare, care în prealabil a fost spălat cu apă distilată de cel puțin două ori se toarnă 20 ml de apă distilată. Se adaptează termometrul,

se încălzește termosifonul până la fierbere, mantaua de răcire a refrigerentului fiind goală fără apă.

Stabilirea punctului de fierbere a vinului: rezervorul aparatului se clătește de cel puțin două ori cu apă combinată cu 20-30 ml vin de analizat în rezervorul spălat. Se montează termometrul, se încălzește și se urmărește ascensiunea coloanei de mercur până devine constantă timp de 1-2 minute, după care se notează temperatura de fierbere a vinului în grade dar și în zecimi de grade.

Calculul concentrației alcoolice (% vol.) se fixează discul mobil astfel încât diviziunea corespunzătoare punctului de fierbere al apei să corespundă cu punctul zero de pe scara alcoolmetrică. Concentrația alcoolică în procente de volum la 15^0C se determină citind diviziunea de pe scara alcoolmetrică, ce coincide cu diviziunea corespunzătoare punctului de fierbere a vinului. Din concentrația alcoolică în procente de volum la 15^0C se calculează concentrația alcoolică în procente de volum la 20^0C.

Aciditatea totală a vinului s-a determinat prin metoda titrimetrică, STAS 6182-1:2008. Principiul metodei constă în titrarea sau neutralizarea acizilor probei de analizat (vin) cu o soluție de hidroxid de sodiu de normalitate și factor cunoscut în prezența albastrului de brontimol ca indicator, după eliminarea în prealabil a bioxidului de carbon.

După ce s-a titrat 10 ml de vin cu hidroxid de sodiu, până la virarea vinului în gri-verzui sau gri-albastru murdar, se scoate cu ajutorul unei baghete o picătură de vin și se amestecă cu două picături de indicator de roșu de fenol care se află pe o placă de porțelan.

Pentru calcularea dar și pentru exprimarea rezultatelor se folosește formula:

Aciditatea totală (în acid tartric) = 0,75 x n x f (g/l),

unde n= cantitatea de soluție de NaOH 0.1 N utilizată la titrare și f = 0,9963.

Aciditatea volatilă a vinului s-a determinat conform STAS 6182-2:2008. Determinarea acidității volatile a vinului se face prin titrarea acizilor volatili separați din vin prin antrenarea cu ajutorul vaporilor de apă și rectificarea vaporilor.

Metoda de lucru constă în punerea în balonul de vin a unui probe de vin de analizat (50 ml) după care se face vid în balon cu pompa de apă timp de 1-2 minute, agitându-se continuu în vederea eliminării dioxidului de carbon. Apoi, se pun în barbotor 20 ml de vin fără dioxid de carbon și se adaugă aproximativ 0,5 g de acid tartric, după care se titrează

cu soluție de hidroxid de sodiu 0,1 N, folosindu-se 2-3 picături de fenolftaleină ca și indicator, notându-se cu *n* ml de cantitatea de hidroxid de sodiu folosită.

Se adaugă patru picături de acid clorhidric diluat 1:2, ml de soluție de amidon (proaspăt preparat) și câteva cristale de iodură de potasiu. Se titrează dioxidul de sulf liber cu o soluție de iod 0,005 M, notându-se cu *n* ml cantitatea folosită pentru titrare.

Se adaugă soluție saturată de borax, până la apariția nuanței de roz. Se titrează dioxidul de sulf combinat cu o soluție de iod 0,005 M, notându-se cu *n* ml cantitatea folosită pentru titrare.

Exprimarea rezultatelor se face cu ajutorul formulei:

$$A \text{ (acid acetic g/l)} = 0{,}300x\ (n - 0{,}1\ n - 0{,}05\ n)$$

Extractul sec total s-a determinat conform STAS 6182/9-80, prin metoda directă care constă în evaporarea unui volum de vin de analizat 50 ml utilizând baia de apă.

Extractul total include toată materia nevolatilă în condiții fizice specifice. Ele trebuie să fie de așa natură încât materia care formează extractul să fie alterată cât mai puțin posibil în timpul realizării testului.

Pentru a determina extractul sec al unui vin, se cântărește o capsulă la balanța analitică, se măsoară cu pipetă 50 ml de vin la temperatura de 20^0C după care se introduce în capsulă și se evaporă pe o baie de apă până la o consistență siropoasă. Apoi capsula se usucă în continuare timp de două ore în etuvă, se răcește (în exicator) și se cântărește la balanța analitică. Reziduul astfel obținut de consistență siropoasă, se cântărește și se raportează la un litru de vin.

Cu ajutorul formulei de calcul, se poate obține cantitatea de extract sec (g/l):

$$\text{Extract sec} = [(m_2 - m_1) / V] \times 1000$$

unde, m_1 = masa capsulei goale,

m_2 = masa capsulei cu extract,

V = volumul de vin luat pentru determinare (ml).

Extractul sec nereducător este diferența dintre extractul total și totalul zaharurilor.

Zaharurile totale s-au determinat conform STAS 6182/17-81, și zaharurile reducătoare conform STAS 6182-18:2009.

Principiul metodei constă în tratarea probei de analizat (vin) dezalcoolizat (prin evaporarea pe baie de apă până la jumătate din volumul inițial), cu o soluție de acetat bazic

de plumb, pentru precipitarea substanțelor proteice, gume și mucilagii și filtrarea precipitatului.

Modul de lucru, constă în punerea într-o capsulă o probă de 100 ml de vin și puțin NaOH pentru neutralizare. După care se încălzește pe baia de apă pentru evaporarea la jumătate din volum. Ceea ce s-a obținut în prima etapă se introduce într-un balon cotat, peste care se adaugă 10 ml de acetat bazic de plumb. Se agită totul și apoi se adaugă apă distilată până la semn și se lasă în repaus soluția obținută timp de 10 minute. Amestecul obținut se filtrează.

Se iau 50 ml de filtrat și se transvazează într-un balon cotat de 100 ml, unde se adaugă 5 ml de Na_2SO_4, se agită și se lasă în repaus 10 minute pentru precipitare. Apoi se aduce la semn cu apă distilată, se lasă din nou în repaus 10 minute, după care se realizează din nou filtrarea amestecului.

Dozarea zahărului s-a realizat utilizând metoda Bertrand.

Dioxidul de sulf (SO_2) liber și total s-a determinat prin metoda iodometrică, conform STAS 6182/13:2009.

Pentru determinarea SO_2 liber, se iau cu pipeta 50 ml de vin, care se introduc într-un vas Erlenmeyer de 200 ml. Se adaugă 2-3 ml de soluție de amidon 1%, 1 ml de acid sulfuric 1:2, după care se titrează imediat sub agitare cu soluție de iod 0,02 N, până când la adăugarea unei picături, culoarea vinului virează spre culoarea albastră, iar colorația persistă cel puțin 10 secunde. Se notează cu V_1 volumul soluției de iod 0,02 N folosit la titrare.

Într-un alt vas Erlenmeyer se introduc 50 ml de vin, 1 ml de amidon 1% (proaspăt preparat), 1 ml de acid sulfuric 1:2 și 0/5 ml apă oxigenată 10 % pentru oxidarea dioxidului de sulf. Se agită amestecul timp de 5 minute iar apoi se titrează cu soluție de iod 0,02 N ca la operațiunea de titrare anterioară/ Volumul de iod 0.02 N folosit la titrare se notează cu V_2.

Cu ajutorul formulei de calcul, se poate afla cantitatea de SO_2 liber:

$$SO_2 \text{ (mg/l)} = [(V_1 - V_2) \times 0{,}64 \times 1000] / 50 = 12{,}8\ (V_1 - V_2)$$

Unde: V_1 = volumul de soluție de iod 0,02 N utilizat la prima titrare, exprimat în ml;

V_2 = volumul soluției de iod 0,02 N utilizat la a doua titrare, exprimat în ml, care reacționează cu substanțele cu caracter reducător din vin (substanțe tanante dar și coloranți);

0,64 = cantitatea de SO_2 în mg corespunzător la 1 ml de iod 0,02 N.

Pentru determinarea SO_2 total, se va folosi un vas Erlenmeyer de 200 ml prevăzut cu dop rodat, unde se introduc 10 ml de NaOH 1 N. Se ia cu pipeta o probă de vin de analizat 50 ml, care se trece în vasul Erlenmeyer astfel încât pipeta să fie tot timpul cu vârful în soluția alcalină. Se închide vasul cu dopul, se agită și se lasă în repaus 5 minute, se adaugă peste aceasta o soluție de 1-2 ml amidon, se toarnă repede agitând 1,5 ml de acid sulfuric și se titrează imediat cu soluție de iod 0,02 N, până la apariția culorii albastre care persistă minimum 10 secunde.

Se alcalinizează din nou cu 40 ml de NaOH, se lasă în repaus timp de 5 minute și se acidulează apoi cu 5 ml de acid sulfuric, după care se titrează din nou cu iod 0,02 N. Volumul de soluție de iod folosit la cele două titrări succesive corespunde bioxidului de sulf total din proba de vin.

Utilizând formula de mai jos, cu ajutorul ei se poate calcula cantitatea de SO_2 total din vin:

$$SO_2 \text{ total (mg/l)} = (V \times 0{,}64 \times 1000) / 50 = 12{,}8\ V$$

unde: V = volumul de soluție de iod 0,02 N utilizat la ambele titrări, exprimat în ml;

0,64 = cantitate de dioxid de sulf, exprimat în ml, care corespunde unui ml de iod 0.02 N.

5.2.15. Metoda analitică de determinare a conținutului total de microelemente, macroelemente și metale grele

Metoda *analizei prin absorbție atomică* (AA), a început să fie utilizată în analiza chimică încă din anul 1952 de către A. Walsh, această metodă analitică se bazează pe fenomenul cunoscut cu aproape o sută de ani înainte, 1859 și care a fost descoperit de către germanul G.R. Kirchhoff și anume *inversia liniilor spectrale*. Principiul, stabilit atunci pe baze experimentale, se enunță sub formă de lege fizică – ***legea lui Kirchhoff*** – astfel:

fiecare element chimic absoarbe acele radiații pe care le poate emite în aceleași condiții, bine determinate, de temperatură și presiune. NAȘCU, H.I., și JÄNTSCHI, 2006, afirmă că *spectrometrul de absorbție atomică* măsoară radiația absorbită de atomii care rămân în stare fundamentală (neexcitați) în stare gazoasă. Aceștia se găsesc într-un număr mai mare decât al celor care sunt excitați, spectrometria de absorbție atomică (AAS) „AAS-prescurtarea denumirii în lb. engl., Atomic Absorption Spectrometry", este o metodă caracterizată de o sensibilitate mult mai bună, cel puțin la temperaturi de aproximativ 5000K. De remarcat este faptul că aparatura utilizată pentru absorbție atomică poate fi utilizată, la nevoie, și pentru lucrul în emisie.

5.2.15.1. Principiul metodei

Spectrometria de absorbție atomică (AAS), face parte din metodele instrumentale optice UV-VIS, această metodă se bazează pe măsurarea puterii absolute de către un număr oarecare de atomi liberi. Un exemplu în acest caz ar fi că, la temperatură obișnuită numai mercurul metalic poate furniza vapori de atomi liberi, din această cauză probele care sunt supuse analizării prin AAS, se vor supune în prealabil la un proces de încălzire a respectivei probe. Metodele de vaporizare dar și de atomizare care s-au impus în AAS sunt flacăra și vaporizarea electrotermică.

Ionii din soluția (proba) de analizat, în urma procesului de pulverizare sau nebulizare, pătrund odată cu gazul purtător într-o zonă cu o temperatură destul de ridicată (de ex. o flacără) și astfel respectiva soluție se atomizează. Ionii trebuie aduși într-o stare energică potrivită în vederea favorizării absorbției și reducerii la minim a emisiei. Lucrul acesta se poate realiza cu ajutorul flăcării care are o temperatură din domeniul 2000-3000k, care se pot obține de exemplu folosind arzătoare cu aer-acetilenă (NAȘCU, H.I., și JÄNTSCHI, 2006).

Principiul metodei constă în pulverizarea probei de analizat care poate fi mineralizată sau nu în flacăra arzătorului spectrometrului de absorbție atomică, care duce la apariția atomilor liberi ce absorb radiațiile de rezonanță care sunt emise de lampa cu catod.

Walsh a fost primul care a propus pentru această metodă de analiză, în calitate de sursă de lumină, niște lămpi care sunt de construcție specială care poartă numele de lămpi de catod cavitar, care pot să emită un spectru atomic, format din linii, caracteristice materialului (metalului) din care este confecționat catodul. Cu monocromatorul se selectează doar linia dorită, de obicei linia de rezonanță a elementului respectiv (Figura 5.6).

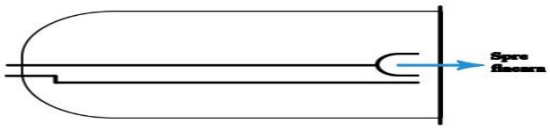


Fig. 5.6. Lampă cu catod caviar

Sursă: NAȘCU, H.I., și JÄNTSCHI, 2006

Pe lângă sursă, deosebit de toate sursele utilizate în celelalte metode optice, schema bloc a acestei metode (Figura 5.7) este cu totul analogă spectrofotometriei de absorbție în general. Ce se deosebește este aceea că, în cazul absorbției atomice, în loc de soluții care se găsesc sub formă de lichide, probele se află în stare gazoasă într-o flacără și nu sunt constituite din molecule ci din atomi care se găsesc în stare fundamentală.

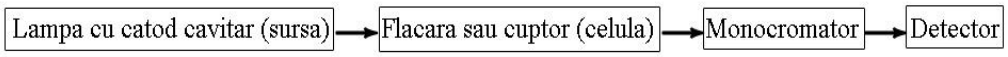


Fig. 5.7. Schema bloc a spectrometrului de absorbție atomică

Sursă: NAȘCU, H.I., și JÄNTSCHI, 2006

5.2.15.2. Spectrometrul de absorbție atomică

Schema de funcționare a spectrometrului de absorbție atomică este ilustrată în Figura 5.8. Între electrozii lămpii cu catod cavitar se aplică 400V și un curent cuprins între valorile de 10-40mA, care este foarte bine stabilizat, pentru a putea emite un flux luminos de intensitate constantă. Soluția care conține proba etalon, sau cea care urmează să fie analizată, este transformată într-un aerosol fin, în interiorul unei incinte numite sistem de

pulverizare, sau pulverizator/nebulizor. Aerosolul este pus în contact cu un amestec de gaze, oxidat plus carburant, după care este condus în flacără (NAȘCU, H.I., și JÄNTSCHI, 2006).

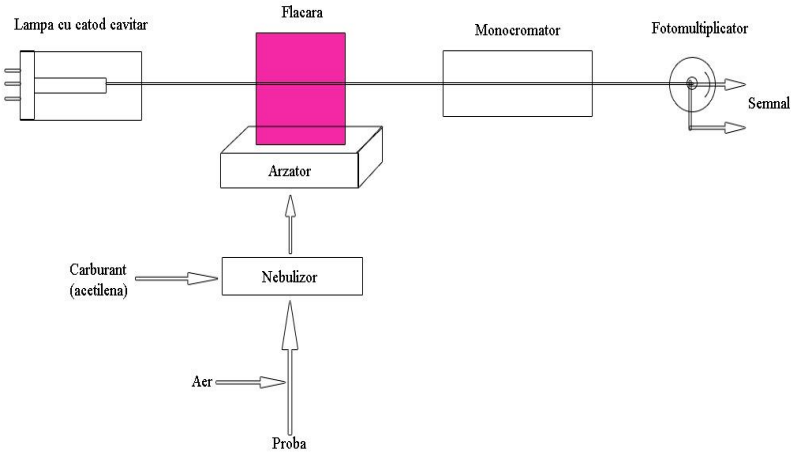


Fig. 5.8. Schema ilustrând principiul funcționării analizatorului prin AA

Sursă: NAȘCU, H.I., și JÄNTSCHI, 2006

Atomii unui anumit element absorb doar lumina cu lungimea de undă specifică pentru elementul respectiv. Din această cauză lungimile de undă caracteristice sunt emise de o sursă și trecute prin flacără iar diminuarea, care este exprimată în unități de absorbanță, este proporțional cu numărul de atomi ai elementului care se vrea a fi analizat, prezenți în flacără. Atomii celorlalte elemente însoțitoare nu absorb lumina la aceeași lungime de undă, ci fiecare atom are altă lungime de undă. Acest lucru se poate asigura prin selectarea lungimii de undă dar și prin cunoașterea elementelor însoțitoare.

Metoda care este descrisă este o metodă relativă, adică pentru etalonarea aparatului se măsoară mai întâi cel puțin o probă cu o concentrație cunoscută, proba etalon. Această operație este denumită în mod curent calibrarea sau etalonarea aparatului. De cele mai multe ori se lucrează cu metoda *curbei de etalonare* sau *prin metoda adaosului standard*. Analiza chimică prin absorbție atomică e extrem de specifică, lărgimea benzii de absorbție, fiind una foarte îngustă-de ordinul a 10^{-3}nm acest lucru face aproape imposibilă orice confuzie în privința analitulului. Acest tip de analiză, este principala metodă de analiză a elementelor metalice minore din materiale sau din mediu, inclusiv poluarea micro-organismelor cu acestea. Sensibilitatea practică poate să difere de la element la element și

este acea concentrație ce dă o creștere de 0,00434 unități de absorbanță (NAȘCU, H.I., și JÄNTSCHI, 2006).

5.2.15.3. Reactivi utilizați

Pentru determinarea conținutului total de micro-, macroelemente și metale grele din probele de sol și probele de material vegetal au fost utilizați acidul azotic și acidul clorhidric. De asemenea au fost utilizate soluții gata preparate (de la firma Merck). Din aceste soluții care sunt soluții etalon, și au o concentrație de 1 mg/me/ml s-au preparat soluții stoc prin diluarea a 10 ml soluție etalon, iar din aceasta, printr-o nouă diluție s-au preparat soluții cu o concentrație de 1 mg/ml. Procesul de mineralizare s-a realizat cu apă regală: HNO_3 65% și HCl 32% în proporție de 1:3. Pentru umectarea probelor de material vegetal s-a utilizat hidroxid de calciu ($CaOH_2$).

5.2.15.4. Modul de lucru

Modul de lucru în vederea determinării concentrației totale de micro-macro-elemente și metale grele s-au desfășurat în două etape:

- în prima parte s-a realizat separarea cationilor, din probele de sol și probele de material vegetal (etapa de trecere a metalelor în stare ionică);
- determinarea propriu-zisă a acestor metale.

Din fiecare probă care au fost supuse analizării s-au efectuat 3 citiri.

Dezagregarea probelor de sol

Pentru dezagregarea probelor de sol, s-a avut în vedere protocolul de lucru SR ISO 11466: 1999, astfel că s-a utilizat o cantitate de 0,2-0,5 g de probă de sol uscată și mojarată, după care s-a pus în contact cu un volum de 10 ml apă regală (9 ml HCl + 3 ml HNO_3) și după un timp de așteptare de aproximativ 15 minute a fost supusă operației de mineralizare, utilizând în acest scop un sistem de dezagregare cu microunde Berghof MWS-2, care a fost

setat în pașii de lucru tabelul 5.1. După terminarea dezagregării, probele de sol au fost filtrate și aduse la un volum de 100 ml. Filtrarea probelor și diluarea probelor s-a realizat respectând standardul ISO 11466/1999.

Tabelul 5.1/ *Table* 5.1

Parametrii de lucru la dezagregarea în cuptorul cu microunde a probelor de sol
Working parameters in the microwave descomposition of soil samples

Pașii de lucru	1	2
Temperatura (^{0}C)	180	100
Putere (%)	99	98
Timp (min)	25	10

Sursa/*Source*: Manualul de utilizare a aparatului Bergof MWS2

Sursa/*Source*: Original/*Original*

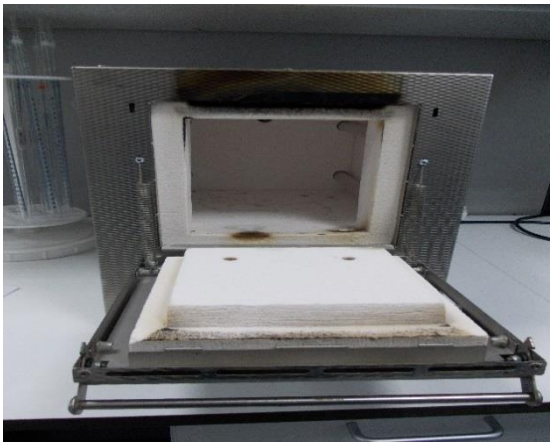
Fig. 5.9. Sistem de dezagregare cu microunde Berghof MWS2

Fig. 5.9. Berghof microwave decomposition system MWS2

Mineralizarea probelor de material vegetal

Prin mineralizarea probei, elementele de construcție sunt scoase din combinațiile lor organice și aduse în stare de compuși minerali, care apoi sunt trecuți prin dizolvare în soluție acidă. Soluția pulverizată în flacără suferă mai multe transformări; apa se evaporă, mineralele se topesc apoi se volatilizează (BRETAN, 2011). Substanța organică din materialul vegetal este oxidată prin calcinarea la temperatura de 550^{0}C.

Într-un creuzet de porțelan s-a cântărit 0,1-0,4 g material vegetal care s-a umectat cu câteva picături de soluție saturată de hidroxid de calciu ($CaOH_2$). S-a lăsat în repaus câteva minute, după care s-a uscat pe baia de nisip. Tratamentul este necesar pentru evitarea pierderilor de material vegetal din timpul calcinării. În continuare, creuzetul s-a introdus într-un cuptor electric rece, a cărui temperatură s-a ridicat treptat până la 550^0C. La această temperatură s-a ținut mai multe ore (8-10) până s-a obținut o cenușă albă. Dacă se mai constată puncte negre, reprezentând substanța organică incomplet oxidată, se umectează proba cu apă distilată, se usucă pe baia de nisip și se calcinează din nou (DAVIDESCU, 1988). După care conținutul de metale se solubilizează prin adăugarea a 25 ml soluție HNO_3 2mol/l la cald urmată de filtrarea probelor și aducerea volumului la 100 ml (balon cotat). Filtrarea probelor și diluarea lor s-a făcut respectând standardul ISO 11466/1999.



Sursa/*Source*: Original/*Original*

Fig. 5.10. Cuptor de calcinare Nabertherm

Fig. 5.10. Nabertherm calciner oven

5.2.15.5. Construirea curbei de calibrare

Pentru construirea curbei de calibrare, se pune în funcțiune spectrometrul de absorbție atomică, la lungimea de undă potrivită, în funcție de metalul determinat, tipul de probă analizată și sistemul de corecție de fond corespunzător în operare, - lampa de deuteriu pentru lungimile de undă mai mici de 300 nm. S-a măsurat pe rând absorbanța fiecărei soluții

etalon începând cu soluția cu concentrația cea mai mică și s-a măsurat absorbanța pentru fiecare soluție etalon stabilită standard. Cu rezultatele obținute s-a trasat curba de calibrare.

5.2.15.6 Determinarea propriu-zisă a micro-macroelementelor și metalelor grele

Pentru determinarea conținutului total de micro-macroelemente și metale grele din probele de sol și probele de material vegetal, s-a folosit spectrometrul de absorbție atomică Perkin Elmer AAnalyst 800, Shelton, USA utilizând tehnica de absorbție în flacără (Figura 5.11.).

Sursa/*Source*: Original/*Original*

Fig. 5.11. Spectrometru de absorbție atomică Perkin-Elmer AAnalyst 800

Fig. 5.11. Perkin Elmer atomic absorption spectrometer AAnalyst 800

S-a conectat spectrometrul de absorbție atomică la rețeaua electrică, aproximativ 30 de minute înaintea lucrului efectiv, s-au pregătit lămpile cu catod, fiecare element mineral are o lampă specifică (singura deosebire dintre lămpile cu catod este lungimea de undă). Pe urmă s-a trecut la reglarea parametrilor de lucru optimi (lungimea de undă, fanta, curentul de alimentare a lămpii, etc.), după instrucțiunile aparatului. S-a deschis alimentarea cu aer, apoi cu acetilenă și s-a aprins flacăra la arzătorul aparatului, după care s-a reglat debitul de aer și acetilenă pentru a se obține o flacără corespunzătoare, conform manualului de instrucțiuni al aparatului. S-a reglat înălțimea arzătorului și din nou parametrii aparatului, pentru a se obține valoarea zero, aspirând apă distilată prin tubul capilar. S-a aspirat soluția etalon, după care s-a reglat debitul de pulverizare, până ce s-a obținut o absorbanță maximă. Trebuie precizat faptul că toate reglajele descrise mai sus și anume lungimea de undă dar și înălțimea arzătorului s-a făcut automat.

S-au aspirat pe rând soluțiile standard de lucru (etaloanele) bine stabilite pentru fiecare element căutat și pentru matricea studiată, s-a măsurat și s-a înregistrat absorbanța pentru fiecare etalon, astfel s-a stabilit curba standard (curba de calibrare) (aspirația soluției făcându-se direct din balonul cotat). S-a aspirat apoi soluția probei de analizat și s-a măsurat concentrația. În cazul în care conținutul în proba de analizat depășește intervalul de etalonare, se realizează diluții din soluția de analizat cu apă deionizată. S-a măsurat concentrația aceleași soluții de calibrare măsurată la începutul analizei. Din aceeași soluție a probei s-au determinat în continuare celelalte elemente în aceleași condiții, folosind soluții standard, lămpile catodice specifice și parametrii specifici fiecare lămpi.

Tabelul 5.2 / *Table 5.2*

Condiții de operare pentru determinarea conținutului de macroelemente, microelemente și metalele grele prin spectrometria de absorbție atomică (AAS) / *The operating conditions to determine the content of macroelements, microelements and heavy metals by atomic absorption spectroscopy (AAS)*

No.	Element / *Element*	Lungimea de undă / *Wavelength* (nm)	Slit / *Slit* (nm)	Domeniul Liniar / *Linear range* (mg/L)	Coeficientul de corelație / *Correlation coefficient*	Tipul de flacără / *Flame*	Corecția de fond / *Background correction*
1.	Na	589.0	0.2	1.0	1.000000	air-acetylene	-
2.	Ca	422.7	0.7	5.0	1.000000	air-acetylene	-
3.	Mg	202.6	0.7	10.0	1.000000	air-acetylene	+
4.	Fe	248.3	0.2	6.0	0.999972	air-acetylene	+
5.	Cu	324.8	0.7	5.0	0.999979	air-acetylene	+
6.	Zn	213.9	0.7	1.0	0.999999	air-acetylene	+
7.	Pb	283.3	0.2	3.5	0.999853	air-acetylene	+
8.	Cd	228.8	0.7	2.0	1.000000	air-acetylene	+
9.	Ni	232.0	0.2	2.0	0.999920	air-acetylene	+
10.	Co	240.7	0.2	3.5	0.999900	air-acetylene	+

Sursa: Manualul de utilizare a aparatului AAnalyst 800, Perhin Elmer USA

Calculul concentrației analitului din probă se face după formula:

$$C = mg/kg = \frac{c \cdot V}{m} \cdot d$$

unde:

- C = concentrația analitului din probă, în miligrame pe kilograme;
- c = concentrația în µg/ml a soluției de probă, prelevată din curba de calibrare;

- V = volumul total al soluției probei, în mililitri;
- m = cantitatea de probă luată în lucru, în grame;
- d = factorul de diluție (dacă este cazul).

5.2.16. Metode statistico-matematice de prelucrare și interpretarea rezultatelor

Interpretarea statistică a rezultatelor s-a făcut cu ajutorul testului Duncan (ARDELEAN, 1986), utilizând SPSS versiunea 20 (SPPS Inc. Chicago, IL, USA).

La prelucrarea statistică a rezultatelor obținute s-a procedat în primul rând la calcularea următorilor parametri statistici: media aritmetică, deviația standard, eroarea mediei, cu ajutorul pachetului statistic SPSS versiunea 20 (SPPS Inc. Chicago, IL, USA).

Datele au fost interpretate cu analiza varianței (ANOVA), separarea mediilor s-a făcut cu ajutorul testului Duncan, la $P \leq 0,05$. Interacțiunea dintre zonă și soiuri a fost evaluată prin selectarea $P \leq 0,0001$; $P \leq 0,01$ și $P \leq 0,05$ pentru a stabili semnificația.

În vederea stabilirii influențelor exercitate de factorii fizico-chimici ai solurilor (pH-ul, potențialul redox și conductivitatea electrică) asupra conținutului de metale în soluri, în coardă, frunze, must și vin s-au efectuat corelații simple (SPSS versiunea 20), obținându-se în acest fel coeficienții de corelație Pearson. Graficele care redau compararea rezultatelor obținute cu rezultatele din literatura de specialitate au fost realizate cu ajutorul programului Microsoft Excel.

Pentru aprecierea mobilității dar și translocării metalelor în sistemul sol-plantă s-au determinat valorile factorului de concentrare și a factorului de translocare.

La aprecierea gradului de contaminare/poluare a sistemului sol-plantă, s-a făcut prin compararea valorilor cu valorile de referință prevăzute de Ordinul nr. 756/1997 al Ministrului Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, în cazul solului iar valorile obținute în cazul analizei vinului au fost raportate la Legea Viei și Vinului dar și la reglementările stipulate in O.I.V. și cu rezultatele din literatura de specialitate.

CAPITOLUL VI

STUDIUL PRIVIND CADRUL NATURAL

6.1. CARACTERIZAREA ECOSISTEMELOR DIN AREALELE DE PROVENIENȚĂ A SOIURILOR

6.1.1. Cadrul geografic și localizarea

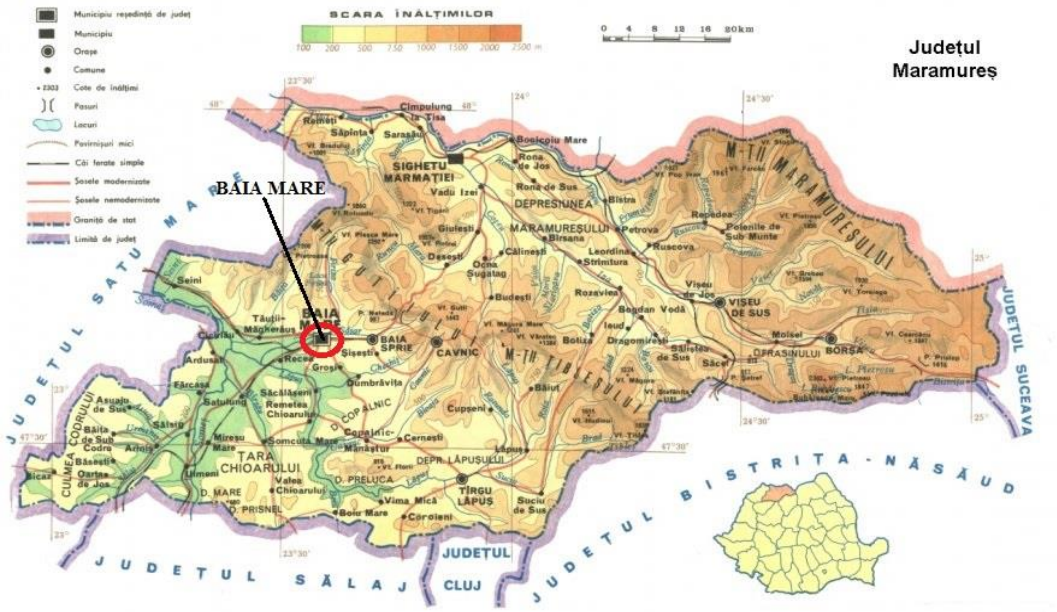
BAIA MARE. Depresiunea Baia Mare, este situată pe cursul râului Săsar, în partea de nord-vest a României, la o altitudine medie de 228 m față de nivelul mării, fiind cuprinsă între coordonatele geografice $47^0$39'- $47^0$48' latitudine nordică și $23^0$10'- $23^0$30' longitudine estică. Județul Maramureș este încadrat de Satu Mare la vest, Suceava la est, Sălaj, Cluj și Bistrița Năsăud la sud, iar la nord granița cu Ucraina. Această depresiune se află situată la zona de conflict dintre Platforma Someșeană și Carpații Orientali, pe latura sudică a munților vulcanici Țibleș și Gutâi (MILOIU, 2008).

În cadrul județului Maramureș, municipiul Baia Mare este așezat în partea de vest, ocupând atât zona de depresiune cât și zona montană din nord. Teritoriul orașului Baia Mare este așezat în zona de conflict dintre Depresiunea Baia Mare și Masivul Ignișului.

Maramureș este un județ de munte și deal, părțile joase ale depresiunilor coboară la 135m pe Someș (la vest de Seini) și 204 pe Tisa. Diferențele de altitudine sunt adesea puternice: Pietrosul Rodnei, cel mai înalt punct al județului 2303 m, se înalță deasupra Borșei cu peste 1600 m, iar vârful Igniș 1307 m domină Depresiunea Baia Mare cu peste 1000 m (POSEA, şi colab., 1980).

Depresiunea Baia Mare aparține Dealurilor Silvano-Someșene, o subdiviziune a Dealurilor de Vest, fiind încadrată de munții Igniș, munți vulcanici de 1307 m și Gutâi 1443 m, *la nord*, cu 800-900 metri, Munții Lăpușului, Măgura Șatra 1041m și Dealul Pietriș 601m *în est*, care le separă de Depresiunea Lăpuș, culmile cristaline Preluca (Vârful

Florii, 810 m), Prisaca (Dealu Mare, 660 m) și Depresiunea Bârsăului (Dealul Chicera Mare, 569 m) *la sud*, Dealurile Sălajului la *sud-vest* și Dealurile Asuajului *la vest*, iar spre *nord-vest*, pe aliniamentul Ardusat-Cicârlău, se face treptat trecerea spre Câmpia Someșului (MILOIU, 2008).



Sursa/*Source*: www.turistinfo.ro

Fig. 6.1. Poziționarea geografică a localității Baia Mare

Fig. 6.1. Geographical location of village Baia Mare

Depresiunea Baia Mare are o altitudine medie de 228 m, (VAUM, 2011), însumând o suprafață de circa 675 km^2. În mare parte este dominată de lunci și terase. Relieful acestei depresiuni se pretează mai mult la zonare pe verticală. O fâșie înconjurătoare care este compusă din piemonturi, glacisuri sau dealuri, precum și o zonă de câmp înalt înglobând terasele superioare și terasele mijlocii și zona joasă cu lunci și terase inferioare. Unitățile de ramă sunt formate din: Colinele Curtuiușului, care relativ sunt niște culmi joase, acestea se desprind treptat de pe interfluviul dintre depresiunile Copalnic și Baia Mare, Culmea Groșilor, interfluviul ușor nivelat dintre Săsar și valea Cia, Glacisul Baia Mare-Seini, care se extinde de la poalele Munților Igniș, pe o fâșie îngustă ce urcă pe muntele vulcanic. La aceste unități li se mai atașează bazinetul depresionar Rus-

Șișești (bazinul superior al Ciei), care este mult mai deluros și are aspecte tranzitorii față de Depresiunea Copalnic.

POSEA, şi colab., 1980 afirmă că peisajul este extrem de variat în județul Maramureș, de la câmpurile întinse din Depresiunea Baia Mare la dealurile joase de sub Codru și Lăpuș, sau din Depresiunea Maramureșului, până la măgurile cristaline și munții vulcanici nu prea înalți, la codrii Munților Maramureșului și circurile glaciare ale Rodnei.

ȘIMLEUL SILVANIEI. Județul Sălaj se desfășoară pe o suprafață de 3864.4 km^2, astfel deține 1,6% din suprafața țării. Este situat în partea de nord-vest a României și se suprapune în cea mai mare parte zonei de legătură dintre Carpații Orientali și Munții Apuseni, cunoscută în literatura de specialitate sub numele de „Platforma Someșană”. Acest județ se învecinează cu patru județe (Cluj, Maramureș, Satu Mare și Bihor) (MORARIU și colab., 1972).

Județul Sălaj este cunoscut și sub denumirea Țara Silvaniei adică Țara Pădurilor. Sub aspectul reliefului putem scoate în evidență potențialul acestei regiuni, oferit de relieful predominat de dealuri și piemonturi joase, cu lungi interfluvii care sunt „îmbrăcate” cu livezi de viță de vie și pomi fructiferi.

Sursa/*Source*: www.turistinfo.ro

Fig. 6.2. Poziționarea geografică a localității Șimleul Silvaniei

Fig. 6.2. Geographical location of village Șimleul Silvaniei

Datorită tectonicii și litologiei variate, regiunea colinară este extinsă și mult mai complexă ca și relieful. Varietățile reliefului se concretizează prin diferențieri sensibile în peisaj, atât în teritoriile situate de o parte și de alta a Meseșului, cât și depresiunile colinare și dealurile care alcătuiesc platforma propriu-zisă.

Din cauza condițiilor litologice dar și a structurii neuniforme, în limitele județului Sălaj se diferențiază forme de dealuri cu caractere morfologice bine definite. Astfel, dealurile care s-au dezvoltat pe gresii și calcare paleogene se impun într-un mod deosebit în relief prin forme structurale specifice, dintre care amintim: cueste, suprafețe structurale, martori structurali, podișuri structurale și printr-o variată gamă de forme carstice (lapiezuri, doline, văi oarbe) (MORARIU și colab., 1972).

În cadrul acestui județ se află podgoria Silvaniei care este situată în nord-vestul țării, și este delimitată de Carpații Apuseni la sud, Platoul Someșan la est și Câmpia Someșului la nord-vest, regiune care este cunoscută geografic și sub numele de Colinele Silvaniei. Din cauza poziției sale, latitudine nordică între $47^0$05’ și $47^0$35’, este printre cele mai nordice podgorii din țara noastră, asemănătoare podgoriei Cotnari, dar, de care se deosebește prin larga deschidere spre mesele de aer vestice și nord-vestice ce îi conferă particularitățile bio-pedo-climatice de tip central-european (COTEA și colab., 2003).

Din punct de vedere geografic, județul Sălaj este un județ de deal, unde munții ocupă un spațiu restrâns în partea de sud-est, fiind reprezentați prin cele două apofize nordice ale Munților Apuseni: munții Meseșului și ai Plopișului.

Depresiunea Șimleului, este cuprinsă între: Munții Plopiș la sud, Culmea Meseșului la est, Măgura Șimleului, pintenul cristalin al Plopișului în partea nord și interfluviul Crasna-Zalău în partea de est, care se desfășoară cu toată extensiunea în limitele județului Sălaj.

MORARIU și colab., 1972 afirmă că, altitudinea acestei depresiuni scade de la 500 m, în zona de acumulare aflată sub munte, la 350-300 m, situată în partea largă dintre cristalinul Măgurii Șimleului și cel al Munților Plopișului.

În cadrul Depresiunii Șimleului, râurile Crasna și Barcăul s-au adâncit cu peste 100 m, astfel reușind să sculpteze 7 nivele de terasă, dispuse monolateral pe ambele râuri. În Culmea Meseșului și a Munților Plopișului, la altitudinea maximă de 550-650 m, se

individualizează subdepresiunea Oșteana care are un caracter piemontan (MORARIU și colab., 1972).

Orașul Șimleul Silvaniei este situat în partea de vest a județului, la o distanță de 29 km față de municipiul Zalău. El se întinde pe o suprafață de 62.26 km^2 în depresiunea Șimleului, sub Măgura Șimleului, în bazinul hidrografic al Crasnei.

TURULUNG VII. Este situat la marginea nord-estică a țării, la zona de contact între Câmpia Tisei, cu Carpații Orientali și Podișul Someșan, între 47^{0}23' și 48^{0}0.6' latitudine nordică și 22^{0}18' și 23^{0}37' longitudine estică, este delimitat spre est de județul Maramureș, spre sud-est de județul Sălaj, spre vest de granița cu Ungaria, iar spre nord de granița de stat cu Ucraina. Județul Satu Mare ocupă un teritoriu de peste 4345 km^2, din care 2/3 este câmpie (SZENTESI A., 2002); (BOGDAN, A., 1976).

Cea mai mare parte a teritoriului județului Satu Mare se încadrează în marea unitate structurală a Depresiunii Panonice, care este cunoscut în literatura geografică sub denumirea de Câmpia Tisei, și mai precis în sectorul nordic al acesteia Câmpia Someșului (BOGDAN, A., 1976).

Sursa/*Source*: www.turistinfo.ro

Fig. 6.3. Poziționarea geografică a localității Turulung Vii

Fig. 6.3. Geographical location of village Turulung Vii

În urma evenimentelor geologice din terțiarul superior dar și cuaternar, în sectorul nordic al Depresiunii Panonice s-au individualizat două categorii de unități tectonice (BOGDAN, A., 1976):

- *unități de bazin*, din care pe teritoriul țării, respectiv al județului Satu Mare se află o parte din blocurile *Someșean* și al *Nirului, depresiunea Crasnei inferioare*, cu fostul bazin al Ecedei și *șanțul tectonic al Ierului*.
- *unități de bordură*, care sunt formate din: *Platforma marginală a Sălajului*, cu *Piemontul Tășnadului*, masivul cristalin Culmea *Codrului* și prispa piemontană din fața lui, *bazinul neogen al Băii Mari* și *Depresiunea Oașului* și colinele exterioare ei.

BOGDAN, A., 1976 afirmă, Câmpia Someșeană a trecut și ea prin procese asemănătoare de evoluție geologică ca și bazinul panonic, și anume un proces de scufundare, urmat de un proces de colmatare. În urma acestui proces se pot deosebi două moduri de evoluție: în cadrul unității de bazin și al celei de bordură.

- în *cadrul unității de bazin* s-a manifestat o scufundare lentă și continuă, care a fost urmată de un proces de sedimentare foarte activ, inițial a fost de natură marină, apoi fluvio-marină, care la rândul ei continuată până în zilele noastre de o sedimentare fluviatilă și eoliană, care a depus o stivă de depozite de grosime mare aproximativ 100-150m, formată în mare parte din argile, nisipuri, pietrișuri, loessuri sau depozite loessoide.
- în *cadrul unității de bordură* procesul de evoluție a fost mai complicat, din simplu motiv că aici a acționat un număr mai mare de factori, inclusiv cel climatic, deoarece evenimentele s-au petrecut tocmai în perioada cu cele mai frecvente schimbări climatice.

Turulung Vii este o localitate situată în Câmpia Someșului. Are un aspect monoton, care este caracteristic zonelor de acumulare, altitudinea este cuprinsă între 115-165 m, cu denivelări medii de 60-70 m. Ca urmare a scufundării compartimentului Ecedea din Holecenul Superior, acesta a dus la schimbarea înclinării pantei din sectorul Panonic, în concordanță cu direcțiile urmate de cursurile și colmatările râurilor Someș, Homorod și Tur a favorizat dezvoltarea unui vast evantai de împrăștiere (SZENTESI A., 2002). Fragmentarea reliefului este destul de redusă și este determinată în mare parte de văile

Someș, Homorod și Tur. Din această cauză se pot separa două câmpii: prima prin mijlocul căreia trece Valea Racta-Pârâul Negru-Egherul Mare, este câmpia Someșului mai vechi, iar a doua câmpie prin mijlocul căreia trece Someșul, cea de a doua câmpie este mai nouă în comparație cu prima câmpie, ea are aproximativ 117-127 m .

Comuna Turulung este situată în nord-vestul județului Satu Mare, în apropierea graniței cu Ucraina și Ungaria, 26 km de Satu Mare. Comuna Turulung este formată din trei localități: Turulung, Drăgușeni și Turulung Vii. Suprafața totală a localității Turulung Vii este de aproximativ 300 ha. De asemenea alte 744 hectare sunt acoperite de drumul european, bălți, drumuri, râuri și canale.

6.1.2. Studiul condițiilor ecoclimatice

Condițiile ecoclimatice prin acțiunea lor unilaterală sau în complex au o importanță hotărâtoare asupra creșterii și fructificării viței de vie, lor adăugându-li-se și condițiile edafice dar și condițiile orografice. Microclimatul reflectă adaptarea viței de vie la condițiile de cultură locale (natura terenului, panta dar și orientarea versanților), care influențează în mod direct atât cantitatea cât și calitatea producției de struguri. Viticultura românească fiind o viticultură a microclimatelor, ea oferă condiții foarte diferite, ca urmare paleta de vinuri ce pot fi obținute este foarte largă.

Stabilirea relațiilor ecoclimatice care definesc în mod direct vocația podgoriilor stă la baza acțiunilor concrete de alegere dar și de delimitare a terenurilor, în vederea amplasării plantațiilor de vii, dar și pentru elaborarea sistemelor de cultură a acestora. Acestea țin seamă de factorii biotici, abiotici dar și de nivelul lor de integrare în unitatea funcțională-ecosistem (CONSTANITNESCU și colab., 1970).

Ecosistemul viticol este unitatea funcțională a biosferei, creată și controlată de om, în vederea transformării energiei și a substanței pentru obținerea unei recolte utile, superioară calitativ și cantitativ, în condiții de profit (Mărăcineanu L.C. 2010 și citat de MOȘ, 2011). În cadrul ecosistemului viticol, are loc un schimb de energie, substanță și informații. Ecosistemul viticol este alcătuit din 4 componente (subsisteme) și anume: biocenoza viticolă sau componenta biotică, biotopul sau componenta abiotică, subsistemul de cultură care este alcătuit din lucrările agrofitotehnice aplicate și subsistemul social-

economic în componența căruia se includ cunoștințele tehnico-științifice și baza materială (M. Oșlobeanu și colab., 1980 citat de MOȘ, 2011).

Biocenoza viticolă, denumită astfel după componenta principală, cuprinde totalitatea organismelor care populează în mod normal biotopul viticol: plantația viticolă, dăunători, buruieni, organisme și microorganisme din sol. Biocenoza viticolă e creată de om, fiind mult mai simplificată deoarece cuprinde un sigur producător autotrof, vița de vie, și are drept scop creșterea biomasei utile, fiind mai puțin stabilă decât biocenozele naturale care realizează sporirea întregii biomase (POP, 2010).

Biotopul viticol este un subsistem care este alcătuit din factorii de mediu ai ecosistemului viticol care au un rol restrictiv și limitativ al culturii viței de vie. Fiecare factor își pune amprenta în proporție mai mică sau mai mare asupra calității producției (Pomohaci N., și colab., 2000, citat de MOȘ, 2011). Factorii climatici pot suferi numeroase modificări și astfel influențează, independent de voința omului, producția viței de vie de la un an la altul. Influența solului asupra viței de vie, rămâne constantă atâta timp cât intervențiile prin lucrările agrotehnice nu vin să modifice echilibrul existent.

Subsistemul agrofitotehnic cuprinde lucrările întreprinse de om, prin care obține controlul permanent asupra ecosistemului viticol, lucrările agrotehnice ale solului, operații de combatere a buruienilor, fertilizare, tratamente fitosanitare, irigarea, tăierea viței de vie dar și operații de tăiere în verde (LĂZUREANU A., 1992).

6.1.2.1. Regimul termic

Vița de vie se comportă ca un indicator în relație cu schimbările climatice, ea fiind sensibilă în special la schimbările de temperatură (FAILLA și colab., 2006).

POP, 2012 afirmă că, temperatura este factorul limitativ, și acționează prin delimitarea ariei de răspândire botanică pentru toate plantele, cu alte cuvinte temperatura este un factor limitativ și pentru vița de vie, atât în ceea ce privește creșterea și fructificarea ei cât și pentru aria de cultură economică.

În mod inevitabil relațiile ecologice ale viței de vie cu mediul de cultură sunt influențate de factorii climatici utili, indispensabili și factorii critici, care au o influență nefavorabilă. Toate procesele vitale ale viței de vie sunt influențate de temperatură prin

nivelul la care se menține și suma gradelor de temperatură acumulate în timp (OPREA, 2001).

Efectul schimbărilor climatice asupra creșterii și fructificării viței de vie, asupra calității strugurilor, asupra maturării strugurilor, asupra posibilității de a aplica diferite metode de cultură pentru creșterea economică a viței de vie, asupra utilizării într-un mod eficient irigațiile în viticultură, au reprezentat obiectul mai multor cercetări desfășurate în ultimul deceniu (BINDI, 1996; JONES, 2004; DUCHENE și SCHNEIDER, 2005; CICHI și colab., 2008; COTEA și colab., 2008; RANCA și colab., 2008; SIMION și colab., 2008; LUNG, 2013, CĂLUGĂR, 2011; HODOR, 2011).

Din datele climatice pentru Baia Mare în perioada 2004-2012 se remarcă o temperatură medie multianuală de 8,6^{0}C (tabelul 6.1). Temperatura maximă absolută pentru aceeași perioadă de timp a fost de 35,8^{0}C, înregistrată în luna august (23.III.2012), iar minima absolută -21,7^{0}C înregistrată în luna februarie (14.II.2004). De asemenea, datele climatice lunare pe 10 ani scot în evidență că în perioada de vegetație, luna cea mai călduroasă este luna iulie cu o temperatură medie de 19,3^{0}C, iar cea mai răcoroasă luna martie cu 3,0^{0}C. Cele mai scăzute temperaturi medii s-au înregistrat în luna ianuarie, -2,4^{0}C.

Se poate observa de asemenea că, temperatura medie anuală înregistrată la Șimleul Silvaniei în perioada 2004-2010 (tabelul 6.1), este de 12,2^{0}C, de altfel este cea mai mare temperatură în comparație cu celelalte două areale luate în studiu. Temperatura maximă pentru aceeași perioadă de timp a fost de 39,7 ^{0}C, înregistrată în luna august (11.VIII.2005) iar minima absolută de -23,2^{0}C în luna decembrie (09.XI.2007).

Datele climatice pentru Turulung Vii în perioada 2004-2012 scot în evidență o temperatură medie multianuală de 10,3^{0}C (tabelul 6.1). Temperatura maximă pentru aceeași perioadă de timp a fost de 39,3^{0}C, în luna august (18.VIII.2009), iar minima absolută -27,7^{0}C înregistrată în luna ianuarie (03.I.2011). Pe baza temperaturilor medii multianuale din cele trei areale luate în studiu se poate afirma că arealul Șimleul Silvaniei are cea mai ridicată temperatură.

Tabelul 6.1/ *Table 6.1*

Temperatura maximă absolută, minimă absolută și medie a aerului în perioada 2004-2012 din cele trei areale de proveniență a strugurilor

Absolute maximum, absolute minimum and average temperature of the air of period 2004-2012 for the three areas of the grapes provenience

Zona / *Area*		Lunile / *Months*												Maxim/ *Maximum* Minim/ *Minimum* Media/ *Average*
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Baia Mare*	Maximă/ *Maximum*	15.4	16.7	20.1	28.4	30.0	31.5	35.2	35.8	31.5	28.4	21.6	15.7	**35.8**
	Minimă/ *Minimum*	-19.0	-21.7	-16.3	-1.3	-0.9	4.1	6.9	4.4	0.5	-6.6	-12.0	-13.7	**-21.7**
	Media/ *Average*	-2.4	-1.7	3.0	9.7	14.1	17.4	19.3	18.7	14.1	7.6	4.2	-0.4	**8.6**
Ș. Silvaniei**	Maximă/ *Maximum*	16.1	18.3	21.0	31.8	33.4	34.6	38.9	39.7	36.2	32.4	24.7	17.2	**39.7**
	Minimă/ *Minimum*	-20.7	-17.0	-10.9	-6.7	1.5	6.2	7.9	7.0	4.3	-1.2	-11.3	-23.2	**-23.2**
	Media/ *Average*	-0.3	1.9	7.1	13.8	16.0	21.8	24.1	25.9	18.3	11.0	6.0	1.1	**12.2**
Turulung Vii***	Maximă/ *Maximum*	16.2	17.4	22.9	30.8	32.7	34.3	39.2	39.3	34.9	30.8	22.9	15.9	**39.3**
	Minimă/ *Minimum*	-27.7	-26.9	-11.8	-4.4	-2.4	5.6	7.8	4.8	0.0	-8.6	-11.1	-17.6	**-27.7**
	Media/ *Average*	-1.3	-1.0	4.8	11.5	16.3	20.0	21.9	20.8	15.4	9.6	5.0	0.9	**10.3**

*Baia Mare; ** Șimleul Silvaniei; *** Turulung Vii

În centrul viticol Beltiug-Rătești care face parte din Podgoria Silvaniei, situată în nord-vestul României, temperatura medie multianuală, în perioada 1901-1999, a fost de 9,7^{0}C, cu o amplitudine de 23,2^{0}C. În perioada 2000-2008, temperatura medie anuală a crescut având valoarea medie de 11,3^{0}C, iar în perioada anilor 2009-2010 temperatura medie anuală a scăzut având valoarea medie de 10,5^{0}C (HODOR, 2011).

Datele medii lunare pe cei 99 de ani scot în evidență că luna cea mai călduroasă pentru centrul viticol Beltiug-Rătești este luna iulie, cu o temperatură medie de 20,4^{0}C și cea mai răcoroasă lună a fost luna martie cu 4,5^{0}C. Temperatura maximă absolută a fost de 39,4^{0}C în 19 august 1952, iar minima absolută a fost de -30,4^{0}C în decembrie 1961 (HODOR, 2011).

Sub aspectul temperaturii se poate observa că vița de vie dispune, în zonele studiate de acest factor fundamental pe toată perioada anului, dar și în lunile cu maximă desfășurare

a principalelor fenofaze. Cele mai călduroase luni s-au dovedit a fi luna iulie și august în toate arealele studiate.

Tabelul 6.2 / *Table 6.2*

Temperatura maximă absolută, minimă absolută și media aerului în anul 2013 din cele trei areale de proveniență a strugurilor
Absolute maximum, absolute minimum and average temperature of the air for the year 2013 in the three areas of the grapes provenience

Zona / *Area*		Lunile / *Months*												Maxim/ *Maximum* Minim/ *Minimum* Media/ *Average*
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Baia Mare*	Maximă/ *Maximum*	12.8	13.8	15.8	29.2	28.3	31.4	32.3	35.6	23.9	24.6	19.2	12.5	**35.6**
	Minimă/ *Minimum*	-13.2	-10.6	-11.6	-2.5	6.3	5.1	8.6	6.7	0.3	-3.6	-6.5	-11.6	**-13.2**
	Media/ *Average*	-1.8	1.2	1.9	10.9	15.7	17.6	19.0	19.6	11.7	10.6	6.9	-1.1	**9.4**
Ș. Silvaniei**	Maximă/ *Maximum*	10.4	14.9	17.1	28.0	29.9	32.7	34.6	37.2	25.7	21.6	18.4	11.0	**37.2**
	Minimă/ *Minimum*	-9.8	-10.7	-8.3	1.0	8.6	9.9	8.1	7.0	1.6	-4.9	-8.1	-12.2	**-12.7**
	Media/ *Average*	-2.1	2.9	5.8	11.4	18.2	21.1	22.0	19.7	16.2	10.4	8.9	-2.0	**11.0**
Turulung Vii***	Maximă/ *Maximum*	13.2	16.0	15.5	30.5	29.6	34.1	37.6	38.1	27.5	26.4	21.7	13.2	**38.1**
	Minimă/ *Minimum*	-10.1	-5.8	-9.9	-0.2	7.3	8.7	8.3	7.3	0.8	-5.1	-7.0	-8.9	**-10.1**
	Media/ *Average*	-0.3	3.0	3.5	12.3	17.0	20.3	21.3	21.6	16.3	11.1	7.9	0.2	**11.2**

*Baia Mare; ** Șimleul Silvaniei; *** Turulung Vii

În 2013 la Baia Mare, temperatura medie anuală a fost 9,4^{0}C, maxima absolută 35,6^{0}C în luna august (02.VIII.2013) și minima absolută de -13,2^{0}C în luna ianuarie (tabelul 6.2) (17.I.2013). În arealul Șimleul Silvaniei, pentru aceeași perioadă de timp, media anulă a înregistrat o valoare de 11,0^{0}C, maxima absolută 37,2^{0}C în luna august (09.VIII.2013) și minima absolută de -12,7^{0}C, înregistrată în luna decembrie (21.XII.2013). La Turulung Vii temperatura medie anuală a fost de 11,2^{0}C, maxima absolută 38,1^{0}C în luna august (20.VIII.2013) și minima absolută de -10,1^{0}C în luna ianuarie (12.I.2013). Se remarcă o creștere a temperaturii medii multianuale la Baia Mare

și Turulung Vii, dar ușor mai scăzută la Șimleul Silvaniei, posibil datorită amplasării arealului la poalele Măgurii dar și a râului Crasna care aduce curenții reci de aer.

Lungimea perioadei de vegetație se încadrează în limitele normale culturii viței de vie, peste 170 zile, fiind în anul 2013 mult peste această limită: 181 zile la Baia Mare, 190 zile la Turulung Vii și 195 zile Șimleul Silvaniei.

Ca indicator al vocației unei podgorii dar și pentru a putea stabili direcția de producție, suma gradelor de temperatură sau bilanțul termic au o importanță primordială (POP, 2010).

Tabelul 6.3 / *Table 6.3*

Principalele elemente climatice ale perioadei bioactive a temperaturii aerului în perioada 2004-2012 și 2013 în cele trei zone

The main elements of the bioactive period of the air temperature in 2004-2012 and 2013 in the three areas

Zona / *Area*	Perioada / *Period*	Durata perioadei de vegetație / *Vegetation period*		Bilanțul termic / *Thermic balance*		
				∑tg*	∑ta**	∑tu***
Baia Mare	2004-2012	171 zile	03.IV - 21.IX	2873	2816	1142
	2013	181 zile	01.IV - 28.IX	2981	2928	1219
Șimleul Silvanie	2004-2012	193 zile	24.III - 03.X	3699	3230	1510
	2013	195 zile	20.III - 01.X	3702	3329	1525
Turulung Vii	2004-2012	181 zile	01.IV - 27.IX	2977	2901	1250
	2013	190 zile	25.III – 30.IX	3697	3192	1455

*∑*tg* Bilanţul termic ***global*** - însumează toate temperaturile medii zilnice pozitive din perioada de viaţă activă.
∑ta Bilanţul termic ***activ* - însumează temperaturile care depăşesc "zero biologic" sau îl ating.
∑*tu* Bilanţul termic ***util - reprezintă suma diferenţelor de temperatură ce depăşesc pragul biologic de 10°C. /
∑tg* ***Global* *thermal balance - summarizes all positive daily average temperatures during the active life*
∑ta* ***Activ *thermal balance - summarizes the temperatures above "biological zero" or reaches it.*
****∑tu* ***Useful*** *thermal balance - summarizes the differences of temperatures exceeding 10°C biological threshold*

În anul experimental 2013, bilanțul termic cu cele mai mari valori s-a înregistrat la Șimleul Silvaniei (bilanțul termic global (∑tg) 3702^{0}C, bilanțul termic activ (∑ta) 3329^{0}C și bilanțul termic util (∑tu) 1525^{0}C). Astfel la Șimleul Silvaniei, ca de altfel și în celelalte două areale, în anul 2013 s-au acumulat temperaturi peste media celor zece ani anteriori. Aceste rezultate confirmă încă o dată, că anul 2013 a fost un an deosebit de favorabil culturii viței de vie (tabelul 6.3).

Comparând media bilanțului termic al celor zece ani analizați, din cele trei zone, cu bilanțul termic din alte regiuni viticole, de exemplu, în centrul viticol Cozmești,

Podgoria Huși, unde în perioada 2003-2007, media bilanțului termic global a fost de 3914,3^{0}C, media bilanțului termic activ pentru aceeași perioadă a fost de 3462,8^{0}C iar media bilanțului termic activ de 1469,3^{0}C (Mursa 2009, citat de LUNG, 2012), sau în centrele viticole din Oltenia, unde bilanțul termic activ oscilează între 3448^{0}C la Segarcea, 3403^{0}C la Banu Mărăcine, 3316 la Drăgășani (Popa et al. 2008; Dunoiu et al. 2008, citat de LUNG, 2012). Constatăm că Șimleul Silvaniei are cele mai apropiate valori față de acestea încadrându-se în zonele foarte favorabile culturii viței de vie. Suma gradelor de temperatură, încadrează celelalte două areale, în zone favorabile viței de vie.

În arealul viticol Beltiug, în anul 2009, bilanțul termic global, în perioada de vegetație a însumat o temperatură globală de 3594,8^{0}C și un bilanț termic activ de 3371,4^{0}C. Bilanțul termic util a înregistrat o temperatură utilă de 1855,1^{0}C. Bilanțul termic global în anul 2010, a însumat o temperatură globală de 3637,6^{0}C și un bilanț termic activ de 3476,1^{0}C. Bilanțul termic util a însumat o temperatură utilă de 1796,1^{0}C (HODOR, 2011).

Pentru aprecierea resurselor termice dar și pentru interpretarea interacțiunii factorilor climatici dintr-un areal viticol, se calculează **coeficientul termic** (Ct), care este dat de raportul dintre bilanțul global (^{0}C) și numărul de zile din perioada de viață activă (POP, 2010).

Ct Baia Mare 2004-2012 = 2873/171 = 16,8

Ct Baia Mare 2013 = 2981/181 = 16,5

Ct Șimleul Silvaniei 2004-2012 = 3699/193 = 19,1

Ct Șimleul Silvaniei 2013= 3702/195 = 18,9

Ct Turulung Vii 2004-2012 = 2977/ 181 = 16,4

Ct Turulung Vii 2013 = 3697/ 190 = 19,4

Comparând aceste valori cu coeficientul termic din țara noastră (cuprins între valorile 16 și 19), putem afirma că toate cele trei areale luate în studiu au resurse termice suficiente pentru creșterea și fructificarea viței de vie.

Șimleul Silvaniei este la limita maximă, iar Baia Mare se apropie de limita minimă pentru cultura viței de vie.

6.1.2.2. Insolația reală

Cea mai veche încercare de a exprima relația viței de vie cu condițiile ecoclimatice este cea a lui Al. Angot în anul 1883 care, plecând de la anterioara clasificare a soiurilor în epoci de coacere, fiind realizată de către Puillat, a renunțat să mai ia drept criteriu primordial epoca în care se maturează strugurii soiului Chasselas doré și, pe baza observațiilor meteorologice pe care le-a făcut, a precizat, pentru fiecare din cele cinci epoci ale lui Puillat, numărul de grade de temperatură, după a căror însemnare coacerea strugurilor e asigurată la: 2720^{0}C pentru epoca I-a,... 3190^{0}C pentru epoca a V-a. În mod asemănător, pentru sudul Franței, Adr. Gasparin în anul 1883 a considerat că sunt necesare șapte epoci de coacere, care implică realizarea unor niveluri ale sumei gradelor de temperatură cuprinse între 2464^{0}C pentru epoca I și 5000^{0}C pentru epoca a VII-a (TEODORECU, 1987).

Studiile realizate de-a lungul timpului asupra influenței luminii asupra creșterii și fructificării viței de vie, au scos în evidență că, expunerea mai îndelungată la lumina soarelui, aceasta îmbunătățește calitatea strugurilor și compoziția vinurilor, ceea ce a determinat adoptarea unor practici viticole diferite pentru forma de conducere aleasă, dar și pentru aplicarea lucrărilor în verde (Smart, 1985, citat de LUNG, 2012).

Pe lângă alți indici termici, o apreciabilă influență asupra calității și cantității strugurilor o are și lumina. Vița de vie este recunoscută drept o plantă de zi lungă (Alleweldt, 1963, citat de POP, 2012). Lipsa luminii duce la încetinirea procesului de creștere, iar plantele devin mai sensibile la dăunători, ger și boli.

LUNG, 2012 afirmă că, lumina influențează creșterea și fructificarea viței de vie prin: durată, intensitate dar și prin calitate. Durata de strălucire a soarelui însumează orele de strălucire a soarelui din perioada de vegetație și este potențială sau reală. În țara noastră durata medie de strălucire a soarelui este de 1200-2000 ore.

Coeficientul de insolație este dat de raportul dintre suma orelor de strălucire a soarelui și numărul de zile din perioada de vegetație, valorile optime sunt cuprinse între 7 și 9.

Valorile cele mai mici pentru insolația reală din cele trei areale luate în studiu, atât pe perioada celor zece ani cât și în anul 2013, s-au înregistrat la Baia Mare 1161 ore,

respectiv 1185 (tabelul 6.4). Tot aici coeficientul de insolație are valori sub limita inferioară, de 6.78 în intervalul celor zece ani și de 6.92 în anul 2011.

Tabelul 6.4 / *Table 6.4*

Media insolației reale și coeficientul de insolație din cele trei areale în perioada 2004-2012 și în anul 2013

Average of actual insolation and insolation coefficient of three areas in 2004-2012 and in 2013

Zona / *Area*	2004-2012		2013	
	∑ir* ore/ *hours*	C_i**	∑ir ore / *hours*	C_i
Baia Mare	1161	6.78	1184	6.92
Șimleul Silvaniei	1572	8.14	1633	8.37
Turulung Vii	1366	7.54	1449	7.62

*∑ir – insolația reală; ** C_i – coeficientul de insolație. /
*∑ir – real insolation; ** C_i – insolation coefficient.*

La Șimleul Silvaniei numărul de ore de insolație reală, cât și coeficientul de insolație, sunt mult peste valorile celorlalte două zone, având valori în anul 2013 de 1633 și un coeficient de 11.31 (tabelul 6.4).

6.1.2.3. Regimul hidric

POP, 2012 afirmă că apa este indispensabilă creșterii și fructificării viței de vie, odată cu lipsa ei procesele biologice și biochimice se opresc, cu alte cuvinte apa întreține viața viței de vie.

Vița de vie face parte din grupa plantelor de cultură mezofite. Deși ea nu prezintă caractere de higrofilie sau de xerofilie, ea se poate adapta atât condițiilor de umiditate ridicată, cât și la cele de secetă (Carrante, 1963, citat de POP, 2012).

Pentru vița de vie insuficiența apei din sol se manifestă după perioade lungi de secetă și are influență negativă asupra creșterii butucilor, producției și chiar a diferențierii mugurilor. Excesul de umiditate determină căderea florilor, accentuează meierea și mărgeluirea boabelor, sporește gradul de fisurare sau putrezire a acestora și împiedică maturarea lemnului.

Umiditatea relativă a aerului este foarte importantă pentru procesele de creștere și fructificare ale viței de vie. Umiditatea relativă a aerului trebuie să se încadreze în intervalul 60-80%.Valorile critice pentru creșterea și fructificarea viței de vie neirigată sunt de 500 mm precipitații anuale, din care minimum 250-300 în perioada de vegetație.

În centrul viticol Beltiug-Rătești, media sumei precipitațiilor medii anuale pe 10 ani (2000-2009) a avut o valoare de 717,4 mm, iar pentru intervalul 1901-1999, o valoare de 623,8 mm, rezultând o diferență de +93,6 mm. În decursul intervalului 1901-1999 luna cea mai ploioasă a fost luna iunie cu 81,4 mm, în timp ce în perioada celor 10 ani (2000-2008) cele mai ploioase luni, din punct de vedere al precipitațiilor anuale, au fost lunile iunie și iulie cu 84,8 mm și respectiv 84,7 mm. La polul opus cea mai secetoasă lună în intervalul 2000-2008 s-a dovedit a fi luna ianuarie cu 38,9 mm. Între anii 1901-1999, luna martie a fost cea mai secetoasă lună cu 35,0 mm (HODOR, 2011).

Tabelul 6.5 / *Table 6.5*

Media și suma precipitațiilor lunare și anuale în perioada 2004-2012 în cele trei areale studiate (mm)

The average and sum of monthly and annual precipitations (mm) of the three areas in 2004-2012

Zon	Lunile / *Months*												∑pp activă / *activ*	∑pp anuală/ *annual*
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII		
B	44.5	40.9	54.1	56.4	105.5	90.2	125.5	97.7	62.3	56.1	48.4	50.0	**537.7**	**831.7**
Ș	28.2	33.6	35.3	63.9	31.0	50.8	72.0	23.7	81.5	28.6	20.2	44.7	**322.9**	**513.5**
T	44.2	40.4	42.2	50.1	70.0	80.9	87.1	76.2	50.1	41.3	46.6	58.0	**414.4**	**687.1**

∑pp activă = precipitațiile în perioada activă (03.IV - 21.IX) în Baia Mare
∑pp activă = precipitațiile în perioada activă (24.III - 03.X) în Șimleul Silvaniei
∑pp activă = precipitațiile în perioada activă (01.IV - 27.IX) în Turulung Vii /
∑pp activ = precipitation in the active period (03.IV - 21.IX) at Baia Mare
∑pp activ = precipitation in the active period (24.III - 03.X) at Șimleul Silvaniei
∑pp activ = precipitation in the active period (01.IV - 27.IX) at Turulung Vii

Analizând nivelul precipitațiilor, în perioada 2004-2012, înregistrate în cele trei areale, se constată că cea mai mare medie anuală s-a realizat la Baia Mare (831,7 mm) (tabelul 6.5). Dar și celelalte zone sunt peste valoarea critică de cultivare a viței de vie neirigate. În perioada de vegetație, media sumei precipitațiilor pe cei 10 ani, a înregistrat cele mai mari valori la Baia Mare (537,7 mm). La Turulung Vii (414,4 mm) și la Șimleul Silvaniei de (322,9 mm). Comparând aceste valori cu media precipitațiilor înregistrate în

perioada de vegetație în alte centre viticole Vânju Mare (309 mm), Corcova (374 mm), Sâmburești (385 mm) (POPA et al. 2008), se poate observa că necesarul de apă pentru vița de vie este acoperit, în toate cele trei areale.

Din tabelul 6.5 reiese că cele mai ploioase luni au fost lunile mai și iulie pentru Baia Mare, pentru Șimleul Silvaniei cele mai ploioase luni au fost lunile iulie și septembrie, iar la Turulung Vii lunile cele mai ploioase au fost iunie și iulie. La polul opus cele mai puține precipitații, pentru arealele luate în studiu s-au înregistrat în lunile ianuarie și februarie pentru Baia Mare, la Șimleul Silvaniei cele mai puține precipitații s-au înregistrat în lunile ianuarie și noiembrie, iar pentru zona Turulung Vii lunile februarie și octombrie.

Analizând datele din tabelul 6.6, reiese că suma precipitațiilor în anul 2013, în toate cele trei zone studiate, este mai mică decât suma precipitațiilor înregistrate în perioada 2004-2012. Cele mai mari cantități de precipitații s-au înregistrat în Baia Mare (857,5 mm), iar cele mai puține precipitații s-au înregistrat la Șimleul Silvaniei. De asemenea, precipitațiile căzute în perioada de vegetație în anul 2013 sunt mai mici decât media precipitațiilor din anii 2004-2012.

Pe baza observațiilor putem concluziona că anul 2013 a fost un an cu precipitații mai scăzute, în comparație cu media anilor 2004-2012, în cele trei regiuni luate în studiu.

Tabelul 6.6/ *Table 6.6*

Suma precipitațiilor lunare și anuale în anul 2013, în cele trei areale studiate (mm)
The average and sum of monthly and annual precipitation (mm) of the three areas in 2013

Zon	Lunile / *Months*												∑pp activă / *activ*	∑pp anuală/ *annual*
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII		
B	36.0	33.6	128.8	75.9	121.2	141.6	52.2	129.0	56.4	29.2	43.0	10.6	**576.3**	**857.5**
Ș	19.2	21.7	45.1	55.9	31.0	50.7	60.0	25.5	74.0	31.8	11.1	40.7	**297,1**	**466.7**
T	55.5	35.0	180.9	49.9	63.3	118.5	8.9	30.8	67.6	27.6	28.9	7.0	**345.0**	**679.9**

∑pp activă = precipitațiile în perioada activă (01.IV – 28.IX) în Baia Mare
∑pp activă = precipitațiile în perioada activă (20.III – 01.X) în Șimleul Silvaniei
∑pp activă = precipitațiile în perioada activă (25.III – 30.IX) în Turulung Vii /
∑pp activ = precipitation in the active period (01.IV – 28.IX) at Baia Mare
∑pp activ = precipitation in the active period (20.III – 01.X) at Șimleul Silvaniei
∑pp activ = precipitation in the active period (25.III – 30.IX) at Turulung Vii

Coeficientul de precipitații (Cp) reprezintă raportul dintre precipitațiile căzute în perioada de vegetație (mm) și numărul de zile ale perioadei de vegetație.

$$Cp=\frac{\sum pp}{N.z.v.}$$

Tabelul 6.7 / *Table 6.7*

Coeficientul precipitațiilor în cele trei zone analizate
The coefficient of precipitations in the three areas analyzed

Zona / *Area*	Cp 2004-2012	Cp 2013
Baia Mare	3.11	3.18
Șimleul Silvaniei	1.67	1.52
Turulung Vii	2.28	1.81

Cp = Coeficientul precipitațiilor. /
Cp = rainfall coefficient

În tabelul 6.7 se poate observa că în perioada 2004-2012 coeficientul precipitațiilor este mai mare decât în anul 2013, excepție face arealul Baia Mare unde Cp 2013 (3,18) este mai mare decât Cp 2004-2012 (3,11), la Șimleul Silvaniei valorile fiind ușor sub limita de stabilitate pentru cultura viței de vie (1,67), care exprimă un deficit de precipitații, dar favorabilitate pentru calitate.

6.1.2.4. Nebulozitatea

În cele trei areale luate în studiu, gradul de acoperire a cerului cu nori, este mai pronunțat în lunile de iarnă, atingând un maxim în luna decembrie, scăzând treptat până în luna august când se înregistrează minima.

În arealul *Baia Mare* o puternică influență asupra mersului nebulozității o au relieful dar și circulația maselor de aer. Datorită frecvenței mari a maselor de aer umed, mersul anual al nebulozității în Baia Mare este următorul: media anuală este de 6,3 zecimi și se caracterizează printr-un maxim în luna decembrie de 8,4 zecimi și un minim în luna octombrie de 4,8 zecimi. Anual numărul mediu de zile cu cer senin este de 50 de zile, numărul de zile cu cer noros este de 175 și cu cer acoperit de 139.

În arealul *Șimleul Silvaniei*, nebulozitatea prezintă diferențieri în funcție de altitudine dar și de expoziție. Regimul anual al nebulozității se caracterizează prin două maxime (un maxim care este și maximul principal în luna decembrie și altul secundar în

luna mai) și două minime (un minim principal în august-septembrie și unul secundar în lunile martie-aprilie). Nebulozitatea medie anuală pentru acest areal este de 6 zecimi în sectorul muntos și scade treptat până la valoarea de 5,5-6 zecimi în zona de deal și de contact cu ramura muntoasă. Timpul senin are o frecvență medie anuală de 110-120 zile în regiunea deluroasă pe când în zona înaltă a munților scad valorile până la 80 zile.

La *Turulung Vii,* nivelul de nebulozitate se produce în intervalul august-septembrie cu valori cuprinse între 3,0-3,4 zecimi. Numărul mediu anual al zilelor cu cer senin este de 100-110 zile/an, iar numărul mediu anual al zilelor cu cer acoperit este sub valoarea de 100 zile. Media anuală depășește 5,5 zecimi, valorile cele mai ridicate se înregistrează iarna, în luna decembrie, respectiv 7 zecimi.

6.1.2.5. Regimul eolian

Mișcările curenților de aer influențează creșterea și fructificarea viței de vie, prin frecvență, tărie și direcție, influență materializată prin modificări ale evaporației. Pentru cultura viței de vie nu sunt favorabile nici vânturile puternice, reci care pot duce la ruperea lăstarilor dar și a coardelor, dar nici cele calde, uscate care împiedică polenizarea și fecundarea. Vânturile moderate, nu prea reci au un efect benefic. Numărul de zile cu vânt tare, la *Baia Mare* este foarte redus, doar accidental s-au semnalat cazuri de vânturi care au depășit valoarea de 2,2 m/s, în general viteza vântului a fost cuprinsă între valorile 1,0-2,4 m/s. În anul 2013 cele mai mari valori ale vitezei vântului s-au înregistrat în luna martie cu o valoare de 1,7 m/s, iar la polul opus cea mai mică valoare a vitezei vântului s-a înregistrat în luna decembrie cu o valoare de 1,1 m/s. După valorile medii lunare privind viteza vânturilor, frecvența de peste 10% în intervalul aprilie-august pe direcțiile V-NV și în intervalul ianuarie-martie pe direcția NE.

În *Șimleul Silvaniei,* valorile cele mai ridicate ale vitezei vântului sunt cuprinse între valorile 1,6-4,3 m/s din direcția N-V. Viteza maximă a vântului pentru acest areal se înregistrează în luna aprilie. Se înregistrează pătrunderi temporare, mai ales iarna, de aer polar-maritim, sau vara de aer cald din partea de S-V sub influența activității ciclonale Nord-Mediteraneene, care se deplasează spre N-E. Masele de aer dominante sunt cele din V, cu componentele lor S-V și N-V. În anul 2013 cele mai mari valori ale vitezei vântului

s-au înregistrat în luna martie cu o valoare de 3,5 m/s, iar cea mai mică valoare s-a înregistrat în luna august cu o valoare de 1,5 m/s.

În *Turulung Vii,* viteza vânturilor este cuprinsă în general între 1,3-3,5 m/s. Vânturile cele mai frecvente sunt cele de nord, având o frecvență maximă din septembrie până în ianuarie, aducând mase de aer mai rece dinspre munți, provocând scăderea temperaturii. În anul 2013 cele mai mari valori ale vitezei vântului s-au înregistrat în luna februarie cu o valoare de 3,3 m/s, iar cea mai mică valoare s-a înregistrat în luna august cu o valoare de 1,7 m/s. Direcțiile predominante ale vântului sunt cele de S-E și S-V. Slaba frecvență a vânturilor de E și N-V o putem atribui adăpostului natural creat de Carpații Orientali. Direcția predominantă scoate în evidență foarte bine particularitățile locale ale acestei circulații, care se repercutează pregnant și asupra celorlalte elemente climatice.

6.1.3. Solul

CSÓK, 2009 afirmă că, principala caracteristică importantă a învelișului de sol din Podișul Transilvaniei este diversitatea acestuia, care este dată atât de condițiile bioclimatice, cât și de aceea a reliefului și a substratului litografic N. Florea citat de CSÓK, 2009 în revista Natura (nr.1/1967) prezintă suprafețele aproximativ ocupate de aceste soluri în Podișul Transilvaniei (tabelul 6.8). Florea și Munteanu 2003 citați de DAMIAN et al., 2008 scot în evidență că în zona Baia Mare, potrivit sistemului român de taxonomie a solurilor, s-au identificat șapte tipuri de sol: luvosol, aluviosol, entricambosol, stagnosol, litosol.

În **Baia Mare** s-au identificat 4 tipuri de sol: entricambosol, aluviosol, luvosol, stagnosol. Dintre solurile amintite de DAMIAN et al. 2008, în arealul unde s-a desfășurat cercetarea, adică de-a lungul râurilor Săsar și Firiza, tipul de sol predominant este aluviosolul (AS). BLAGA, și colab., 2005 afirmă că, compoziția mineralogică și chimică a depozitelor aluviale depinde de natura materialului parental antrenat de ape din bazinul hidrografic respectiv.

Alcătuirea și descrierea morfologică a profilului. BLAGA, și colab., 2005 scot în evidență că, solul aluvial are un profil destul de evoluat, și este alcătuit din următoarele orizonturi: Ao-C.

Tabelul 6.8/ *Table 6.8*

Tipurile genetice de sol dominante din Podişul Transilvaniei
Dominant soil types in Transylvanien Plateau

Tipul de sol / *Types of soil*	**Podişul Transilvaniei** / *Transylvanian Plateau*	
	%	km^2
Cernoziomuri levigate	8,9	1 904,6
Soluri ceroziomoide	0,2	42,8
Rendzine şi Eutricambosoluri	0,1	21,4
Faeoziomuri	11,9	2 546,0
Preluvosoluri (soluri brune)	44,0	9 146,0
Soluri podzolice	11,1	2 375,4
Preluvosoluri şi Districambosoluri	0,7	149,8
Hidrisoluri	1,5	321,0
Aluviosoluri	9,5	2 033,0
Regosoluri şi litosoluri	10,9	2 313,3
Alte soluri	1,2	257,4
Total	100,0	**21 380,7**

Sursa/*Source*: FLOREA, 1967 citat de CSÓK 2009

Orizontul Ao: are o grosime de circa 20-50 cm; prezintă o culoarea brună-cenușie sau uneori poate să fie de culoare brună-negricioasă; are o textură diferită, de la grosieră la fină, cele mai multe variații pot să apară pe verticală; este slab sau mediu structurat; fin dar poate fi și mediu poros, mediu compact sau chiar compact; prezintă o activitate biologică mijlocie; trecerea la următorul orizont se realizează treptat.

Orizontul C: reprezintă materialul parental, care este format din materiale aluviale, adesea sub formă de straturi diferite cum ar fi: grosime, textură sau compoziție chimică etc. Profil nu prezintă neoformațiuni specifice.

Aluviosolurile sunt soluri care au o *textură* uniformă, pot să fie nisipoase până la argiloase, iar în cazul materialelor parentale neomogene prezintă o textură mai variabilă pe profilul de sol. Sunt nestructurate, pot avea o structură glomerulară, grăunțoasă sau poliedrică de la slab până la moderat dezvoltată. Capacitatea de apă utilă, permeabilitatea, porozitatea de aerație, pot varia în limite largi, în funcție de textură dar și de structură. Din cauza condițiilor hidrologice și hidrogeologice în care se găsesc, aluvosolul este aprovizionat bine cu apă. Chiar dacă nu sunt supuse revărsărilor, în perioadele de ploaie sau în perioada în care apa poate să prezinte un surplus de umiditate (BLAGA, și colab., 2005).

BLAGA, și colab., 2005 scot în evidență că, aluviosolurile au un conținut de humus cuprins între valorile 2-3% sau chiar 5%, iar aprovizionarea cu substanțe nutritive, este destul de diferită, și este condiționată de textura solului dar și de conținutul de humus (este mai bună în cazul solurilor aluviale care au o textură mai fină și cu o cantitate mai mare de humus și mai slabă în cazul texturilor grosiere și care au un conținut mai redus de humus). În general, conțin carbonat de calciu, sunt saturate cu baze și au reacția slab alcalină sau neutră, dar se pot întâlni și soluri aluviale fără carbonat de calciu debazificate dar cu reacție acidă (BLAGA, și colab., 2005).

În **Șimleul Silvaniei**, cel mai des întâlnit tip de sol este luvosolul (LV). În clasificarea românească anterioară (SRCS 1980) aceste soluri au fost denumite soluri brune argiloiluviale și soluri brun-roșcate (BLAGA, și colab., 2005).

Alcătuirea și descrierea morfologică a profilului. Luvosolul are un profil bine structurat și bine dezvoltat, cu următoarea succesiune a orizonturilor pedogenetice, Ao-El-Bt-C(R) sau Ao-Ea-Bt-C(R) după cum afirmă BLAGA, și colab., 2005.

Orizontul Ao: este cuprins între 15-20 cm grosime; are culoarea brună-cenușie deschisă; o textură luto-prăfoasă sau luto-argiloasă; structură granulară dar este slab formată, agregatele fiind pudrate cu praf de silice coloidală; fin poros; mediu compact; prezintă o activitate biologică redusă; trecerea la următorul profil se face treptat.

Orizontul El sau *Ea:* cuprins între 30-40 cm grosime; culoarea acestuia este cenușie-deschisă; textură mai grosieră (lutoasă); este nestructurat sau structurat plată, slab formată; fin poros, este compact; sărac în coloizi organo-minerali și îmbogățit în silice coloidală; prezintă o activitate biologică foarte redusă; trecerea la următorul profil se face treptat (BLAGA, și colab., 2005).

Orizontul Bt: cuprins între 140-180 cm; culoarea este brună-gălbuie, adesea cu pete cenușii-vineții de stagnogleizare, în special în prima jumătate superioară; o textură luto-argiloasă, prezintă o structură prismatică-masivă prin uscare; este fin poros; poate fi compact sau chiar foarte compact; evidente pelicule de argilă la suprafața agregatelor prismatice, trecerea la următorul profil se face treptat (BLAGA, și colab., 2005).

Orizontul C: apare sub adâncimea de 160-180 cm; este format din material rezultat din roca dezagregată de regulă fără carbonați dar și fără structură. La solurile formate pe

acest tip de material, cu conținut mai ridicat de calciu apare Ck cu carbonați, iar la cele pe roci consolidate-compacte C este înlocuit cu R (BLAGA, și colab., 2005).

Din cauză că este un sol moderat și puternic diferențiat textural, are o permeabilitate redusă pentru apă. Conținutul de humus este unul scăzut cuprins între valorile 2-2,5%, predomină acizii fulvici, reacție moderat acidă (pH-ul este cuprins între valorile de 5,0-5,8), iar gradul de saturație în baze coboară sub valoarea de 60%. În orizontul Ea poate coborî sub 20-30%. Conținutul de argilă în orizontul Bt este de cca. 1,5-2 ori mai mare decât cel din Ao sau Ea (BLAGA, și colab., 2005).

La **Turulung Vii** în zonă, principalul tip de sol este preluvosolul.

Preluvosolul are textura mijlocie fină sau chiar mijlocie. Are un profil de sol care este slab diferențiat textural, iar conținutul maxim de argilă este concentrat în orizontul Bt. Diferențierea texturală slabă este scoasă în evidență prin valoarea Idt de 1,2-1,4. Structura este granulară sau poliedrică care este subangulară în orizontul Ao și cea prismatică în orizontul Bt. Preluvosolul are un conținutul de humus ce variază între valoarea 2 și 4%. Reacția este slab acidă, pH-ul este cuprins între valorile 6-6,4 iar complexul absorbtiv parțial structurat în cationi bazici, fiind într-un stadiu incipient de debazificare (V% 75-85) (BLAGA, și colab., 2005).

Alcătuirea și descrierea morfologică a profilului. BLAGA, și colab., 2005 scoate în evidență că preluvosolul are un profil ceva mai scurt, în raport cu celelalte tipuri de sol cu care se găsește în complex, din cauză că preluvosolul se găsește poziționat pe versanții sudici care sunt mai bine încălziți sau care prezintă un microrelief cu un drenaj bun și cu un material parental bogat în elemente bazice. Prezintă următoarele orizonturi Ao-Bt-C.

Preluvosolul la adâncimea de 100-150 cm, poate prezenta carbonați reziduali și uneori chiar concrețiuni tari. În mod normal pe materiale parentale care sunt sărace în calciu, în locul orizontului Ck apare orizontul Cn, iar pe roci consolidate și compacte apare orizontul R, iar în acest caz și profilul este mult mai scurt, iar orizontul R începe de la adâncimea de 60-70 cm (BLAGA, și colab., 2005).

Orizontul Ao: 20-40 cm; are o culoarea brună sau brună-cenușie; textură lutoasă iar uneori chiar luto-argiloasă; structură granulară mijlocie sau chiar mare, este bine

formată; fin poros; mediu compact; activitate biologică bună; trecere treptată, delimitându-se un orizont de trecere Ab care are proprietăți intermediare.

Orizontul Bt: 110-140 cm; are culoare brună sau brună-gălbuie; o textură luto-argiloasă sau argilo-lutoasă; structură prismatică care este bine formată; fin poros; este compact sau mediu compact; evidente pelicule de argilă care sunt poziționate la suprafața agregatelor structurale; are loc o trecere treptată.

Orizontul Ck: sub 120-140 cm; este mai deschis la culoare; prezintă o textură diferită în funcție de natura materialului parental; este nestructurat; apar des pete de culoare albicioasă și depuneri de carbonat de calciu; are efervescență moderată. Iar pe întregul orizont se identifică frecvente neoformațiuni de natură biologică sau chimică.

Din cauză că este un sol moderat și puternic diferențiat textural, are o permeabilitate redusă pentru apă. Conținutul de humus este unul scăzut cuprins între valorile 2-2,5%, predomină acizii fulvici, reacție moderat acidă (pH-ul este cuprins între valorile de 5,0-5,8), iar gradul de saturație în baze coboară sub valoarea de 60%. În orizontul *Ea* poate coborî sub 20-30%. Conținutul de argilă în orizontul *Bt* este de cca. 1,5-2 ori mai mare decât cel din *Ao* sau *Ea* (BLAGA, și colab., 2005).

6.1.4. Vegetația

BAIA MARE. Varietatea formelor de relief, particularitățile climei dar și natura diferită a rocilor au determinat o vegetație bogată și variată, cu unele particularități proprii. Depresiunea Baia Mare este destul de renumită pentru prezența pădurilor de castan comestibil (*Castanea sativa*), a jneapănului (*Pinus mugo*), care este prezent în cea mai joasă stațiune din țara noastră (Poiana Brazilor, aflată la o altitudine de 970 m), elementele nordice dar și relictele glaciare din mlaștinile oligotrofe din Munții Gutâiului ca: brădișorul (*Lycopodium inundatum*), (*Scheuchzeria palustris*), iar în Munții Rodnei endemismul gușa porumbelului (*Polyschemone nivalis*) (POSEA, și colab., 1980).

Principala componentă a arboretului din această zonă este jneapănul (*Pinus mugo*). Pe versantul nordic al Pietrosului Mare împreună cu jneapănul apare și o altă specie tipic subalpină zâmbrul (*Pinus cembra*). Asociația dominantă în compoziția cărora intră ca specii dominante a acestui etaj: afinul (*Vaccinium myrtillus*), merișorul (*V. vitis-idaea*)

(POSEA, și colab., 1980). Pădurile de conifere sunt reprezentate de molid (*Picea excelsa*), mai rar se întâlnește scorușul (*Sorbus aucuparia*), paltinul (*Acer pseudoplatanus*) (POSEA, G. și colab., 1980).

Pădurea de gorunete este dominată de *Quercus petraea.* În depresiunea Baia Mare, pe lângă pădurile cu gorun întâlnim suprafețe întinse cu castan comestibil. Stratul ierbos este foarte bogat: *Viola silvestris, Potentilla erecta, Crocus banaticus, Anemone nemorosa* (POSEA, G. și colab., 1980).

Păduri de rășinoase și fag sunt formate în principal din brad (*Abies alba*), molid (*Picea excelsa*) și fag (*Fagus sylvatica*). Pătura ierboasă, este bine dezvoltată și este formată din specii ca: măcriș (*Oxalis acetosella*), mur (*Rubus chester*), păiuș (*Deschampsia caespitosa și Festuca rubra*).

În lunca râurilor Lăpuș, Vișeu, Mara, Someș, Vaser, precum și în lungul diferitelor pârâie se găsesc unele pâlcuri de pădure, care formează subasociații. Aceste fitocenoze pot fi constituite din anin de munte (*Alnus viridis*), în diferite locuri se află și ierburi înalte, ferigă (*Athyrium filix*) și pir (*Agropyron repens*), anin negru (*Alnus glutinosa*), plop (*Populus alba*), călin (*Viburnum opulus*) (POSEA, și colab., 1980).

Principalele componente ale ierbaceelor sunt: urechelnița (*Sempervivum montanum*), rogozul (*Carex curvula*), păiușul (*Festuca supina*); plantele lemnoase sunt prezente prin arbuștii târâtori: argințică (*Dryas octopetala*), azaleea pitică (*Loiseleuria procumbens*) salcia pitică (*Salix herbacea și S. reticulata*). Vegetația ierboasă, în cea mai mare parte este de origine primară (specia dominantă este formată din păiuș roșu *Festuca rubra*), aceasta formează pajiști întinse situate în teren deasupra jnepenișurilor și ienuperetelor (POSEA, G. și colab., 1980).

ȘIMLEUL SILVANIEI. Vegetația județului Sălaj este caracterizată prin prezența elementelor central-europene. Alături de aceste elemente, se mai întâlnesc multe specii carpatine (endemice și subendemice), pe baza cărora s-au circumscris pădurile de foioase, deosebite de cele caracteristice central-european. Dintre speciile subendemice întâlnite aici amintim: *Symphytum cordatum, Helleborus purpurascens, Festuca drymeia, Erythronium dens canis* (MORARIU, 1972).

Subetajul făgetelor, unde predomină fagul (*Fagus sylvatica*), alături de care mai cresc și alte specii lemnoase ca: gorunul (*Quercus petraea*), cerul (*Quercus cerris*), carpenul (*Carpinus betulus*), paltinul de munte (*Acer pseudoplatanus*), paltinul de câmp (*Acer platanoides*). Tot aici se mai găsesc și alte specii de arbuști dintre care amintim: vonicerul (*Evonymus europaea*), tulichina (*Daphne mezereum*), socul roșu (*Sambucus racemosa*) și roșu (*Sambucus nigra*) (MORARIU, 1972).

Ca arbori, cerul (*Quercus cerris*) are cea mai mare pondere, care se poate asocia în proporție mai mică cu gârnița (*Quercus frainetto*), stejarul pedunculat (*Quercus robur*), arțarul (*Acer platanoides*), teiul (*Tilia platyphyllos*), frasinul (*Fraxinus excelsior*) și părul pădureț (*Pirus piraster*).

MORARIU, 1972 scoate în evidență că cele mai răspândite specii de gorun din această zonă sunt: *Quercus petraea, Q. dalechampii* și *Q. polycarpa.* O alte specie însemnată care participă aici la formarea pădurilor este carpenul (*Carpinus betulus*).

Arbuștii sunt reprezentați de gherghinar (*Crataegus monogyna, C. pentagyna*) și lemnul câinesc (*Ligustrum vulgare*), măceșul (*Rosa canina*), vonicerul, lemnul râios (*Evonymus verrucosus*). Stratul ierbos din această zonă este de asemenea bine dezvoltat, întâlnindu-se numeroase specii xerofile dintre care amintim: păiușurile (*Festuca pseudovina, F. sulcata, F. heterophylla*), golomățul (*Dactylus polygama*), firuța de livadă (*Poa pratensis*), fraga de câmp (*Fragaria viridis*) (MORARIU, 1972).

Speciile lemnoase caracteristice luncilor sunt sălciile, răchitele (*Salix alba, S. fragilis, S. triandra, S. cinerea*) și plopii (*Populus alba, P. nigra*). Cu o frecvență destul de ridicată în această zonă își face prezența și aninul negru (*Alnus glutinosa*) (MORARIU, 1972).

MORARIU, 1972, afirmă că stratul inferior al ierburilor este reprezentat de: vinariță (*Asperula odorata*), trepădătoare (*Mercurialis perennis*), colțișor (*Dentaria glanduloasa, Dentaria bulbifera)*, laptele câinelui (*Euphorbia amygdaloides*), silnic (*Glechoma hirsuta*) și urzica moartă galbenă (*Lamium galeobdolon*). De asemenea în stratul ierbos se mai pot găsi: măcrișul iepurelui (*Oxalis acetosella*), murul (*Rubus hirtus*), rogozul (*Carex sylvatica, C. pendula, C. pilosa*), graminee (*Festuca drymeia, Poa nemoralis*).

Fânețele și pajiștile care apar pe fâșia făgeto-gorunetelor aparțin formațiunii de *Agrostis tenuis* și *Festuca rubra* (pajiști de păiușică) afirmă MORARIU, 1972.

Vegetația ierboasă se deosebește de vegetația din pajiștile de păiușcă din făgete; alături de aceste păiușce (*Agrostis tenuis*) se găsesc și păiușurile (*Festuca sulcata, F. valesiaca*), bărboasa (*Botriochloa ischaemum*) (MORARIU, 1972).

În flora ierboasă predomină plantele hidrofile dintre care amintim: specii de rogoz (*Carex gracilis, C. riparia*), laptele câinelui (*Euphorbia palustris*), stânjenelul de baltă (*Iris pseudacorus*) dar și speciile mezofile: murul (*Rubus caesius*), iarba câmpului (*Agrostis alba*), firuța (*Poa pratensis*).

MORARIU, 1972 afirmă că în această zonă sunt semnalate și unele specii floristice considerate rarități dintre care amintim: crinii de pădure care au fost localizați în perimetrul localității Huta și câteva exemplare de lariță din Culmea Meseșului.

TURULUNG VII. Între sol, climă și vegetație există un strâns paralelism, remarcat chiar și în țara noastră, denumit pedo-fito-climatic (Murgoci, G., 1911, Chiriță, C., 1961, Cernescu, N., 1961 citați de SZENTESI, 2002).

Din punct de vedere geobotanic, județul Satu Mare se încadrează în zona de silvostepă a Câmpiei de Vest, prezentând două aspecte principale: primul complet despădurit și al doilea cu pâlcuri de pădure care ocupă suprafețe mai mici sau extrem de mici.

În zona de câmpie predomină stejeretele (*Quercetum roboris*) sau în asociație cu alte esențe, cum ar fi: carpenul (*Carpinus betulus*), frasinul (*Fraxinus excelsior*) dar și ulmul (*Ulmus glabra*). Pe terenurile unde stagnează apa, în principal pe terenurile joase, se întâlnesc stejerete, stejereto-frasinete și mai rar frăsinete. Pe alocuri unde terenurile sunt puțin mai înalte față de nivelul mării, cresc stejeretele, asociate cu mărul lupului (*Aristolochia clematitis L.*), părul pădureț (*Pyrus pyraster*), precum și arțarul (*Acer platanoides*) și păducelul (*Crataegus monogyna*), iar pe laturile mult mai înalte predomină în cea mai mare parte stejeretele și șleagurile de câmpie, unde alături de stejar (*Quercus robus*) se mai întâlnesc o serie de esențe de carpen (*Carpinus betulus*), jugastru (*Acer campestre*), tei (*Tilia cordata*), lemn câinesc (*Ligustrum vulgare*), sînger (*Cornus sanguinea*) chiar și alun (*Corylus avellana*).

În condițiile unui bun drenaj pe Piemontul Tășnadului și pe Piemontul Codrului, s-au extins ceretele precum și asociațiile de cer-gorun-stejar, iar în Țara Oașului se desprind formațiuni de stejar, gorun (*Quercus petraea*) și de fag (*Fagus sylvatica*) (BOGDAN, 1976).

Vegetația de pajişti s-a păstrat pe terenurile mai puţin fertile, suferind însă o puternică influență din cauza pășunatului excesiv şi a măsurilor de pratocultură. (BOGDAN, 1976).

Pajiştile naturale stepizate, atât derivate cât şi secundare se caracterizează prin predominarea asociaţiilor de păiuşuri (*Festuca sulcata, F. pseudovina*), *Agrostis, Poa,* care dau furaje de o calitate mijlocie şi pe alocuri chiar bună și foarte bună.

Pe tot cuprinsul județului Satu Mare se află formațiuni și specii floristice rare, dintre care amintim: pădurile de cer (*Quercus cerris*), care se găsesc pe culmea codrului (Rătești, Homorod, Sâi), ating, prin pădurea de la Viile Satu Mare, limita nordică de răspândire a acestora în țara noastră, pădurile relicte ale codrilor de odinioară de vârstă multiseculară (Bixad-Trip și Vama-Valea Măriei); castanul comestibil (*Castanea sativa*) care se găsește în Orașul Nou, Halmeu, Bixad, Huta-Certeze, Boinești și în Hodod; laleaua pestriță (*Fritillaria meleagris*), narcisele albe (*Narcissus poeticus*) dar și alte valori din lumea plantelor, unele considerate monumente ale naturii (SZENTESI, 2002).

CAPITOLUL VII

REZULTATE ȘI DISCUȚII

7.1. REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND EVALUAREA CANTITATIVĂ A UNOR MICROELEMENTE, MACROELEMENTE ȘI METALE GRELE ÎN SOLUL AREALELOR DE CULTURĂ

Valorile obținute pentru conținutul de macroelemente, microelemente și metale grele în formele totale, prezentate în tabelul 7.1 au fost comparate cu valorile normale ale acestor macroelemente, microelemente și metale grele în soluri de folosință sensibilă admise de legislația în vigoare, conform Ordinului nr. 756/1997.

Referitor la conținutul în macroelemente din aluvosolul de la Baia Mare (tabelul 7.1), se remarcă că cele mai mari valori le are *Na* în stratul de sol în care se găsește marea masă a rădăcinilor active $\bar{x}$=7228,97±497,07 mg/kg, valori mai ridicate fiind în orizontul 20-40 cm (7802,03±460,23) mg/kg. De remarcat că aceste valori sunt aproape duble față de conținutul din luvosolul de la Șimleul Silvaniei $\bar{x}$=3097,24±229,98 mg/kg, cele mai mari valori fiind și aici în orizontul 20-40 cm 3019,95±148,08 mg/kg. Preluvosolul de la Turulung Vii, are atât *Na* cât și *Ca*, valori mari tot în orizontul 20-40 cm, respectiv 6737,44±245,50 mg/kg și 6699,34±717,90 mg/kg, pentru ca apoi să scadă pe adâncimea profilului de sol. Aceste valori sunt destul de apropiate de cele de la Baia Mare. În aluvosolul de la Baia Mare și luvosolul de la Șimleul Silvaniei, conținutul de *Ca* scade pe adâncimea profilului de sol. Valori mai mari se găsesc în orizontul de la 0-20 cm mai puțin relevante pentru cultura viței de vie.

Conținutul de *Mg* este mai mare în preluvosolul de la Turulung Vii 4696,27±301,73 mg/kg în orizontul 60-80 cm, urmat de orizontul 40-60 cm 3828,06±139,96 mg/kg urmat de luvosolul de la Șimleul Silvaniei. Cele mai mici valori se găsesc în aluvosolul de la Baia Mare $\bar{x}$=2168,46±117,14 mg/kg.

În urma cercetărilor realizate de KMENT el al., 2005 scoate în evidență că, concentrația de *Ca* și *Mg* din sol poate fi influențată de către roca parentală, astfel se poate explica și concentrația de *Ca* și *Mg* de la Șimleul Silvaniei în orizontul 0-20 cm 6381,02±723,53 mg/kg-*Ca*; și în orizontul 60-80 cm 4194,46±193,90-*Mg*) la Turulung Vii în orizontul 20-40 cm 669,34±717,90 mg/kg-*Ca*; și în orizontul 60-80 cm 4696,27±301,73-*Mg*).

În ceea ce privește valorile *Fe*, valorile cele mai mari se găsesc în aluvosolul de la Baia Mare ($\bar{x}$=14342,46±1131,90) mg/kg, aproape de zece ori mai mari decât la celelalte locații. În toate locațiile valorile sunt mai mari în orizontul de la 60-80 cm, probabil datorită influenței rocii parentale. Rezultate asemănătoare au obținut și BRETAN, 2011 pentru concentrația de Fe valori cuprinse între 10262,37-33870,71 cu media de 16395,5 mg/kg pentru arealul Baia Mare.

Referitor la microelemente, se poate aprecia că la *Cu*, valorile în toate locațiile sunt mult peste LMA-20 mg/kg, de până la 100 de ori la aluvosolul de la Baia Mare ($\bar{x}$=2656,58±71,88) mg/kg sau de până la 20 ori în celelalte două locații: Șimleul Silvaniei și Turulung Vii, fapt datorat acumulărilor în sol, în urma tratamentelor împotriva manei la vița de vie cu produse pe bază de *Cu* (ȚÂRDEA, 2007; CHOPIN et al., 2008). În cazul arealului de la Baia Mare, ar fi de remarcat faptul că, valoarea concentrației de *Cu* din sol (2656,58±71,88) este mult mai mare decât valoarea concentrație de Cu prezentate de BRETAN, 2011 (89.93 mg/kg); și decât cele prezentate de VAUM M, 2011 (216.04 $mg \cdot kg^{-1}$). DAMIAN et al., 2008 scoate în evidență că, concentrația *Cu* din sol pentru arealul Baia Mare a înregistrat valori în limite largi, valori cuprinse între 400-5823 ppm.

Cu toate acestea, concentrațiile de *Cu* obținute sunt comparabile cu cele obținute și în alte podgorii. De exemplu, studiile realizate în Spania indică o medie de 35,4 mg/kg (PERIS et al., 2007); 38-63 mg/kg (RAMOS, 2006); 179-579 mg/kg în orizontul de la suprafață (ARIAS et al., 2005), în Franța 22-398 mg/kg (35-40 cm) (CHOPIN el al., 2008), în timp ce în Brazilia solurile de viță de vie prezintă concentrații extrem de mari pentru un sol destinat culturii viței de vie (până la 3216 mg/ kg Cu) (MÎRLEAN et al., 2007).

Zn are valori mult peste limita maximă admisă (100 mg/kg), la Baia Mare de peste 20 ori în orizontul 40-60 cm 2042.97±263.29 mg/kg, dar și peste media pe zona activă 20-80 cm este extrem de mare $\bar{x}$=1967.04±387.03 mg/kg, ceea ce sugerează influența sursei

de poluare din zonă. Comparativ, în locațiile Șimleul Silvaniei și Turulung Vii, valorile sunt spre limita admisă, ușor mai mici la Turulung Vii. Se constată valori pe adâncimea profilului de sol similare cu cele din orizontul de la suprafață 0-20 cm în toate locațiile.

Valori asemănătoare au obținut și VAUM, 2011 *Zn* (1756.33 mg·kg^{-1}); DAMIAN et al., 2008 *Zn* (6122-4513.2 ppm). În zona podgoriei Huși concentrația de *Zn* a variat între valorile 43.1 și 103 mg/kg cu o medie de 73.9 mg/kg (HUZUM et al., 2012).

Metalele grele *Pb, Cd, Ni, Co* au valori mult peste limita maximă admisă 20 mg/kg la Pb, 1 mg/kg la *Cd*, 20 mg/kg la *Ni*, și 15 mg/kg la *Co*, în aluvosolul de la Baia Mare pe întregul profil de sol. *Pb*, *Ni* și *Co*, se regăsesc în cele mai mari cantități în stratul de sol în care se găsește marea masă a rădăcinilor active 20-80 cm, cu media de: 2549.03±177.76 mg/kg la *Pb*, 90.87±5.16 mg/kg la *Ni*, 42.93±1.94 mg/kg la *Co*, valori influențate evident de apropierea sursei de poluare.

Este de remarcat faptul că valorile obținute pentru *Pb* (2356.31±157.20) și Cd (8.37±0.80), în ceea ce privește arealul Baia Mare sunt semnificativ mai mici decât cele obținute de DAMIAN et al., 2008 pentru același areal. În ceea ce privește Pb, concentrația acestui metal greu a variat în limite largi de la 220-40.375 ppm cu un conținut mediu de 2417.7 ppm, și în cazul *Cd*, valorile obținute sunt foarte mari, concentrația acestui metal variind între valorile 80-39 ppm. Rezultate asemănătoare au obținut și VAUM, 2011, pentru același areal, *Pb* (1548.85 mg·kg^{-1}), *Cd* (5.24 mg·kg^{-1}); BRETAN, 2011 *Pb* (15130.54 mg/kg), *Cd* (19.21 mg/kg); LIAO, 2007 pentru *Pb* (348.3 mg/kg^{-1}) și *Cd* (7.53 mg/kg^{-1}).

Microelementele se găsesc în concentrații mai mari la Turulung Vii și cele mai mici la Șimleul Silvaniei, valori sub limita admisă (20 mg/kg), cel mai probabil cauza datorându-se distanțelor mai mari față de sursa de poluare. *Co* și *Ni*, au valori ușor apropiate de limita maximă admisă în orizonturile 20-40 cm, respectiv 11.31 mg/kg și 17.70 mg/kg. În podgoriile din SV României, concentrația de *Ni* din sol variază în orizonturile 0-10 cm între valorile 13.82 și 31.18 mg/kg (ALBULESCU et al., 2009). Conform lui ADRIANO, 2001 pe baza datelor din literatura de specialitate, concentrația de *Co* variază între valorile de la 2 la 40 mg/kg pentru solurile mondiale și cu conținut total de 7,9 mg/kg pentru Spania (PERIS et al., 2007), și o medie de 12 mg/kg pentru Portugalia (REIS et al., 2007).

Tabelul 7.1 / *Table 7.1* (I)

Conținutul în macroelemente, microelemente și metale grele, la solurile din arealele studiate mg/kg /
The content of macroelements, microelements and heavy metals at soils in areas studied mg/kg

Locația / *Location*	**Tipul genetic de sol** / *Genetic type of soil*	**Adâncimea cm** / *Depth cm*	**Na**	**Ca**	**Mg**	**Fe**	**Cu**
			LMA*	**LMA***	**LMA***	**LMA***	**LMA***
			-	-	-	-	**20** mg/kg
Baia Mare	**Aluvosol (AS)** / *Aluviosol (AS)*	0-20	5674.74±342.69 de δ	4025.22±291.59 def α	2288.17±90.88 fg β	12299.37±2115.29 c βγ	2434.68±108.37 c γ
		20-40	7802.03±460.23 a α	3225.14±254.44 f βγ	1822.24±46.62 h γ	14933.55±1236.24 b αβ	2642.07±92.45 b β
		40-60	7246.27±468.08 ab αβ	3138.96±251.21 f γ	2028.51±63.90 gh γ	10638.67±1548.93 d γ	2895.22±109.11 a α
		60-80	6638.62±562.91 bc γ	3668.46±201.53 ef αβ	2654.62±240.90 ef α	17455.15±610.54 a α	2432.46±14.07 c γ
		Media / *Average*	**6840.42±458.48**	**3514.45±249.69**	**2198.39±110.58**	**13831.69±1377.75**	**2601.11±81.00**
		$\bar{x}$(20-80)	**7228.97±497.07**	**3344.19±235.73**	**2168.46±117.14**	**14342.46±1131.90**	**2656.58±71.88**
Șimleul Silvaniei	**Luvosol (LV)** / *Luvisol (LV)*	0-20	2313.17±196.41 g β	6381.02±723.53 a α	3705.19±196.63 c α	1392.99±162.63 e β	728.62±59.45 d α
		20-40	3019.95±148.08 f α	5264.34±682.15 bc αβ	3019.27±84.92 de β	1519.23±178.75 e β	698.55±41.55 d α
		40-60	2927.37±240.28 fg α	4652.16±324.21 cd γ	3931.59±417.71 bc α	1905.87±228.59 e α	500.79±45.94 e β
		60-80	3344.39±301.59 f α	5392.61±841.26 b αβ	4194.46±193.90 b α	2042.09±160.49 e α	440.55±22.18 e β
		Media / *Average*	**2901.22±22159**	**5422.53±642.79**	**3712.63±223.29**	**1715.05±182.62**	**592.13±42.28**
		$\bar{x}$(20-80)	**3097.24±229.98**	**5103.04±615.87**	**3715.11±232.18**	**1822.40±189.28**	**546.63±36.56**
Turulung Vii	**Preluvosol (EL)** / *Preluvosol (EL)*	0-20	6497.49±367.99 c α	5133.91±434.99 bc β	3628.81±241.27 c β	2341.40±169.80 e αβ	433.69±40.82 e α
		20-40	6737.44±245.50 bc α	6699.34±717.90 a α	3216.84±282.26 d γ	2437.93±269.95 e α	471.15±22.56 e α
		40-60	6293.69±278.38 cd α	4904.12±220.65 bcd β	3828.06±139.96 bc β	2060.90±73.68 e β	535.58±84.81 e α
		60-80	5397.27±606.76 e β	4400.76±262.31 cde β	4696.27±301.73 a α	2016.83±79.00 e β	478.13±67.68 e α
	Sig.		*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*
		Media / *Average*	**6231.47±374.66**	**5824.53±408.96**	**3842.50±240.59**	**2214.27±148.77**	**479.64±53.97**
		$\bar{x}$(20-80)	**6142.80±376.88**	**5334.74±400.29**	**3913.72±240.32**	**2172.89±140.87**	**494.95±58.35**

Valori medii, ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p<0,05) la același tip de sol dar pe profil (adâncimi) diferite. Literele romane reprezintă semnificația diferenței (p<0,05) între adâncimile profilului de sol. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. / *Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference (p ≤ 0.05) for the same type of soil but diferent profile (depth). Roman letters is significance of difference (p ≤ 0.05) between the depths of the soil profile. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant.*

Continuare (II) / *Continue*

Locația / *Location*	Tipul genetic de sol / *Genetic type of soil*	Adâncimea cm / *Depth cm*	Zn LMA* **100** mg/kg	Pb LMA* **20** mg/kg	Cd LMA* **1** mg/kg	Ni LMA* **20** mg/kg	Co LMA* **15** mg/kg
Baia Mare	**Aluvosol (AS)** / *Aluviosol (AS)*	0-20	2093.28±201.52 a α	1774.14±95.42 b β	10.87±1.64 a α	75.94±1.51 c γ	24.43±0.44 d δ
		20-40	1939.07±143.87 a α	2605.66±237.57 a α	8.19±0.49 b β	100.32±6.74 a α	31.05±1.88 c γ
		40-60	2042.97±263.29 a α	2591.54±207.49 a α	6.48±0.09 c βγ	83.67±5.43 b βγ	52.53±1.52 a α
		60-80	1967.04±387.03 a α	2449.88±88.32 a α	7.95±0.10 b γ	88.61±3.30 b β	45.22±2.41 b β
		Media / *Average*	**2010.59±248.93**	**2356.31±157.20**	**8.37±0.80**	**87.14±4.25**	**38.31±1.56**
		$\bar{x}$(20-80)	**1983.03±264.73**	**2549.03±177.79**	**7.54±0.76**	**90.87±5.16**	**42.93±1.94**
Șimleul Silvaniei	**Luvosol (LV)** / *Luvisol (LV)*	0-20	94.25±5.11 b α	15.65±3.39 c αβ	0.26±0.16 d α	20.19±2.05 d α	14.00±1.43 e α
		20-40	77.97±4.01 b β	13.22±3.23 c β	0.18±0.01 d α	17.94±0.97 de α	13.82±3.09 e α
		40-60	81.76±3.48 b β	17.74±2.05 c αβ	0.33±0.03 d α	16.75±2.21 de α	10.18±0.79 fg β
		60-80	92.26±4.42 b α	19.68±1.01 c α	0.19±0.03 d α	16.70±3.32 de α	9.67±0.57 fg β
		Media / *Average*	**86.56±4.26**	**16.57±2.42**	**0.24±0.06**	**17.90±2.05**	**11.92±1.40**
		$\bar{x}$(20-80)	**84.00±3.97**	**16.88±2.10**	**0.23±0.02**	**17.13±2.17**	**11.22±1.48**
Turulung Vii	**Preluvosol (EL)** / *Preluvosol (EL)*	0-20	78.25±4.49 b α	16.27±0.93 c α	0.56±0.30 d α	19.23±0.98 d α	9.93±1.68 fg αβ
		20-40	54.58±2.80 b β	15.45±1.18 c α	0.30±0.01 d γ	17.70±1.93 de α β	11.31±1.55 ef α
		40-60	74.31±4.40 b α	13.72±0.75 c α	0.42±0.04 d β	12.80±2.55 e α	10.28±1.73 fg αβ
		60-80	70.63±4.37 b α	13.63±0.09 c α	0.51±0.05 d α	15.40±2.59 de γ	7.49±0.90 g β
	Sig.		*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*
		Media / *Average*	**69.44±4.02**	**14.77±0.74**	**0.45±0.10**	**16.28±2.01**	**9.75±1.47**
		$\bar{x}$(20-80)	**66.51±3.86**	**14.27±0.27**	**0.41±0.03**	**15.30±2.36**	**9.69±1.39**

LMA*= limita maximă admisă, Ord. MAPPM nr. 765 din 3 noiembrie 1997.

LMA=maximum allowed, Ord. MAPPM no. 756 from 3rd November1997.*

$\bar{x}$(20-80)=în condițiile din țara noastră, masa principală de rădăcini la vița de vie se află răspândită mai mult în straturile de sol de la aproximativ 30-80 cm (POP, 2010).

$\bar{x}$(20-80)=*In the conditions of our country, the main meal of the vine roots are more common in soil layers from about 30-80 cm (POP, 2010).*

7.1.1. Rezultatele cercetărilor cu privire la evaluarea proprietăţilor fizico-chimice ale solurilor din arealele de cultură

Urmărind efectul pH-ului asupra solului dar şi asupra producţiei de struguri şi a calităţii acestuia cele mai bune rezultate ale pH-ului au fost cuprinse 7,3 şi 8,1 pentru soiurile Muscat de Alexandria, şi pentru soiul Delaware (*Vitis labrusca*), acesta din urmă fiind mai tolerant la aciditatea solului. Viţa europeană preferă solurile uşor alcaline, în timp ce viţele americane preferă un pH neutru 6,8-7,2 sau uşor acid 6,5-6,8 (GRECU, 2006)

Tabelul 7.2 / *Table 7.2*

Proprietăţile fizico-chimice ale solurilor studiate /
The physico-chemical proprieties of the soils studied

Locaţia / *Location*	**Tipul genetic de sol** / *Genetic type of soil*	**Adâncimea cm** / *Depth cm*	**pH-ul**	**Poteţialul redox** mV	**Conductivitatea electrică** µS / cm
Baia Mare	**Aluvosol (AS)** / *Aluviosol (AS)*	0-20	6.19±0.04 h δ	328.67±8.33 e γ	193.57±2.40 b α
		20-40	6.33±0.01 e α	335.33±4.93 d β	196.69±4.04 a α
		40-60	6.25±0.02 g β	358.00±6.11 c α	173.77±0.06 d γ
		60-80	6.29±0.03 f γ	359.00±2.65 c α	188.17±3.11 c β
Şimleul Silvaniei	**Luvosol (LV)** / *Luvisol (LV)*	0-20	6.54±0.03 c γ	242.37±4.88 f γ	112.00±1.67 h δ
		20-40	6.76±0.11 a α	353.33±4.51 c α	133.36±4.44 g γ
		40-60	6.58±0.03 b β	328.94±4.58 d β	144.00±1.73 f α
		60-80	6.53±0.05 d γ	355.33±2.89 c α	147.62±0.68 e β
Turulung Vii	**Preluvosol (EL)** / *Preluvosol (EL)*	0-20	6.13±0.03 i α	393.06±5.25 a α	69.94±2.38 k δ
		20-40	6.12±0.01 i α	364.69±3.66 c γ	72.51±2.37 j γ
		40-60	6.09±0.08 î β	390.93±3.21 ab α	83.35±0.90 î β
		60-80	6.00±0.02 j γ	380.94±8.12 b β	113.84±1.69 I α
	Sig.		*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*

Valori medii, ± abaterea standard (n=3). Literele greceşti reprezintă semnificaţia diferenţei (p<0,05) la acelaşi locaţie dar pe adâncimi diferite. Literele romane reprezintă semnificaţia diferenţei (p<0,05) între adâncimi. Diferenţa dintre oricare două valori, urmate de cel puţin o literă comună, este nesemnificativă.
Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters represent significant difference (p <0.05) for the same location but on different depth. Roman letters represent significant of difference (p ≤ 0.05) between the depths of the soil profile. Different letters are significantly different for P ≤ 0.05 between depths. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant.

Privitor la valorile pH-ului în arealele studiate, dar şi pe profilul de sol, se poate observa că, valorile obţinute sunt destul de asemănătoare, cea mai mare valoare a pH-ului a fost înregistrată în arealul Şimleul Silvaniei 6.76 (20-40 cm), la polul opus se află arealul

Turulung Vii 6.00 (60-80 cm). Diferenţele dintre valorile înregistrate la pH la toate variantele sunt foarte semnificative (F = 1150.31, *p = 0.000*) (tabelul 7.2).

Potenţialul redox sau ORP (Oxidation Reduction Potential) este valoarea măsurată în milivolţi a cărui mărime indică dacă o soluţie este oxidantă sau reducătoare. Diferenţele dintre valorile înregistrate la potenţialul redox sunt foarte semnificative (F = 34.19, *p = 0.000*). Valorile cele mai mari s-au înregistrat în arealul Turulung Vii pe întreg profilul de sol, iar cea mai mare valoare a fost înregistrată la adâncimea de 0-20 cm, cele mai mici valori ale potenţialului redox au fost înregistrate pe profilul de sol din arealul Baia Mare

Cu privire la conductivitatea electrică, cele mai mici valori au fost înregistrate în arealul Turulung Vii 72.51±2.37 µS/cm (40-60 cm), comparativ cu valorile înregistrate în arealul Baia Mare care de altfel sunt şi cele mai mari 193.57±2.40 µS/cm (0-20 cm). Diferenţele dintre valorile înregistrate la conductivitatea electrică la toate variantele sunt foarte semnificative (F = 6198.96, *p = 0.000*) (tabelul 7.2).

7.2. REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND EVALUAREA CANTITATIVĂ A UNOR MACROELEMENTE, MICROELEMENTE ŞI METALE GRELE ÎN COARDĂ

Analizând conţinutul de *Na* din coardă se remarcă cel mai mare conţinut la soiul Fetească albă de la Şimleul Silvaniei (1357.02±27.98 mg/kg), apoi Riesling italian tot de la Şimleul Silvaniei (1383.68±16.20 mg/kg), urmând Fetească regală de la Turulung Vii (1259.19±22.78 mg/kg). Cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de *Na* din coardă a avut-o zona cu un F = 1970.49 şi semnificaţia $p < 0.000$, urmată de soi (F = 22.44, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra concentraţiei de *Na* cu un F = 142.27, $p < 0.000$.

Se remarcă faptul că deşi la Baia Mare şi Turulung Vii, în sol concentraţia de *Na* este mult mai mare, totuşi soiurile au acumulat cantităţi mai mari la Şimleul Silvaniei, această acumulare poate fi pusă pe seama tipului genetic de sol având o influenţă mai mare (luvosol - cu o textură lutoasă sau luto-argiloasă).

Cantitatea de *Ca*, cu rol în formarea membranei celulare, este cu valori apropiate la toate soiurile şi în toate trei arealele, de la 2275.65±114.63 mg/kg la Riesling italian de la Baia Mare, la 3154.19±211.45 mg/kg la Fetească albă de la Şimleul Silvaniei. La toate

soiurile valorile sunt mai mari la Şimleul Silvaniei şi mai mici la Baia Mare. Aceste valori sunt mai mici decât cele obţinute de ÇETIN et al., 2011 în coarda viţei de vie cultivată în Turcia (de la 5950±50 mg/kg până la 10.210±120 mg/kg).

Mg şi *Fe* se găsesc în concentraţii mai mari la soiurile Fetească albă, de la Şimleul Silvaniei (993.26±13.28 mg/kg - *Mg*) şi (632.19±16.31 mg/kg - *Fe*), Fetească regală (987.05±11.46 mg/kg - *Mg*) şi (659.59±14.50 mg/kg - *Fe*). *Mg* se găseşte în cantităţi mai mari şi la Riesling italian de la Şimleul Silvaniei (1092.07±32.73 mg/kg), în schimb *Fe* la acelaşi soi la Baia Mare (706.28±10.09 mg/kg). Cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de *Mg* din coardă, a avut-o zona cu un F = 2929.21 şi semnificaţia $p < 0.000$, urmată de soi (F = 24.46, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra concentraţiei de *Mg* cu un F = 25.51, $p < 0.000$ (tabelul 7.3). În cazul *Fe* valorile obţinute sunt semnificativ mai mari decât cele obţinute de ÇETIN et al., 2011 (de la 2.6 mg/kg până la 6.8 mg/kg).

În cazul *Fe* cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de *Fe* din coardă a avut-o din nou zona cu un F = 1004.71 şi semnificaţia $p < 0.000$, urmată de soi cu un F = 101.35 şi semnificaţia $p < 0.000$. *Ca* şi în cazul *Mg*, interacţiunea dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra concentraţiei de *Mg* din coardă având un F = 91.23 şi semnificaţia $p < 0.000$.

Cu are valori mai mari la toate soiurile la Baia Mare de la 72.03±2.75 mg/kg la Fetească albă, până la 77.31±376 mg/kg la Fetească regală. Cele mai mici concentraţii se înregistrează la toate soiurile de la Şimleul Silvaniei 26.98±4.05 mg/kg. Asupra concentraţiei de *Cu* din coardă, cea mai mare influenţă a avut-o zona cu un F = 567.56, şi semnificaţia $p < 0.000$, urmată de soi (F = 22.12, $p < 0.000$). Interacţiunea dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 24.18, şi semnificaţia $p < 0.000$ (tabelul 7.3).

Cu privire la concentraţiile de microelemente dar şi a metalelor grele, cele mai mari valori le înregistrează soiul Fetească regală de la Baia Mare, de la 5.86±0.22 mg/kg la *Cd*, de la 119.65±5.74 mg/kg la *Zn*. În cazul concentraţiei de *Zn* din coardă, cea mai mare influenţă a avut-o zona cu un F = 2539.28 şi semnificaţia $p < 0.000$, urmat de soi (F= 8.03, $p = 0.003$). Interacţiunea din zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 12.78 şi semnificaţia $p < 0.000$. Asupra conţinutului de *Cd* în

coardă, cea mai mare influenţă a avut-o zona cu un F = 4119.12 şi semnificaţia $p < 0.000$, urmată de soi (F = 30.50, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 33.93 şi semnificaţia $p < 0.000$.

După soiul Fetească regală, urmează soiul Fetească albă tot cu valori mai mari la toate microelementele, la Baia Mare. Cele mai mari valori le înregistrează *Zn* 105.68±5.57 mg/kg, urmat de *Pb* 64.63±5.16 mg/kg şi *Co* 40.31±2.23 mg/kg, ceea ce arată din nou apropierea de sursa de poluare. Soiul cu valorile cele mai mici este Riesling italian, microelementele găsindu-se în aceeaşi ordine ca la soiul Fetească albă. La toate soiurile conţinutul cel mai mic se găseşte la Turulung Vii.

Cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de *Pb* din coardă, a avut-o zona cu un F = 1437.09 şi semnificaţia $p < 0.000$, urmat de soi (F = 34.25, $p < 0.000$). Şi interacţiunile dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 35.87, $p < 0.000$.

În ceea ce priveşte concentraţia *Co* din coardă, cea mai mare influenţă asupra *Co* a avut-o zona cu un F = 1562.10 şi semnificaţia $p < 0.000$, urmat de soi (F = 138.98, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă supra acestui caracter cu un F = 153.50 şi semnificaţia $p < 0.000$.

La soiul Riesling italian concentraţia *Ni* este mai mare 8.69±0.23 mg/kg la Turulung Vii, comparativ cu celelalte locaţii, dar şi la celelalte soiuri, respectiv Fetească albă 9.81±0.45 mg/kg şi Fetească regală 11.11±0.66 mg/kg. Cea mai mare influenţă asupra *Ni* din coardă, a avut-o zona cu un F = 62.66 şi semnificaţia $p < 0.000$, în ceea ce priveşte influenţa soiului aceasta este nesemnificativă. Şi interacţiunea dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 8.71 şi semnificaţia $p < 0.000$.

Tabelul 7.3 / *Table 7.3*

Conținutul în macroelemente, microelemente și metale grele în coardă, din arealele luate în studiu (mg/kg) /
The content of macroelements, microelements and heavy metals at canes in areas studied mg/kg

Varianta / *Variant*	**Soiul** / *Variety*	**Locația** / *Location*	**Na**	**Ca**	**Mg**	**Fe**	**Cu**
V1	**Fetească albă**	Baia Mare	652.17±12.48 g γ	2655.44±114.63 bc β	390.57±12.42 f β	534.44±20.69 e β	72.03±2.75 b α
V2		Șimleul Silvaniei	1357.02±27.98 a α	3154.19±211.45 a α	993.26±13.38 b α	632.19±16.31 d α	30.46±2.69 e γ
V3		Turulung Vii	1147.55±16.74 c β	2593.88±157.91 bc β	817.40±18.10 e γ	382.27±4.64 h γ	39.34±1.80 d β
V4	**Fetească regală**	Baia Mare	828.94±14.57 f β	2476.39±148.80 bc α	376.88±19.54 f γ	758.34±17.10 a α	77.31±3.76 a α
V5		Șimleul Silvaniei	1230.73±18.32 b α	2743.47±150.77 bc α	987.05±11.46 bc α	659.59±14.50 c β	26.98±4.05 e γ
V6		Turulung Vii	1259.19±22.78 b α	2619.36±163.45 bc α	888.47±10.41 d β	400.37±4.89 fg γ	62.05±3.14 c β
V7	**Riesling italian**	Baia Mare	883.26±13.77 e γ	2275.65±100.91 bc α	334.81±20.16 g γ	706.28±10.09 b α	72.93±2.24 ab α
V8		Șimleul Silvaniei	1383.68±16.20 a α	2853.93±77.42 ab α	1092.07±32.73 a α	555.75±12.40 e β	27.70±2.10 e γ
V9		Turulung Vii	1027.06±17.81 d β	2350.48±123.59 c α	958.44±23.68 c β	417.82±10.63 f γ	63.67±2.67 c α
Sig.			*p < 0.000*	*p < 0.016*	*p < 0.000*	*p <0.000*	*p < 0.000*
Zona			***	**	***	***	***
Soiul			***	ns	***	***	***
Zona x Soiul			***	ns	***	***	***

Valori medii ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p≤0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference (p ≤ 0.05) for the same variety grown in diferent areas. Roman letters represent significance of difference (p ≤ 0.05) between varieties. Different letters are significantly different for P ≤ 0.05 between varieties. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

Varianta / *Variant*	**Soiul** / *Variety*	**Locația** / *Location*	**Zn**	**Pb**	**Cd**	**Ni**	**Co**
V1	**Fetească albă**	Baia Mare	105.68±5.57 b α	64.63±5.16 a α	4.48±0.29 b α	8.43±0.85 b α	40.31±2.23 a α
V2		Șimleul Silvaniei	18.65±0.87 d β	1.21±0.14 c β	0.08±0.03 c β	4.29±0.92 d β	3.02±0.80 d β
V3		Turulung Vii	15.04±1.47 de β	2.28±0.17 c β	0.16±0.02 c β	9.81±0.45 ab α	1.18±0.23 d β
V4	**Fetească regală**	Baia Mare	119.65±5.74 a α	68.11±3.76 a α	5.86±0.22 a α	6.46±0.54 c β	33.86±1.91 b α
V5		Șimleul Silvaniei	20.31±0.69 d γ	1.62±0.06 c β	0.05±0.02 c β	6.02±0.50 c β	3.34±0.33 d β
V6		Turulung Vii	12.09±1.59 e β	1.32±0.19 c β	0.13±0.03 c β	11.11±0.66 a α	1.67±0.20 d β
V7	**Riesling italian**	Baia Mare	99.45±4.02 c α	40.23±4.23 b α	4.64±0.12 b α	6.82±1.28 c α	12.42±1.61 c α
V8		Șimleul Silvaniei	20.64±1.41 d β	1.08±0.02 c β	0.10±0.01 c β	6.60±1.19 c α	2.75±0.77 d β
V9		Turulung Vii	14.77±0.83 de γ	2.46±0.22 c β	0.10±0.02 c β	8.69±0.23 b α	2.53±0.43 d β
	Sig.		*p < 0.000*	*p <0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*
	Zona		***	***	***	***	***
	Soiul		*	***	***	ns	***
	Zona x Soiul		***	***	***	***	***

Valori medii ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p≤0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference (p ≤ 0.05) for the same variety grown in diferent areas. Roman letters represent significance of difference (p ≤ 0.05) between varieties. Different letters are significantly different for P ≤ 0.05 between varieties. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

7.3. REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND EVALUAREA CANTITATIVĂ A UNOR MACROELEMENTE, MICROELEMENTE ȘI METALE GRELE ÎN FRUNZĂ

Concentraţie mai mare de *Na* în frunză au toate soiurile de la Şimleul Silvaniei 252.71±11.20 mg/kg la soiul Fetească albă, 273.38±8.14 mg/kg la Fetească regală şi 298.57±14.30 mg/kg la Riesling italian. Cele mai mici valori se găsesc la Baia Mare la toate soiurile, valori mai mari la soiul Fetească regală 171.58±12.10 mg/kg, comparativ cu celelalte două soiuri. Cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de Na din frunze, a avut-o zona cu un F = 244.92 şi semnificaţia $p < 0.000$, urmat de soi (F = 7.03, $p = 0.006$). Şi interacţiunea dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 17.87 şi semnificaţia $p < 0.000$.

Ca are concentraţii mai mari în frunza viţei de vie la toate soiurile de la Şimleul Silvaniei 4094.86±68.19 mg/kg la soiul Fetească regală, 4380.70±150.26 mg/kg la soiul Fetească albă. Cele mai mici valori le au soiurile Riesling italian şi Fetească regală la Baia Mare şi Fetească albă la Turulung Vii. Se remarcă valori oarecum similare cu cele din coardă. Cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de *Ca* în frunza viţei de vie a avut-o zona cu un F = 409.10, şi semnificaţia $p < 0.000$, urmat de soi (F = 6.80, $p = 0.006$). Şi interacţiunea dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 14.13 şi semnificaţia $p < 0.000$ (tabelul 7.4).

Mg se găseşte în concentraţii mai mari la toate soiurile, tot la Şimleul Silvaniei, urmat de Turulung Vii şi Baia Mare, doar soiul Riesling italian are valori mai mari la Baia Mare 1342.70±16.07 mg/kg. Cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de *Mg* în frunza viţei de vie a avut-o zona cu un F = 1952.00 şi semnificaţia $p < 0.000$, urmat de soi (F = 64.97, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre zonă x soi a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 263. 03 şi semnificaţia $p < 0.000$ (tabelul 7.4).

Fe cunoaşte acelaşi tipar ca şi celelalte microelemente, în schimb Cu se găseşte în cea mai mare concentraţie la toate soiurile de la Baia Mare 61.64±1.74 mg/kg la soiul Fetească albă 76.82±3.92 mg/kg la soiul Riesling italian. Cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de *Fe* în frunza viţei de vie a avut-o zona cu un F = 372.76, şi semnificaţia $p < 0.000$, urmat de soi (F = 7.31, p = 0.005). Interacţiunea din zonă x soi a avut o influenţă

foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 16.64 și semnificația $p < 0.000$. În ceea ce privește concentrația de Cu în frunza viței de vie, rezultatele obținute sunt semnificativ mai mari decât cele obținute de VÝSTAVNÁ și colab., 2014 în Ucraina 9.91±0.9 mg/kg și în Franța (6.7 mg/kg) obținute de către CHOPIN și colab., 2008 (tabelul 7.4).

Cele mai mici valori ale *Cu-ului* se găsesc în frunzele soiului Riesling italian de la Șimleul Silvaniei 22.02±2.18 mg/kg. În cazul *Cu*, cea mai mare influență asupra concentrației a avut-o zona cu un F = 372,76 și semnificația $p < 0.000$, urmat de soi (F = 7.31, $p = 0.005$). Și interacțiunea dintre zonă x soi a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 16.64 și semnificația $p < 0.000$ (tabelul 7.4).

Zn și *Pb*, ca metale grele, se găsesc în concentrații mai mari la soiul Riesling italian de la Baia Mare 127.58±7.49 mg/kg - *Zn*; 90.89±1.55 mg/kg - *Pb*, urmat de soiul Fetească albă 118.47±5.10 mg/kg - *Zn*; 88.30±5.79 mg/kg - *Pb*, tot la Baia Mare și apoi la soiul Fetească regală 114.52±2.33 mg/kg - *Zn*; 73.47±2.64 mg/kg - *Pb* din același areal. Valorile obținute pentru *Zn* sunt mai mari decât cele obținute de CHOPIN et al., 2008 în Franța (conținutul mediu de *Zn* a fost de 29.3 mg/kg); și de către VÝSTAVNÁ și colab., 2014 în Ucraina (conținutul mediu de *Zn* este de 28 mg/kg).

În ceea ce privește rezultatele obținute pentru *Pb* 127.58±7.49 mg/kg, acestea sunt semnificativ mai mari decât cele obținute de ANGELOVA et al., 1999 (39.0±6.0 mg/kg^{-1}). Dar în cazul *Cu* valorile obținute sunt mai mici 22.02±2.18 mg/kg decât cele obținute de către ANGELOVA et al., 1999 (471±8 mg/kg^{-1}) (tabelul 7.4).

Cei doi factori (zona și soiul) precum și interacțiunea lor zona x soi au asupra concentrației de Pb în frunza viței de vie o influență foarte semnificativă, începând cu zona (F = 4143.47, p < 0.000), urmat de soi (F = 20.22, $p < 0.000$). Și interacțiunea dintre zonă x soi a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter cu un F = 17.79 și semnificația $p < 0.000$. În cazul *Zn* în frunza viței de vie, cea mai mare influență asupra concentrației a avut-o zona cu un F = 2800.72, și semnificația $p < 0.000$, soiul de data aceasta nu a influențat concentrația de *Zn*, având un F = 2.05, și semnificația $p = 0.157$, valoare care este mult mai mare decât nivelul de semnificație analizat de 0.05. Interacțiunea zonă x soi a influențat distinct semnificativ acest caracter (F = 6.22, $p = 0.003$) (tabelul 7.4).

Cele mai mici concentraţii se găsesc la Şimleul Silvaniei 11.77±1.11 mg/kg - *Zn* la soiul Riesling italian, 16.13±1.32 mg/kg - *Zn* la Fetească regală şi 12.23±1.71 mg/kg la soiul Fetească albă; *Pb*: 1.67±0.23 mg/kg la soiul Fetească albă, 1.89±0.14 mg/kg la soiul Riesling italian şi 2.33±0.29 mg/kg la soiul Fetească regală, valori mult mai mici, comparativ cu Baia Mare, fapt explicat de distanţa faţă de sursa de poluare.

Cd, Ni şi *Co*, se găsesc în cea mai mare concentraţie la toate soiurile de la Baia Mare 2.55±2.27 mg/kg - *Cd*; 6.89±1.01 mg/kg - *Co*; şi 25.24±1.71 mg/kg - *Ni* la soiul Fetească albă, urmând apoi Turulung Vii şi Şimleul Silvaniei. Pe soiuri, valorile mai mari de *Ni* şi *Co* se găsesc în frunzele soiului Fetească regală şi apoi Riesling italian, iar la *Cd*, concentraţiile mai mari se găsesc în frunzele soiului Riesling italian. Valorile obţinute pentru *Cd* sunt comparabile cu cele obţinute de ANGELOVA şi colab., 1999 (1.5±0.4 mg/kg^{-1}) (tabelul 7.4).

Cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de *Ni* în frunza viţei de vie, a avut-o din nou zona cu un F = 570.16 şi semnificaţia $p < 0.000$, în acest caz factorul soi a influenţat distinct semnificativ acest caracter (F = 7.93, $p = 0.003$). Interacţiunea celor doi factori zonă x soi a influenţat distinct semnificativ având un F = 4.65 şi semnificaţia $p = 0.009$.

Cu toate că factorul soi nu a influenţat concentraţia de *Co* din frunza viţei de vie având valoarea F = 2.10, şi semnificaţia $p = 0.150$, această valoarea este mai mare decât nivelul de semnificaţie analizat de 0.05. Factorul zonă are o influenţă foarte semnificativă având un F = 334.48, şi semnificaţia $p < 0.000$. Interacţiunea dintre cei doi factori zonă x soi acesta a influenţat distinct semnificativ (F= 6.70, p < 0.002). (tabelul 7.4).

Concentraţia de *Cd* în frunza viţei de vie a fost foarte semnificativ influenţată de către factorul zonă (F = 1114.85, $p < 0.000$), în acest caz şi factorul soi a influenţat semnificativ acest caracter (F = 3.90, $p = 0.039$). Interacţiunea dintre cei doi factori zonă x soi, acesta a influenţat foarte semnificativ (F= 18.42, p < 0.000) (tabelul 7.4).

Putem astfel, concluziona că, la fel ca şi în cazul coardei, şi la frunză se remarcă influenţa apropierii arealului luat în studiu de sursa de poluare.

Tabelul 7.4 / *Table 7.4*

Conținutul în macroelemente, microelemente și metale grele în frunză din arealele luate în studiu (mg/kg) /
The content of macroelements, microelements and heavy metals at leaves in areas studied mg/kg

Varianta / *Variant*	**Soiul** / *Variety*	**Locația** / *Location*	**Na**	**Ca**	**Mg**	**Fe**	**Cu**
V1	**Fetească albă**	Baia Mare	147.79±9.93 f β	3289.97±143.11 c β	1250.06±12.09 f γ	85.84±3.85 g γ	61.64±1.7 bc α
V2		Șimleul Silvaniei	252.71±11.20 c α	4380.70±150.26 a α	1683.31±15.25 b α	187.25±3.42 a α	26.19±2.78 ef γ
V3		Turulung Vii	235.71±13.51 c α	2820.38±100.42 d γ	1453.90±10.31 c β	122.37±2.00 d β	47.23±2.10 d β
V4	**Fetească regală**	Baia Mare	171.58±12.10 de γ	2967.37±60.75 d γ	1039.84±10.20 g γ	98.42±1.18 f γ	65.00±4.93 b α
V5		Șimleul Silvaniei	273.38±8.14 b α	4094.84±68.19 b α	1658.37±24.95 b α	169.33±3.48 b α	29.25±1.86 e β
V6		Turulung Vii	247.50±11.90 c β	3244.99±105.10 c β	1381.45±15.22 d β	147.54±4.12 c β	58.19±4.47 c α
V7	**Riesling italian**	Baia Mare	167.04±6.36 e γ	2839.37±89.68 d β	1342.70±16.07 e β	112.44±12.18 e β	76.82±3.92 a α
V8		Șimleul Silvaniei	298.57±14.30 a α	4174.03±92.33 b α	1850.90±38.08 a α	143.18±1.28 c α	22.02±2.18 f γ
V9		Turulung Vii	188.55±6.57 d β	2950.45±74.95 d β	1096.26±7.24 h γ	143.29±6.29 c α	42.05±3.63 d β
Sig.			*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*
Zona			***	***	***	***	***
Soiul			**	**	***	**	*
Zona x Soiul			***	***	***	***	***

Valori medii ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p≤0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference (p ≤ 0.05) for the same variety grown in diferent areas. Roman letters represent significance of difference (p ≤ 0.05) between varieties. Different letters are significantly different for P ≤ 0.05 between varieties. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

Continuare (II) / *Continue*

Varianta / *Variant*	**Soiul** / *Variety*	**Locația** / *Location*	**Zn**	**Pb**	**Cd**	**Ni**	**Co**
V1	**Fetească albă**	Baia Mare	118.47±5.10 b α	88.30±5.79 a α	2.55±0.27 a α	25.24±1.71 a α	6.89±1.01 a α
V2		Șimleul Silvaniei	12.23±1.71 d γ	1.67±0.23 c β	0.11±0.02 e γ	9.01±0.38 cd β	1.36±0.27 c β
V3		Turulung Vii	23.94±1.55 c β	4.93±0.04 c β	0.58±0.04 d β	10.12±0.59 cd β	0.24±0.02 d β
V4	**Fetească regală**	Baia Mare	114.52±2.33 b α	73.47±2.64 b α	1.98±0.07 b α	22.78±0.86 b α	6.17±0.50 a α
V5		Șimleul Silvaniei	16.13±1.32 d γ	2.33±0.29 c β	0.13±0.03 e γ	10.69±0.67 c β	1.48±0.14 c β
V6		Turulung Vii	27.05±1.39 c β	3.12±0.03 c β	0.79±0.02 c β	9.23±0.90 cd β	0.33±0.07 d γ
V7	**Riesling italian**	Baia Mare	127.58±7.49 a α	90.89±1.55 a α	2.11±0.03 b α	21.21±1.32 b α	4.83±0.88 b α
V8		Șimleul Silvaniei	11.77±1.11 d γ	1.89±0.14 c γ	0.14±0.01 e γ	8.77±1.03 d β	1.43±0.03 c β
V9		Turulung Vii	24.62±1.17 c β	4.69±0.02 c β	0.93±0.02 c β	9.06±0.75 cd β	0.85±0.11 cd β
Sig.			*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*
Zona			***	***	***	***	***
Soiul			ns	***	*	**	ns
Zona x Soiul			**	***	***	**	**

Valori medii ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p≤0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference (p ≤ 0.05) for the same variety grown in diferent areas. Roman letters represent significance of difference (p ≤ 0.05) between varieties. Different letters are significantly different for P ≤ 0.05 between varieties. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

7.4. REZULTATELE PRIVIND INFLUENȚA CONDIȚIILOR ECOCLIMATICE DIN ZONELE DE PROVENIENȚĂ A SOIURILOR STUDIATE, ASUPRA CALITĂȚII STRUGURILOR

7.4.1. Analiza fizico-mecanică a strugurilor

Structura fizico-mecanică a strugurilor este dată de raporturi cantitative și numerice, care se stabilesc între componentele structurale sau între unitățile uvologice proprii și sunt influențate de soi, condiții climatice, dar și de agrotehnica aplicată. Este foarte importantă cunoașterea structurii mecanice a strugurilor pentru caracterizarea potențialului tehnic al viței de vie, pentru calcularea randamentului în must dar și în tescovină, dar și pentru posibilitatea de stabilire a capacității de fermentare pentru diferitele tipuri și categorii de vin, pentru a cunoaște starea de sănătate a strugurilor înainte de cules, dar și momentul culesului (JIANU, 2000).

Modul de lucru pentru stabilirea structurii mecanice s-a realizat în trei repetiții pentru fiecare variantă, prin determinări asupra unui kilogram de struguri pentru fiecare repetiție. Pe baza acestor determinări s-au calculat indici tehnologici și s-au determinat însușirile tehnologice ale strugurilor.

Datele obținute în condițiile anului 2013, în funcție de soi, arealul de cultură, sunt prezentate în tabelul 7.5.

După cum afirmă și SESTRAȘ 2004, **greutatea medie a strugurilor** constituie atât un element de productivitate cât și un element de calitate în cazul viței de vie.

Datele obținute în cazul greutății medii a strugurilor sunt asigurate statistic, având un factor F = 43.66 și $p < 0.000$. Cea mai mare valoare a **greutății unui strugure** o are Fetească albă cultivat la Șimleul Silvaniei (135 g), urmat de soiul Riesling italian cultivat la Turulung Vii (131 g). La polul opus cea mai mică greutate s-a înregistrat la soiul Fetească regală (91 g la Baia Mare, 97,9 la Șimleul Silvaniei și 102,5 la Turulung Vii).

Tabelul 7.5 / *Table 7.5*

Alcătuirea fizico-mecanică a unui kilogram de struguri, la soiurile studiate / *Physico-mechanical composition of one kilogram of grapes wine varieties studied*

Soiul/ *Variety*	Zona / *Area*	Masa medie strugure/ *Average weight of a grape bunch* (g)	Boabe / Berries		Masa unui bob/ *Average weight of aberries* (g)	Pie-liță/ *Skins* (g)	Semințe / *Seeds*		Ra-his/ *Rachis* (g)	Pul-pă/ *Pulp* (g)	Must / *Must* (%)
			Nr.	(g)			Nr.	(g)			
FA	BM	122±2,52 c β	622	964	1,54±0,11 b α	141	563	45	36,4	778	80.70
	SS	**135±3,46 a** α	749	972	1,29±0,12 c α	149	558	51,3	28,1	775	79.73
	TU	124±3,21 c β	683	946	1,38±0,15 bc α	138	571	48,1	43,9	760	80.08
FR	BM	91±3,00 e β	**502**	957	**1,90±0,10 a** α	133	675	37,2	40,7	787	82.23
	SS	97,9±5,85 de αβ	534	976	1,82±0,21 a α	121	704	40,3	26,6	**815**	**83.50**
	TU	102,5±3,07 d α	513	971	1,89±0,14 a α	124	710	38,7	30,1	790	81.31
Ri	BM	118±6,00 c β	**786**	953	**1,21±0,10 c** α	164	867	48,1	47.3	**740**	**77.64**
	SS	125±4,51 bc αβ	731	964	1,31±0,07 bc α	159	913	51	36,8	751	77.90
	TU	**131,3±2,80 ab** α	759	970	1,27±0,11 c α	143	849	47	30,0	780	80.41
Sig		*p < 0.000*			*p < 0.000*						

Valori medii ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p≤0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***). BM[1] = Baia Mare; SS[2] = Șimleul Silvaniei; TUR[3] = Turulung Vii.

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference (p ≤ 0.05) for the same variety grown in diferent areas. Roman letters represent significance of difference (p ≤ 0.05) between varieties. Different letters are significantly different for P ≤ 0.05 between varieties. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***). BM[1] = Baia Mare; SS[2] = Șimleul Silvaniei; TUR[3] = Turulung Vii.

Analizând masa strugurilor la același soi cultivat în zone diferite, se observă că soiul Fetească albă a înregistrat cele mai mari valori în arealul de cultură de la Șimleul Silvaniei (135 g), urmat de Fetească albă cultivată la Baia Mare (122 g) și Turulung Vii (124 g), care din punct de vedere statistic sunt egale. În cazul soiului Fetească regală, se poate afirma că cele mai mari valori ale masei strugurilor s-au înregistrat în arealul Turulung Vii (102 g), urmat de Fetească regală cultivată la Șimleul Silvaniei (97 g) și cea de la Baia Mare (91 g), care din punct de vedere statistic sunt egale. Riesling italian a înregistrat cele mai mari valori în arealul Turulung Vii (131 g), urmat de arealul Șimleul Silvaniei (125 g) și Baia Mare (118 g), între care din punct de vedere statistic sunt egale.

Numărul de boabe dintr-un kilogram a oscilat între 502 la soiul Fetească regală cultivat la Baia Mare și 786 la soiul Riesling italian cultivat în același areal.

Cultivarul cu cea mai mare **masă medie a unui bob** este soiul Fetească regală cultivat la Baia Mare (1,90 g), valorile obținute pentru acest soi în cele trei areale de cultură

sunt practic egale din punct de vedere statistic. Cea mai mică masă a unui bob a înregistrat-o soiul Riesling italian cultivat la Baia Mare (1,21 g). Zonele de cultură nu au avut nici o influență asupra acestui caracter la același soi, valorile obținute fiind egale din punct de vedere statistic pentru fiecare soi în parte.

Cantitatea de pulpă rezultată dintr-un kilogram de struguri oscilează între 815 g înregistrată de soiul Fetească regală cultivat în Șimleul Silvaniei și 740 g înregistrate de soiul Riesling italian cultivat la Baia Mare.

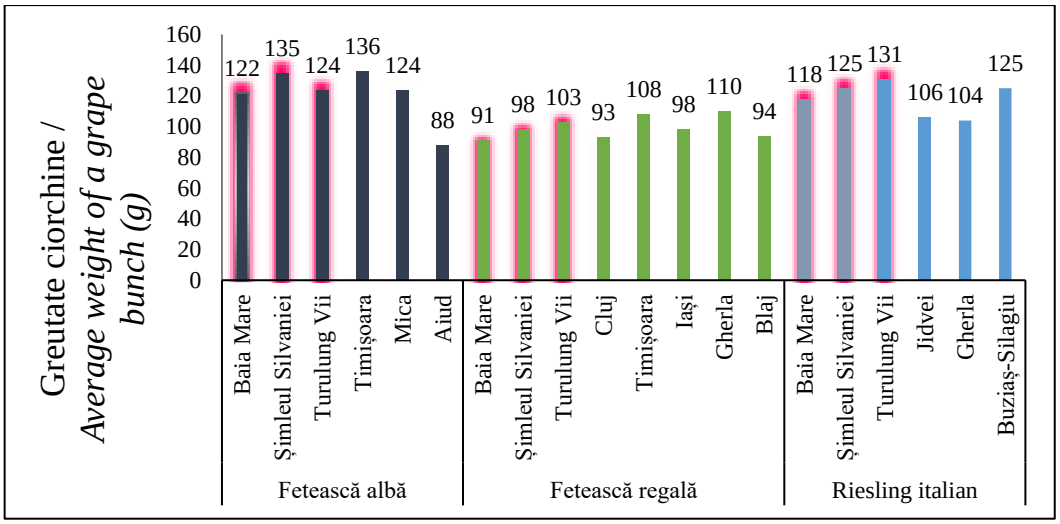
Cel mai mare **volum de must** s-a obținut la soiul Fetească regală (83.50%) cultivat la Șimleul Silvaniei, iar cel mai mic la soiul Riesling italian cultivat la Baia Mare (77.64%).

În ceea ce privește analiza mecanică a soiurilor studiate se remarcă faptul că soiul Fetească regală, are cea mai mare greutate a boabelor, a pulpei și cel mai bun randament în must, comparativ cu soiurile Fetească albă și Riesling italian din toate cele trei areale.

Cei doi factori (soi și zona) au asupra **masei unui strugure** o influență foarte semnificativă, începând cu soiul (F = 151.23, $p < 0.000$), urmat de zonă (F = 14.77, $p < 0.000$), iar interacțiunea dintre cei doi factori soi x zonă a avut o influență semnificativă (F = 4.31, $p = 0.013$). Indiferent de zonă soiul Fetească albă are cea mai mare masă a unui strugure (127 g), urmat la o distanță nesemnificativă de soiul Riesling italian (124 g). Soiul Fetească regală are cea mai mică masă a unui strugure (97 g) indiferent de arealul de cultură. În ceea ce privește zona, se poate observa că cele mai mari valori ale masei unui strugure s-au înregistrat în Șimleul Silvaniei (119,30 g), urmat la o distanță nesemnificativă de arealul Turulung Vii (119,27 g) (tabelul 7.5).

După cum se poate observa în figura 7.1 valorile obținute în cazul greutății strugurilor sunt comparative cu valorile obținute de alți autori, atât în locațiile studiate cât și între soiuri.

Factorul soi a avut o influență foarte semnificativă asupra **masei unui bob**, (F = 54.59 , $p < 0.000$), iar zona (F = 0.796, $p = 0.467$) dar și interacțiunea dintre cei doi factori soi x zonă (F = 1.44, $p = 0.259$) nu au avut nici o influență asupra acestui caracter. Soiul Fetească regală are cea mai mare greutate a unui bob (1.87 g), iar cea mai mică a avut-o soiul Riesling italian (1,26 g). Zona dar și interacțiunea dintre soi x zonă nu au influențat masa unui bob, de aici se poate deduce că acest caracter analizat este o caracteristică de soi.



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Timișoara (LUNG, 2013), Mica (LUNG, 2013), Aiud (OPREA citat de DOBREI, 2008) rezultate/*results* **Fetească regală**: Cluj (LUNG, 2013), Timișoara (LUNG, 2013), Iași (DAMIAN and CALISTRU 1992), Gherla (BUNEA, 2010), Blaj (BARACTARU, 1986 citat de DOBREI, 2008); rezultate/*results* **Riesling italian**: Jidvei (HORȘIA și ROTARU, 2007), Gherla (BUNEA, 2010), Buziaș-Silagiu (MOS, 2011).

Fig. 7.1. Greutatea medie a unui strugure (g) la cele trei soiuri de vin analizate, comparativ cu alte centre viticole din țară

Fig. 7.1. The average weight of a cluster (g) for the three wine varieties analyzed, compared with other growing centers in the country

Tabelul 7.6 / *Table 7.6*

Influența cultivarului și a zonei asupra strugurelui, boabelor și mustului la soiuri studiate

Influence of cultivar and area on the cluster, berries and must at the study varieties

Soi / *Variety*	Media soi / *Average variety*	
	Masa unui strugure / *Average weight of a grape bunch* (g)	Masa unui bob / *Average weight of aberries* (g)
Fetească albă	**127.00±7.00 a**	1.40±0.13 b
Fetească regală	97.13±5.79 b	**1.87±0.04 a**
Riesling italian	124.67±6.51 a	1.26±0.05 c
Sig.	*p < 0.000*	*p < 0.000*
Zonă / *Area*	Media zonă / *Average area*	
Baia Mare	110.33±16.86 B	1.55±0.35 A
Șimleul Silvanie	119.30±19.20 A	1.47±0.30 A
Turulung Vii	119.27±14.97 A	1.51±0.33 A
Sig.	*p < 0.000*	*p = 0.467*

Valori medii, ± abaterea standard (cultivar n=9, zonă n=12). Literele romane reprezintă semnificația diferenței (p<0,05) între variante. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă.

Average value ± standard deviation (cultivar n=9, area=12). Different letters are significantly different for P ≤ 0.05. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant.

7.4.2. Indicii uvologici ai strugurilor

Pe baza elementelor uvologice determinate s-au calculat indicii uvologici: indicele de structură a strugurelui, indicele de boabe și indicele de alcătuire a boabelor.

Indicele de structură a strugurelui s-a calculat pe baza raportului dintre greutatea boabelor și greutatea strugurilor. Cel mai mare indice de structură al strugurelui s-a înregistrat la soiul Fetească albă cultivat la Șimleul Silvaniei 34,59, iar la polul opus cel mai mic indice de structură al strugurelui l-a înregistrat soiul Riesling italian 20,17 cultivat la Baia Mare. Rezultatele obținute pentru indicele de structură a strugurelui sunt comparabile cu cele obținute de LUNG, 2012 la Cluj (28,9), la Timișoara (30,4), la Batoș (32,2).

Indicele de boabe este reprezentat de numărul de boabe la 100 g de struguri. Dintre cele trei soiuri analizate, soiul Riesling italian (82,47) cultivat la Baia Mare are cele mai mari valori ale indicelui de boabe, iar cel mai mic îl are soiul Fetească regală (52,45) cultivat la Baia Mare. Rezultatele obținute sunt comparabile cu cele obținute de HODOR (2011) la Beltiug (85,5), de CĂPRUCIU (2011) la Segarcea de 75,8 și de LUNG (2012) la Cluj 77.5.

Tabelul 7.7 / *Table 7.7*

Indicii uvologici la soiurile studiate /
Grape index of the grape varienties

Soiul / *Variety*	Zona / *Area*	Indicele de structură a strugurelui / *Structure index of bunch grape*	Indicele de boabe / *Berries index*	Indicele de alcătuire a boabelor/ *Berries composition index*
Fetească albă	Baia Mare	26.48	65.52	4.18
	Șimleul Silvaniei	**34.59**	77.05	3.86
	Turulung Vii	21.54	72.19	4.08
Fetească regală	Baia Mare	23.51	**52.45**	**4.62**
	Șimleul Silvaniei	36.69	54.71	**5.05**
	Turulung Vii	32.25	52.83	**4.85**
Riesling italian	Baia Mare	**20.17**	**82.47**	3.48
	Șimleul Silvaniei	26.77	75.82	3.57
	Turulung Vii	32.33	78.24	4.10

Indicele de alcătuire a bobului reprezintă raportul dintre greutatea pulpei și greutatea pieliței plus greutatea semințelor.

Din tabelul 7.7 se poate observa că cele mai mari valori ale indicelui de alcătuirea a boabelor îl are soiul Fetească regală cultivată în toate cele trei areale luate în studiu, la polul opus cele mai mici valori ale indicelui de alcătuire a boabelor îl are soiul Riesling italian cultivat la Baia Mare. Valorile obținute sunt comparabile cu cele obținute de CĂPRUCIU (2011) la Segarcea (3,91) de LUNG (2012) la Cluj (3,68) și mai mici decât valorile obținute de HODOR (2011) la Beltiug (5,36).

Indicii uvologici pentru cele trei soiuri analizate se încadrează în limitele specifice soiurilor pentru vinuri albe de calitate superioară.

7.4.3. Masa a 100 boabe

Masa a 100 boabe (g), conținutul în zahăr (g/l) dar și aciditatea (g/l H_2SO_4) sunt principalele caracteristici analitice, care determinate prin diferite metode, pot să ofere o completă caracterizare a soiurilor la recoltare.

La soiurile studiate, din interacțiunea soi x zonă, reiese că cea mai mare valoare a masei a 100 boabe o are soiul Fetească regală cu 190 la o distanță semnificativă față de celelalte cultivaruri (tabelul 7.8).

La polul opus cele mai mici valori ale acestui caracter le are soiul Riesling italian în toate cele trei areale de cultură (121 g la Baia Mare, 131 g la Șimleul Silvaniei și 127 g la Turulung Vii). Diferența dintre toate variantele a fost asigurată statistic având factorul Fisher F = 65.89 și $p < 0.000$.

Analizând același soi cultivat în zone diferite, se observă că la soiul Fetească regală diferențele sunt semnificativ mai mari la Baia Mare (190 g) și Turulung Vii (189), urmate de soiul Fetească albă la care valorile sunt semnificativ mai mari în aceleași două locații (154 g la Baia Mare și respectiv 138 g la Turulung Vii) (tabelul 7.8).

Din tabelul 7.8 rezultă că zona nu are nici o influență asupra greutății, din punct de vedere statistic, valorile din cele trei zone analizate Baia Mare, Șimleul Silvaniei și Turulung Vii sunt egale. Soiurile cu greutatea medie cea mai mare sunt Feteasca regală cu 187 g și Fetească albă cu 141 g (tabelul 7.9)

Tabelul 7.8 / *Table 7.8*

Masa a 100 boabe la soiurile studiate
Weight of 100 berries of the varieties studied

Soiul / *Variety*	Zona / *Area*	Maturitate (g) / *Maturity* (g)
Fetească albă	Baia Mare	154.98±3.51 b
	Șimleul Silvanie	129.77±2.65 cd
	Turulung Vii	138.50±6.03 c
Fetească regală	Baia Mare	**190.63±6.11 a**
	Șimleul Silvanie	**182.77±9.45 a**
	Turulung Vii	**189.27±8.50 a**
Riesling italian	Baia Mare	**121.24±4.04 d**
	Șimleul Silvanie	131.87±7.00 cd
	Turulung Vii	127.79±3.61 cd
	Sig.	*p <0.000*

Valori medii, ± abaterea standard (n=3). Literele romane reprezintă semnificația diferenței (p ≤ 0,05) între variante. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă.
Average value ± standard deviation (n=3). Different letters are significantly different for P ≤ 0.05. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant.

Cu toate că zona nu a influențat masa a 100 de boabe, având valoarea F = 3.429, și *p =0.055* este mai mare decât nivelul de semnificație analizat de 0.050, soiul a influențat foarte semnificativ având un F = 246.39 și semnificația *p < 0.000*. Interacțiunea dintre cei doi factori zonă x soi a avut o influență distinct semnificativă asupra acestui caracter având un F = 6.878 și semnificația *p = 0.002*.

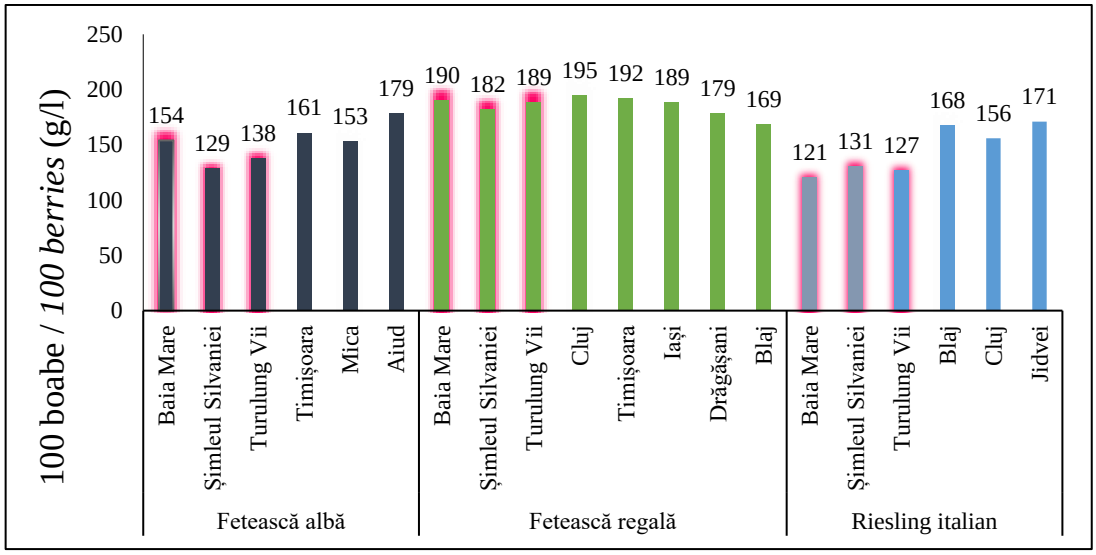
Tabelul 7.9 / *Table 7.9*

Influența cultivarului și a zonei asupra masei a 100 boabe la cele trei soiuri luate în studiu /
The influence of cultivar and area on the mass of 100 grapes in the three study areas

Soi / *Variety*	Media soi / Average variety (g)
Fetească albă	141.08±12.80 b
Fetească regală	**187.56±4.20 a**
Riesling italian	126.97±5.36 c
Sig.	*p < 0.000*
Zonă / *Area*	Media zonă / *Average area* (g)
Baia Mare	155.62±34.70 A
Șimleul Silvaniei	148.14±30.01 B
Turulung Vii	151.85±32.85 AB
Sig.	*p < 0.055*

Valori medii, ± abaterea standard (cultivar n=9, zonă n=9). Literele romane reprezintă semnificația diferenței (p<0,05) între variante. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. /
Average value ± standard deviation (cultivar n=9, area=9). Different letters are significantly different for P ≤ 0.05. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant.

După cum se poate observa în figura 7.2 comparând rezultatele obținute la acest caracter (masa a 100 boabe) cu valorile obținute în alte centre viticole din țara noastră, putem concluziona că în cele trei areale luate în studiu, Baia Mare, Șimleul Silvaniei și Turulung Vii, condițiile pedoclimatice sunt favorabile pentru soiurile testate, creând astfel premizele unei recolte de calitate.



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Timișoara (LUNG, 2013), Mica (LUNG, 2013), Aiud (OPREA, 1980 citat de DOBREI 2008); rezultate/*results* **Fetească regală**: Cluj (LUNG, 2013), Timișoara (LUNG, 2013), Iași (CALISTRU, 1982 citat de DOBREI, 2008), Drăgășani (SOARE, 1986, 1998 citat de DOBREI) Blaj (POPA, 2001); rezultate/*results* **Riesling italian**: Blaj (BABEȘ, 2011), Cluj (BABEȘ, 2011); Jidvei (HORȘIA și ROTARU, 2007).

Fig. 7. 2. Masa a 100 boabe (g) la cele trei soiuri de vin analizate, comparativ cu alte centre viticole din țară /
Fig. 7. 2. Weight of 100 berries (g) in the three varieties of wine grapes analyzed compared to other centers in the country

7.5. REZULTATELE PRIVIND INFLUENȚA CONDIȚIILOR ECOCLIMATICE DIN ZONELE DE PROVENIENȚĂ A SOIURILOR STUDIATE, ASUPRA CALITĂȚII MUSTULUI

Calitatea recoltei reprezintă un factor important pentru a putea stabili direcția de vinificație și obținerea unor vinuri de calitate superioară, dar și pentru aprecierea comercială a soiurilor pentru struguri de masă.

7.5.1. Conținutul în zahăr, aciditatea totală și pH-ul mustului

Zaharurile sunt carbohidrați (glucide) ce se disting prin prezența mai multor grupări hidroxil și o grupare de aldehidă sau cetonă. Zaharurile simple se pot lega împreună pentru a putea forma polimeri, cum ar fi: amidon, gume, pectine, hemiceluloză dar și celuloză, sau și cu alți metaboliți secundari cum ar fi lactone și antocianidine, pentru a forma glicozide. Formarea de glicozide este esențială la acumularea zaharurilor, deoarece prin procesul de glicolizare crește solubilitatea lor în vacuolele celulare. Doar o parte din zaharurile simple au gustul dulce.

Principalele zaharuri din struguri sunt fructoza și glucoza. La maturitate ele sunt în proporții aproximativ egale, iar strugurii supramaturați au cantități mai mari de fructoză. Conținutul de zahăr din struguri variază în funcție de soi, de specie, de gradul de maturare, dar și de gradul de sănătate. La maturitate, soiurile din *Vitis vinifera*, au o concentrație de zahăr cu 20% sau mai mult, decât celelalte soiuri.

Conținutul de zahăr (substanța totală solubilă) în America de Nord, se măsoară în grade Brix. Gradele Brix sunt un bun indicator al conținutului de zahăr din struguri, doar atunci când acesta are valori peste 18^0 Brix, deoarece atunci cantitatea de zaharuri este predominantă în substanța solubilă totală (CRIPEN and MORISON, 1986). Gradele Brix pot fi comparate cu măsurătorile gravimetrice utilizate în Europa, în special în Oechsle și Baumé.

Aciditatea. Aciditatea totală din must alături de zaharuri este un parametru hotărâtor pentru calitatea producției, prin simplul fapt că majoritatea acizilor din struguri trec în must și apoi în vin, asigurând la final conservarea dar și calitatea produsului (ȚÂRDEA, SÂRBU și ȚÂRDEA, 2000).

Rezultatele obținute în anul 2013, în ceea ce privește conținutul de aciditate totală, zahăr și pH sunt prezentate în tabelul 7.10.

Tabelul 7.10 / *Table 7.10*

Conținutul de zahăr, aciditate totală și pH-ul mustului din cele trei areale studiate / *The sugar content, total acidity and pH of the must of the three studied areas*

Soiul / *Variety*	Locația / *Location*	Zahăr / *Sugar* (g/l)	Aciditate / Acidity (g/l H_2SO_4)	pH
Feteasca albă	Baia Mare	171±1.63 de γ	5.09±0.16 bc α	3.13±0.12 ab α
	Șimleul Silvaniei	**203±1.52 a** α	4.83±0.13 bc β	3.08±0.21 ab α
	Turulung Vii	198±3.21 ab β	5.08±0.23 bc α	3.18±0.13 ab α
Feteasca regală	Baia Mare	**166±2.08 e** β	**6.48±0.55 a** α	**2.86±0.18 b** γ
	Șimleul Silvaniei	184±3.05 c α	5.32±0.29 bc γ	3.12±0.29 ab α
	Turulung Vii	183±2.00 c α	6.11±0.56 a β	3.06±0.09 ab β
Riesling italian	Baia Mare	174±0.57 d γ	5.38±0.15 b α	**3.43±0.26 a** α
	Șimleul Silvaniei	**201±3.03 a** α	4.72±0.32 c β	3.23±0.23 ab β
	Turulung Vii	193±3.60 b β	4.82±0.26 bc γ	3.20±0.12 ab β
Sig.		*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.127*
Zona		***	**	ns
Soiul		***	***	*
Zona x Soiul		*	ns	ns

Valori medii ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p≤0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference (p ≤ 0.05) for the same variety grown in diferent areas. Roman letters represent significance of difference (p ≤ 0.05) between varieties. Different letters are significantly different for P ≤ 0.05 between varieties. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

În ceea ce privește conținutul mustului în zahăr, diferențele dintre variante sunt foarte semnificative la un F = 42.26 și *p < 0.000.* Cea mai mare cantitate de zahăr a fost acumulată de soiul Fetească albă cultivat la Șimleul Silvaniei (203 g/l), urmat la o diferență distinct semnificativă de soiul Riesling italian cultivat tot la Șimleul Silvanei (201 g/l). Rezultatele înregistrate de celelalte cultivaruri se situează la distanță destul de mare, în special soiul Fetească regală cultivat la Baia Mare care a acumulat 166 g/l zahăr. Aceste rezultate se dovedesc a fi mai mici decât cele prezentate la Gherla 171 g/l (BUNEA, 2010), la Cluj-Napoca 183 g/l (LUNG, 2012), la Miniș 217 g/l (DOBREI, 2004) dar totodată mai mari decât cele obținute la Iași 154 g/l de (DAMIAN și CALITRU 1992). Acumularea zahărului a fost foarte semnificativ influențată, în primul rând de zonă (F = 126.82), urmată de soi (F = 35.44), cei doi factori luați în analiză (zona x soi), au semnificația *p < 0.000*.

Interacțiunea zonă x soi a avut o influență semnificativă (F = 3.38, *p = 0.031*) (tabelul 7.10).

În ceea ce privește **aciditatea totală**, diferențele între variante sunt foarte semnificative la un F = 7037.01 și *p < 0.000*. Aciditatea cea mai mare a înregistrat-o soiul Fetească regală (6.48 g/l H_2SO_4) în toate arealele de cultură studiate. Rezultatul obținut este unul foarte bun, valoarea fiind mai mare decât cea obținută la Dealul Bujorului 5.3 g/l H_2SO_4 (SIMION, 1998), și la Blaj 6.2 g/l H_2SO_4 (MOLDOVAN, 1998) Cea mai scăzută valoare a acidității a realizat-o soiul Riesling italian de la Șimleul Silvaniei (4.72 g/l H_2SO_4). Valorile acidității se încadrează la toate soiurile studiate în limitele normale specifice soiurilor cultivate. Cea mai mare influență în ceea ce privește aciditatea totală a avut-o soiul cu o influență foarte semnificativă, având un F = 26.43 și *p < 0.000*, factorul zonă a avut o influență distinct semnificativă (F = 10.84, p = *0.001*), iar interacțiunea dintre zonă x soi nu influențează acest caracter (F = 2.18, *p = 0.112*) (tabelul 7.10).

Cel mai ridicat **pH** îl are soiul Riesling italian la Baia Mare (3.43), iar cel mai mic pH îl are soiul Fetească regală la Baia Mare (2.86). În cazul pH-ului celelalte variante sunt practic egale din punct de vedere statistic având un F = 1.87 și semnificația *p = 0.127*. Cei doi factori zona și soiul luați în analiză, au influențe diferite, astfel soiul are o influență semnificativă asupra pH-ului cu un F = 4.55 și semnificația *p = 0.025*, urmat de zonă care nu are nici o influență asupra pH-ului (F = 0.003, *p = 0.997*), și interacțiunea dintre zonă x soi nu a influențat acest caracter (F = 1.69, *p = 0.196*) (tabelul 7.10).

Analizând influența cultivarului și a zonei asupra pH-ului, acidității și conținutului în zahăr, se poate observa că, cele mai mari cantități de zahăr au fost acumulate la Șimleul Silvaniei (196 g/l), semnificativ mai mari decât la Baia Mare (170 g/l), iar la Turulung Vii s-au acumulat 191 g/l fiind semnificativ mai puțin decât la Șimleul Silvaniei. Influența celor trei zone (Baia Mare, Șimleul Silvaniei și Turulung Vii) asupra conținutului de zahăr, la trei soiuri a fost foarte semnificativă (F = 126.82, *p < 0.000*). Astfel se poate observa că, acumularea de zahăr este mai mare la Șimleul Silvaniei decât la Turulung Vii și semnificativ mai mare decât la Baia Mare (tabelul 7.11).

În ceea ce privește cultivarul, soiul Fetească albă a obținut o medie de 191 g/l zahăr în cele trei zone semnificativ mai mult decât următorul cultivar Riesling italian cu 189 g/l zahăr. Soiul Fetească regală are cea mai mică medie de zahăr 178 g/l, motiv pentru care în

funcție de arealul de cultură, din acest soi se pot obține vinuri albe de consum curent și de o calitate superioară. Acumularea zahărului a fost foarte semnificativ influențată, în primul rând de soi (F = 26.64, *p < 0.000*), urmat de zonă care a influențat distinct semnificativ acest caracter (F = 9.87, *p = 0.001*). Interacțiunea dintre zonă x soi nu a influențat acumularea zahărului (F = 1.92, *p = 0.150*) (tabelul 7.11).

Tabelul 7.11 / *Table 7.11*

Influența cultivarului și a zonei asupra pH-lui, acidității și conținutului în zahăr / *Influence of cultivar and area on pH, acidity and sugar content*

Soi / *Variety*	Media soi / *Variety average*		
	Zahăr / *Sugar* (g/l)	Aciditate / *Acidity* (g H_2SO_4/l)	pH
Fetească albă	**191±17.21 a**	5.08±0.24 b	3.13±0.05 ab
Fetească regală	178±10.12 b	**5.97±0.59 a**	3.01±0.14 b
Riesling italian	189±13.87 a	4.98±0.35 b	**3.29±0.13 a**
Sig.	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.025*
Zona / Area	Media zonă / *Area average*		
Baia Mare	170±4.04 C	**5.65±0.73 A**	3.14±0.29 A
Șimleul Silvaniei	**196±10.44 A**	4.96±0.32 B	3.14±0.08 A
Turulung Vii	191±7.64 B	5.41±0.65 A	3.15±0.08 A
Sig.	*p <0.000*	*p < 0.001*	*p < 0.997*

Valori medii, ± abaterea standard (cultivar n=9, zonă n=9). Literele romane reprezintă semnificația diferenței (p ≤ 0,05) între variante. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă.
Average value ± standard deviation (cultivar n=6, area=9). Different letters are significantly different for P ≤ 0.05. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant.

În privința acidității totale, cea mai mare valoare se înregistrează la Baia Mare (5.65 g/l H_2SO_4), urmat de Turulung Vii (5.41 g/l H_2SO_4) și Șimleul Silvaniei (4.96 g/l H_2SO_4), diferențele dintre acestea fiind distinct semnificative. Indiferent de zonă, cea mai mare aciditate o are soiul Fetească regală (5.97 g/l H_2SO_4). Soiurile Fetească albă și Riesling italian au realizat cel mai scăzut conținut în aciditate cu o medie de 5.08 g/l H_2SO_4 și respectiv 4.98 g/l H_2SO_4 (tabelul 7.10). În acest caz soiul a influențat foarte semnificativ aciditatea totală (F = 26.64, *p < 0.000*), urmat de zonă, care a influențat distinct semnificativ (F = 9.87, *p = 0.001*). Interacțiunea zonă x soi nu a avut nici o influență asupra acestui caracter F = 1.92 și semnificația *p = 0.150*.

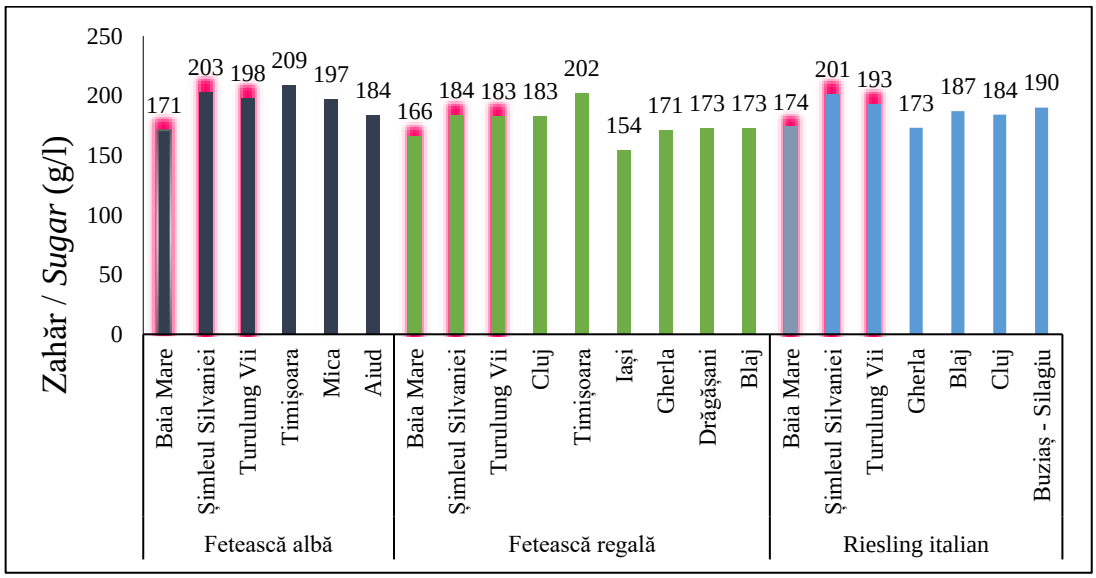
Datele din tabelul 7.10 evidențiază că zona nu a avut influență asupra valorii pH-ului (F = 0.003, *p = 0.997*), diferențele nefiind asigurate statistic. Factorul soi a avut o influență semnificativă asupra pH-ului (F = 0.003, *p = 0.025*), arătând o diferență

semnificativă între soiul Riesling italian, care a înregistrat cea mai mare valoare a pH-ului 3,29 și celelalte cultivaruri.

Datorită numărului mic de variante, nu s-a găsit nici o corelație între conținutul de zahăr și temperatura medie anuală.

Comparând valorile medii ale conținutului de zahăr, obținute la cele trei soiuri luate în testare cu alte centre viticole, se observă că cele mai mari cantități de zahăr se acumulează la Șimleul Silvaniei (Fetească albă (203 g/l); Fetească regală (184 g/l) și Riesling italian (201 g/l)). La polul opus cele mai mici cantități de zahăr s-au acumulat la Baia Mare (Fetească albă (171 g/l); Fetească regală (166 g/l) și Riesling italian (174 g/l).

De asemenea, la Baia Mare, Fetească albă, Fetească regală și Riesling italian au acumulat în 2013 cantități mari de zahăr, valorile obținute fiind comparabile cu centrele viticole consacrate, aceasta și datorită faptului că în 2013 a fost un an deosebit de favorabil culturii viței de vie (figura 7.3).



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Timișoara (LUNG, 2012), MICA (LUNG, 2012), Aiud (OPREA, 1980 citat de DOBREI, 2008); rezultate/*results* **Fetească Regală**: Cluj (LUNG, 2012), Timișoara (LUNG, 2012), Iași (CALISTRU, 1982 citat de DOBREI, 2008) Gherla (BUNEA, 2010), Drăgășani (SOARE, 1998 citat de DOBREI, 2008), Blaj (BARACTARU, 1986 citat de DOBREI, 2008); rezultate/*results* **Riesling italian**: Gherla (BUNEA, 2010), Blaj (BABEȘ, 2011),Cluj (BABEȘ, 2011), Buziaș-Silagiu (MOS, 2011).

Fig. 7.3. Conținutul mustului în zaharuri (g zahăr/ l must) la cele trei soiuri studiate comparativ cu alte centre viticole din țară /

Fig. 7.3. Content of must in sugars (g sugar / l must) to the six varieties of grapes for wine, compared to other centers in the country

7.5.2. Indicele gluco-acidimetric

Calitatea recoltei se poate reliefa și prin valorile indicelui gluco-acidimetric, care este dat de relația dintre conținutul de zahăr și aciditatea totală. COTEA, ZĂNOAGĂ și COTEA, 2009 afirmă că acest indice are valori cuprinse între 15 și 60.

În figura 7.4 sunt prezentate valorile indicelui gluco-acidimetric, în funcție de arealul de proveniență a strugurilor. Valorile indicelui au variat foarte mult, dar se poate observa că cele mai mari valori sunt la soiurile recoltate de la Șimleul Silvaniei (Fetească albă 42.02; Fetească regală 34.58; Riesling italian 42.58). Acest fapt datorându-se unui conținut mai ridicat în zahăr acumulat la Șimleul Silvaniei.

La polul opus se află soiurile cultivate la Baia Mare: Fetească albă (33.59); Fetească regală (25.61) și Riesling italian (32.34). De altfel, se poate observa că toate variantele din această zonă, au indicele gluco-acidimetric mai mic decât la Șimleul Silvaniei, datorită acumulării unei cantități mai mici de zahăr.

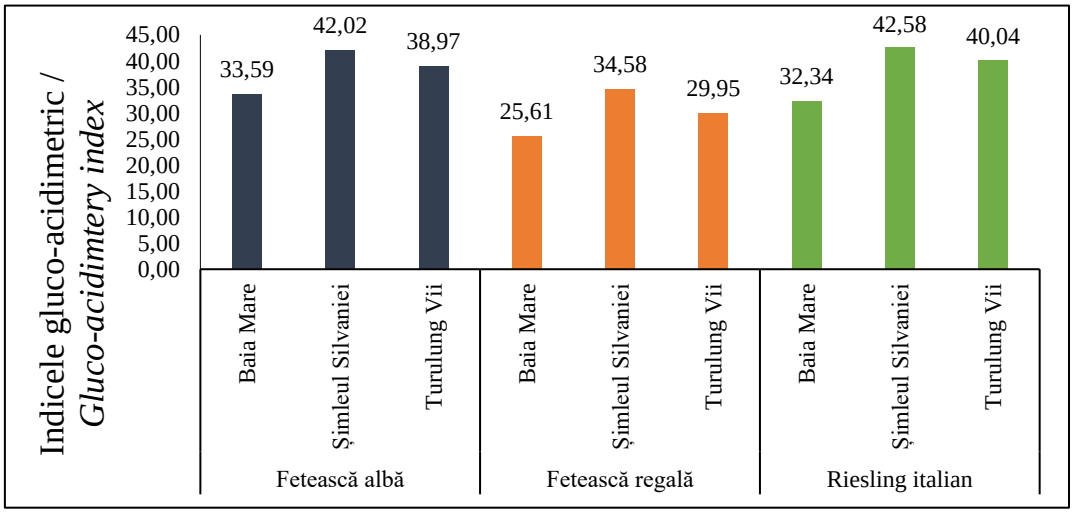


Fig. 7.4. Indicele gluco-acidimetric al soiurilor de struguri pentru vin în funcție de zonă
Fig. 7.4. Gluco-acidimetry index of the wine grape varieties depending the area

7.6. REZULTATE PRIVIND INFLUENȚA CONDIȚIILOR ECOCLIMATICE DIN ZONELE DE PROVENIENȚĂ A SOIURILOR STUDIATE, ASUPRA CALITĂȚII VINURILOR OBȚINUTE

În momentul de față, pe plan mondial se poate observa orientarea treptată a preferinței consumatorilor de vinuri curente, de larg consum, spre vinurile de calitate superioară. În comparație cu alte produse alimentare conceptul de calitate a vinului, este destul de greu de definit/înțeles, datorită caracterului complex și interpretării sale subiective, dar conține totuși câteva elemente precise, care în prezent sunt unanim acceptate (STĂNESCU, 2006).

Termenul de calitate se referă în primul rând la condițiile de naturalețe dar și de autenticitate din ce în ce mai sever reclamate de consumatori. Vinul trebuie să se caracterizeze prin însușiri de tipicitate, de personalitate dar și să poarte amprenta specifică imprimată de factorii care stau la baza realizării sale: soiul, condițiile naturale și tehnologia de producere (STĂNESCU, 2006).

Prin determinarea principalilor indicatori fizico-chimici ai vinurilor se poate urmări dar și dirija evoluția acestora, asigurându-se în final indicii ceruți de standardele și normele interne aflate în vigoare. Analiza fizico-chimică reprezintă un instrument foarte important în cunoașterea compoziției strugurilor, a mustului și a vinurilor în diferite etape de evoluție a acestuia, precum și a vinurilor finite. Analiza fizico-chimică este corelată cu analiza senzorială, aceasta din urmă joacă un rol foarte important în aprecierea calității vinurilor.

7.6.1. Conținutul în alcool al vinurilor

Factorii care determină în mod direct conținutul în alcool al vinurilor sunt: soiul viței de vie, solul pe care se cultivă vița de vie, solurile calcaroase dând în general vinurile cele mai bogate în alcool, climatul podgoriei și felul cum evoluează factorii ecoclimatici în timpul anului, condițiile tehnologice dar în special condițiile de fermentare a mustului (PATIC, 2006, ȚÂRDEA și colab., 2000). Vinurile de calitate superioară sau VS sunt cele care au tăria alcoolică dobândită minimă de 10,5 % vol.

Tabel 7.12 / *Table 7.12*

Principalele caracteristici ale vinului obținut din soiurile luate în testare /
The main characteristics of wine made from varieties taken for test

Soiul / *Variety*	**Locația** / *Location*	Alcool / *Alcohol* (% vol.)	Aciditatea totală / *Total acidity* ($g/l\ H_2SO_4$)	Aciditatea totală / *Total acidity* ($g/l\ C_4H_6O_6$)	Aciditatea volatilă / *Volatile acidity* ($g/l\ CH_3COOH$)	pH	Densitate / *Density* (g/cm^3)
Fetească albă	Baia Mare	10.1±0.1 e γ	4.64±0.11 de β	7.15±0.04 d γ	0.59±0.04 ab α	3.3±0.1 c α	0.9954±0.0002 cd β
	Șimleul Silvaniei	11.9±0.2 a α	4.78±0.01 cd β	7.36±0.02 c β	0.41±0.02 d β	3.3±0.3 c α	0.9965±0.0002 b α
	Turulung Vii	11.6±0.2 a β	5.04±0.08 ab α	7.76±0.16 b α	0.65±0.13 a α	3.2±0.1 c α	0.9954±0.0007 cd β
Fetească regală	Baia Mare	9.8±0.4 e β	5.15±0.06 a α	7.93±0.09 a α	0.36±0.05 d β	3.5±0.1 b α	0.9951±0.0001 d β
	Șimleul Silvaniei	10.8±0.1 c α	4.95±0.03 bc α	7.62±0.03 b β	0.47±0.01 cd α	3.6±0.2 ab α	0.9961±0.0002 bc β
	Turulung Vii	10.6±0.1 cd α	4.95±0.22 bc α	7.62±0.14 b β	0.44±0.06 cd $\alpha\beta$	3.7±0.2 a α	0.9950±0.0011 d β
Riesling italian	Baia Mare	10.5±0.1 d γ	4.75±0.07 d α	7.32±0.05 c α	0.61±0.04 ab α	3.2±0.2 c α	0.9954±0.0002 cd β
	Șimleul Silvaniei	11.7±0.3 a α	4.49±0.03 e β	6.91±0.04 e β	0.53±0.02 bc α	3.3±0.1 c α	0.9980±0.0001 a α
	Turulung Vii	11.3±0.2 b β	4.75±0.13 d α	7.32±0.05 c α	0.42±0.06 d β	3.2±0.1 c α	0.9979±0.0006 a α
Sig.		*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*
Zona		***	**	***	ns	ns	***
Soiul		***	***	***	**	***	***
Zona x Soiul		**	**	***	***	ns	**

Valori medii, ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤ 0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p<0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference P ≤ 0.05 for the same vatiety grown in diferent areas. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

Tăria alcoolică maximă a vinului, în funcţie de concentraţia mustului în zahăr poate ajunge până la limita în care pot activa levurile: 13-14 % vol. alcool, valori mai mari înregistrându-se foarte rar.

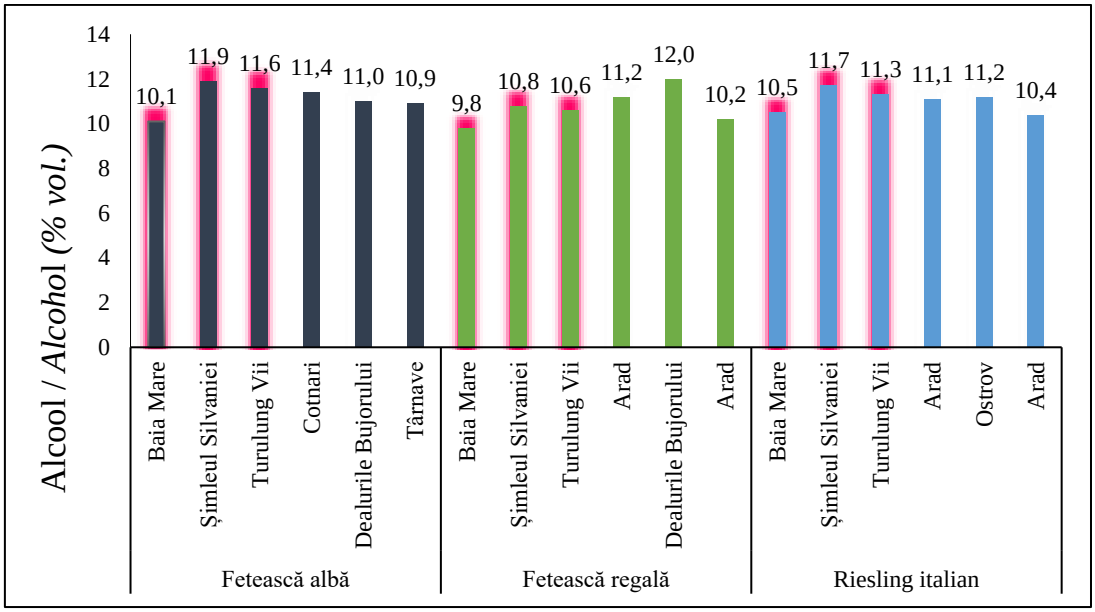
Analizând fiecare soi în parte se remarcă faptul că vinurile obţinute au prezentat un conţinut variabil de alcool (tabelul 7.12). Diferenţele dintre variante au fost asigurate statistic (F = 55.78, $p < 0.000$). Soiul Fetească albă (11.9 % vol.), cultivat în arealul Şimleul Silvaniei, acelaşi soi (11.6 % vol.), dar cultivat în arealul Turulung Vii şi soiul Riesling italian cultivat din nou în Şimleul Silvaniei (11.7 % vol.) au prezentat cea mai mare tărie alcoolică, comparativ cu celelalte soiuri luate în testare, aceste trei soiuri sunt egale din punct de vedere statistic. O tărie alcoolică mai scăzută a înregistrat soiurile cultivate în arealul Baia Mare (Fetească albă (10.1 % vol.), Fetească regală (9.8 % vol.) şi Riesling italian (10.5 % vol.)).

Cea mai mare influenţă asupra gradului alcoolic a avut-o factorul zonă (F = 153.21, $p < 0.000$), urmat de factorul soi (F = 55.25, $p < 0.000$). Interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi), a avut o influenţă distinct semnificativă asupra acestui caracter.

Analizând tăria alcoolică la acelaşi soi dar în zone diferite, observăm că soiurile analizate Fetească albă (11.9 % vol.), Fetească regală (10.8 % vol.) şi Riesling italian (11.7 % vol.), înregistrează cele mai mari valori în arealul Şimleul Silvaniei. Cele mai mici valori ale tăriei alcoolice sunt înregistrate în arealul Baia Mare (Fetească albă (10.1 % vol), Fetească regală (10.8 % vol.) şi Riesling italian (10.5 % vol.)).

Analizând fiecare soi în parte se remarcă faptul că vinurile obţinute prin procesul de microvinificaţie au prezentat un conţinut alcoolic variabil (tabelul 7.12): 11.9 % vol. alcool soiul Fetească albă cultivat în arealul Şimleul Silvaniei, 10.8 % vol. alcool soiul Fetească regală cultivat în arealul Şimleul Silvaniei şi 11.7 % vol. alcool soiul Riesling italian, cultivat în acelaşi areal.

Soiul cu cea mai bună acumulare de zaharuri în strugure este soiul Fetească albă cultivat în arealul Şimleul Silvaniei (203±1.52 g/l) şi în consecinţă, acest soi are un potenţial alcoolic ridicat 11.9 % vol. alcool, valoare care este comparabilă cu cele prezentate de ROTARU şi colab. (2010), POSTOLACHE şi colab. (2012) şi CHIRCU (2014) pentru principalele centre viticole din ţară, şi anume Cotnari (11.4 % vol. alcool), Dealurile Bujorului (11.0 % vol. alcool) şi Târnave (10.9 % vol alcool).



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Cotnari (ROTARU LILIANA, 2010), Dealurile Bujorului (POSTOLACHE, 2012), Târnave (CHIRCU CARMEN, 2014); rezultate/*results* **Fetească Regală**: Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA, 2013), Dealurile Bujorului (POSTOLACHE, 2012), Arad (MĂLĂESCU IOANA MIHAELA, 2014); rezultate/*results* **Riesling italian**: Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA, 2013), Ostrov (CULEA RODICA ELENA, 2009), Arad (MĂLĂESCU IOANA MIHAELA, 2014).

Fig. 7.5. Gradul alcoolic (% vol.) la cele trei soiuri studiate comparativ cu alte centre viticole din țară /

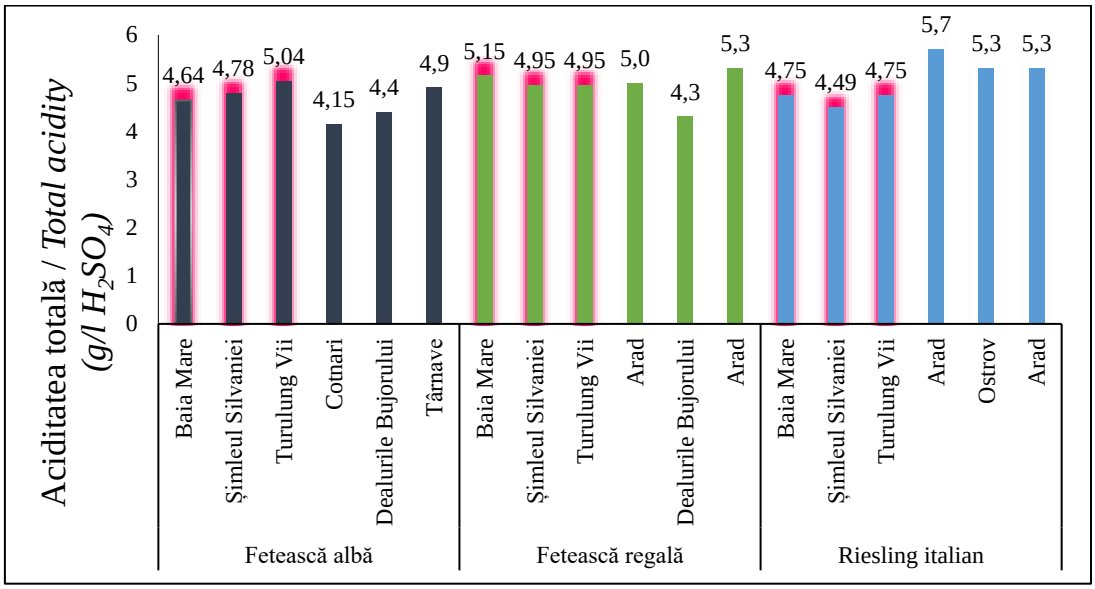
Fig. 7.5. Alcoholic degree (% vol.) for the three wine varieties analyzed, compared with other growing centers in the country

Soiul cu cea mai slabă acumulare a zaharurilor este soiul Fetească regală cultivat în arealul Baia Mare (166±2.08 g/l) și în consecință, acest soi are un potențial alcoolic mai mic, comparativ cu celelalte două soiuri luate în testare 9.8 % vol. alcool valoare care este comparabilă cu cele prezentate de GHIȚĂ, și colab. (2013), POSTOLACHE, și colab. (2012) și MĂLĂESCU, și colab. (2014), pentru principalele centre viticole din țară, Arad (11. 2 % vol. alcool), Dealurile Bujorului (12.0 % vol. alcool) și Arad (10.2 % vol. alcool).

7.6.2. Conținutul în aciditate totală

RIBEREAU-GAYON (1991) afirmă despre aciditatea totală că este un parametru foarte important pentru calitatea vinului, în lipsa acesteia (sub 4,5 g/l acid tartric sau 2,94

g/l acid sulfuric) făcând ca vinurile să fie plate la gust și nerezistente la păstrare, iar excesul imprimă duritate la gust (asprime) și lipsă de armonie organoleptică a vinului.



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Cotnari (ROTARU LILIANA, 2010), Dealurile Bujorului (POSTOLACHE, 2012), Târnave (CHIRCU CARMEN, 2014); rezultate/*results* **Fetească Regală**: Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA, 2013), Dealurile Bujorului (POSTOLACHE, 2012), Arad (MĂLĂESCU IOANA MIHAELA, 2014); rezultate/*results* **Riesling italian**: Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA, 2013), Ostrov (CULEA RODICA ELENA, 2009), Arad (MĂLĂESCU IOANA MIHAELA, 2014).

Fig. 7. 6. Aciditatea totală (g/l H_2SO_4) la cele trei soiuri studiate comparativ cu alte centre viticole din țară /

Fig. 7. 6. Total acidity for the three wine varieties analyzed, compared with other growing centers in the country

Aciditatea totală a vinului însumează toți acizii din vin, aflați în stare liberă sau sub formă de săruri totale, capabile să elibereze protoni (H^+). Se poate determina prin titrarea cu o soluție alcalină, de unde și denumirea de aciditate titrabilă.

Aciditatea totală a probelor de vin analizate (tabelul 7.12) oscilează între 5,15 g/l H_2SO_4 și 4,49 g/l H_2SO_4 echivalent cu 7,15 g/l $C_4H_6O_6$ și 6,31 g/l $C_4H_6O_6$, acestea fiind similare cu rezultatele obținute de POSTOLACHE, 2012 (4,4 g/l H_2SO_4) și ROTARU LILIANA (2010) 4,15 g/l H_2SO_4). Valorile obținute pentru cele trei areale de cultură studiate, la cele trei soiuri studiate, comparabile cu cele obținute în alte areale de cultură din țară.

Analizând fiecare soi în parte se remarcă faptul că vinurile obținute au prezentat un conținut variabil cu privire la aciditatea totală (Tabelul 7.12). Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic (F = 13.21, $p < 0.000$). Vinul obținut din soiul Fetească regală, cultivat în arealul Baia Mare, a avut cea mai mare aciditate 5,15 H_2SO_4 echivalent cu 7,93 g/l $C_4H_6O_6$. Cea mai mică aciditate totală, a fost înregistrată de vinul obținut de soiul Riesling italian cultivat în arealul Turulung Vii 4,75 g/l H_2SO_4 echivalent cu 7,32 g/l $C_4H_6O_6$.

Cea mai mare influență asupra acidității totale a avut factorul soi (F = 29.09, $p < 0.000$), în timp ce factorul zonă (F = 7.08, $p = 0.005$), dar și interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) (F = 8.34, $p = 0.001$) a avut o influență distinct semnificativă asupra acestui caracter.

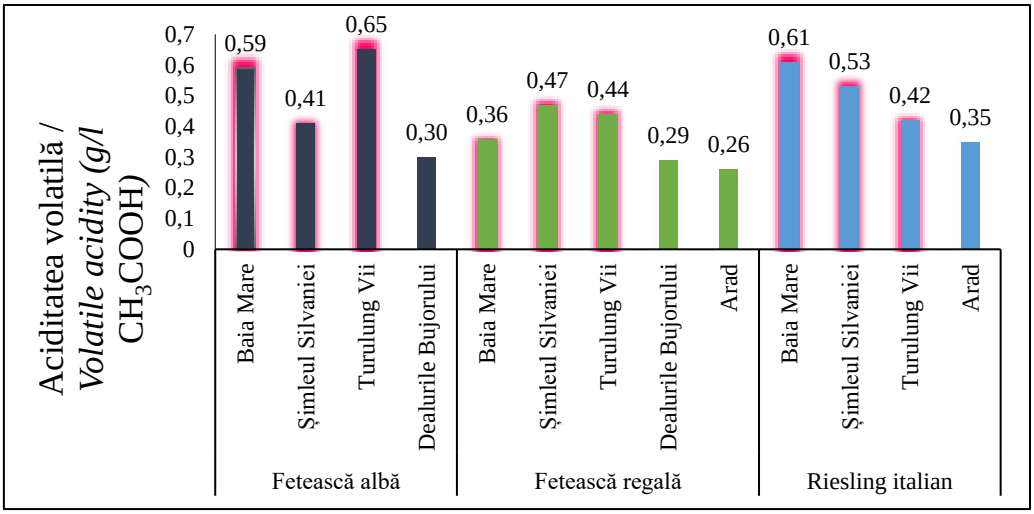
Analiza datelor tabelului 7.12 arată că la toate soiurile studiate s-a înregistrat o valoare ridicată a acidității totale (exprimată în acid tartric), valoarea minimă a acidității totale pentru vinurile destinate consumului fiind 4,5g/l acid tartric (COTEA și COTEA, 2010).

7.6.3. Conținutul în aciditate volatilă

PATIC, 2006 afirmă despre aciditatea volatilă, că ea constituie un barometru pentru evoluția vinului, starea acestuia de sănătate, dificultățile care se întrevăd la păstrarea acestuia, în condiții tehnologice normale, are valori 0,40-0,60 g/l acid sulfuric (H_2SO_4). La vinurile albe, aciditatea volatilă este întotdeauna mai mică, comparativ cu aciditatea volatilă înregistrată la vinurile roșii.

Analizând conținutul de aciditate volatilă la vinurile tinere, se observă că aciditatea volatilă a variat între limitele prezentate de PATIC (2006), cea mai mare valoare înregistrându-se la vinul obținut din soiul Riesling italian, cultivat în arealul Baia Mare (0,61 g/l CH_3COOH), urmat îndeaproape de vinul obținut din soiul Fetească albă cultivat în același areal (0,59 g/l CH_3COOH). Aciditatea volatilă cu cea mai mică valoare s-a înregistrat la vinul obținut din soiul Fetească regală, cultivat în arealul Baia Mare (0,36 g/l CH_3COOH), urmat îndeaproape de vinul obținut din soiul Fetească albă, cultivat în arealul Șimleul Silvaniei (0,41 g/l CH_3COOH) (tabelul 7.12).

Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic (F = 9.35, *p < 0.000*). Cea mai mare influență asupra acidității volatile a avut-o factorul soi, acesta a avut o influență distinct semnificativă (F = 11.71, *p = 0.000*), urmat de factorul locație care nu a avut nici o influență (F = 1.95, *p = 0.171*). În schimb interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter (F = 11.88, *p < 0.000*).



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Dealurile Bujorului (POSTOLACHE, 2012); rezultate/*results* **Fetească Regală**: Dealurile Bujorului (POSTOLACHE, 2012); Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA, 2013); rezultate/*results* **Riesling italian**: Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA, 2013).

Fig. 7.7. Aciditatea volatilă (g/l CH_3COOH) la cele trei soiuri studiate comparativ cu alte centre viticole din țară /
Fig. 7.7. Volatile acidity *for the three wine varieties analyzed, compared with other growing centers in the country*

Analizând rezultatele obținute, în ceea ce privește aciditatea volatilă, la același soi cultivat în areale diferite observăm că, soiul Fetească albă a înregistrat cele mai mari valori în arealul Turulung Vii (0,65 g/l CH_3COOH), iar cele mai mici în arealul Șimleul Silvaniei (0,41 g/l CH_3COOH). Soiul Fetească albă a înregistrat cele mai mari valori ale acidității volatile în arealul Șimleul Silvaniei (0,47 g/l CH_3COOH), cele mai mici în arealul Baia Mare (0,36 g/l CH_3COOH). Riesling italian a înregistrat cele mai mari valori în arealul Baia Mare (0,61 g/l CH_3COOH), iar cele mai mici în arealul Turulung Vii (0,42 g/l CH_3COOH).

7.6.4. pH-ul

Cel mai mare pH îl are vinul obţinut din soiul Fetească regală cultivat în arealul Turulung Vii, urmat îndeaproape de vinul obţinut din acelaşi soi dar cultivat în arealul Şimleul Silvaniei. La polul opus se află vinul obţinut din soiul Fetească albă (3,2) şi vinul obţinut din soiul Riesling italian (3,2), ambele cultivate în arealul Turulung Vii. Diferenţele dintre valorile înregistrare la pH la toate variantele sunt foarte semnificative (F = 13.70, $p < 0.000$).

Cea mai mare influenţă asupra pH-ului din vin a avut-o factorul soi (F = 50.26, $p < 0.000$), în timp ce factorul zonă (F = 1.87, $p = 0.183$), dar şi interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) (F = 1.34, $p = 0.291$) nu a avut nici o influenţă asupra acestui caracter.

Analizând rezultatele, în ceea ce priveşte pH-ul la vinurile obţinute, la acelaşi soi de viţă de vie dar cultivat în areale diferite observăm că, între cele trei soiuri luate în testare (Fetească albă, Fetească regală şi Riesling italian) cultivate în cele trei areale de cultură (Baia Mare, Şimleul Silvaniei şi Turulung Vii), din punct de vedere statistic sunt egale. Valorile obţinute pentru pH, sunt comparabile cu cele obţinute de POSTOLACHE (2012) în vinurile obţinute la Dealurile Bujorului (3,12 Fetească albă ; 3,15 Fetească regală), comparative şi cu cele obţinute de ROTARU LILIANA (2010) în vinurile produse la Cotnari (3,46 Fetească albă) (tabelul 7.12).

7.6.5. Densitatea

Densitatea este masa per unitate de volum de vin la 20^0C şi se exprimă în grame pe mililitru şi este reprezentată de simbolul ρ 20 °C. Cea mai mare densitate a fost obţinută la soiul Riesling italian cultivat în arealul Şimleul Silvaniei (0,9980 g/cm^3), urmat de acelaşi soi dar cultivat în arealul Turulung Vii (0,9979 g/cm^3). La polul opus se află vinul obţinut din soiul Fetească regală (0,9950 g/cm^3), cultivat în arealul Baia Mare şi (0,9951 g/cm^3), pentru vinul obţinut din acelaşi soi dar cultivat în arealul Turulung Vii. Diferenţele dintre valorile înregistrare de către densitatea vinului la toate variantele sunt foarte semnificative (F = 18,46, $p < 0.000$).

Cea mai mare influenţă asupra densităţii vinului a avut-o factorul soi (F = 32,36, $p < 0.000$), urmat de factorul zonă (F = 26,64, $p < 0.000$). Interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influenţă distinct semnificativă asupra acestui caracter (F = 7,42, $p = 0.001$).

Analizând rezultatele obţinute, în ceea ce priveşte densitatea vinurilor, la acelaşi soi cultivat în areale diferite observăm că, soiul Fetească albă are cele mai mari valori la vinul obţinut din soiul cultivat în arealul Şimleul Silvaniei (0.9965 g/cm^3), în timp ce acelaşi soi dar cultivat în arealul Baia Mare (0.9954 g/cm^3) şi arealul Turulung Vii (0.9965 g/cm^3), din punct de vedere statistic sunt egale. Soiul Fetească regală are cele mai mari valori la vinul obţinut din soiul cultivat în arealul Şimleul Silvaniei (0.9961 g/cm^3), la polul opus se află vinul obţinut din soiul cultivat în arealul Baia Mare (0.9951 g/cm^3). Soiul Riesling italian a obţinut cele mai mari valori ale densităţii, la vinul obţinut din soiul cultivat în arealul Şimleul Silvaniei (0.9980 g/cm^3).

Tabel 7.13 / *Table 7.13*

Principalele caracteristici ale vinului obținut din soiurile luate în testare /
The main characteristics of wine made from varieties taken for test

Soiul / *Variety*	**Locația** / *Location*	Zahăr rezidual / *Residual sugar* (g/l)	Extractul sec / *Dry extract* (g/l)	Extract sec nereducător / *Non – reducing extract* (g/l)	SO_2 liber / *Free* SO_2 (mg/l)	SO_2 total / *Total* SO_2 (mg/l)
	Baia Mare	2.6±0.2 a *α*	19.6±0.1 f *γ*	17.0±0.2 e *γ*	19.32±0.05 a *α*	143.36±0.10 a *α*
Fetească albă	Șimleul Silvaniei	2.6±0.1 a *α*	25.8±0.2 c *α*	23.2±0.1 b *α*	5.12±0.03 e *β*	64.00±0.05 c *β*
	Turulung Vii	1.8±0.1 e *β*	23.2±0.4 d *β*	21.4±0.7 c *β*	4.52±0.07 f *γ*	52.52±0.08 e *γ*
	Baia Mare	2.0±0.2 cd *α*	18.5±0.2 g *γ*	16.5±0.3 e *γ*	6.48±0.07 c *α*	55.04±0.07 d *α*
Fetească regală	Șimleul Silvaniei	1.9±0.2 de *α*	22.7±0.3 d *α*	20.8±0.1 c *α*	4.56±0.03 g *β*	35.86±0.04 h *γ*
	Turulung Vii	1.5±0.1 f *β*	20.1±0.1 ef *β*	18.6±0.8 d *β*	3.56±0.05 f *γ*	44.80±0.17 g *β*
	Baia Mare	2.2±0.1 b *α*	20.5±0.3 e *γ*	18.3±0.1 d *β*	12.56±0.10 b *α*	93.44±0.05 b *α*
Riesling italian	Șimleul Silvaniei	2.2±0.1 bc *α*	28.6±0.3 a *α*	26.4±0.3 a *α*	5.28±0.01 d *β*	52.48±0.18 e *β*
	Turulung Vii	2.1±0.2 bc *α*	27.6±1.2 b *β*	25.5±1.1 a *α*	5.28±0.04 d *γ*	51.24±0.11 f *γ*
Sig.		*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*
Zona		***	***	***	***	***
Soiul		***	***	***	***	***
Zona x Soiul		***	***	***	***	***

Valori medii, ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤ 0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p<0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference P ≤ 0.05 for the same vatiety grown in diferent areas. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

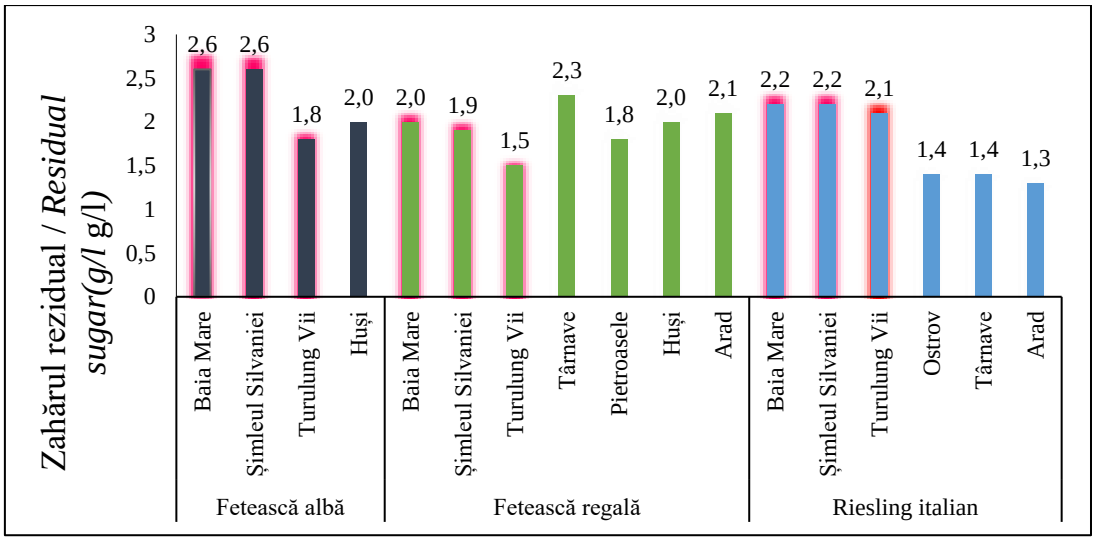
7.6.6. Conţinutul în zahăr rezidual

În partea de nord a ţării, datorită climatului care asigură o maturare lentă a strugurilor, vinurile obţinute îmbracă întreaga gamă: seci, demiseci şi chiar dulci naturale, în funcţie de tehnologia aplicată şi de condiţiile climatice ale anului.

În urma analizei chimice a vinurilor, concentraţia de zahăr rezidual este prezentată în tabelul 7.13. Vinurile obţinute din soiul Fetească albă au cel mai mare conţinut de zahăr rezidual (2.6 g/l Fetească albă cultivat în arealul Baia Mare şi 2.6 g/l Fetească albă cultivat în arealul Şimleul Silvaniei), şi diferenţele nu sunt asigurate statistic. Cele mai mici valori ale conţinutului în zahăr rezidual au fost înregistrate de vinul obţinut din soiul Fetească regală, cultivat în arealul Turulung Vii (1.5 g/l). Diferenţele dintre valorile înregistrare de către densitatea vinului la toate variantele sunt foarte semnificative ($F = 33.78$, $p < 0.000$).

Cea mai mare influenţă asupra conţinutului în zahăr rezidual al vinului a avut-o factorul soi ($F = 58.96$, $p < 0.000$), urmat de factorul zonă ($F = 52.29$, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter ($F = 11.93$, $p < 0.000$).

Analizând rezultatele obţinute, în ceea ce priveşte conţinutul în zahăr rezidual al vinurilor obţinute din acelaşi soi dar cultivat în areale diferite observăm că, soiurile Fetească albă şi Fetească regală au cele mai mari valori la vinul obţinut din soiul cultivat în arealul Baia Mare (2,6 g/l Fetească albă, 2,0 g/l Fetească regală), şi arealul Şimleul Silvaniei (2,6 g/l Fetească albă, 1,9 g/l Fetească regală), iar cele mai mici valori au fost obţinute în arealul Şimleul Silvaniei (1.8 g/l Fetească albă, 1.5 g/l Fetească regală). În cazul soiului Riesling italian valorile obţinute pentru cele trei areale de cultură, sunt egale din punct de vedere statistic.



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Huși (ODĂGERIU și colab., 2012); rezultate/*results* **Fetească Regală**: Târnava (ILIESCU MARIA 2008); Pietroasele (LASZLO, 1968); Huși (ODĂGERIU și colab., 2012); Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA și colab., 2013); rezultate/*results* **Riesling italian**: Ostrov (CULEA RODICA ELENA și colab., 2009); Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA și colab., 2013); Târnava (ILIESCU MARIA 2008); Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA și colab., 2013).

Fig. 7. 8. Conținutul în zahăr rezidual (g/l) la cele trei soiuri studiate comparativ cu alte centre viticole din țară /
Fig. 7. 8. Residual sugar for the three wine varieties analyzed, compared with other growing centers in the country

După cum se poate observa, în figura 7. 8 conținutul în zahăr rezidual (g/l) la cele trei soiuri luate în testare, sunt mai mari decât valorile obținute în alte centre viticole din țară, excepție face soiul Fetească regală care a obținut cele mai mari valori 2,3 Târnava (ILIESCU, 2008).

7.6.7. Conținutul în extract sec

Extractul sec constituie un parametru indispensabil pentru corecta interpretare a calității vinurilor. PATIC 2006, afirmă despre componentele extractului că acestea condiționează însușirile gustative ale vinului, stabilitatea lui, dar și capacitatea sa de a dezvolta aroma și buchetul de învechire. Extractul sec al unui vin este cel care determină gradul de „plinătate” al acestuia. Vinurile obținute în țara noastră au un conținut destul de mare de extract sec, acest lucru îl confirmă și cele trei soiuri de struguri luate în testare.

Extractul sec total sau materia uscată totală, reprezintă ansamblul tuturor substanţelor din vin, care în anumite condiţii de laborator nu se volatilizează. Pe baza extractului se pot pune în evidenţă anumite practici frauduloase: adaosul de apă, adaosul de alcool, acizi minerali şi glicerol. Şi aceasta, pentru că există anumite corelaţii între cantitatea de extract şi alcool, între cenuşa vinului (fracţia minerală a extractului) şi cantitatea de extract (ŢÂRDEA, 2007).

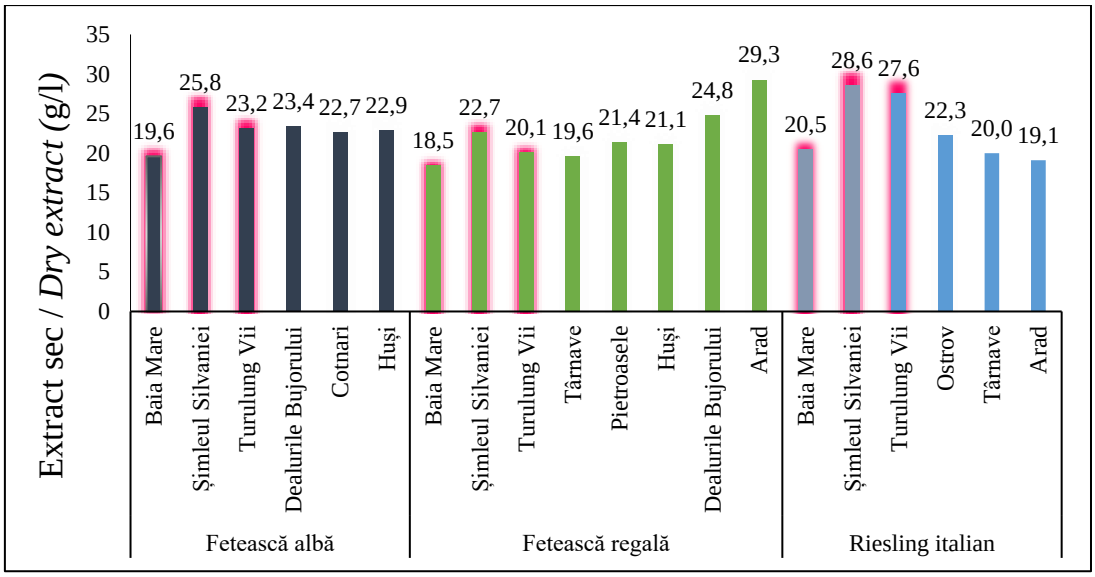
Dintre toate cele trei forme de exprimare a extractului, analitic se determină doar extractul sec total, celelalte forme (extract sec nereducător şi restul de extract) fiind deduse prin calcul matematic (ŢÂRDEA şi colab., 2000).

Astfel, în urma determinărilor chimice, conţinutul în extractul sec total este prezentat în (tabelul 7.13). Vinurile obţinute din soiul Riesling italian au cel mai mare extract sec (28.6 g/l cultivat în Şimleul Silvaniei şi 27.6 g/l cultivat în arealul Turulung Vii), iar cele mai mici valori au fost obţinute în arealul Baia Mare, la soiul Fetească regală 18.5 g/l. Soiurile cultivate în arealul Baia Mare au cele mai mici valori ale extractului sec, iar soiurile cultivate în arealul Şimleul Silvaniei au cele mai mari valori ale extractului sec.

Diferenţele dintre valorile înregistrate de către conţinutul în extract sec la toate variantele sunt foarte semnificative ($F = 197.96$, $p < 0.000$). Cea mai mare influenţă asupra conţinutului în extract sec al vinului a avut-o factorul zonă ($F = 296.93$, $p < 0.000$), urmat de factorul soi ($F = 296.63$, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter ($F = 30.84$, $p < 0.000$).

COTEA şi colab., 2003 afirmă despre vinurile obţinute în Podgoria Silvaniei, că sunt vinuri apreciate ca vinuri pronunţat extractive.

Analizând rezultatele obţinute, în ceea ce priveşte conţinutul în extract sec al vinurilor obţinute din acelaşi soi dar cultivat în areale diferite observăm că, soiurile Fetească albă, Fetească regală şi Riesling italian au înregistrat cele mai mari valori în arealul Şimleul Silvaniei (25.8 g/l Fetească albă, Fetească regală 22.7 g/l şi 28.6 Riesling italian). La polul opus, arealul care a înregistrat cele mai mici valori este Baia Mare (19.6 g/l Fetească albă, 18.5 g/l Fetească regală şi 20.5 g/l Riesling italian), în timp ce soiurile cultivate în arealul Turulung Vii au obţinut valori destul de apropiate cu soiurile cultivate în arealul Şimleul Silvaniei.



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Dealurile Bujorului (POSTOLACHE, 2012); Cotnari (ROTARU LILIANA, 2010); Huși (ODĂGERIU și colab., 2012); rezultate/*results* **Fetească Regală**: Târnava (ILIESCU MARIA 2008); Pietroasele (LASZLO, 1968); Huși (ODĂGERIU și colab., 2012); Dealurile Bujorului (POSTOLACHE și colab., 2012); Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA și colab., 2013); rezultate/*results* **Riesling italian**: Ostrov (CULEA RODICA ELENA și colab., 2009); Târnava (ILIESCU MARIA 2008); Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA și colab., 2013).

Fig. 7. 9. Conținutul în extract sec (g/l) la cele trei soiuri studiate comparativ cu alte centre viticole din țară /
Fig. 7. 9. Dry extract for the three wine varieties analyzed, compared with other growing centers in the country

În urma rezultatelor înregistrate, putem afirma că și în anii cu condiții mai puțin favorabile, vinurile își asigură necesarul de extract sec care le permite un echilibru corespunzător și consumabilitate.

7.6.8. Extractul sec nereducător

Dintre toate formele de extract, cel mai important este extractul sec nereducător, (extractul lipsit de zaharuri). Potrivit normelor actuale, care sunt reglementate de Legea viei și vinului nr. 244/2002, sunt prevăzute următoarele limite pentru conținutul vinurilor în extract sec nereducător, 15 g/l (pentru vinurile de masă albe și roze) și 18 g/l (pentru vinuri de calitate superioară (VS), cu denumire geografică, albe și roze) (ȚÂRDEA , 2007).

În anii nefavorabili pentru producţia viticolă se admite la vinurile de masă şi vinurile de calitate superioară (VS), ca extractul sec nereducător să fie mai mic cu 1g/l faţă de cel prevăzut în limitele menţionate.

Extractul sec este influenţat în primul rând de soi, de gradul de maturare a strugurilor, de natura solului, specifice podgoriei dar şi de evoluţia condiţiilor eco-climatice anuale, iar în final procedeele tehnologice folosite pentru obţinerea vinului.

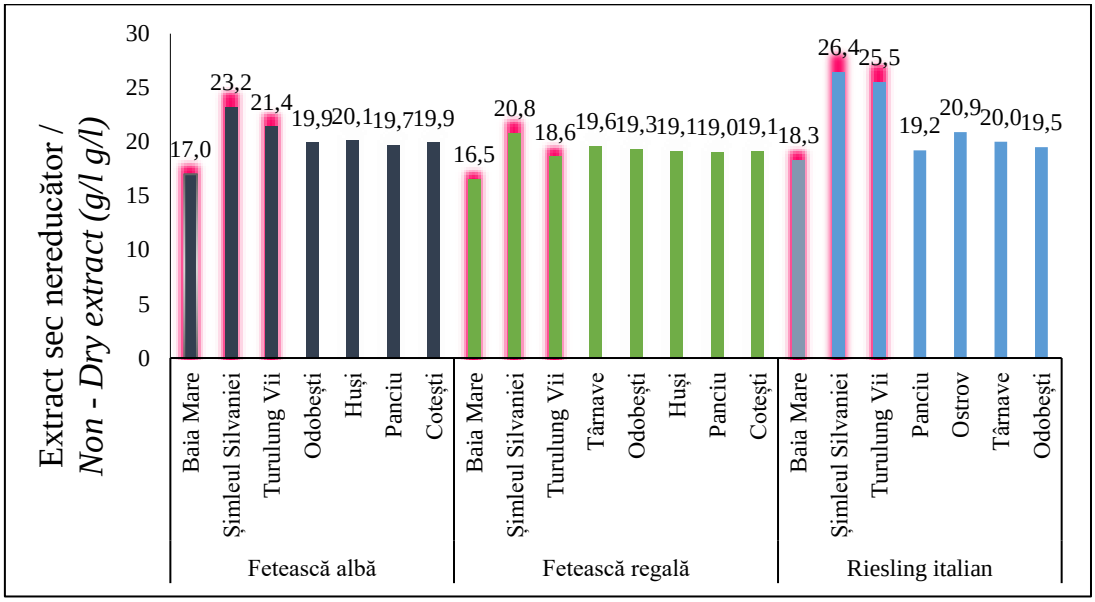
Astfel, în urma determinărilor chimice, conţinutul în extractul sec nereducător este prezentat în (tabelul 7.13). Vinurile obţinute din soiul Riesling italian au cel mai mare conţinut în extract sec nereducător (26.4 g/l cultivat în Şimleul Silvaniei şi 25.5 g/l cultivat în arealul Turulung Vii), iar cele mai mici valori au fost obţinute în arealul Baia Mare, de către soiul Fetească regală 18.3 g/l. Soiurile cultivate în arealul Baia Mare au cele mai mici valori ale extractului sec, iar soiurile cultivate în arealul Şimleul Silvaniei au cele mai mari valori ale extractului sec nereducător. Diferenţele dintre valorile înregistrare în cazul conţinutului de extract sec nereducător, la toate variantele sunt foarte semnificative ($F = 134.83$, $p < 0.000$).

Cea mai mare influenţă asupra conţinutului în extract sec al vinului a avut-o factorul zonă ($F = 318.26$, $p < 0.000$), urmat de factorul soi ($F = 183.17$, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter ($F = 18.95$, $p < 0.000$).

Raportând rezultatele obţinute în ceea ce priveşte extractul sec nereducător la legislaţia în vigoare se poate observa că, majoritatea vinurilor tinere obţinute, potrivit legii pot fi încadrate în vinuri de calitate superioară (VS), cu indicaţie geografică, excepţie face vinul obţinut din soiul Fetească albă (17.0 g/l) cultivat în arealul Baia Mare şi Fetească regală (16.5 g/l) cultivat în acelaşi areal, acestea pot fi încadrate în vinuri curente de masă.

Analizând rezultatele obţinute, în ceea ce priveşte conţinutul în extract sec nereducător al vinurilor obţinute din acelaşi soi dar cultivat în areale diferite observăm că, soiurile Fetească albă şi Fetească regală au înregistrat cele mai mari valori în arealul Şimleul Silvaniei (23.2 g/l Fetească albă şi Fetească regală 20.8 g/l), în timp ce soiul Riesling italian a obţinut cele mai mari valori ale conţinutului în extract sec în arealul Şimleul Silvaniei (26.4 g/l) şi arealul Turulung Vii (25.5 g/l), care din punct de vedere statistic sunt egale. La polul opus, arealul care a înregistrat cele mai mici valori este Baia

Mare (17.g/l Fetească albă, 16.5 g/l Fetească regală şi 18.3 g/l Riesling italian), în timp ce soiurile cultivate în arealul Turulung Vii au obţinut valori destul de apropiate cu soiurile cultivate în arealul Şimleul Silvaniei.



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Odobeşti (CONSTANTINESCU, 2005); Huşi (ODĂGERIU şi colab., 2012); Panciu (CONSTANTINESCU, 2005); Coteşti (CONSTANTINESCU, 2005); rezultate/*results* **Fetească Regală**: Târnava (ILIESCU MARIA 2008); Odobeşti (CONSTANTINESCU, 2005); Huşi (ODĂGERIU şi colab., 2012); Panciu (CONSTANTINESCU, 2005); Coteşti (CONSTANTINESCU, 2005); rezultate/*results* **Riesling italian**: Panciu (CONSTANTINESCU, 2005); Ostrov (CULEA RODICA ELENA şi colab., 2009); Târnava (ILIESCU MARIA şi colab., 2008); Arad (GHIŢĂ ALINA GEORGETA şi colab., 2013).

Fig. 7.10. Conţinutul în extract sec nereducător (g/l) la cele trei soiuri studiate comparativ cu alte centre viticole din ţară /
Fig. 7.10. Non-Dry Extract for the three wine varieties analyzed, compared with other growing centers in the country

Raportând valorile obţinute ale extractului sec nereducător, la valorile din bibliografia de specialitate se observă că, soiurile luate în testare au valori apropiate, excepţie de la această regulă, face arealul Baia Mare, unde cele trei soiuri luate în testare au obţinut valori mult mai mici, comparativ cu celelalte areale, dar şi cu valorile din bibliografia de specialitate.

7.6.9. Dioxidul de sulf liber (SO_2)

Dioxidul de sulf (SO_2), este cel mai vechi antiseptic dar și antioxidant folosit în vinificație, ceea ce a apărut din necesitatea protejării vinului în timpul elaborării și maturării lui împotriva microflorei nedorite, cât și a excesului de oxigen. POMOHACI și colab., 2005 afirmă despre dioxidul de sulf că datorită însușirilor sale, acesta s-a impus în așa măsură, încât a dobândit o folosire constantă și generalizată, fiind acceptat de toate țările viticole.

Păstrarea sau conservarea vinurilor este condiționată de prezența SO_2 liber. Din cauza instabilității, nu s-au putut stabili limitele legale pentru SO_2 liber, care poate să varieze după situațiile practice, cum ar fi: pentru conservarea vinurilor seci este suficient 20-30 mg/l de SO_2 liber, iar pentru conservarea vinurilor dulci 40-50 SO_2 liber, iar la vinul îmbuteliat este suficient 10 mg/l SO_2 liber (ȚÂRDEA, 2007).

Dioxidul de sulf liber nu rămâne constant în perioada de păstrare a vinului, el scade în mod regulat prin oxidarea progresivă a SO_2 liber dar și a pierderilor de atmosferă, totul depinde de condițiile de păstrare a vinului. Dozele de SO_2 liber care se recomandă pentru păstrarea sau conservarea vinului alb sunt de 20-30 mg/l. Prezența SO_2 liber în cantitate mare, împiedică fermentația malolactică cu rol de ameliorare a calității vinurilor, apare gustul și mirosul dezagreabil de sulf. Prin oxidarea în timp a SO_2 liber și formarea anhidrei sulfurice (SO_3), apare gustul aspru la vinurile păstrare în vasele de lemn (ȚÂRDEA, 2007).

Dioxidul de sulf este un iritant bronșic, valoarea maximă de expunere fiind de 5 ppm. O concentrație de 5 mg/l SO_2/litru de aer, provoacă moartea în doar 5-10 minute de la expunere.

Efectele toxice provocate de dioxidul de sulf, sunt de natură astmatică și alergică, provoacă simple dureri de cap, până la probleme de respirație și probleme cardiace. OMS (Organizația Mondială a Sănătății) a stabilit doza ADI care poate fi ingerată prin alimente și băuturi: 0,70 SO_2/kg greutate corporală, respectiv 42 mg/zi pentru un om de 60 kg (ȚÂRDEA, 2007).

Rezultatele privind conținutul de dioxid de sulf liber sunt prezentate în (tabelul 7.13). Cele trei soiuri luate în testare (Fetească albă, Fetească regală și Riesling italian), cultivate în arealul Baia Mare au înregistrat cele mai mari concentrații de SO_2 liber

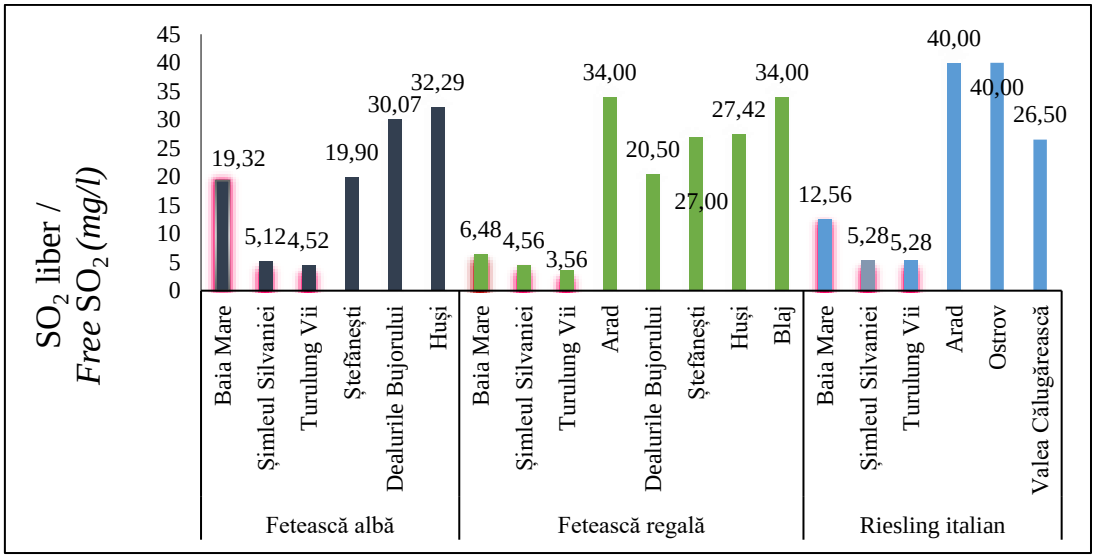
(19.32±0.05 mg/l Fetească albă; 6.48±0.02 mg/l soiul Fetească regală şi 12.56±0.10 mg/l soiul Riesling italian), din cele trei soiuri cea mai mare valoare a fost înregistrată de soiul Fetească albă, urmat de soiul Riesling italian. Soiurile cultivate în arealul Turulung Vii au cele mai mici valori, comparativ cu celelalte areale luate în studiu, iar soiurile cultivate în arealul Şimleul Silvaniei sunt comparabile cu cele obţinute în arealul Turulung Vii şi semnificativ mai mici decât cele obţinute în arealul Baia Mare. Diferenţele dintre valorile înregistrare în cazul conţinutului de SO_2 liber, la toate variantele sunt foarte semnificative ($F = 28075.20$, $p < 0.000$).

Cea mai mare influenţă asupra conţinutului în extract sec al vinului a avut-o factorul zonă ($F = 70478.88$, $p < 0.000$), urmat de factorul soi ($F = 17262.30$, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter ($F = 12279.82$, $p < 0.000$).

Analizând rezultatele obţinute, în ceea ce priveşte concentraţia de SO_2 liber al vinurilor obţinute din acelaşi soi dar cultivat în areale diferite observăm că, soiurile Fetească albă, Fetească regală şi Rieling italian au înregistrat cele mai mari valori în arealul Baia Mare (19.32±0.05 mg/l Fetească albă, 6.48±0.07 mg/l Fetească regală 12.56±0.10 mg/l Riesling italian), la polul opus se găseşte arealul Turulung Vii cu cel mai mic conţinut în SO_2 liber (4.52±0.07 mg/l Fetească albă, 3.56±0.05 mg/l Fetească regală), excepţie face soiul Riesling italian care are cea mai mică concentraţie de SO_2 liber în arealul Şimleul Silvaniei (5.28±0.01 mg/l SO_2 liber).

Raportând rezultatele obţinute în ceea ce priveşte conţinutul de SO_2 liber la legislaţia în vigoare se poate observa că, toate vinurile obţinute au un conţinut mult mai mic decât cel prevăzut în lege, astfel vinurile obţinute pot fi consumate/păstrate.

În figura 7.11 se poate observa raportarea rezultatelor obţinute pentru SO_2 liber, la cele trei soiuri de viţă de vie analizate, comparativ cu alte centre viticole din ţară, iar rezultatele obţinute sunt destul de mici, cu alte cuvinte vinurile obţinute au avut o protecţie antioxidantă destul de redusă în momentul analizării, nivelul mediu de SO_2 liber fiind mai mic decât 50 mg/l.



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Ștefănești (MACICI M., și colab., 1989); Dealurile Bujorului (POSTOLACHE și colab., 2012); Huși (ODĂGERIU și colab., 2012); rezultate/*results* **Fetească Regală**: Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA și colab., 2013); Dealurile Bujorului (POSTOLACHE și colab., 2012); Ștefănești (MACICI M., și colab., 1989); Huși (ODĂGERIU și colab., 2012); Blaj (MACICI M., și colab., 1989); rezultate/*results* **Riesling italian**: Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA și colab., 2013); Ostrov (CULEA RODICA ELENA și colab., 2009); Valea Călugărească (MACICI M., și colab., 1989).

Fig. 7. 11. Conținutul în SO_2 liber (mg/l) la cele trei soiuri studiate comparativ cu alte centre viticole din țară /
Fig. 7. 11. Free SO_2 for the three wine varieties analyzed, compared with other growing centers in the country

7.6.10. Dioxidul de sulf total (SO_2)

Pe plan mondial, tendința generală care se înregistrează este de scăderea limitelor de (SO_2) admise în vinuri. Limitele de SO_2 total admise în prezent prin reglementările CEE fiind de 201 g/l pentru vinurile albe și roze seci (POMOHACI și colab., 2005; ȚÂRDEA, 2007).

Un aspect foarte important despre evoluția SO_2 total din vinurile din regiunea Bordeaux, în perioada 1906-1972, a evidențiat o creștere a acestuia de-a lungul timpului, de la valoarea medie de 41 mg/l, în perioada 1906-1931 la valoarea medie de 67 mg/l în perioada 1963-1972 (RIBÉREAU-GAYON și colab., 2005).

Cantitatea de SO_2 total (mg/l), la vinurile din recolta 2013, este redată în tabelul 7.13. Cea mai mare cantitate de SO_2 total a fost înregistrată în vinul obținut din soiul

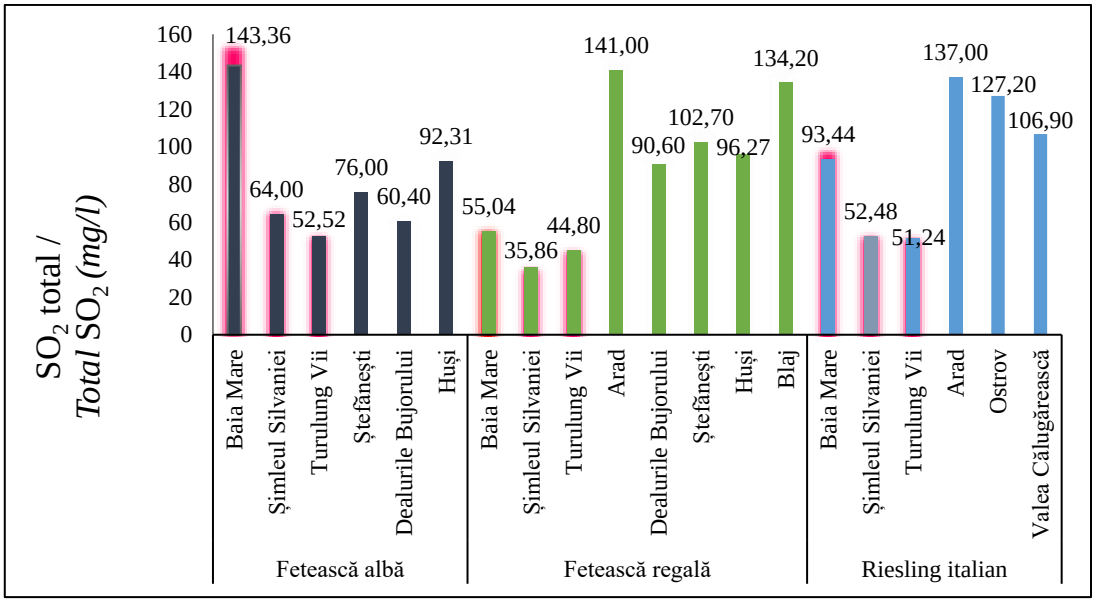
Fetească albă (143.36±0.10 mg/l), cultivat în arealul Baia Mare, urmat de vinul obţinut din soiul Riesling italian (93.44±0.05 mg/l), cultivat în acelaşi areal, între cele două soiuri existând diferenţe foarte semnificative. Cea mai mică cantitate de SO_2 total, a fost înregistrată de vinul din soiul Fetească regală, cultivat în arealul Şimleul Silvaniei (35.86±0.04 mg/l), urmat de vinul din acelaşi soi, dar cultivat în arealul Turulung Vii (44.80±0.17 mg/l). Diferenţele dintre valorile înregistrate în cazul conţinutului de SO_2 total, la toate variantele sunt foarte semnificative (F = 51218.24, $p < 0.000$).

Cea mai mare influenţă asupra conţinutului în extract sec al vinului a avut-o factorul zonă (F = 103455.10, $p < 0.000$), urmat de factorul soi (F = 59824.08, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter (F = 20796.89, $p < 0.000$).

Analizând rezultatele obţinute, în ceea ce priveşte concentraţia de SO_2 total al vinurilor obţinute din acelaşi soi dar cultivat în areale diferite observăm că, soiul Fetească albă înregistrează cele mai mari valori ale SO_2 total, în arealul Baia Mare (143.36±0.10 mg/l), iar cea mai mică cantitate a fost înregistrată de acelaşi soi cultivat în arealul Turulung Vii (52.52±0.08 mg/l). Soiul Fetească regală a înregistrat în arealul Baia Mare (55.04±0.07 mg/l), iar cea mai mică în arealul Şimleul Silvaniei (35.86±0.14 mg/l). Soiul Riesling italian a înregistrat cele mai mari valori ale SO_2 total la soiul cultivat în Baia Mare (93.44±0.05 mg/), iar cea mai mică cantitate de SO_2 total a fost înregistrată la soiul cultivat în arealul Turulung Vii (51.24±0.11 mg/l).

Raportând rezultatele obţinute în ceea ce priveşte conţinutul de SO_2 total la legislaţia în vigoare se poate observa că, toate vinurile obţinute au un conţinut mult mai mic decât cel prevăzut în lege.

În figura 7.12 se poate observa raportarea rezultatelor obţinute pentru SO_2 total, la cele trei soiuri de viţă de vie analizate, comparativ cu alte centre viticole din ţară, iar rezultatele obţinute sunt destul de mici, nivelul de SO_2 total fiind mai mic decât 201 mg/l prevăzut în lege.



Notă/*Note*: rezultate/*results* **Fetească albă**: Ștefănești (MACICI M., și colab., 1989); Dealurile Bujorului (POSTOLACHE și colab., 2012); Huși (ODĂGERIU și colab., 2012); rezultate/*results* **Fetească Regală**: Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA și colab., 2013); Dealurile Bujorului (POSTOLACHE și colab., 2012); Ștefănești (MACICI M., și colab., 1989); Huși (ODĂGERIU și colab., 2012); Blaj (MACICI M., și colab., 1989); rezultate/*results* **Riesling italian**: Arad (GHIȚĂ ALINA GEORGETA și colab., 2013); Ostrov (CULEA RODICA ELENA și colab., 2009); Valea Călugărească (MACICI M., și colab., 1989).

Fig. 7.12. Conținutul în SO_2 total (mg/l) la cele trei soiuri studiate comparativ cu alte centre viticole din țară /
Fig. 7.12. Total SO_2 for the three wine varieties analyzed, compared with other growing centers in the country

7.7. REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND EVALUAREA CANTITATIVĂ A UNOR MICROELEMENTE, MACROELEMENTE ȘI METALE GRELE ÎN MUST

Sodiul prezent în must, provine în principal din struguri. Acesta se găsește în concentrații foarte mici, care sunt de ordinul a câtorva zeci de miligrame, datorită viței de vie care consumă din sol cantități nesemnificative de Na. Din cauză că sodiul nu se găsește în sol în stare liberă ci sub formă de săruri, cel mai frecvent se găsește sub formă de NaCl, vița de vie preia concomitent cele două elemente chimice (ȚÂRDEA, 2007).

În ceea ce privește concentrația de *Na* din must (tabelul 7.14.) diferențele dintre variante sunt foarte semnificative la un F = 187.89 și $p < 0.000$. Cea mai mare concentrație a înregistrat-o soiul Riesling italian (71.46±1.47 mg/l), urmat de soiul Fetească regală

(60.42±2.81 mg/l) și soiul Fetească albă (53.64±2.32 mg/l), cultivate în arealul Baia Mare. Cea mai mică concentrație a înregistrat-o soiul Fetească regală (26.65±1.65 mg/l) și soiul Fetească albă (28.25±0.93 mg/l). Cea mai mare influență asupra concentrației de Na din probele de must a avut-o factorul zonă (F = 689.17, $p < 0.000$), urmat de factorul soi (F = 32.48, $p < 0.000$). Și interacțiunea dintre cei doi factori zonă x soi a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter (F = 14.97, $p < 0.000$).

Analizând concentrația de *Na* din must la același soi cultivat în zone diferite observăm că Fetească albă are valori semnificativ mai mari la Baia Mare, în timp ce concentrațiile înregistrate în Șimleul Silvaniei și Turulung Vii sunt egale din punct de vedere statistic. Soiurile Fetească regală și Riesling italian au cele mai mari concentrații în arealul Baia Mare, iar cele mai mici în arealul Șimleul Silvaniei.

Rezultatele obținute în cazul concentrației de *Na* sunt comparabile cu cele obținute de MAGDAS et al. (2012) cercetări realizate pe sucul mai multor fructe: sucul de portocale (Grecia) (39.73 mg/kg); kiwi (Turcia) (16.72 mg/kg); mandarine (Turcia) (14.43 mg/kg), boabe de struguri (Turcia) (24.49 mg/kg) și lămâi (Argentina) (54.55 mg/kg). Și în cazul cercetărilor lui SANI (2012) (0.89 %) Na); PANCERI et al. (2013) (128.50±0,01 µg/100 g grape berries – Cabernet Sauvignon; 205.12±1.7701 µg/100 g grape berries – Merlot) realizate pe mustul din struguri, rezultatele sunt comparabile.

ȚÂRDEA, 2007, afirmă că prezența calciului în must este una normală. *Ca* provine la fel ca și în cazul sodiului din struguri, unde se acumulează până la intrarea lor în pârgă. Cantitățile de Ca sunt foarte mici, de numai 50-200 mg Ca/litru must.

Cea mai mare concentrație de *Ca* (tabelul 7.14.) s-a înregistrat la mustul soiului Riesling italian (216.27±5.06 mg/l Turulung Vii) și 209.34±4.39 (în celași areal) mg/l la soiul Fetească albă, valori egale din punct de vedere statistic. La polul opus, cu cea mai mică concentrație de *Ca* în probele de must s-a înregistrat la mustul soiului Fetească albă (151.66±4.01 mg/l) și Fetească regală (137.47±4.73 mg/l). Diferențele dintre variante sunt asigurate statistic (F = 109.17, $p < 0.000$). Cea mai mare influență asupra concentrației de Ca din must a avut-o factorul zonă (F = 262.87, $p < 0.000$), urmat de factorul soi (F = 113.19, $p < 0.000$). Și interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influență foarte semnificativă (F = 30.30, $p < 0.000$).

Urmărind concentrația de *Ca* din aceeași zonă, la cele trei cultivaruri, se remarcă, (tabelul 7.14.) că cele mai mari valori s-au înregistrat la Turulung Vii (Riesling italian 216.27±5.06 mg/l; 209.34±4.39 mg/l Fetească albă și 187.77±5.80 mg/l Fetească regală). Valori mai mici s-au înregistrat la Șimleul Silvaniei, respectiv: 137.47±4.73 mg/l la soiul Fetească regală, 151.66±4.01 mg/l la soiul Fetească albă și valori ușor mai ridicate la soiul Riesling italian (191.37±1.75 mg/l).

Rezultatele în ceea ce privește concentrația de *Ca* din must sunt semnificativ mai mici decât cele prezentate de SANI (2012) (817 ppm).

Magneziul este considerat ca fiind un macroelement cu rol secundar în nutriția viței de vie. Acesta participă la formarea clorofilei, iar în struguri se acumulează în concentrație foarte mică (0.139-1.490 µg/gramul de masă proaspătă) (ȚÂRDEA, 2007). Mg activează enzimele care fac posibilă fosforilarea zaharurilor în timpul procesului de fermentație alcoolică, enzime cum ar fi: hexokinaza, fosfohexoizomerarea, aldolaza.

În ceea ce privește concentrația de *Mg* (tabelul 7.14.) din probele de must, cea mai mare concentrație a înregistrat-o soiul Riesling italian (218.29±1.74 mg/l), urmat de soiul Fetească albă (196.06±7.77 mg/l), cultivate în același areal Turulung Vii. Cea mai mică concentrație de *Mg* au înregistrat-o soiul Fetească regală (118.53±5.91 mg/l în arealul Șimleul Silvaniei) și soiul Fetească albă (136.53±12.40 mg/l – în arealul Baia mare). Diferențele dintre variante sunt asigurate statistic ($F = 61.55$, $p < 0.000$). O influență foarte semnificativă asupra concentrației de *Mg* a avut-o factorul zonă, având un $F = 139.18$ și $p < 0.000$, urmat de factorul soi care a avut o influență distinct semnificativă ($F = 11.76$, $p = 0.001$), iar interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter ($F = 47.63$, $p < 0.000$).

Analizând concentrația de *Mg* din must la același soi cultivat în zone diferite observăm că în cazul soiului Fetească albă cele mai mari concentrații s-au înregistrat la Turulung Vii (196.06±7.77 mg/l), urmat de Șimleul Silvaniei (170.19±5.32 mg/l), în timp ce la Baia Mare s-a înregistrat cea mai mică valoare (136.53±12.40 mg/l). La soiul Fetească regală, cele mai mari concentrații s-au înregistrat în arealul Baia Mare (183.56±8.89 mg/l), iar cele mai mici valori la Șimleul Silvaniei (118.53±5.91 mg/l). Pentru soiul Riesling italian valorile sunt ușor mai ridicate în arealul Turulung Vii (218.29±174 mg/l).

Rezultatele obținute în cazul concentrației de *Mg* sunt comparabile cu cele obținute de MAGDAS et al. (2012) tot pe must (219.39 mg/l) și PANCERI et al. (2013) (3896.98±22.53 µg/100 g grape berries – Cabernet Sauvignon; 5079.02±48.05 µg/100 g grape berries – Merlot).

Prin nutriția minerală a viței de vie, se acumulează în struguri cantități mici de fier (2-3 mg/l must). Ulterior mustul se poate îmbunătăți cu fier, care este de natură exogenă, provenind în principal din resturile de pământ rămase pe suprafața strugurilor, sau în urma contactului cu părțile metalice neizolate ale utilajelor de vinificație, astfel se poate ajunge la o concentrație de până la 20-30 mg/l (ȚÂRDEA, 2007). Datorită mediului reducător care se creează, în timpul fermentației o parte din fierul din must precipită și se elimină odată cu drojdia vinului.

Valorile obținute pentru concentrația de *Fe* din must (tabelul 7.14.), s-au încadrat între valoarea maximă de 35.46±0.90 mg/l înregistrată de soiul Fetească regală și 33.05±1.44 mg/l înregistrată de soiul Fetească albă. Valoarea minimă de 11.05±1.43 mg/l s-a înregistrat la soiul Fetească regală și 14.84±1.80 mg/l la soiul Fetească albă. Diferențele dintre variante sunt asigurate statistic ($F = 111.13$, $p < 0.000$). O influență foarte semnificativă asupra concentrației de *Fe* a avut-o factorul zonă ($F = 394.38$, $p < 0.000$), urmat de factorul soi ($F = 15.67$, $p < 0.000$). Și interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter ($F = 17.25$, $p < 0.000$).

Referitor la concentrația de *Fe* din must se remarcă faptul că, cele mai mari concentrații s-au determinat pentru toate cultivarurile în arealul Baia Mare, respectiv cea mai mare valoare s-a înregistrat la soiul Fetească regală (35.46±0.90 mg/l), urmat în deaproape de soiul Fetească albă (33.05±1.44 mg/l) și Riesling italian (31.87±1.94 mg/l). Valori mai mici s-au înregistrat în arealul Șimleul Silvaniei între valorile 11.07±1.46 mg/l la soiul Fetească regală și 19.77±0.86 mg/l la soiul Riesling italian.

Rezultatele obținute în cazul concentrației de *Fe* sunt comparabile cu cele obținute de PANCERI et al. (2013) (86.35±4.30 µg/100 g grape berries – Cabernet Sauvignon; 196.32±1.83 µg/100 g grape berries – Merlot); și semnificativ mai mici decât cele prezentate de SANI (2012) (60 ppm).

În vița de vie prin nutriția sa se acumulează în struguri cantități mici de cupru 0,2-0,4 mg/l must. Reziduurile de fungicide cuprice care rămân pe suprafața strugurilor

îmbogăţesc mustul cu cupru exogen, astfel se poate ajunge până la 5-10 mg/l sau chiar mai mult (ŢÂRDEA, 2007).

Domeniul de variaţie pentru concentraţia de *Cu* din must, a fost cuprins între valoarea maximă de 24.62±1.77 mg/l, înregistrată de soiul Fetească albă, urmat de soiul Fetească regală (20.64±0.89 mg/l) şi Riesling italian (20.36±2.80 mg/l) cultivate în arealul Baia Mare. La polul opus se află soiul Riesling italian (5.65±0.63 mg/l) şi soiul Fetească albă (7.53±0.05 mg/l), cultivate în arealul Şimleul Silvaniei. În cazul concentraţiilor obţinute pentru cele trei soiuri luate în testare, cultivate în arealul Baia Mare, acestea au depăşit valoarea normală a conţinutului de *Cu* total în must care este de 10 mg/l. În cazul concentraţiilor de *Cu* pentru soiurile cultivate în arealul Şimleul Silvaniei, acestea sunt sub limita maximă admisă de lege. Diferenţele dintre variante au fost asigurate statistic ($F = 86.18$, $p < 0.000$). Cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de *Cu* din must a avut-o factorul zonă ($F = 330.39$, $p < 0.000$), urmat de factorul soi, care a avut o influenţă semnificativă ($F = 4.23$, $p = 0.031$). Interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a fost distinct semnificativă asupra acestui caracter ($F = 5.04$, $p = 0.007$).

Analizând concentraţia de *Cu* din must la acelaşi soi cultivat în zone diferite observăm că soiul Fetească albă a înregistrat cele mai mari valori în arealul Baia Mare (24.62±1.77 mg/l), urmate de soiul Fetească regală (20.64±0.89 mg/l) şi Riesling italian (20.36±2.80 mg/l), în acelaşi areal. La polul opus, având cea mai mică concentraţie de *Cu* sunt soiurile Riesling italian (5.65±0.63 mg/l), cultivat în arealul Şimleul Silvaniei, urmat de soiul Fetească albă (7.53±0.05 mg/l) în acelaşi areal.

Rezultatele obţinute în cazul concentraţiei de *Cu* sunt mai mari decât cele obţinute de PANCERI et al. (2013) (79.87±0.05 µg/100 g grape berries – Cabernet Sauvignon; 31.56±0.04 µg/100 g grape berries – Merlot), iar rezultatele prezentate de MAGDAS et al. (2012) acestea sunt semnificativ mai mici (36.51 mg/l).

Tabelul 7.14 / *Table 7.14*

Conținutul în macroelemente, microelemente și metale grele în must, din arealele luate în studiu (mg/l) /
The content of macroelements, microelements and heavy metals in must from areas studied (mg/l)

Varianta / *Variant*	**Soiul** / *Variety*	**Locația** / *Location*	**Na** **LAM*** **-**	**Ca** **LMA*** **-**	**Mg** **LAM*** **-**	**Fe** **LMA*** **-**	**Cu** **LMA*** **10 mg/l**
V1		Baia Mare	53.64±2.32 c α	178.39±5.58 c α	136.53±12.40 f γ	33.05±1.44 ab α	24.62±1.77 a α
V2	**Fetească albă**	Șimleul Silvaniei	30.14±3.26 de β	151.66±4.01 f β	170.19±5.32 d β	14.84±1.80 e β	7.53±0.05 de β
V3		Turulung Vii	28.25±0.93 e β	209.34±4.39 a γ	196.06±7.77 b α	15.34±0.72 e β	9.32±1.17 cd β
V4		Baia Mare	60.42±2.81 b α	160.75±3.13 e β	183.56±8.89 c α	35.46±0.90 a α	20.64±0.89 b α
V5	**Fetească regală**	Șimleul Silvaniei	26.65±1.65 e β	137.47±4.73 g γ	118.53±5.91 g β	11.05±1.46 f γ	8.36±0.70 cd β
V6		Turulung Vii	27.01±1.71 e β	187.77±5.80 b α	178.24±3.00 cd α	19.08±1.25 d β	8.77±0.57 cd β
V7		Baia Mare	71.46±1.47 a α	169.76±2.54 d β	158.40±5.85 e β	31.87±1.94 b α	20.36±2.80 b α
V8	**Riesling italian**	Șimleul Silvaniei	29.10±2.07 e γ	191.37±1.75 b γ	150.05±3.02 e γ	19.77±0.86 d β	5.65±0.63 e β
V9		Turulung Vii	33.72±2.22 d β	216.27±5.06 a α	218.29±1.74 a α	22.53±2.03 c β	10.22±0.97 c γ
Sig.			*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*
Zona			***	***	***	***	***
Soiul			ns	***	***	***	**
Zona x Soiul			ns	***	***	***	***

Valori medii, ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤ 0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p<0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).
Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference P ≤ 0.05 for the same vatiety grown in diferent areas. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

Prin nutriția viței de vie, aceasta preia zincul din sol în cantități foarte mici (*Zn* este un microelement), ajungând pe cale naturală până în must și vin. În timpul fermentației alcoolice, din cauza mediului reducător, o parte din zinc precipită și se depune în drojdie. În ceea ce privește concentrația de *Zn* în probele de must (tabelul 7.14 continuare), cele mai mari concentrații au fost înregistrate de toate cele trei soiuri cultivate în arealul Baia Mare (12.76±2.19 mg/l Fetească albă, 11.59±2.83 mg/l Fetească regală și 14.04±1.93 mg/l Riesling italian), valori egale din punct de vedere statistic. La polul opus se află soiurile cultivate în arealul Șimleul Silvaniei (3.37±0.44 mg/l Fetească albă, 3.64±0.39 mg/l Fetească regală și 3.24±0.34 mg/l Riesling italian), valori egale din punct de vedere statistic. În cazul concentrațiilor obținute pentru cele trei soiuri luate în testare, cultivate în arealul Baia Mare, acestea au depășit valoarea normală a conținutului de *Zn* total din must, care este de 10 mg/l. Concentrațiile obținute în arealul Șimleul Silvanei și Turulung Vii, sunt sub limita maximă admisă de lege. Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic (F = 26.24, $p < 0.000$). Cea mai mare influență asupra concentrației de *Zn* din must a avut-o factorul zonă (F = 99.57, $p < 0.000$), în timp ce factorul soi (F = 1.85, $p = 0.186$) dar și interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) (F = 1.78, $p = 0.176$) nu a avut nici o influență asupra acestui caracter.

Analizând concentrația de *Zn* din must (tabelul 7.14 continuare), la același soi cultivat în zone diferite, valorile cele mai mari s-au înregistrat la soiul Riesling italian (14.04±1.93 mg/l în arealul Baia Mare) pentru ca în celelalte două areale să fie de două respectiv cinci ori mai mici în arealul Turulung Vii (5.84±0.31 mg/l) și Șimleul Silvaniei (3.24±0.34 mg/l). Rezultatele obținute în cazul concentrației de Zn sunt mai mari decât cele obținute de PANCERI et al. (2013) (42.47±0.17 µg/100 g grape berries – Cabernet Sauvignon; 52.24±0.74 µg/100 g grape berries – Merlot); și comparative cu rezultatele prezentate de MAGDAS et al. (2012) (5.12 mg/l).

Teissedre, 1993 citat de ȚÂRDEA, 2007 afirmă că, fiziologic vița de vie poate să acumuleze în struguri cantități mici de plumb, 27-125 mg/kg, cu o medie de 58.2 mg/kg. Această cantitate de plumb în bobul de strugure se repartizează astfel: 65% în pielițe și semințe, 35% în pulpă. Strugurii botritizați au un conținut mai mare de Pb. Mustul conține cu până la 45% mai mult plumb decât vinul. Plumbul este un metal greu, este foarte periculos

pentru organism deoarece provoacă boala cunoscută sub denumirea de *saturnism*. Îmbogățirea mustului cu plumb se datorează multiplelor surse de contaminare, reziduurilor de insecticide rămase pe struguri, la prelucrarea strugurilor dar și poluarea avansată a strugurilor cu pulberile și gazele toxice din atmosferă.

Domeniul de variație pentru concentrația de *Pb* din must (tabelul 7.14. continuare), a fost cuprins între valoarea maximă 0.69±0.04 mg/l înregistrată de soiul Fetească regală, urmat de soiul Fetească albă (0.36±0.02 mg/l) și soiul Riesling italian (0.34±0.03 mg/l), cultivate în arealul Baia Mare. Valoarea minimă a concentrației acestui metal greu a fost înregistrată de soiul Riesling italian (0.10±0.01 mg/l Turulung Vii și 0.11±0.03 mg/l Șimleul Silvanei). Soiul Fetească albă a înregistrat cele mai mici valori în arealul Șimleul Silvanei (0.18±0.04 mg/l), iar soiul Fetească albă (0.22±0.02 mg/l), în același areal. Din rezultatele prezentate, se poate observa că, soiurile cultivate în arealul Baia Mare au cele mai mare concentrații de *Pb* în must, aceste concentrații sunt sub limita maximă admisă de lege, excepție făcând soiul Fetească albă care a depășit limita (0.69±0.04 mg/l). Soiurile cultivate în arealele Șimleul Silvaniei și Turulung Vii au concentrația de Pb mult peste limita maximă admisă de lege. Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic (F = 97.26, $p < 0.000$). Cea mai mare influență asupra acumulării de *Pb* în must a avut-o factorul zonă (F = 225.60, $p < 0.000$), urmat de factorul soi (F = 121.85, $p < 0.000$). Și interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter (F = 20.80, $p < 0.000$).

Analizând concentrația de *Pb* din must la același soi cultivat în zone diferite observăm că soiul Fetească regală a înregistrat cele mai mari valori la Baia Mare (0.69±0.04 mg/l) urmând Turulung Vii (0.32±0.02 mg/l) și Șimleul Silvaniei (0.22±0.02 mg/l), valori mult peste limita maximă admisă. Ceea ce confirmă faptul că arealul Baia Mare este supus poluării cu metale grele, și la soiurile Fetească albă și Riesling italian, valorile sunt peste limita maximă admisă (0.05 mg/l), valori cuprinse de la 0.10±0.1 mg/l la Riesling italian Turulung Vii și 0.36±0.02 mg/l la soiul Fetească albă la Baia Mare. Valorile obținute în cazul concentrației de *Pb* sunt mai mari decât cele obținute de PANCERI et al. (2013) (0.07±0.00 µg/100 g grape berries – Cabernet Sauvignon; 0.11±0.00 µg/100 g grape berries – Merlot); și comparabile cu rezultatele prezentate de MAGDAS *et al*. (2012) (0.17 mg/kg).

Cadmiul este un component natural al vinului, ce provine din struguri. Cea mai mare concentrație de *Cd* în must (tabelul 7.14 continuare) a fost înregistrată de soiurile cultivate în arealul Baia Mare (0.05±0.01 mg/l soiul Fetească albă; 0.05±0.02 mg/l soiul Fetească regală și 0.03±0.02 mg/l soiul Riesling italian). De asemenea concentrația cadmiului în probele de must din arealele Șimleul Silvaniei și Turulung Vii a fost sub limita de detecție. Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic (F = 13.72, $p < 0.000$). Cea mai mare influență asupra concentrației de *Cd* din must a avut-o factorul zonă (F = 51.57, $p < 0.000$), iar factorul soi (F = 1.10, $p = 0.352$) dar și interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) (F = 1.10, $p = 0.384$) nu a avut nici o influență asupra acestui caracter. Raportând rezultatele obținute la legislația din țara noastră se poate observa că, soiurile cultivate în arealul Baia Mare au acumulat *Cd* în must, mult peste limita maximă admisă de lege (0.01 mg/l), (0.05±0.01 mg/l soiul Fetească albă; 0.05±0.02 mg/l soiul Fetească regală și 0.03±0.02 mg/l soiul Riesling italian). Rezultatele obținute în cazul concentrației de *Cd* sunt mai mari decât cele obținute de MAGDAS et al. (2012) (0.009 mg/kg).

Domeniul de variație pentru *Ni* din probele de must (tabelul 7.14. continuare) a fost cuprins între valorile maxime de 1.18±0.06 mg/l, înregistrate de soiul Fetească albă, urmat de Fetească regală (0.59±0.04 mg/l) și soiul Riesling italian (0.57±0.18 mg/l), cultivate în arealul Baia Mare, iar valorile minime au fost înregistrate de soiul Fetească albă (0.17±0.03 mg/l) și Riesling italian (0.19±0.02 mg/l) cultivate în arealul Șimleul Silvaniei. Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic (F = 49.45, $p < 0.000$). Cea mai mare influență asupra concentrației de *Ni* din must a avut-o factorul zonă, urmat de factorul soi. Și interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter. Analizând concentrația de *Ni* din must, la același soi dar cultivat în areale diferite observăm că, cea mai mare valoare la soiul Fetească albă 1.18±0.06 mg/l s-a înregistrat în arealul Baia Mare, ca apoi în celelalte două areale valorile să fie mult mai mici, respectiv 0.32±0.04 mg/l la Șimleul Silvaniei și 0.17±0.03 mg/l la Turulung Vii. Pentru celelalte două soiuri, valori mai mari s-au obținut la Baia Mare, urmată de Șimleul Silvaniei și Turulung Vii. Cu privire la concentrația de *Co* din probele de must, se poate face afirmația (tabelul 7.14. continuare), că acest ion metalic are valori sub limita de detecție a metodei de analiză dar și a aparatului.

Tabelul 7.14 / *Table 7.14*

Continuare (I) / *Continue (I)*

Conținutul în macroelemente, microelemente și metale grele în must, din arealele luate în studiu (mg/l) /
The content of macroelements, microelements and heavy metals in must from areas studied (mg/l)

			Zn	**Pb**	**Cd**	**Ni**	**Co**
			LAM*	**LAM***	**LAM***	**LAM***	**LAM***
Varianta / *Variant*	**Soiul** / *Variety*	**Locația** / *Location*	**10 mg/l**	**0.05 mg/l**	**0.01 mg/l**	**-**	**-**
V1		Baia Mare	12.76±2.19 a α	0.36±0.02 b α	0.05±0.01 a α	1.18±0.06 a α	SLD
V2	**Fetească albă**	Șimleul Silvaniei	3.37±0.44 c γ	0.18±0.04 c β	SLD	0.32±0.04 c β	SLD
V3		Turulung Vii	7.93±0.75 b β	0.23±0.02 c β	SLD	0.17±0.03 d γ	SLD
V4		Baia Mare	11.59±2.83 a α	0.69±0.04 a α	0.05±0.02 ab α	0.59±0.12 b α	SLD
V5	**Fetească regală**	Șimleul Silvaniei	3.64±0.39 c β	0.22±0.02 c β	SLD	0.49±0.04 b α	SLD
V6		Turulung Vii	5.02±0.86 c β	0.32±0.02 b γ	SLD	0.20±0.03 cd β	SLD
V7		Baia Mare	14.04±1.93 a α	0.34±0.03 b α	0.03±0.02 a α	0.57±0.18 b α	SLD
V8	**Riesling italian**	Șimleul Silvaniei	3.24±0.34 c β	0.11±0.03 d β	SLD	0.22±0.03 cd β	SLD
V9		Turulung Vii	5.84±0.31 bc β	0.10±0.01 d β	SLD	0.19±0.02 cd β	SLD
Sig.			*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	
Zona			***	***	**	***	
Soiul			ns	***	ns	***	
Zona x Soiul			ns	***	ns	***	

Valori medii, ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤ 0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p<0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference P ≤ 0.05 for the same vatiety grown in diferent areas. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

7.8. REZULTATELE CERCETĂRILOR PRIVIND EVALUAREA CANTITATIVĂ A UNOR MACROELEMENTE, MICROELEMENTE ŞI METALE GRELE ÎN VIN

ŢÂRDEA (2007) afirmă că sodiul este un component natural al vinului, acesta provine din struguri şi poate să varieze în limite foarte largi de la 10-250 mg/l, în funcţie de specificul zonei geografice în care se află podgoria. De obicei vinurile care se obţin în podgoriile din zonele de litoral care au soluri halomorfe şi podgoriile situate pe solurile de natură vulcanică, care sunt mai bogate în sodiu, au un conţinut mai ridicat de Na, în această categorie mai intră şi viile irigate şi plantaţiile de vii pe rădăcini proprii.

Conform OIV, în vin se admite un conţinut de maximum 60 mg/l *Na*. Peste această limită, vinul devine suspect de practici frauduloase. În insula Lemnos, Grecia unde s-a cultivat viţă de vie pe tufuri vulcanice, vinurile au avut o concentraţie de Na de până la 300 mg/l, dar şi vinurile din Africa de Sud, regiunea viticolă Roberston unde viile se irigă, au avut un conţinut de sodiu până la valoarea de 240-250 mg/l (ŢÂRDEA, 2007)

În ceea ce priveşte concentraţia de *Na* din vin (tabelul 7.15.) rezultatele obţinute din vin arată că între variante sunt diferenţe semnificative, cele mai mari concentraţii s-au înregistrat la soiul Riesling italian (49.69±3.79 mg/l), cultivat în arealul Baia Mare, urmat de soiul Fetească albă (40.26±3.83 mg/l), cultivat în acelaşi areal. Cea mai mică concentraţie de *Na* în vin a fost înregistrată la soiul Fetească albă cultivat în arealul Şimleul Silvaniei (19.61±2.74 mg/l). Diferenţele dintre variante au fost asigurate statistic ($F = 49.34$, $p < 0.000$). Cea mai mare influenţă asupra concentraţiei de Na din vin, a avut-o factorul zonă ($F = 189.76$, $p < 0.000$), iar factorul soi ($F = 3.03$, $p = 0.059$) dar şi interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) ($F = 2.15$ $p = 0.115$) nu a avut nici o influenţă asupra acestui caracter.

Analizând concentraţia de *Na* din vin, la soiuri diferite în acelaşi areal, observăm că, soiurile luate în testare au înregistrat cele mai mari valori în arealul Baia Mare (Fetească albă 40.26±3.83 mg/l, Fetească regală 45.30±2.87 mg/l şi Riesling italian 49.69±3.79 mg/l), la polul opus se află arealul Şimleul Silvaniei (Fetească albă 19.47±2.30 mg/l, Fetească regală 18.61±2.74 mg/l şi Riesling italian 19.70±1.26 mg/l).

Raportând rezultatele obţinute la conţinutul maxim de sodiu stabilit prin codexul O.I.V. (60 mg/l), se observă că toate cele trei soiuri luate în testare au valori mult sub

această limită. În cazul podgoriei Murfatlar, vinurile de Sauvignon aveau un conținut de sodiu cuprins între 48-58 mg/l, vinurile de Chardonnay 60-70 mg/l sodiu (Marin Gh. și colab., 1996, citați de ȚÂRDEA, 2007).

Rezultatele obținute în cazul concentrației de *Na* sunt comparabile cu cele obținute de AVRAM și colab. (2014), cercetări realizate pe vinuri comerciale din România (33.10 mg/l Merlot din zona Olteniei și 6.04 mg/l Merlot din zona Recaș); GALGANO *et al.* (2008) (28.47±14.87 ppm) și mai mari decât cele prezentate de KMENT et al. (2005) (14.7±12.7 mg/l); PANEQUE et al. (2010) (42.4±9.8 mg L^{-1}). În cazul rezultatelor prezentate de Sauvage et al., 2002 citat de PYRZYŃSKA (2004) (5-118 mg/l^{-1}) și TRUJILLO et al. (2011) (57.7±30.5 mg/l^{-1}) acestea sunt semnificativ mai mari decât cele prezentate de noi.

Calciul este o componentă naturală a vinului. Acesta se acumulează în struguri, în cantități mici de până la 200 mg/l *Ca*, până la intrarea lor în pârgă. Un fapt important ar fi că, vinul conține întotdeauna mai puțin calciu decât mustul din care provine, deoarece alcoolul contribuie la insolubilizarea tartratului de calciu, iar vinurile albe sunt mai bogate în acest macroelement decât vinurile roșii (ȚÂRDEA, 2007). Vinurile care au un conținut mai mare de calciu (100 mg/l) sunt predispuse la formarea depunerilor de tartrat de calciu (TCa). O.I.V. nu a stabilit legislativ limitele pentru conținutul în calciu al vinurilor.

Valorile pentru concentrația de *Ca* din probele de vin (tabelul 7.15) s-au încadrat între valorile maxime de 96.18±0.96 mg/l la soiul Riesling italian, 91.20±3.00 mg/l la soiul Fetească albă, și 79.32±2.14 mg/l la soiul Fetească regală, cultivate în arealul Șimleul Silvaniei. Valorile minime au fost înregistrate de soiurile cultivate în arealul Baia Mare, care au acumulat o concentrație de *Ca* mai mică comparativ cu soiurile cultivate în arealul Șimleul Silvaniei, 58.94±2.88 mg/l soiul Fetească regală; 66.24±1.93 mg/l soiul Riesling italian și 76.19±1.87 mg/l soiul Fetească albă. Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic ($F = 149.70$, $p < 0.000$). Cea mai mare influență asupra concentrației de Ca din vin a avut-o factorul zonă ($F = 316.56$, $p < 0.000$), urmat de factorul soi ($F = 174.09$, $p < 0.000$). Și interacțiunea dintre cei doi factori, a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter ($F = 54.08$, $p < 0.000$).

Rezultatele obținute în cazul concentrației de *Ca* sunt semnificativ mai mari decât cele obținute de AVRAM și colab. (2014), cercetări realizate pe vinuri comerciale din

România (40.78 mg/l Merlot din zona Olteniei și 26.18 mg/l Merlot din zona Recaș) și IOCHIMS dos SANTOS et al. (2010) (42±12 mg/l), cercetări realizate pe Cabernet Sauvignon. În cazul rezultatelor prezentate de Sauvage et al., 2002 citat de PYRZYŃSKA (2004), acestea sunt comparabile (30-120 mg/l^{-1}); KMENT et al. (2005) (108±45 mg/l); PANEQUE et al. (2010) (68.3±16.2 mg L^{-1}); GALGANO et al. (2008) (83.17±13.91 ppm); TRUJILLO et al. (2011) (80.5±15.7 mg/l^{-1}).

Analizând concentrația de *Ca* din vin, din același areal la soiuri diferite observăm că soiurile luate în testare au înregistrat cele mai mari valori în arealul Șimleul Silvaniei (Fetească albă 91.20±3.00 mg/l, Fetească regală 79.32±2.14 mg/l și Riesling italian 96.18±0.96 mg/l), la polul opus se află arealul Baia Mare (soiul Riesling italian 66.24±1.93 mg/l; respectiv Fetească regală 58.94±2.88 mg/l) și arealul Turulung Vii (Fetească albă 60.04±1.95 mg/l și Fetească regală 53.52±1.81 mg/l).

Vinul conține mai mult magneziu decât calciu. Concentrațiile sunt relativ constante, atât în vinurile albe cât și în vinurile roșii (ȚÂRDEA, 2007). La vinurile din Austria magneziul are un conținut cuprins între valorile 47-367 mg/l (DEMBERGER, și colab. 1998). La noi în țară vinurile care se obțin în podgoriile din Moldova, au un conținut care poate să varieze între 71 și 93 mg/l (ODĂGERIU GH., 2004). Un rol important al magneziului, este că el intră în alcătuirea fitinei (sarea de calciu și magneziu a acidului fitic), folosită pentru eliminarea fierului din vin (deferizare).

Magneziul din struguri este extras cu ușurință în timpul procesului de vinificare și se regăsește în totalitate în must. Procesul de fermentație alcoolică nu modifică substanțial concentrația de magneziu.

În ceea ce privește concentrația de *Mg* din vin (tabelul 7.15.), cea mai mare cantitate au acumulat-o soiurile Riesling italian (113.37±1.32 mg/l), Fetească albă (111.18±5.89 mg/l) și Fetească regală (104.01±4.31 mg/l), cultivate în arealul Șimleul Silvaniei. Comparativ, soiurile cultivate în arealul Turulung Vii au acumulat cele mai mici concentrații în special soiul Fetească albă (60.41±3.17 mg/l) și soiul Fetească regală (51.31±2.35 mg/l), în timp ce soiul Riesling italian a acumulat cele mai mici valori în arealul Baia Mare (59.01±1.49 mg/l). Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic ($F = 109.19$, $p < 0.000$). Cea mai mare influență asupra concentrației de *Mg* din vin a avut-o factorul zonă ($F = 277.21$, $p < 0.000$), urmat de factorul soi ($F = 40.63$, $p < 0.000$). Și

interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter (F = 59.46, $p < 0.000$).

Analizând concentrația de *Mg* din vin, la același soi cultivat în areale diferite observăm că, cele mai mari valori s-au înregistrat la soiul Riesling italian (113.37±1.32 mg/l) la Șimleul Silvaniei, respectiv 102.6±4.63 mg/l la Turulung Vii. Soiurile Fetească albă 111.18±5.89 mg/l, Fetească regală 104.01±4.31 mg/l au înregistrat cele mai mari valori tot la Șimleul Silvaniei, urmând arealul Baia Mare și valori mai mici la Turulung Vii.

Rezultatele obținute în cazul concentrației de *Mg* sunt comparabile cu cele obținute de AVRAM și colab. (2014), cercetări realizate pe vinuri comerciale din România (72.56 mg/l Merlot din zona Olteniei și 113.44 mg/l Cabernet Sauvignon din zona Munteniei (Domeniile Dealu-Mare)); și cu cele obținute de DUTRA et al. (2011) (90.94±3.03-Merlot; 98.52±2.62-Cabernet Sauvignon); și cu cele prezentate de IOCHIMS dos SANTOS et al. (2010) (58±15 mg/l); KMENT et al. (2005) (75.4±16.8 mg/l); PANEQUE et al. (2010) (65.9±9.4 mg L-1); GALGANO et al. (2008) (116±16.51 ppm); TRUJILLO et al. (2011) (112.5±41.8 mg/l^{-1}). În cazul rezultatelor prezentate de Sauvage et al., 2002 citat de PYRZYŃSKA (2004) acestea sunt semnificativ mai mici (78-718 mg/l^{-1}).

Prin procesul de nutriție vița de vie acumulează în struguri cantități mici de fier 2-3 mg/l. Îmbogățirea ulterioară a vinului cu fier se datorează în principal fierului exogen care provine din resturile de pământ rămase pe struguri la vinificație dar și a contactului cu părțile metalice neizolate ale utilajelor folosite la vinificație, astfel ajungându-se până la 20-30 mg Fe/l (ȚÂRDEA, 2007). De asemenea prin folosirea pământului de infuzorii la filtrarea vinului, acesta se îmbogățește cu fier, cel puțin 1,5 mg/l la o doză de 3 kg de kisselgur/tona de vin (Nehradt F., Vossenberg J., 1992, citați de ȚÂRDEA, 2007).

De precizat ar fi, că în timpul fermentației alcoolice, datorită mediului reducător care se creează, o mare parte din fier care se găsește în must, precipită și se elimină odată cu drojdia vinului.

Vinurile produse la Cotnari pot să conțină fier în cantități mari de până la 18 mg/l (Dincă M. și colab., 1977, citați de ȚÂRDEA, 2007). Vinurile când au un conținut mai mare de fier care depășește 9-10 mg/l, sunt predispuse la casarea ferică.

O mare influenţă asupra stării fierului din vin, o are pH-ul acestuia. Fierul feric sporeşte pe măsură ce creşte valoarea pH-ului; începând de la valoarea pH-ului 3,4 fierul feric reprezintă în totalitate fierul din vin. Se înţelege că şi tulbureala datorată casării ferice trece printr-un maxim, pe urmă scade prin acţiunea de complexare cu acizii fixi şi se diminuează concentraţia ferului feric din vin.

Domeniul de variaţie pentru concentraţia de *Fe* din vin (tabelul 7.15.), a fost cuprins între valoarea maximă de 6.76±0.08 mg/l soiul Fetească albă şi 6.64±0.09 mg/l soiul Riesling italian, cultivate în arealul Baia Mare, care din punct de vedere statistic nu prezintă diferenţe între cele două soiuri, şi soiul Fetească albă 4.54±0.12 mg/l cultivat în acelaşi areal. Valoarea minimă în ceea ce priveşte concentraţia de *Fe* în vin, a fost înregistrată de soiurile cultivate în arealul Şimleul Silvanei (2.05±0.04 mg/l Fetească albă; 2.35±0.06 mg/l Fetească regală şi 2.26±0.02 mg/l Riesling italian). Se poate observa o diferenţă semnificativă între soiurile cultivate la Baia Mare şi cele din Şimleul Silvaniei. Diferenţele dintre variante au fost asigurate statistic (F = 1640.75, $p < 0.000$). Cea mai mare influenţă asupra acumulării *Fe* în vin a avut-o factorul zonă (F = 5637.78, $p < 0.000$), urmat de factorul soi (F= 330.69, $p < 0.000$). Şi interacţinea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influenţă foarte semnificativă asupra acestui caracter (F= 297. 26, $p < 0.000$).

Analizând concentraţia de *Fe* din vin, la acelaşi soi cultivat în areale diferite observăm că soiurile luate în testare au înregistrat cele mai mari valori la soiul Fetească regală 6.76±0.08 mg/l în arealul Baia Mare, urmat de arealul Turulung Vii 3.66±0.11 mg/l şi 2.35±0.06 mg/l la Şimleul Silvaniei. Celelate două soiuri au înregistrat valori mai mici, dar urmând acelaşi curs.

Rezultatele obţinute privind concentraţiea de *Fe* din vin, sunt mai mari decât cele obţinute de Sauvage et al., 2002 citat de PYRZYŃSKA (2004) (0.1-4.0 mg/l^{-1}) şi IOCHIMS dos SANTOS et al. (2010) (2.9±14 mg/l), şi comparabile cu cele de AVRAM şi colab. (2014), cercetări realizate pe vinuri comerciale din România (2407.92 µg/l Merlot din zona Olteniei şi 4298.90 µg/l Merlot din zona Dobrogea (Ceptura-Colinele Dobrogei)) şi cele obţinute de KMENT et al. (2005) (2.64±1.06 mg/l); PANEQUE et al. (2010) (3.51±2.69 mg L^{-1}); GALGANO et al. (2008) (3.92±1.16 ppm). În cazul rezultatelor prezentate de TRUJILLO et al. (2011) acestea sunt mult mai mici decât cele prezentate de noi (1.55±0.96 mg/l^{-1}).

Prin nutriţia viţei de vie, în struguri se acumulează mici concentraţii de *Cu,* 0.2-04 mg/l de must, dar reziduurile de fungicide cuprice care aderă pe suprafaţa strugurilor, pot să îmbunătăţească mustul cu cupru exogen, ajungându-se astfel la 5-10 mg/l sau chiar şi mai mult (ŢÂRDEA, 2007).

La fel ca şi în cazul fierului şi cuprului în timpul fermentaţiei alcoolice, din cauza mediului reducător care se creează, ionii de Cu^{2+} trec în ioni de Cu^{+} şi precipită sub formă de sulfură cuproasă, astfel eliminându-se în cea mai mare parte odată cu drojdia vinului. Drept urmare, vinul nu conţine cantităţi mari de cupru, valorile sunt cuprinse între intervalul 0.8-2.0 mg/l, rar mai mult de 5 mg/l (ŢÂRDEA, 2007). În urma cercetărilor desfăşurate de Dincă M. şi colab., 1977, citaţi de ŢÂRDEA, (2007) aceştia afirmă că vinurile produse la Cotnari, au un conţinut de *Cu* cuprins între valorile 0.20-2.40 mg/l.

În ceea ce priveşte concentraţia de *Cu* în vin (tabelul 7.15.), cea mai mare cantitate a acumulat-o soiul Fetească albă 1.47±0.08 mg/l, cultivat la Baia Mare, urmat de soiurile Fetească regală (1.12±0.04 mg/l) şi soiul Riesling italian (1.20±0.06 mg/l), care din punct de vedere statistic sunt egale, cultivate în acelaşi areal. Soiurile cultivate în arealul Şimleul Silvaniei au acumulat cea mai mică concentraţie de *Cu* (0.12±0.02 mg/l soiul Fetească regală; 0.25±0.01 mg/l-soiul Fetească albă şi 1.20±0.06 mg/l-soiul Riesling italian). Diferenţele dintre variante au fost asigurate statistic ($F = 463.88$, $p < 0.000$). Cea mai mare influenţă asupra acumulării de *Cu* din vin a avut-o factorul zonă ($F = 1754.59$, $p < 0.000$), urmat de factorul soi ($F = 20.66$, $p < 0.000$). Şi interacţiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influenţă foarte semnificativă ($F = 40.14$, $p < 0.000$). În cazul concentraţiilor obţinute pentru cele trei soiuri luate în testare, cultivate în arealul Baia Mare, acestea au depăşit valoarea normală a conţinutului de *Cu* total în vin care este de 1 mg/l (1.47±0.08 mg/l soiul Fetească albă), iar în cazul concentraţiilor de *Cu* pentru soiurile cultivate în arealul Şimleul Silvaniei, acestea sunt sub limita maximă admisă de lege (0.41±0.02 mg/l soiul Riesling italian).

Analizând concentraţia de *Cu* din vin, la acelaşi soi cultivat în areale diferite observăm că, cele mai mari valori se înregistrează la toate în arealul Baia Mare (Fetească albă 1.47±0.08 mg/l, Fetească regală 1.12±0.04 mg/l şi Riesling italian 1.20±0.06 mg/l), urmate de Turulung Vii şi Şimleul Silvaniei.

Tabelul 7.15 / *Table 7.15*

Conținutul în macroelemente, microelemente și metale grele în vin, din arealele luate în studiu (mg/l) /
The content of macroelements, microelements and heavy metals in vine from areas studied (mg/l)

Varianta / *Variant*	**Soiul** / *Variety*	**Locația** / *Location*	**Na LAM* 60 mg/l**	**Ca LAM* -**	**Mg LAM* -**	**Fe LAM* -**	**Cu LAM* 1 mg/l**
V1		Baia Mare	40.26±3.83 b α	76.19±1.87 d β	80.38±6.23 c β	4.54±0.12 b α	1.47±0.08 a α
V2	**Fetească albă**	Șimleul Silvaniei	19.47±2.30 cd β	91.20±3.00 b α	111.18±5.89 a α	2.05±0.04 g γ	0.25±0.01 e β
V3		Turulung Vii	23.16±1.87 cd β	60.04±1.95 f γ	60.41±3.17 e γ	3.35±0.02 d β	0.23±0.02 ef β
V4		Baia Mare	45.30±2.87 ab α	58.94±2.88 f β	67.67±4.14 d β	6.76±0.08 a α	1.12±0.04 c α
V5	**Fetească regală**	Șimleul Silvaniei	18.61±2.74 d β	79.32±2.14 d α	104.01±4.31 b α	2.35±0.06 f γ	0.12±0.02 g γ
V6		Turulung Vii	23.69±3.33 cd β	53.52±1.81 g γ	51.31±2.35 f γ	3.66±0.11 c β	0.32±0.01 e β
V7		Baia Mare	49.69±3.79 a α	66.24±1.93 e γ	59.01±1.49 e γ	6.64±0.09 a α	1.20±0.06 b α
V8	**Riesling italian**	Șimleul Silvaniei	19.70±1.26 cd β	96.18±0.96 a α	113.37±1.32 a α	2.26±0.02 f γ	0.41±0.02 d β
V9		Turulung Vii	24.42±3.84 c β	85.60±2.15 c β	102.67±4.63 b β	2.61±0.02 e β	0.15±0.03 g γ
Sig.			*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*
Zona			***	***	***	***	***
Soiul			ns	***	***	***	***
Zona x Soiul			ns	***	***	***	***

Valori medii, ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤ 0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p<0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference P ≤ 0.05 for the same vatiety grown in diferent areas. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

Rezultatele obținute în cazul concentrației de *Cu* sunt comparabile cu cele obținute de DUGO et al. (2005) (0.9±0.1 mg/l¯1) AVRAM și colab. (2014), (403.92 µg/l Cabernet Sauvignon (Domeniile Dealu-Mare)); KMENT et al. (2005) (448±1237 µg/l); GEANA et al. (2013) (602.41±533.26 µg/l); PANEQUE et al. (2010) (0.29±0.17 mg L-1); TRUJILLO et al. (2011) (0.22±0.41 mg/l-1), iar în cazul rezultatelor obținute de Sauvage et al., 2002 citat de PYRZYŃSKA (2004) acestea sunt mai mici (0-1.8 mg/l-1); IOCHIMS dos SANTOS et al. (2010) (0.09±0.05 mg/l).

Zincul în cantitate mare, este toxic pentru organism. Vița de vie preia zincul din sol în cantități foarte mici (microelement), pe cale naturală, valori cuprinse între 0.1-0.2 mg/l, rar 1-6 mg/l. De asemenea în timpul fermentației din cauza mediului reducător, o mare parte din zinc precipită și se elimină odată cu drojdia vinului. Prezența în vin a zincului în cantitate mare, imprimă vinului un gust astringent, dezagreabil. Limita maximă admisă de O.I.V. este de 5 mg/l de vin.

Valorile concentrației *Zn-ului* din probele de vin (tabelul 7.15.) s-au încadrat între valorile maxime de 5.80±0.10 mg/l soiul Riesling italian, urmat de soiul Fetească albă (5.59±0.12 mg/l) și 5.36±0.08 mg/l soiul Fetească regală, cultivate în arealul Baia Mare. La polul opus se găsesc soiurile cultivate în arealul Șimleul Silvaniei, care au acumulat mai puțin Zn (1.95±0.06 mg/l Fetească albă, 1.77±0.07 mg/l Fetească regală și 1.54±0.03 mg/l Riesling italian). Între rezultatele obținute în arealul Baia Mare și arealul Turulung Vii, sunt diferențe foarte semnificative. Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic ($F = 2423.45$, $p < 0.000$). Cea mai mare influență asupra acumulării de *Zn* a avut-o factorul zonă ($F = 9649.10$, $p < 0.000$), urmat de factorul soi care a avut o influență semnificativă ($F = 3.73$, $p = 0.044$). Și interacțiunea dintre cei doi factori (zonă x soi) a avut o influență foarte semnificativă asupra acestui caracter ($F = 20.49$, $p < 0.000$).

Raportând valoarea concentrației de *Zn* la valorile normale ale acestui metal în legislația de la noi din țară, se poate observa că, cele trei soiuri cultivate în arealul Baia Mare au depășit valorile normale (5 mg/l), valoarea cea mai mare a înregistrat-o soiul Riesling italian (5.80±0.10 mg/l), iar la soiurile din arealul Șimleul Silvaniei, valorile sunt sub limita maximă admisă de lege.

Analizând concentrația de *Zn* din vin, la același soi cultivat în areale diferite observăm că soiurile luate în testare au înregistrat cele mai mari valori, l-a înregistrat soiul

Fetească albă în arealul Baia Mare (5.59±0.12 mg/l), urmat de Șimleul Silvaniei (1.95±0.06 mg/l) și Turulung Vii (0.44±0.06 mg/l). La soiul Riesling italian cele mai mari valori s-au înregistrat la Baia Mare 5.80±0.10 mg/l, valoare peste maxima admisă (5 mg/l) ca apoi în celelalte două locații să scadă sub limita maximă admisă. Același curs l-a urmat și soiul Fetească regală.

Rezultatele obținute sunt comparabile cu cele obținute de AVRAM și colab. (2014) (1183.32 µg/l Cabernet Sauvignon, Domeniile Dealu-Mare); DUGO et al. (2005) (3.1±0.6 mg/l^{-1}) și ACETO et al. (2002) (0.5-3.5 mg/l^{-1}) și mai mari decât cele prezentate de KMENT et al. (2005) (401±252 µg/l); GEANA et al. (2013) (472.57±290.14 µg/l); PANEQUE et al. (2010) (0.42±0.23 mg L^{-1}). Iar în cazul rezultatelor obținute de Castiňeira et al., 2002 citat de PYRZYŃSKA (2004) (6.01-10.9 mg/l^{-1}); GALGANO et al. (2008) (0.72±0.27 ppm); TRUJILLO et al. (2011) (0.63±0.56 mg/l^{-1}) sunt semnificativ mai mari decât cele prezentate de noi.

Fiziologic, vița de vie acumulează în cantități foarte mici plumbul. S-a constatat un conținut mai mare de Pb la strugurii botritizați. Fiind un metal greu acesta se caracterizează printr-o activitate chimică redusă, nu reacționează cu apa, însă în prezența oxigenului din aer formează cantități mici de hidroxid de plumb $Pb(OH)_2$. În prezența dioxidului de carbon și a vaporilor de apă, se acoperă cu un strat de carbonat bazic de plumb ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$). Cu acizii minerali reacționează, formând săruri de plumb ușor solubile.

Domeniul de variație a concentrației de *Pb* din vin, a fost cuprins între valoarea maximă de 0.27±0.02 mg/l înregistrată de soiul Fetească regală, urmat de soiul Riesling italian 0.20±0.02 mg/l și 0.17±0.03 mg/l și soiul Fetească albă în arealul Baia Mare. În ceea ce privește soiurile cultivate în arealul Șimleul Silvaniei, soiul Fetească regală a înregistrat valoarea de 0.04±0.02 mg/l *Pb*, iar în cazul soiurilor Fetească albă, Riesling italian, valoarea a fost sub limita de detecție. În ceea ce privește arealul Turulung Vii soiul Fetească albă are cea mai mare acumulare de *Pb* (0.12±0.03 mg/l), urmat de soiul Fetească regală (0.15±0.04 mg/), și soiului Riesling italian concentrația de *Pb* este sub limita de detecție. Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic ($F = 44.60$, $p < 0.000$). Cea mai mare influență asupra acumulării acestui metal a avut-o factorul zonă ($F = 136.92$, $p < 0.000$), urmat de factorul soi ($F = 25.29$, $p < 0.000$). În acest caz interacțiunea celor doi

factori (zonă x soi) a avut o influenţă distinct semnificativă asupra acestui caracter (F = 8.09, *p = 0.001*).

Raportând valoarea concentraţiei de *Pb* (0.2 mg/l) la valorile normale ale acestui metal greu din legislaţia de la noi din ţară, se poate observa că, soiul Fetească albă (0.27±0.02 mg/l), cultivat în arealul Baia Mare a depăşit limita maximă admisă, iar soiul Riesling italian (0.20±0.02 mg/l), cultivat în acelaşi areal a înregistrat valoarea egală cu limita maximă admisă de lege. Se poate observa din nou că soiurile cultivate în arealul Baia Mare, au fost supuse fenomenului de poluare, concentraţia de *Pb* în vin fiind mult mai mare comparativ cu aceleaşi soiuri cultivate în arealul Şimleul Silvaniei. În cazul soiurilor Fetească albă şi Riesling italian, valoarea concentraţiei acestui metal a fost sub limita de detecţie, în timp ce la soiul Fetească regală valoarea a fost de 0.04±0.02 mg/l *Pb*.

Analizând concentraţia de *Pb* din vin, la acelaşi soi cultivat în areale diferite observăm că soiul Fetească albă a înregistrat cele mai mari valori în arealul Baia Mare (0.17±0.03 mg/l), în timp ce în arealul Şimleul Silvaniei concentraţia de Pb a fost sub limita de detecţie. Soiurile Fetească regală şi Riesling italian au cea mai mare concentraţie de *Pb* în acelaşi areal de cultură Baia Mare (0.27±0.02 mg/l soiul Fetească albă şi 0.20±0.02 mg/l soiul Riesling italian).

Rezultatele obţinute în cazul concentraţiei de *Pb* sunt comparabile cu cele obţinute de AVRAM şi colab. (2014) (27.36 µg/l Fetească neagră, Domeniile Dealu-Mare)); Castiñeira et al., 2002 citat de PYRZYŃSKA (2004) (324-477 $\mu g/l^{-1}$); DUGO et al. (2005) (169.3±35.2 $\mu g/l^{-1}$); ZACHARIA et al. (2013) (0.019±0.02 mg/dm^3); GEANA et al. (2013) (42.83±35.38 µg/l); şi BORA et al. (2015).

Cadmiul este un metal greu, foarte toxic chiar şi în cantităţi mici. El este un component natural al vinului, care provine din struguri, prin procesul de nutriţie a viţei de vie. În timpul fermentaţiei, până la 90% din cantitatea totală de *Cd* se depune în drojdie, încât vinul conţine 0.001-0.002 mg/l *Cd* (Jung Charllote, 1991, citaţi de ŢÂRDEA, 2007). În mod particular vinurile italiene au un conţinut de cadmiu mai ridicat < 2.5 µg/l *Cd*. În mod general cadmiul este considerat un element de contaminare a vinului. Limita maximă admisă de O.I.V. este de 0.01 mg/l *Cd*.

În ceea ce priveşte concentraţia *Cd-ului* din vin (tabelul 7.15. continuare), se poate observa că cele trei soiuri cultivate în arealul Baia Mare au cele mai mari valori ale

concentraţiei, comparativ cu soiurile cultivate în arealul Şimleul Silvaniei şi Turulung Vii. Cele trei soiuri luate în testare, cultivate în arealul Baia Mare au valori egale din punct de vedere statistic, Fetească albă (0.04±0.02 mg/l), Fetească regală (0.03±0.01 mg/l) şi Riesling italian (0.02±0.01 mg/l), toate trei depăşind cu mult limita maximă admisă de lege (0.01 mg/l), în timp ce soiurile cultivate în celelalte două areale au concentraţia acestui metal greu sub limita de detecţie a metodei de analiză folosită. Diferenţele dintre variante au fost asigurate statistic (F = 6.55, $p < 0.000$). Cea mai mare influenţă asupra acumulării acestui metal greu în vin, a avut-o din nou factorul zonă (F = 24.03, $p < 0.000$), în timp ce factorul soi (F = 0.73, $p = 0.583$), dar şi interacţiunea dintre cei doi (zonă x soi), nu a avut nici o influenţă (F = 0.73, $p = 0.583$).

Analizând concentraţia de *Cd* din vin, la acelaşi soi cultivat în areale diferite observăm că cele trei soiuri luate în testare au cele mai mari concentraţii de *Cd* în arealul Baia Mare, Fetească albă (0.04±0.02 mg/l), soiul Fetească regală (0.03±0.01 mg/l) şi soiul Riesling italian (0.02±0.01 mg/l), în timp ce în arealul Şimleul Silvaniei şi Turulung Vii concentraţia acestui metal greu este sub limita de detecţie. O posibilă explicaţie pentru aceste concentraţii mari de *Cd*, este poziţionarea plantaţiei viţei de vie în arealul Baia Mare mai aproape de sursa de poluare.

Rezultatele obţinute în cazul concentraţiei *Cd-ului* în vin, sunt mult mai mari decât cele obţinute de THIEL et al. (2004) (0.41 $\mu g/l^{-1}$); AVRAM şi colab. (2014) (1.06 µg/l Cabernet Sauvignon, Oltenia); Castiňeira et al., 2002 citat de PYRZYŃSKA (2004) (0.03-0.19 $\mu g/l^{-1}$); ACETO et al. (2002) (0.01-1 $\mu g/l^{-1}$) şi LARA et al. (2005) (0.008 $\mu g/l^{-1}$); KMENT et al. (2005) (0.78±0.848 µg/l).

La fel ca şi *Pb*, *Ni* are activitatea chimică redusă, cele mai stabile sunt combinaţiile ce derivă de la nichel bivalent (Ni^{2+}). Este pasiv faţă de acidul azotic concentrat dar este atacat de acidul azotic diluat. Strugurii conţin concentraţii foarte mici de *Ni*, valori cuprinse între 4.2-9.4 µg/kg (ŢÂRDEA, 2007). La noi în ţară vinurile obţinute în podgoria Bujoru-Galaţi, conţin 0.0119-0.0660 mg/l (Done Carla-Jeni, citaţi de ŢÂRDEA, 2007). Nichelul este un contaminant al vinului, chiar şi în cantităţi mici provoacă grave probleme de sănătate. În cazul nichelului nu s-a stabilit limita maximă.

În ceea ce priveşte concentraţia *Ni-ului* în vin (tabelul 7.15. continuare), cea mai mare cantitate s-a acumulat la soiul Fetească regală (0.07±0.02 mg/l) cultivat în arealul

Baia Mare, urmat de soiul Fetească albă (0.05±0.01 mg/l), cultivat în același areal. Cele mai mici concentrații le-au înregistrat soiurile cultivate în arealul Șimleul Silvaniei (Fetească albă 0.02±0.01 mg/l; Fetească regală 0.03±0.01 mg/l și 0.02±0.01 mg/l). În ceea ce privește soiurile cultivate în arealul Turulung Vii, se observă o creștere a concentrației de *Ni* în vin, comparativ cu soiurile cultivate în arealul Șimleul Silvaniei, o posibilă cauză pentru aceste concentrații ar fi apropierea față de sursa de poluare. Diferențele dintre variante au fost asigurate statistic (F = 3.64, $p = 0.011$). Factorul zonă a avut o influență distinct semnificativă asupra acumulării *Ni* în vin (F = 6.78, $p = 0.006$), în timp ce factorul soi nu a avut nici o influență (F = 0.039, $p = 0.961$). Interacțiunea dinte cei doi factori (zonă x soi) a avut o influență semnificativă asupra acestui caracter (F = 3.86, $p = 0.019$).

Analizând concentrația de *Ni* din vin, la același soi cultivat în areale diferite observăm că, soiul Fetească albă cultivat în cele trei areale de cultură are concentrațiile egale din punct de vedere statistic (0.05±0.01 mg/l Baia Mare, 0.02±0.01 mg/l Șimleul Silvaniei și 0.04±0.02 mg/l). Soiul Fetească regală are cea mai mare concentrație în arealul Baia Mare (0.07±0.02 mg/l), în timp ce în arealul Șimleul Silvaniei concentrația este 0.03±0.01 mg/l și Turulung Vii este 0.02±0.01 mg/l, diferențele fiind nesemnificative. Soiul Riesling italian are cea mai mare concentrație de *Ni* în arealul Turulung Vii (0.06±0.02 mg/l), comparativ cu celelalte două areale luate în testare.

Rezultatele obținute în cazul concentrației *Ni-ului* în vin, sunt mai mari decât cele prezentate de THIEL et al. (2004) (24.9 $\mu g/l^{-1}$); Castiňeira et al., 2001 citat de PYRZYŃSKA (2004) (54-60 $\mu g/l^{-1}$); ACETO et al. (2002) (30-50 $\mu g/l^{-1}$); și mai mici decât cele obținute de AVRAM și colab. (2014) (626.32 µg/l Cabernet Sauvignon, Muntenia); LARA et al. (2005) (5.0 $\mu g/l^{-1}$), comparabile cu cele obținute de KMENT et al. (2005) (26.2±4.12 µg/l); GEANA et al. (2013) (57.48±67.31 µg/l).

Concentrația de *Co* din probele de vin a fost sub limita de detecție a metodei de analiză.

Rezultatele obținute în cazul concentrației de *Co* în vin (tabelul 7.15. continuare), sunt mai mici decât cele obținute de THIEL și colab., (2004) (4.65 $\mu g/l^{-1}$); AVRAM și colab. (2014) (7.86 µg/l Cabernet Sauvignon, Oltenia); Perez-Jordan și colab., 1998 citat de PYRZYŃSKA (2004) (2-4 $\mu g/l^{-1}$); ACETO și colab., (2002) (1-20 $\mu g/l^{-1}$).

Tabelul 7.16 / *Table 7.16*

Conținutul în macroelemente, microelemente și metale grele în vin, din arealele luate în studiu (mg/l) /
The content of macroelements, microelements and heavy metals in vine from areas studied (mg/l)

			Zn	**Pb**	**Cd**	**Ni**	**Co**
			LAM*	**LAM***	**LAM***	**LAM***	**LAM***
Varianta / *Variant*	**Soiul** / *Variety*	**Locația** / *Location*	**5 mg/l**	**0.2 mg/l**	**0.01 mg/l**	**-**	**-**
V1		Baia Mare	5.59±0.12 b α	0.17±0.03 bc α	0.04±0.02 a α	0.05±0.01 abc α	SLD
V2	**Fetească albă**	Șimleul Silvaniei	1.95±0.06 d β	SLD	SLD	0.02±0.01 cd α	SLD
V3		Turulung Vii	0.44±0.06 gh γ	0.12±0.03 d α	SLD	0.04±0.02 abcd α	SLD
V4		Baia Mare	5.36±0.08 c α	0.27±0.02 a α	0.03±0.01 b α	0.07±0.02 a α	SLD
V5	**Fetească regală**	Șimleul Silvaniei	1.77±0.07 e β	0.04±0.02 e γ	SLD	0.03±0.01 bcd β	SLD
V6		Turulung Vii	0.57±0.10 g γ	0.15±0.04 cd β	SLD	0.02±0.02 cd β	SLD
V7		Baia Mare	5.80±0.10 a α	0.20±0.02 b α	0.02±0.01 c α	0.04±0.01 bcd αβ	SLD
V8	**Riesling italian**	Șimleul Silvaniei	1.54±0.03 f β	SLD	SLD	0.02±0.01 d β	SLD
V9		Turulung Vii	0.38±0.04 h γ	SLD	SLD	0.06±0.02 ab α	SLD
Sig.			*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p < 0.000*	*p = 0.011*	
Zona			***	***	***	**	
Soiul			*	***	ns	ns	
Zona x Soiul			***	**	ns	ns	

Valori medii, ± abaterea standard (n=3). Literele grecești reprezintă semnificația diferenței (p≤ 0,05) la același soi dar cultivat în zone diferite. Literele romane reprezintă semnificația (p<0,05) între soiuri. Diferența dintre oricare două valori, urmate de cel puțin o literă comună, este nesemnificativă. Semnificația zonei, soiului și interacțiunea acestor factori, a fost testată pentru P ≤ 0.005 (*), P ≤ 0.001 (**), și P ≤ 0.0001 (***).

Average value ± standard deviation (n=3). Greek letters is significance of difference P ≤ 0.05 for the same vatiety grown in diferent areas. The difference between any two values, followed by at least one common letter, is insignificant. Significance of area, variety, and interaction of these factors area x variety was tested for P ≤ 0.05 (*), P ≤ 0.01 (**), and P ≤ 0.0001 (***).

7.9. INTERACŢIUNI ŞI DEPENDENŢE ALE MACRO,-MIRCROELEMNTELOR ŞI METALELOR GRELE ÎN SISTEMUL SOL-PLANTĂ-VIN

7.9.1. Corelarea rezultatelor din sol cu valorile pH-ului, conductivităţii electrice şi a potenţialului redox

Pentru evidenţierea influenţei factorilor fizico-chimici ai solului asupra mobilităţii macro,-microelementelor şi metalelor grele în sistemul sol-plantă, s-au efectuat corelaţii parţiale care să elucideze în ce măsură pH-ul, conductivitatea electrică şi potenţialul redox au influenţat mobilitatea/biodisponibilitatea acestor metale în sol.

Analizând valorile obţinute pentru coeficienţii de corelaţie dintre conţinutul total de macro,-microelemente şi metale grele din sol (formele totale) şi valorile pH-ului se poate observa că valorile sunt negative ceea ce explică faptul că descreşterea pH-ului determină creşterea concentraţiei totale de metale (tabelul 7.17.), dar în acelaşi timp favorizează şi apariţia formelor mobile, accesibile şi solubile ale acestora. Valorile coeficienţilor de corelaţie între conţinutul total de *Na* (-0.732) analizat, şi pH indică o semnificaţie distinct semnificativă. Între valorile coeficienţilor de corelaţie dintre conţinutul total de macro, -microelemente şi metale grele din sol şi valorile potenţialului redox, nu s-a găsit nici o corelaţie. Cu privire la valorile coeficientului de corelaţie dintre conţinutul total de macro,-microelemente şi metale grele din sol (formele totale) şi conductivitatea electrică, se poate observa că acestea au valori pozitive, cu alte cuvinte cu cât creşte valoarea conductivităţii electrice cu atât creşte şi concentraţia macro,-microelementelor şi metalelor grele din sol. Valorile coeficienţilor de corelaţie între conţinutul total de: *Fe* (0.778); *Cu* (0.828); Zn (0.820); *Pb* (0.808); *Cd* (0.802); *Ni* (0.834) determinate şi conductivitatea electrică, indică o semnificaţie distinct semnificativă. Valoarea coeficientului de corelaţie dintre conductivitatea electrică şi potenţialul redox exprimă valori negative, ceea ce explică faptul că descreşterea conductivităţii electrice, determină creşterea potenţialului redox. De asemenea se observă că s-a obţinut un număr mare de corelaţii pozitive între metalele din sol analizate, cu alte cuvinte se poate afirma, -concentraţia unui metal poate să influenţeze mobilitatea sau biodisponibilitatea altui metal.

Tabelul 7.17 / *Table 7.17*

Corelația Person dintre concentrația de metale totale din sol și proprietățile fizico-chimice ale acestuia /
Person Correlation between the concentration of total metals in the soil and the physico-chemical properties

	Na (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)	pH-ul	Potențialul Redox / Potential redox (mV)	Conductivitatea Electrică / Electrical conductivity (µS / cm)
Na (mg/kg)	1.000												
Ca (mg/kg)	-0.581*	1.000											
Mg (mg/kg)	-0.561	0.481	1.000										
Fe (mg/kg)	0.662*	0.681*	0.705*	1.000									
Cu (mg/kg)	0.610*	-0.748**	-0.810**	0.891**	1.000								
Zn (mg/kg)	0.619*	-0.743**	-0.764**	0.936**	0.980**	1.000							
Pb (mg/kg)	0.663*	-0.760**	-0.791**	0.923**	0.981**	0.971**	1.000						
Cd (mg/kg)	0.556	-0.624*	-0.730**	0.863**	0.910**	0.913**	0.852**	1.000					
Ni (mg/kg)	0.635*	-0.741**	-0.802**	0.954**	0.980**	0.979**	0.985**	0.911**	1.000				
Co (mg/kg)	0.560	-0.701*	-0.724**	0.848**	0.909**	0.936**	0.927**	0.723**	0.896**	1.000			
pH-ul	-0.732**	0.204	0.010	-0.125	0.095	-0.118	0.096	-0.170	-0.082	-0.047	1.000		
Potențialul redox (mV)	0.155	0.108	0.443	-0.410	-0.476	-0.437	-0.435	-0.536	-0.498	-0.312	-0.572	1.000	
Conductivitatea electrică (µS / cm)	0.196	0.601*	0.528	0.778**	0.828**	0.820**	0.808**	0.802**	0.834**	0.695*	0.309	-0.739**	1.000

*Corelația este semnificativă la 0.05; ** Corelația este semnificativă la 0.01; n=3 /
**Correlation is significant at the 0.05 level; **Correlation is significant at the 0.01 level; n=3.*

Pe baza coeficienților de corelație negativi se poate afirma, că în cazul în care concentrația macroelementelor (*Mg* și *Ca*) crește, concentrația metalelor grele (*Co*, *Ni*, *Cd*, *Pb*) scade dar și invers.

În solul plantațiilor viticole, concentrația de *Zn*, *Cu* este mult mai mare decât în restul solurilor agricole, această creștere, poate fi asociată cu procesele de fertilizare dar și cu folosirea diferitelor produse chimice destinate protecției viței de vie, acest lucru ar putea fi unul dintre motivele pentru care concentrația de metale din sol este în strânsă legătură cu concentrația de metale din coardă și frunză. De asemenea unele caracteristici ale comportamentului ionilor metalici pot contribui și ei la această strânsă legătură. De exemplu, raza ionilor de Zn^{2+} este foarte asemănătoare cu razele Fe^{2+}-ului și Mn^{2+}-ului.

7.9.2. Corelarea rezultatelor din coardă cu rezultate din frunză

Pentru evidențierea influenței concentrației de macro,-microelemente și metale grele în plantă s-au efectuat corelații simple, obținându-se astfel valorile coeficienților de corelație Pearson între valorile medii ale metalelor studiate din coardă și valorile medii ale metalelor din frunză. Motivul principal pentru care s-au realizat aceste corelații este acela de a vedea dacă cele două părți distincte ale viței de vie (coardă și frunză) se pot influența reciproc.

Privitor la coeficienții de corelație Pearson pozitivi obținuți (tabelul 7.18), se poate afirma că, metalele din coardă sunt corelate cu metalele din frunză, astfel că un metal dacă are o concentrație mai mare în coardă este foarte probabil ca el să se regăsească și în frunză într-o concentrație mare.

De asemenea se mai observă că metalele grele, pot să se influențeze reciproc. Cazul *Pb* și *Zn* (0.983**); *Cd* și *Zn* (0.913**); *Ni* și *Pb* (0.653**); *Co* și *Cd* (0.854**); *Pb* și *Cu* (0.773**), ceea ce înseamnă că dacă concentrația unui metal crește, crește și concentrația celuilalt metal.

În cazul indicilor de corelație negativi, se poate afirma că, dacă concentrația macroelementelor *Na*, *Ca* și *Mg* crește, scade concentrația microelementelor și a metalelor grele dar și invers (*Na* și *Ni* -0.617**; *Ca* și *Cu* -0.612**; *Mg* și *Fe* -0.763**).

Tabelul 7.18 / *Table 7.18*

Corelația Person dintre concentrația de metale totale din coardă și metale din frunză
Person Correlation between the concentration of total metals in rope and metals of leaf

	Na (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)
Na (mg/kg)	1.000									
Ca (mg/kg)	-0.476*	1.000								
Mg (mg/kg)	-0.531*	0.816**	1.000							
Fe (mg/kg)	0.821**	-0.555*	-0.763**	1.000						
Cu (mg/kg)	-0.156	-0.612**	-0.587*	0.106	1.000					
Zn (mg/kg)	-0.315	-0.355	-0.441	0.047	0.801**	1.000				
Pb (mg/kg)	-0.351	-0.283	-0.370	-0.037	0.773**	0.983**	1.000			
Cd (mg/kg)	-0.123	-0.437	-0.681**	0.378	0.739**	0.828**	0.763**	1.000		
Ni (mg/kg)	-0.617**	0.089	0.256	-0.668**	0.426	0.569*	0.653**	0.098	1.000	
Co (mg/kg)	0.058	-0.370	-0.687**	0.486*	0.570*	0.638**	0.630**	0.854**	-0.068	1.000

*Corelația este semnificativă la 0.05; ** Corelația este semnificativă la 0.01; n=3 /
**Correlation is significant at the 0.05 level; **Correlation is significant at the 0.01 level; n=3.*

7.9.3. Corelarea rezultatelor din must cu conţinutul de zahăr, aciditatea totală şi pH-ul din must

Pentru a stabili dacă concentraţia de metale din must a influenţat conţinutul în zahăr aciditatea totală şi pH-ului s-au realizat corelaţii parţiale.

După cum se poate observa (tabelul 7.19), conţinutul de zahăr, dar şi pH-ul mustului nu a fost influenţat de nici un metal, valorile indicilor de corelaţie Pearson fiind mici. În schimb aciditatea totală din must a fost semnificativ influenţată de conţinutul de *Ca* (-0.785 *), indicele de corelaţie fiind negativ, astfel cu cât concentraţia de *Ca* din must creşte valoarea acidităţii totale scade, dar şi invers. De asemenea se mai poate observa că şi concentraţia de *Pb* din must influenţează distinct semnificativ aciditatea totală din must (0.821**), doar că în cazul acesta valoarea indicelului de corelaţie este pozitiv (cu cât creşte concentraţia de *Pb* din must cu atât va creşte şi valoarea acidităţii totale, dar şi invers).

7.9.4. Corelarea rezultatelor din must cu rezultatele din vin

Pentru a se evidenţia dacă concentraţia de macro,-microelemente şi metale grele din must influenţează concentraţia celor din vin s-au efectuat corelaţii simple, obţinându-se astfel valorile coeficienţilor de corelaţie Pearson între, valorile medii ale metalelor studiate din must şi valorile medii ale metalelor din vin. Se poate observa că valorile coeficienţilor de corelaţie Pearson sunt pozitivi, atât în cazul macro,-microelementelor dar şi a metalelor grele.

În tabelul 7.20. valorile coeficienţilor de corelaţie indică existenţa unor legături strânse, semnificative (*Zn* şi *Ca* 0.567*; *Cu* şi *Mg* 0.588*; *Zn* şi *Mg* 0.474*; *Ni* şi *Mg* 0.475*), şi distinct semnificative (*Mg* şi *Ca* 0.941**; *Cu* şi *Fe* 0.940**) între majoritatea parametrilor studiaţi.

Cu alte cuvinte, concentraţia macro,- microelementelor şi metalelor grele din vin este direct influenţată de concentraţia macro,- microelementelor şi metalelor grele din must, cel mai important aspect al acestor metale este concentraţia sau cantitatea în care se găsesc în must (cu cât un metal greu este într-o cantitate mai mare în must este posibilitatea ca respectivul metal greu să se găsească şi în vin într-o cantitate mare).

Tabelul 7.19 / *Table 7.19*

Corelația Person dintre concentrația de metale totale din must și conținutul de zahăr, aciditatea totală și pH-ul din must / *Person Correlation between the concentration of total metals in must and sugar content, total acidity and pH from must*

	Na (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)	Zahăr / Sugar (g/l)	Aciditatea totală / Total Acidity (H_2SO_4)	pH-ul
Na (mg/kg)	1.000												
Ca (mg/kg)	-0.165	1.000											
Mg (mg/kg)	-0.118	0.657	1.000										
Fe (mg/kg)	0.831**	0.198	0.240	1.000									
Cu (mg/kg)	0.780*	-0.124	-0.239	0.829**	1.000								
Zn (mg/kg)	0.830**	0.056	0.134	0.861**	0.835**	1.000							
Pb (mg/kg)	0.627	-0.487	-0.038	0.581	0.642	0.719*	1.000						
Cd (mg/kg)	0.880**	-0.117	-0.139	0.879**	0.961**	0.921**	0.679*	1.000					
Ni (mg/kg)	0.726*	0.056	-0.088	0.836**	0.940**	0.864**	0.534	0.942**	1.000				
Co (mg/kg)													
Zahăr (g/l)	0.412	-0.402	-0.246	0.211	0.073	0.050	0.393	0.121	-0.065		1.000		
Aciditatea totală	0.377	-0.785*	-0.325	0.090	0.244	0.322	0.821**	0.293	0.082		0.561	1.000	
pH-ul	0.337	-0.152	-0.447	-0.037	0.087	0.042	-0.315	0.191	0.114		0.093	-0.171	1.000

*Corelația este semnificativă la 0.05; ** Corelația este semnificativă la 0.01; n=3 /
**Correlation is significant at the 0.05 level; **Correlation is significant at the 0.01 level; n=3.*

Tabelul 7.20 / *Table 7.20*

Corelația Person dintre concentrația de metale totale din must și vin /
Person correlation between the concentration of total metals in must and wine

	Na (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)
Na (mg/kg)	1.000									
Ca (mg/kg)	0.318	1.000								
Mg (mg/kg)	0.253	0.941**	1.000							
Fe (mg/kg)	0.744**	0.771**	0.714**	1.000						
Cu (mg/kg)	0.704**	0.664**	0.588*	0.940**	1.000					
Zn (mg/kg)	0.871**	0.567*	0.474*	0.825**	0.823**	1.000				
Pb (mg/kg)	0.729**	0.225	0.233	0.709**	0.737**	0.634**	1.000			
Cd (mg/kg)	0.867**	0.165	0.141	0.702**	0.758**	0.825**	0.797**	1.000		
Ni (mg/kg)	0.647**	0.595**	0.475*	0.825**	0.896**	0.849**	0.546*	0.737**	1.000	
Co (mg/kg)										

*Corelația este semnificativă la 0.05; ** Corelația este semnificativă la 0.01; n=3 /
**Correlation is significant at the 0.05 level; **Correlation is significant at the 0.01 level; n=3.*

7.9.5. Corelarea rezultatelor din vin cu analiza fizico-chimică a vinului

În vederea evidenţierii influenţei concentraţiei de macro,- microelemente şi metale grele din vin asupra calităţii vinului s-au efectuat corelaţii parţiale, obţinându-se astfel valorile coeficienţilor de corelaţie Pearson între valorile medii ale concentraţiei de metale studiate din vin şi valorile medii ale analizelor fizico-chimice ale vinului.

Privitor la conţinutul de alcool din vin, aciditatea totală, aciditatea volatilă, pH-ul şi densitatea, nu s-a găsit nici o corelaţie între acestea şi concentraţia de macro,- microelemente şi metale grele din vin.

Valoarea extractului sec a fost influenţată semnificativ de concentraţia *Na* şi *Fe* din vin, având indicele de corelaţie negativ (-0.702**Na*), (-0.777**Fe*) dacă concentraţia de *Na* şi *Fe* din vin creşte, creşte şi valoarea extractului sec, dar şi invers. Extractul sec a fost influenţat semnificativ de concentraţia de *Mg* din vin (0.754*), în timp ce *Ca* (0.800**) şi *Pb* (0.940**), au avut o influenţă distinct semnificativă asupra extractului sec din vin (Tabelul 7.21).

Extractul sec nereducător a fost influenţat semnificativ de concentraţia de *Na* (-0.747*); *Cu* (-0732*); *Zn* (-0.702*); *Cd* (-0.736*), având indicele de corelaţie negativ (dacă concentraţia de *Na, Cu, Zn* şi *Cd* creşte, valoarea extractului sec nereducător scade, şi invers). Valorile extractului sec nereducător au fost distinct semnificative faţă de concentraţia de *Fe* din vin (-0.799**) şi cea de *Cd* (-0.736**), cu indicele de corelaţie negativ (cu cât concentraţia acestor metale scade, valoarea extractului sec nereducător creşte dar şi invers).

Extractul sec a influenţat distinct semnificativ valorile extractului sec nereducător, având cu coeficientul de corelaţie Pearson 0.992**, reprezentând o corelaţie foarte înaltă.

SO_2 liber a fost distinct influenţat de concentraţia de *Cu* şi *Cd* din must (0.884**; 0.853**), în timp ce Zn (0.785*) a influenţat semnificativ valoarea SO_2 liber din vin.

Valoarea conţinutului de SO_2 total a fost distinct semnificativ influenţat de concentraţia *Cu* (0.834*); *Cd* (0.804**) dar şi de valoarea SO_2 liber (0.976**), în timp ce concentraţia *Zn* (0.708*) din vin a influenţat semnificativ valoarea conţinutului de SO_2 total.

Tabelul 7.21 / *Table 7.21*

Corelația Person dintre concentrația de metale totale din must cu analizele fizico-chimice din vin

Person correlation between the concentration of total metals in must with physico-cehmical analyzes of wine

	Na (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)	Extract sec / Dry extract (g/l)	Extract sec nereducător / Non-reducing extract (mg/l)	SO_2 Liber / Free SO_2 (mg/l)	SO_2 Total / Total SO_2 (mg/l)
Na (mg/kg)	1.000													
Ca (mg/kg)	-0.510	1.000												
Mg (mg/kg)	-0.661	0.946**	1.000											
Fe (mg/kg)	0.975**	-0.638	-0.734*	1.000										
Cu (mg/kg)	0.866**	-0.251	-0.404	0.793*	1.000									
Zn (mg/kg)	0.876**	-0.186	-0.307	0.809**	0.946**	1.000								
Pb (mg/kg)	0.801**	-0.859**	-0.877**	0.872**	0.666	0.619	1.000							
Cd (mg/kg)	0.709*	-0.219	-0.281	0.668*	0.930**	0.858**	0.621	1.000						
Ni (mg/kg)	0.295	-0.464	-0.377	0.363	0.342	0.211	0.418	0.532	1.000					
Co (mg/kg)														
Extract sec	-0.702*	0.800**	0.754*	-0.777*	-0.643	-0.625	0.940**	0.657	-0.425		1.000			
Extract sec nereducător	-0.747*	0.742*	0.718*	-0.799**	-0.723*	-0.702*	-0.932**	-0.736*	-0.443		0.992**	1.000		
SO_2 liber	0.590	0.008	-0.138	0.483	0.884**	0.785*	0.363	0.853**	0.305		-0.440	-0.527	1.000	
SO_2 total	0.529	0.047	-0.119	0.395	0.834**	0.708*	0.293	0.804**	0.310		-0.361	-0.456	0.976**	1.000

*Corelația este semnificativă la 0.05; ** Corelația este semnificativă la 0.01; n=3 /

**Correlation is significant at the 0.05 level; **Correlation is significant at the 0.01 level; n=3.*

7.10. FACTORUL DE CONCENTRARE (CF) AL MACRO,-MICROELEMENTELOR ŞI METALELOR GRELE ÎN SISTEMUL SOL-PLANTĂ

Factorul de concentrare (CF), denumit şi factor de bioacumulare, sau factor de absorbţie, reprezintă concentraţia elementului din plantă (viţa de vie) raportată la concentraţia elementului din solul suport de creştere. Valoarea acestui factor este un indicator esenţial în studiul mecanismelor de absorbţie a plantelor, fiind larg utilizat pentru studiile de biomonitorizare (MINGORANCE et al., 2005; CHAMBERLAIN et al., 1983).

Raportul >1 caracterizează plantele acumulatoare, raportul ~1 caracterizează plantele indicatoare, care nu sunt influenţate de elementul respectiv, iar <1 indică excluderea elementului respectiv de plantă (BAKER, 1981).

Analizând datele obţinute (tabelul 7.22.) se observă că valorile factorului de concentrare (CF) diferă de la un soi de la altul.

Tabelul 7.22 / *Table 7.22*

Valorile medii ale factorilor de concentrare (CF)
Concentration factors average values (CF)

Soiurile / Variety	Na (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)
Fetească albă	0.154	0.838	0.338	0.037	0.018	0.023	0.010	0.188	0.086	0.387
Fetească regală	0.162	0.781	0.346	0.044	0.021	0.026	0.010	0.240	0.090	0.338
Riesling italian	0.161	0.746	0.367	0.040	0.021	0.023	0.006	0.192	0.085	0.154
Media/ Average	0.159^{V}	0.788^{I}	0.350^{II}	0.041^{VII}	0.020^{IX}	0.024^{VIII}	0.009^{X}	0.207^{IV}	0.087^{VI}	0.293^{III}
STDEV	0.004	0.046	0.015	0.003	0.002	0.001	0.002	0.029	0.003	0.123
RSD%	2.681^{X}	5.887^{VII}	4.169^{VIII}	8.008^{V}	8.635^{IV}	6.270^{VI}	24.557^{II}	14.064^{III}	3.330^{IX}	41.960^{I}

Numerele romane reprezintă ordinea descrescătoare a valorilor medii ale factorilor de concentraţie (CF). / *The roman numerals represent average values descending order of concentration factors (CF).*

Ordinea valorilor medii ale factorului de concentrare, între concentraţia medie de metale din sol şi concentraţia de metale din coardă a fost: *Ca* > *Mg* > *Co* > *Cd* > *Na* > *Ni* > *Fe* > *Zn* > *Cu* > *Pb*.

Cea mai mare valoare medie a factorului de concentrare a fost înregistrată de *Ca* (0.78), urmat de *Mg* (0.35). La polul opus cu cele mai mici valori medii ale factorului de concentrare au fost înregistrate de *Ni* (0.08); *Fe* (0.04); *Zn* (0.02); *Cu* (0.02); *Pb* (0.009).

Valorile factorului de concentrare sunt mai <1 pentru cele zece metale studiate, de unde se poate trage concluzia că aceste metale au un grad scăzut de translocare/bio-disponibilitate. Ele sunt în concentrații optime (macroelementele) pentru vița de vie, doar că aceasta nu le asimilează, ceea ce demonstrează că soiurile de viță de vie manifestă un comportament de selectare, bazat în principal pe nutriția viței de vie. Privitor la metalele grele, pe baza factorului de concentrare se poate afirma că vița de vie manifestă un comportament de excludere față de poluarea cu metale grele.

Deși concentrațiile de metale grele din sol prezintă valori destul de mari, în unele cazuri (arealul Baia Mare) acestea sunt cu mult peste limita maximă admisă de lege, vița de vie are la dispoziție diferite mecanisme de apărare împotriva acestor metale grele, fiind o plantă cu o capacitate mare de adaptare.

7.11. FACTORUL DE TRANSLOCARE (TF) AL MICRO,-MACROELEMENTELOR ȘI METALELOR GRELE ÎN SISTEMUL SOL-PLANTĂ-VIN

Factorul de translocare (TF) a metalelor de la nivelul solului spre părțile aeriene ale plantelor reprezintă un indicator esențial care permite aprecierea mobilității metalelor grele în plante și a pericolului translocării metalelor spre părțile comestibile ale plantei, în cazul nostru asupra mustului și vinului produs.

Pentru a studia trasabilitatea metalelor analizate, pe lanțul sol-coardă-frunză-must-vin, au fost calculați factorii de transfer dintre: coardă-sol; frunză-coardă; must-coardă; vin-must, ca raport dintre concentrația metalelor dintre: coardă-sol; frunză-coardă; must-coardă; respectiv vin-must.

În cazul factorului de translocare înregistrat (tabelul 7.23) între coardă-sol cele mai mari valori au fost înregistrate de *Ca* (0,788), *Mg* (0.350), *Co* (0,293) și *Cd* (0,207). Valorile factorului de transfer calculat indică o translocare mai ușoară a acestor metale din sol spre coarda viței de vie. Ordinea valorilor medii ale factorului de translocare dintre coardă-sol a fost următoarea: *Ca>Mg>Co>Cd>Na>Ni>Fe>Zn>Cu>Pb*. De asemenea se mai poate observa că *Fe* (0,041), *Zn* (0,024), *Cu* (0,020) și *Pb* (0,009) au un factor de translocare mic, cu alte cuvinte vița de vie blochează la nivelul sistemului radicular aceste metale.

Tabelul 7.23 / *Table 7.23*

Valorile medii ale factorilor de translocare în sistemul sol-viță de vie-vin (mg/kg and mg/l) (TF)

The mean values of translocation factors in system soil-grapevine-wine (mg/kg and mg/L) (TF)

Soiurile / Variety	Na	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Co	
TF*** Coadă / Sol / TF Canes / Soils											
Fetească albă	0.154	0.838	0.338	0.037	0.018	0.023	0.010	0.188	0.086	0.387	
Fetească regală	0.162	0.781	0.346	0.044	0.021	0.026	0.010	0.240	0.090	0.338	
Riesling italian	0.161	0.746	0.367	0.040	0.021	0.023	0.006	0.192	0.085	0.154	
Media/ Average	0.159	0.788	0.350	0.041	0.020	0.024	0.009	0.207	0.087	0.293	Ca>Mg>Co>Cd>Na>Ni>Fe>Zn>Cu>Pb
STDEV*	0.004	0.046	0.015	0.03	0.002	0.001	0.002	0.029	0.003	0.123	
RSD%**	2.681	5.887	4.169	8.008	8.635	6.270	24.557	14.064	3.330	41.960	Co>Pb>Cd>Cu>Fe>Zn>Ca>Mg>Ni>Ca
TF Frunză / Coardă / TF Leaves / Canes											
Fetească albă	0.202	1.248	1.993	0.255	0.952	1.110	1.388	0.688	1.969	0.191	
Fetească regală	0.209	1.315	1.811	0.228	0.916	1.037	1.111	0.483	1.810	0.205	
Riesling italian	0.199	1.332	1.798	0.237	0.857	1.216	2.227	0.658	1.765	0.381	
Media/ Average	0.203	1.298	1.868	0.240	0.909	1.121	1.575	0.610	1.848	0.259	Ni>Mg>Pb>Ca>Zn>Cu>Cd>Co>Fe>Na
STDEV*	0.005	0.044	0.109	0.014	0.048	0.090	0.581	0.111	0.107	0.106	
RSD%**	2.547	3.401	5.830	5.698	5.267	8.020	36.875	18.208	5.800	40.959	Co>Pb>Cd>>Zn>Mg>Ni>Fe>Cu>Ca>Na
TF Must / Coardă / TF Must / Canes											
Fetească albă	0.035	0.064	0.228	0.041	0.292	0.173	0.011	0.032	0.075	0.000	
Fetească regală	0.034	0.062	0.213	0.036	0.227	0.133	0.017	0.025	0.055	0.000	
Riesling italian	0.041	0.080	0.221	0.044	0.221	0.172	0.012	0.019	0.045	0.000	
Media/ Average	0.037	0.069	0.221	0.040	0.247	0.159	0.014	0.025	0.058		Cu>Mg>Zn>Ca>Ni>Fe>Na>Cd>Pb>Co
STDEV*	0.003	0.010	0.008	0.004	0.040	0.022	0.003	0.007	0.015		
RSD%**	9.204	14.600	3.434	10.043	16.088	14.114	23.075	26.316	26.145		Cd>Ni>Pb>Cu>Zn>Ca>Fe>Na>Mg>Co
TF Must / Vin / TF Must / Wine											
Fetească albă	0.740	0.422	0.501	0.157	0.047	0.332	0.385	0.800	0.071	0.000	
Fetească regală	0.768	0.395	0.464	0.195	0.041	0.381	0.366	0.600	0.093	0.000	
Riesling italian	0.699	0.412	0.522	0.155	0.049	0.333	1.111	0.667	0.121	0.000	
Media/ Average	0.736	0.410	0.496	0.169	0.046	0.349	0.621	0.689	0.095		Na>Cd>Pb>Mg>Ca>Zn>Fe>Ni>Cu>Co
STDEV*	0.034	0.014	0.029	0.022	0.004	0.028	0.425	0.102	0.025		
RSD%**	4.688	3.351	5.927	13.195	8.607	7.993	68.484	14.783	26.617		Pb>Ni>Cd>Fe>Cu>Zn>Mg>Na>Ca>Co

*STDEV = Deviația standard / *Standard deviation.*

**RSD% = Deviația standard relativă / *Relative standard deviation.*

***TF = Factorul de translocare / *translocation factors.*

Din analiza conținutului mediu în metale se evidențiază valori inferioare conținuturilor din frunză și coardă, iar conținuturile metalelor din vin sunt inferioare conținuturilor din must.

Pe de altă parte a fost evidențiat faptul că, valorile coeficienților de translocare din must-coardă respectiv vin-must prezintă valori subunitare, acest lucru se explică prin intenția redusă de acumulare de metale a viței de vie, în special a metalelelor toxice. Acest aspect demonstrează faptul că vița de vie intervine cu mecanisme specifice, pentru a bloca acumularea metalelor toxice (*Pb* și *Cd*) și de a nu ajunge aceste metale în bobul de strugure.

Procesele fizico-chimice dar și biologice care au loc la transformarea mustului în vin, generează reducerea concentrațiilor de metale grele, acest lucru este demonstrat atât din valorile mai reduse ale metalelor analizate din vin, cât și din mustul sau din valorile subunitare ale factorilor de transfer.

CAPITOUL VIII

CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

Cercetările referitoare la trasabilitatea unor macro-, microelemente și metale grele în sistemul sol-plantă, a unor soiuri de struguri pentru vin alb de calitate (Fetească albă, Fetească regală și Riesling italian) cultivate în nord-vestul României (Baia Mare, Șimleul Silvaniei și Turulung Vii) în vederea obținerii unei imagini cât mai ample despre modul în care metalele grele influențează creșterea și fructificarea vița de vie, în condițiile unei poluări cu metale grele a solului pentru vița de vie.

Pe parcursul cercetărilor, în urma analizării datelor obținute au fost desprinse o serie de concluzii dar și recomandări.

8.1. CONCLUZII

Concluzii privind condițiile ecoclimatice din arealele de cultură

1. Din punct de vedere climatic, cele trei areale de unde s-au prelevat probele (Baia Mare, Șimleul Silvaniei și Turulung Vii) se încadrează într-un climat boreal cu ierni aspre, veri lungi și răcoroase, iar precipitațiile cad în cantități mai mari în lunile august și septembrie. La polul opus cele mai puține precipitații cad în lunile ianuarie și februarie.
2. Analizând principalele condiții ecoclimatice care au efect hotărâtor asupra creșterii și fructificării viței de vie, se constată că acestea au valori diferite de studiile din anii anteriori. Astfel că, în anul 2013 s-au înregistrat valorii medii ale temperaturii aerului peste media multianuală, excepție face arealul Șimleul Silvanie unde valoarea medie a aerului în anul 2013 (11,0 ^{0}C) este mai mică decât media temperaturii aerului celor zece ani anteriori (12,2^{0}C). Sub aspectul temperaturii se poate observa că vița de vie dispune, în zonele studiate de acest factor fundamental pe toată perioada anului, dar și în lunile cu maximă desfășurare a principalelor fenofaze (diferențierea mugurilor de rod, acumularea zaharurilor în boabe, dar și maturarea lemnului). Cele mai călduroase luni

s-au dovedit a fi lunile iulie și august în toate arealele studiate. La Șimleul Silvaniei au fost cele mai mari temperaturi medii anuale atât în anul 2013 (11,1 ^{0}C) cât și în perioada 2004-2012 (12,2 ^{0}C).

3. Lungimea perioadei de vegetație se încadrează în limitele normale culturii viței de vie, peste 170 zile, fiind în anul 2013 mult peste această limită: 181 zile la Baia Mare, 190 zile la Turulung și 195 zile la Șimleul Silvaniei.
4. Valorile coeficientului termic ne arată că în perioada 2004-2012 și 2013, în toate cele trei areale luate în studiu sunt resurse termice suficiente pentru cultura viței de vie, la Șimleul Silvaniei valoarea este peste limita maximă, iar în arealul Baia Mare se apropie de limita minimă pentru cultura viței de vie.
5. Suma orelor de strălucire a soarelui, în anul 2013, s-a situat sub limita minimă admisă pentru cultura viței de vie (1200 ore) la Baia Mare (1184 ore) neasigurând parcurgerea tuturor fenofazelor la momentele caracteristice soiurilor. În celelalte areale valorile au fost superioare valorii minime, remarcându-se arealul Șimleul Silvaniei cu 1633 ore.
6. În ceea ce privește regimul precipitațiilor, putem concluziona că anul 2013 a fost un an cu precipitații mai scăzute, în comparație cu media anilor 2004-2012 în cele trei areale luate în studiu.
7. În perioada 2004-2012 coeficientul precipitațiilor este mai mare decât în anul 2013, excepție face arealul Baia Mare unde Cp în 2013 (3,18) este mai mare decât Cp în 2004-2012 (3,11), la Șimleul Silvaniei valorile fiind ușor sub limita de stabilitate pentru cultura viței de vie (1,67), care exprimă un deficit de precipitații, dar favorabilitate pentru calitate.
8. Referitor la gradul de acoperire a cerului cu nori, acesta este mai pronunțat în lunile de iarnă, atingând un maxim în luna decembrie, scăzând treptat până în luna august când se înregistrează valoarea maximă.

Concluzii privind influența condițiilor ecoclimatice din zonele de proveniență a soiurilor studiate asupra calității strugurilor

9. Cea mai mare greutate a strugurelui, s-a înregistrat la soiul Fetească albă, iar cea mai mică la Fetească regală.

10. Soiul Fetească regală a obținut cea mai mare valoare a masei medii a unui bob, iar cea mai mică la soiul Riesling italian.
11. Însușirile uvologice sunt influențate în primul rând de soi, dar și de zona de cultură. Valorile acestor însușiri sunt mai mari în arealul cel mai favorabil Șimleul Silvaniei și mai mici în arealul mai puțin favorabil Baia Mare.
12. Indicii uvologici de structură, de boabe și de alcătuire a bobului, sunt influențați de însușirile biologice ale soiurilor și nu de arealul de cultură.

Concluzii privind influența condițiilor ecoclimatice din zonele de proveniență a soiurilor studiate asupra calității mustului

13. Conținutul de zahăr depinde în primul rând de arealul de cultură, astfel indiferent de soi cele mai mari cantități s-au înregistrat în arealul Șimleul Silvaniei și Turulung Vii, iar cele mai mici în arealul Baia Mare. Dintre soiuri s-a remarcat Fetească albă cu cele mai mari acumulări în zaharuri în toate zonele de cultură. Feteasca regală are cea mai mică valoare medie a zahărului 178 g/l, motiv pentru care în funcție de arealul de cultură, din acest soi se pot obține vinuri de calitate superioară sau vinuri de consum curent.
14. Cu privire la aciditatea totală, soiul a avut o influență foarte semnificativă, în timp ce zona a avut o influență distinct semnificativă. Cele mai mari valori s-au înregistrat la Baia Mare, iar cele mai mici la Șimleul Silvaniei. Dintre soiurile analizate, Fetească regală a avut cele mai mari valori ale acidității.
15. pH-ul nu a fost influențat de factorul zonă, aceasta fiind o caracteristică de soi.

Concluzii privind influența condițiilor ecoclimatice din zonele de proveniență a soiurilor studiate asupra calității vinului

16. Tăria alcoolică a fost influențată în principal de zona de cultură, pe baza rezultatelor se poate afirma că, vinurile obținute sunt vinuri de calitate superioară (VS), excepție face vinul obținut din soiurile Fetească albă și Fetească regală cultivate în arealul Baia Mare, care pot fi considerate vinuri curente de masă. Tăria alcoolică a oscilat între 11,9 % vol.

alcoolice la Fetească albă, 9,8 % vol. alcoolice la Fetească regală și 11,7 % vol. alcoolice la Riesling italian.

17. Prin înregistrarea unor valori ale acidității totale cuprinse între 5,15 și 4.49 H_2SO_4 la cele trei soiuri analizate, este asigurată pretabilitatea pentru învechire, iar împreună cu conținutul ridicat în alcool este asigurată stabilitatea biologică a vinurilor.
18. Raportând rezultatele obținute în ceea ce privește extractul sec nereducător la legislația în vigoare, se poate observa că, majoritatea vinurilor tinere obținute, potrivit legii pot fi încadrate în vinuri de calitate superioară (VS), cu indicație geografică, excepție face vinul obținut din soiul Fetească albă (17,0 g/l) cultivat în arealul Baia Mare și Fetească regală (16,5 g/l) cultivat în același areal, acestea pot fi încadrate în vinuri curente de masă.
19. Conținutul în SO_2 liber este unul destul de mic, mai mic decât cel prevăzut de lege, astfel vinurile obținute pot fi consumate/păstrate.
20. Tendința generală ce se înregistrează pe plan mondial este de scădere a limitelor de SO_2 admis în vinuri, iar cum cea mai mare cantitate de SO_2 total a fost înregistrată la vinul obținut din soiul Fetească albă (cu valoarea 143,36 mg/l) și Riesling italian (cu valoarea de 93,44 mg/l), aceste valori se încadrează în limita impusă de către statul Român și Comisia Europeană, de 201 g/l pentru vinurile albe și roze seci.

Concluzii privind influența condițiilor ecoclimatice specifice arealelor de cercetare și efectele acestora în dimensionarea fenomenului de poluare/contaminare

21. În arealul Baia Mare, există condiții climatice (temperatura, direcția vânturilor predominante, intensitatea lor), dar și tipul de sol, favorizează persistența poluanților, atât în atmosferă cât și menținerea acestora în concentrații crescute în troposfera inferioară, influențând negativ starea de poluare a arealului respectiv, și a solului.
22. Celelalte două areale luate în studiu (Turulung Vii și Șimleul Silvaniei), nu sunt supuse procesului de poluare cu metale grele, din simplul fapt că este o distanță considerabil de mare intre ele și sursa de poluare, chiar dacă concentrația unor metale grele este mai mare, ele pot să provină în principal din procesul de fertilizare sau din tratamentele fitosanitare.

Concluzii privind evaluarea cantitativă a unor micro-, macroelemente și metale grele în solul podgoriilor

23. În arealul Baia Mare tipul de sol caracteristic este aluviosolul, în Șimleul Silvaniei luvosolul, iar în arealul Turulung Vii preluvosolul.
24. În ceea ce privește concentrația de metale, pe baza cercetărilor se poate afirma că valorile concentrațiilor scad odată cu creșterea adâncimii profilului de sol.
25. Parametrii fizico-chimici ai solurilor studiate (pH-ul, potențialul redox, conductivitatea electrică) sunt factori care determină mobilitatea dar și accesibilitatea metalelor grele (*Cd*, *Pb*, *Ni*, *Co*, *Zn*) în sistemul sol-plantă. Valorile destul de scăzute ale pH-ului mai cu seamă în arealul Baia Mare, determină creșterea concentrației totale a metalelor grele în sol.
26. Concentrația macroelementelor (*Na*, *Ca*, *Mg*) variază în funcție de adâncimea profilului de sol, înregistrează cele mai mici concentrații în arealul Baia Mare, iar cele mai mari în arealul Șimleul Silvaniei.
27. Arealul Baia Mare, are cele mai mari concentrații în metale grele, *Pb*, *Cd*, *Ni*, *Co*, valorile acestora depășesc cu mult limita maximă admisă de legislația în vigoare de la noi din țară. Aceste concentrații mari pot fi puse pe seama poluării din arealul Baia Mare.
28. La Șimleul Silvanei și Turulung Vii, valorile concentrațiilor pentru metalele grele sunt sub limita maximă admisă de legislația în vigoare.

Concluzii privind evaluarea cantitativă a unor micro-, macroelemente și metale grele în coardă și frunză

29. În ceea ce privește valorile concentrației de metale din coarda și frunza viței de vie, din cele trei areale luate în studiu, se poate afirma pe baza cercetărilor desfășurate că cea mai mare influență o are arealul dar și apropierea de sursa de poluare.
30. Din cei doi factori care s-au luat în considerare, zona și soiul, se poate afirma că cea mai mare influență a avut-o zona, decât soiul.

31. În țara noastră nu există o legislație în vigoare, la care să putem raporta rezultatele obținute în urma evaluării cantitative a unor micro-, macroelemente și metale grele din coardă și frunză, dar se poate sublinia faptul că, concentrațiile metalelor grele din coardă și frunză poartă amprenta arealului de creștere. În arealul Baia Mare concentrația metalelor grele analizate a fost mult mai ridicată comparativ cu rezultatele obținute în celelalte două areale luate în studiu.

Concluzii privind evaluarea cantitativă a unor micro-, macroelemente și metale grele în must

32. Acumularea ionilor metalici de macroelemente (*Na*, *Ca*, *Mg*), microelemente (*Fe*, *Cu*, *Zn*) și metale grele (*Pb*, *Cd*, *Ni*, *Co*) a fost influențată în primul rând de zona de cultură a soiurilor analizate și în al doilea rând de soiul cultivat.
33. Cele mai mari concentrații ale acestor ioni analizați au fost identificate în musturile produse din soiurile cultivate în arealul Baia Mare, putându-se afirma că cele mai mari concentrații de metale grele au fost înregistrate în mustul soiurilor cultivate în arealul Baia Mare, o posibilă explicație pentru aceste concentrații mari de *Pb*, *Cd*, *Ni*, și *Co* ar fi că arealul de cultură încă prezintă urme destul de grave de poluare.

Concluzii privind evaluarea cantitativă a unor micro-, macroelemente și metale grele în vin

34. Și în cazul vinului, acumularea de metale a fost influențată în mare parte de arealul de cultură dar și de soi. Comparativ cu mustul, vinul conține concentrații destul de reduse de metale, în special de microelemente și metale grele. O posibilă explicație pentru acestă reducere a concentrației de metale ar fi procesul de fermentație a mustului care influențează în mod direct apariția unor compuși greu solubili și care sunt eliminați din vin prin drojdia vinului.
35. Raportând valoarea concentrației de *Na* obținută în urma analizelor la legislați, se observă că la vinul obținut acesta este cu mult sub limita maximă admisă de O.I.V. (60 mg/l *Na*).

36. Analizând concentrația metalelor grele (*Cu, Zn* și *Cd*) se poate observa că vinul obținut din cele trei soiuri luate în testare, cultivate în arealul Baia Mare, a obținut concentrații de *Cu, Zn* și *Cd* peste limita maximă admisă de lege.
37. Concentrația în *Pb* este peste limita maximă admisă, la vinul obținut din soiul Fetească albă și Riesling italian în arealul Baia Mare.
38. Factorii care au influențat cel mai mult acumularea metalelor grele dar și micro-, macroelementele în vin au fost zona și soiul.

În concluzie, reducerea poluării va trebui să plece de la sursa de poluare prin: retehnologizare în industrie, perfecționarea tehnologiei de cultură a viței de vie, extinderea automatizării, calificarea forței de muncă în scopul prevenirii poluării, urmată ulterior de introducerea de sisteme tehnice și organizatorice de combatere a poluării, dar pe de altă parte guvernul va trebui să acorde o mai mare atenție centralelor urbane, care se pot confrunta cu poluare industrială, pentru a preveni efectele negative ale poluării asupra sănătății populației.

8.2. RECOMANDĂRI

Se recomandă continuarea cercetărilor referitoare la impactul poluării cu metale grele a mediului, dar și efectul lor asupra omului, stabilind noi direcții de cercetare, cum ar fi specierea metalelor grele (*Pb, Cd, Ni, Co, Zn*) pentru a se putea stabili cu exactitate ce parte chimică a metalului este predispusă pentru un grad mai mare de biodisponibilitate pentru plante-om.

De asemenea se recomandă continuarea cercetărilor privind modul în care vița de vie dezvoltă anumite mecanisme de blocare a metalelor cu efect poluant la nivelul rădăcinilor sau frunzelor, și mai important de ce sunt influențate aceste mecanisme de blocare.

BIBLIOGRAFIE

1. ABRAHIM, G.M.S., and R.J. PARKER. 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zeeland. *Environmental Monitoring & Assessment 136(1), 227.*
2. ACETO M., ORNELLA ABOLLINO, CONCETTA MARIA BRUZZONITI, E. MENTASTI, C. SARZANINI, MERY MALANDRINO. 2002. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review. Food Additives and Contaminants 19(2):126-133.
3. ADRIANO, D.C. 2001. Trace metals in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag 2001, New York, 2nd ed.
4. ALLOWAY, B.J., 1990, *Heavy metal in Soils, Blackie Academic and Professional*, London UK.
5. ALBULESCU, M., L. TURUGA, S. MASU, S. URUIOC. L. S. KIRALY. 2009. Study regarding the heavy metal content (lead, chromium, cadmium) in soil and Vitis Vinifera in vineyards from the Caraş-Severin County. *Annals of West University of Timişoara Series Chemistry 2009, 18(3): 45-52.*
6. ÁLVAREZ, M., MORENO ISABEL, Á. M. JOS, ANA CAMEÁN and A. G. GONZÁLEZ. 2007. Study of mineral profile of Mantilla-Moriles „fino” wines inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods. *Journal of Food Compositition and Analysis* 20:391-395.
7. ÁLVAREZ, M., MORENO ISABEL, Á. M. JOS, ANA CAMEÁN and A. G. GONZÁLEZ. 2007. Differentiation of two Andalusia do ”fino” wines according their metal content from ICP-OES by using supervised pattern recognition methods. *Microchemical Journal* 87:72-76.
8. AMINI, M.R., J. SIMON, and S. NEMAT-NASSER. 2010. Numerical modeling of effect of 284 cotoxic on response of steel plates to impulsive loads in direct pressure-pulse experiments. *Mechanics of Materials* 42:615-627.
9. ANASTASIU, A.N., și D. JIPA. 1983. *Texturi și Structuri Sedimentare,* Ed. Tehnică, București.
10. ANGELOVA, V.R., A.S. IVANOV, and D.M. BRAIKOV. 1999. Heavy metals (Pb, Cu, Zn and Cd) in the system soil-grapevine-grape. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79:713-721.
11. APPENROTH, K.J. 2010. Definition of „Heavy Metals” and Their Role in Biological Systems, in Sherameti. *Journal Soil Biology and Biochemistry* 9:19-29.
12. ARDELEAN, M. 1986. *Ameliorarea plantelor horticole și tehnică experimentală.* Ed. Tipo Agronomia, Cluj-Napoca.
13. ARIAS, M., E. LOPEZ, and B. SOTO. 2005. Copper distribution and fractionation in aggregate fractions from vineyard soils: comparison with zinc. *Agrochimica 2005a, 49: 60-69.*
14. AVRAM, VERONICA, DANA ALINA MAGDAS, CEZARA VOICA, GABRIELA CRISTEA, CLAUDIA CIMPOIU, ANAMARIAN HOSU, M.

CONSTATIN. 2014. Isotopic Oxygen Rations and Trace Metal Determination in Some Romanian Commercial Wines. Analytical Letters, 47: 641-653.

15. BABEȘ ANCA. 2006. *Ampelografie*, lucrări practice, Ed. AcademicPress, Cluj-Napoca.

16. BABEȘ, ANCA C. 2011. *Cercetări privind consumul de apă la vița de vie în unele zone din Transilvania.* Teză de doctorat, USAMV Cluj-Napoca.

17. BAGDATLIOGLU, N., C. NERGIZ, and G. P. ERGONUL. 2010. Heavy metal levels in leafy vegetables and some selected fruits. *Journal of Consumer Protection and Food Safety* (5):421-428.

18. BAKER, A.J.M. 1981. Accumulators and excluders: strategies in the response of plants to heavy metals. J. Plant Nutr. 3:643-654.

19. BARKER, A.V., and D.J. PILBEAN. 2007. *Handbook of Plant Nutrition*, Ed. CRC Press, Boca Raton.

20. BARMAN, S.C., G.C. KISKU, P.R. SALVE, D. MISRA, R.K. SAKU, P.W. RAMTEKE, and S.K. BHARGAVA. 2001. Assessment of industrial effluent and its impact on soil and plants. *Journal Environmental Biology* 22:1-5.

21. BASTA, N.T., and S.L. McGOWEN. 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metals transport in a smelter – contaminated soil. *Environmental Pollution* 127:73-82.

22. BINDI, M., L. FIBBI, B. GOZZINI, S. ORLANDINI, and F. MIGLIETTA. 1996. Modelling the impact of future climate scenarios on yield variability of grapevine, Climate Res. 7, 213-224.

23. BLAGA, G., F. FILIPOV, S. UDRESCU, I. RUSU și D. VASILE. 2005. *Pedologie*. Ed. AcademicPres, Cluj-Napoca.

24. BERTOLDI, D., R. LARCHER, M. BERTAMINI, S. OTTO, G. CONCHERI, G. NICOLONI. 2011. Accumulation and distribution pattern of macro and microelements and trace elements in Vitis vinifera L cv. Chardonnay berries. J Agric Food Chem 59:7224-7236.

25. BOGDAN, A., şi MARIA CĂLINESCU. 1976. *Judeţul Satu Mare.* Ed., Editura Academiei Republici Socialiste România, Bucureşti.

26. **BORA, F.D.**, TIBERIA IOANA POP, C.I. BUNEA, DELIA-ELENA URCAN, ANCA BABEȘ, L. MIHALY-COZMUTA, ANCA MIHALY-COZMUTA, NASTASIA POP. 2014. *Influence of Ecoclimatic and Ecopedological Conditions on Quality of White Wine Grape Varieties from North-West of Romania.* Bulletin UASVM Horticulture 71(2) 218-225.

27. **BORA, F.D.**, TIBERIA IOANA POP, C.I. BUNEA, CAMELIA NICULA, DELIA ELENA URCAN, ANCA BABEȘ, NASTASIA POP. 2014. *Physico-Mecanical Analysis and Uvological indices at Three Varieties of Grapes for Superior White Wines Grown in North-West Romania.* Bulletin UASVM Horticulture 71(2) 337-338.

28. **BORA, F.D.,** C.I. BUNEA, T. RUSU, NASTASIA POP. 2015. Vertical distribution and analysis of micro-, macroelements and heavy metals in the system soil-grapevine-wine in vineyard from North-West Romania. Chemistry Central Journal 9:19.

29. BRADL, H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277(1):1-18.

30. BRUN, L.A., J. MAILLET, J. RICHARTE, P. HERMANN, and J.C. REMY. 1998. Relationships between extractable copper, soil propreties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Journal Environmental Pollution* 102(2):151-161.

31. BRUN, L.A., J. MAILLET, P. HINSINGER, and M. PÉPIN. 2001. Evaluation of copper availability to plats in copper-contaminated vineyards soils. *Journal Environmental Pollution* 111(2):293-302.

32. BUBOI, GH. 2000. Agrochimie. Ed. Didactică și Pedagogică, București.

33. BUKOVCÁN, R. 2007. Application of inductively coupled plasma-optical Emission Spectrometry (ICP-OES) method for determination of macro amd microelements in Croatian wines. *University of Zagreb, Faculty of Foof Tehnology and Biotechnology*, Master thesis.

34. BUNEA, C.I. 2010. Studiul variabilității principalelor caractere de productivitate, la o colecție de soiuri de viță de vie, privind pretabilitatea acestora la tehnologii ecologice de cultură și valorificare. *Teză de doctorat.* USAMV Cluj-Napoca.

35. BUNEA, C.I., NASTASIA POP, **F. BORA**, DANIELA POPESCU, ANDREA BUNEA. 2014. *The Behavior of Wine Grape Varieties with Biological Resistant, în Blaj Vineyard Conditions.* Bulletin UASVM Horticulture 71(2) 343-344.

36. BUTEAN CLAUDIA, ZOITA M. BERINDE, CRISTINA MIHALI, ANGELA M. MICHNEA, ANAMARIA GAVRA, MIRELA SIMIONESCU. 2014. Atmospheric deposition of copper and zinc in Maramureș Country (Romania). ACTA CHEMICA IASI 22(2) 165-176.

37. BRETAN LAURA-ANCUȚA. 2011. *Cercetări privind contaminarea mierii de albine cu metale grele într-o regiune cu risc potențial.* Teză de doctorat. Cluj-Napoca.

38. CAVAZZA, A., ELISA POZNANSKI, R. GUZZON. 2011. Must treatments and wild yeast growth before and during alcoholic fermentation. Ann. Microbiol 61: 41-48.

39. CĂLUGĂR, ANAMARIA. 2011. *Cercetări privind comportarea unor soiuri de struguri pentru vinuri albe create la S.C.D.V.V. Blaj, în condițiile Podgoriei Târnave.* Teză de doctorat USAMV Cluj-Napoca.

40. CĂPRUCIU, D.F. 2011. *Potențialul oenologic al unor soiuri de viţă de vie, de provenienţă mediteraneană, cultivate la Segarcea*. Teză de doctorat, Universitatea din Craiova.

41. CENCIANI de SOUZA, PRADO CAMILIA, C. APARECIDA de ABREU, C. ALBERTO de ANDRADE, ALINE RENEE, COSCIONE GOMEZ, J. FRANCISCO da CUNHA. 2015. Comparison of Analytical Methods for Quantifying the levels of lead, cadmium, chromium and nickel in mineral fertilizers and industrial by-products. Communications in Soil Science and Plant Analysis 46(1):34-56.

42. CEPPI de LECCO, C., PH. PSZCZÓLKOWSKI, J. PÉREZ-HARVEY, S. NAJERA, C. TASTETS. 2014. Evaluation of oenological potential on clonal selections of cv. Cabernet Sauvignon from Chile. BIO Web of Conferences 3 In: 37th World Congress of Vine and Wine and 12th General Assembly of the OIV.

43. CHAIGNON, V., I. SANCHEZ-NEIRA, P. HERMANN, B. JAILLARD, and P. HINSINGER. 2003. Copper bioavailability and extractability as related to

chemical propreties of contaminated soils from vine-growing area. *Environmental Pollution* 123:229-238.

44. CHAMBERLAIN, A.C. 1983. Fallout of lead and uptake by crops. Atmos. Environ. 17: 693-706.

45. CHATTERJEE, J., and C. CHATTERJEE. 2000. Phytotoxicity of cobal chromium and copper in cauliflower. *Journal Environmental Pollution* 109(1):69-74.

46. CHIRCU, CARMEN IOANA. 2014. *Trasabilitatea unor parametric de calitate ai strugurilor pentru obținerea vinurilor spumante.* Teză de doctorat, USAMV Cluj-Napoca.

47. CHOPIN, E. I. B., B. MARIN, R. MKOUNGAFOKO, A. RIGAUX, M. J. HOPGOOD. 2008. Factors affecting the distribution and mobility of trace elements (Cu, Pb, Zn) in a perennial grapevine (Vitis vinifera L.) in the Champagne region of France. *Journal of Environmental Pollution, 156: 1092-1098.*

48. CICHI, DANIELA DORIS, D.C. COSTEA, POPA CAMELIA , I. OLTEANU, F. STOICA, C.D. CIUPEANU, și L. MĂRĂCINEANU. 2008. Consequences du changement climateque sur la viticulture de sur-ouest de la Roumanie. 31st Wold Congress of wine and wine 5th general assembly of the OIV, Verona-Italia.

49. CIOBANU, C. 2013. *Corelații între aportul alimentar de metale toxice (cadmiu și plumb) și nivelul acestora în lichidele biologice.* Teză de doctorat. Iași.

50. COCIORHAN CAMELIA SIMONA, V. MICLE, V. OROS, și BERAR IOANA (SUR). 2011. Biosolubilizarea Metalelor grele Prezente în Solurile Poluante din Zona Romplumb, Baia-Mare, *ProEnvironment* 4:179-186.

51. CONDEI, G., V. VĂCĂRECU, P. PAPCOSTEA, L. GHIREA, P. IONESCU, VALERIA RĂDULESCU, M. CIOLACU, și ELENA GAVRILESCU. 1989. Cercetări asupra efectelor determinate de practica îndelungată a diferitelor sisteme de întreținere și fertilizare chimică a solului din viile roditoare în condițiile ecologice ale podgoriei Drăgășani *Analele ICVV* 12:149-163.

52. CONSTANTINESCU, G., G. MIHALCA, I. C. TEODORESCU, V. JUNCU, L. VĂLEANU, V. LĂZĂRESCU, I. POENARU, ELENA NEGREANU, M. TOADER, M. OȘLOBEANU, G. POPESCU și P. BANIȚĂ. 1970. Ampelografie R.S.R., vol. I-VIII, Ed. Agroprint Timișoara.

53. COJOC EMILIA. 2011. *Modelarea bioacumulării metalelor grele în plante de cultură din zona Copșa Mică*, Universitatea din București, Teză de doctorat.

54. CORNELIS, R., H. CREWS, J. CARUSO, and K. HEUMANN. 2003. *Handbook of elemental speciation: Technique and methodology.* Chichester: John Wiley & Ltd, Chichester.

55. CORNELIS, R., H. CREWS, J. CARUSO, and K. HEUMANN. 2005. Handbook of elemental speciation II – *Species in the environment, food, medicine and occupational health.* Ed. John Wilwy & Songs Ltd, Chichester.

56. COTEA, V.D., N. BARBU, C.C., GRIGORESCU, V.V. COTEA. 2003. *Podgoriile și vinurile României,* Ediția a II-a, Editura Academiei Române, București.

57. COTEA, V. V., LILIANA ROTARIU, L. IRIMIA, C. COLIBABA, Ș. T. RUDOSE SANDUVILLE. 2008. The greenhouse effect on the viticulture ecoclimat in northern Moldavia, Romania. 31st World Congress of vine and wine 6st general assembly of the OIV, Verona-Italy.

58. COTEA, V.C., şi F. ANDREESCU. 2009. *România, ţara vinului*. Ed. AdLibri, Bucureşti.
59. COTEA, V.D., ZĂNOAGĂ, şi V.V. COTEA. 2009. *Tratat de Oenochimie*. Ed. Academiei Române, Bucureşti.
60. COTEA V.D., V.V. COTEA. 2010. Tehnologii de producere a vinurilor, Tipo Moldova, Iaşi.
61. CRIPEN, D.D. and J. C. MORISON. 1986."The effects of sun exposure on the compositional development of Cabernet Sauvignon berries". *Am. J. Enol. Vitic.* 37:235-242.
62. CVETKOVIĆ JULIJANA, ARPADJAN SONJA, KARADJOVA IRINA, and T. STAFILOV. 2006. Determination of cadmium in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Acta Pharmaceutica* 56:69-78.
63. CULEA RODICA-ELENA, GH. CAMPEANU, RADIANA TAMBA-BEREHOIU, N.C. POPA. 2009. Qualitative characteristics of the wine obtained from Italian Riesling grapes variety, grown at Ostrov Vineyards, along three successive crops 2004-2005 and 2006. Roumanian Biotechnological Letters 14(3) 4423-4427.
64 CSÓK, B, E. 2009. *Cercetări privind posibilitatea sporirii timpurietăţii producţiei de varză în condiţiile specifice Podişului Transilvaniei*. Teză de doctorat, USAMV Cluj-Napoca.
65. ÇETIN, E. S., D. ALTINÖZ, E. TARÇAN, N. G. BAYDAR. 2011. Chemical composition of grape canes. *Industrial Crops and Products 34: 994– 998.*
66. DALIPI, ROGERTA, LAURA BORGESE, ANNALISA ZACCO, K. TSUJI, EMANUELE SANGIORGI, R. PIRO, ELZA BONTEMPI, LAURA E. DEPERO. 2015. Determination of trace elements in Italian wines by means of total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. *Intern. J. environ. Anal. Chem.* 95(1): 1-11.
67. DAMIAN, DOINA, GH. CALISTRU. 1992."Posibilitatea lărgirii conveierului varietal din podgoria Iaşi cu noi soiuri de struguri pentru masă". *Rev. Cercetări agronomice în Moldova* vol. III.
68. DAMIAN, F., G. DAMIAN, R. LĂCĂTUŞU, G. MACOVEI, G. IEPURE, I. NĂPRĂDEAN, R. CHIRA, L. KOLLAR, L. RAŢĂ, D. C. ZAHARIA. 2008. Soil from the Baia Mare zone and the heavy metals pollution. *Carpath Journal of Earth and Environmental Sciences,* 3(1): 85-98.
69. DAVIDESCU, D., VELICICA DAVIDESCU şi L. RADU. 1988. Macroelemente în agricultură. *Ed. Academiei Republicii Socialiste România*.
70. DAVIDESCU, D. VELICICA DAVIDESCU, şi R. LĂCĂTUŞU. 1994. Microelemente în Agricultură, *Ed. Academiei Republicii Socialiste România*.
71. DEJEU C.L., 2010, *Viticultură*, Ed. Ceres, Bucureşti.
72. DEMBERGER VIKTORIA, MICHAELA NETZER, F. BANDION. 1998. Zur beuteilung des magnesiumgehaltes in Osterreichenen Weinen. Rev. Mitteilungen-Klosterneuburg, no. 6: 208-212.
73. DÎMBEAN CRISTINA. 2010. *Analiza şi controlul contaminaţilor Minerali şi Radioactivi*, Timişoara.
74. DOBREI A. 2008. ROTARU LILIANA, S. MORELLI, 2008, *Ampelografie*, Ed. Solness, Timişoara.

75. DOBREI, A. 2000. *Cercetări privind influența îngrășămintelor chimice și organice asupra catității și calității producției de strugure de masă, în condițiile Centrului viticol Recaș.*

76. DOBREI, A. 2004. ”Comportamentul soiului Pinot noir în diferite condiții pedoclimatice în vestul României.” *Simpozionul științific annual, ”Horticulutră-știință, calitate, diversitate și armonie”.*

77. DUCHENE, E., C. SCHNEIDER. 2005. Grapevine and climatic changes: a glance at the situation in Alsace. Agronomie 25(1):93-99.

78. DUGO G., LARA LA PERA, MARIA TERESA PELLICANÓ, BELA DI GIUSEPPA, M. D'IMPERIO. 2005. Determination of some inorganic anions and heavy metals in D.O.C. Golden and Amber Marsala wines: statistical study of the influence of ageing period, colour and sugar content. Food Chemistry 91, 355-363.

79. DUTRA, S.V., L. ADAMI, A.R. MARCON, G.J. CARNIELI, C. A. ROANI, F. R., SPINELLI, S. LEONARDELLI, C. DUCATTI , M.Z. MOREIRA, R. VANDERLINDE. 2011. *Determination of the geographical origin of Brazilian wines by isotope and mineral analysis.* Anal Bioanal Chem 401: 1571-1576.

80. ESCHNAUER, H., and R. NEEB. 1988. *Micro-element analysis in wine and grapes*. In: Liskens, H.I., Jackson, J.F. Eds. Springer-Verlang, Berlin 67-91.

81. FAILLA, O., L. BRANCADORA, M. ROSSONI, and A. SCIENZA. 2006. Le sostanze aromatiche nella bacca. *L'informatore Agrario* 6214:6-10.

82. FAIRBROTHER, C., R., WENSTEL, K. SAPPINGTON, and W. WOOD. 2007. Framework for Metal Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmetal Safary* 68:145-227.

83. FENG, M.H., X.Q. SHAN, S. ZHANG, and B. WEN. 2005. A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, $CaCl_2$ and $NaNO_3$ extraction methods for prediction of bioavailibility of metals in soil to barley. *Environmental Polution* 137(2):231-240.

84. FRÍAS, S., J.P.P. TRUJILLO, E.M., PEÑA, and J.E. CONDE. 2001. Clasification and differention of bottled sweet wines of Canary Islands (Spain) by theier metallic content. *European Food Research and Tehnology* 213:145-149.

85. GALANI-NIKOLAKAKI, S., N. KALLITHRAKAS-KONTOS, and A.A., KATSANOS. 2002. Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Science of the Total Environment* 285(1-3):155-163.

86. GALGANO FERNANDA, F. FAVATI, M. CARUSO, T. SCARPA, A. PALMA. 2008. Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. Food Science and Technology 41: 1808-1815.

87. GARCÍA-RÍOS, E., ALICIA GUTIÉRREZ, Z., SALVADÓ, F.N. ARROYO-LÓPEZ, J.M. GUILLAMON. 2014. The fitness advantage of commercial wine yeasts in relation to the nitrogen concentration, temperature and ethanol content under microvinification conditions. Applied and Environmental Microbiology 80 (2): 704-713.

88. GAVRILĂ, L. 2007. *Biotehnologii de depoluare și remediere a solului*, În: Biotehnologia între știință și artă, Editorii: Cașcaval D., și Galaction A.I., Ed. Casa de Editură Venus, Iași.

89. GEANA IRINA, ANDREEA IORDACHE, ROXANA IONETE, A. MARINESCU, AURORA RANCA, MONICA CULEA. 2013. Geographical

origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis. Food Chemistry 138: 1125-1134.

90. GENOIU, T. 2009. *Proiect pentru obținerea autorizației de plantare în Centrul Viticol Rătești, avizat de Stațiunea de Cercetare și Dezvoltare pentru Viticultură și Vinificație Drăgășani*, Nr. 1379/18.11.2009.

91. GESSLER, C., I. PERTOT, M. PERAZOLLI. 2011. Plasmopara viticola: a review of knowledge on downy mildew of grape and effective disease management. Phytopathol Mediterr. 50:3-44.

92. GHERASIM C., ELENA NEGREANU, V. LĂZĂRESCU, I. POENARU, OLGA ALEXEI, și CAMELIA BOUREANU. 1959. *Ampelografia Republicii Populare Române II,* Ed. Academiei Republicii Populare Române.

93. GHERASIM C., ELENA NEGREANU, V. LĂZĂRESCU, I. POENARU, OLGA ALEXEI, și CAMELIA BOUREANU. 1959. *Ampelografia Republicii Populare Române II,* Ed. Academiei Republicii Populare Române.

94. GHIȚĂ ALINA GEORGETA, A. DOBREI, MĂLĂESCU MIHAEILA, DRĂGUNESCU ANCA, A. CIUCUR. 2013. Research on the potential quality and quality of some varieties of wine grape under the conditions in Paulian village, Arad Country. Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology 17(1) 108-111.

95. GIACCIO, M., and A. VICENTINI. 2008. Determination of geographical origin of wines by means of the mineral content and the isotope ratios: a review. *Journal of Commodity Science, Tehnology and Quality* 47(1-4):267-284.

96. GIACOMO, D., LARA LA PERA, TERESA MARIA PELLICANÓ, GIUSEPPA DI BELLA, and D. MARCO. 2005. Determination of some inorganic anions and heavy metals in D.O.C. Golden and Amber Marsala wines: statistical study of the influence of ageing period, colour and sugar content. *Food Chemistry* 91(2):355-363.

97. GONZÁLVEZ, A., A. LLORENS, M.L. CERVERA, S. ARMENTA, and M. DE LA GUARDIA. 2009. Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chemistry* 112(1):26-34.

98. GÓMEZ-ARMESTO, A., P. CARBALLEIRA-DIAZ, P. PÉREZ-RODRÍGUEZ, M. ARIAS-ESTÉVEZ, J.C. NÓVOA-MUÑOZ, R. ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, M.J. FERNÁNDEZ-SANJURJO, A. NÚÑEZ-DELGADO. 2015. Copper content and distribution in vineyard soils from Betanzos (A Ccoruña, Spain). Spanish Journal Of Soil Science 5(1):60-71.

99. GRECU, V. 2006. Dereglările de nutriție la vița de vie. Editura CERES, București.

100. GREMAUD, G., SYLVIE QUAILE, U. PIANTINI, E. PFMMATTER, and C. CORVI. 2004. Characterizatio of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. *European Food Research and Tehnology* 219(1):97-104.

101. GREGER, M. 2004. Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants. In: *Heavy Metal Strees in Plants – from biomolecules to ecosytems, Prasad, M. N. V.*, Ed., springer, Heidelberg.

102. GRIGORE, P., M. CODREANU, și AURORA POSEA. 1980. Județul Maramureș, *Ed. Editura Academiei Republicii Socialiste România*, București.

103. HINSINGER, P. 1998. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in rhizosphere. *Advances in Agronomy* 64:225-265.

104. HINSINGER, P. 2001. *Bioavailability of trace elements as related to root-induced chemical changes in the rhizosphere*. In: Trace elements in the Rhizosphere, Gobran, G.R., Wemel, W.W., Lombi, E. CRC Press 2000, Boca Raton, USA, 25-41.

105. HINSINGER, P. 2004. Nutrient availability and transport in the rhizosphere. In: *Goodman, R. M. Ed., Encyclopedia of Plants and Crop Science, Marcel Dekker*, Inc. New York, USA, 1094-1097.

106. HODOR, DANIELA. 2011. *Pretabilitatea unor soiuri de struguri pentru obținerea vinurilor roșii de calitate superioară, în zona de Nord-Vest a României*, Teză de doctorat USAMV Cluj-Napoca.

107. HORIȘIA, C.R., LILIANA ROTARU. 2007. Contributions to the study of the agrobiological and technological value of the varieties Fetească regală and Riesling italian in the viticultural centre of Jidvei of the Târnave vineyard. Lucrări Științifice USAMV Iași, seria Horticultură, 1(50): 509-514.

108. HUZUM, R., O. G. IANCU, N. BURGAR. 2012. Geochemical distribution of selected trace elements in vineyard soils from the Huşi area, Romania. *Carpath Journal of Earth and Environmental Sciences* **7**(3): 61–70.

109. ILIESCU MARIA, AURORA RANCA, MARIANA FARAGO, S.D. MOLDOVAN, P. BOLOS. 2008. The quality of the viticultural environment in the Tarnave and Murfatlar vineyards, Romania. In: Proc. Of the 31st World Congress of Vine and Wine and 6st General Assembly of the O.I.V. June, Verona, Italy.

110. IOCHIM dos SANTOS C.E, L.R. MANFREDI da SILVA, LIANA BOUFLEUR APPEL, RAFAELA DEBASTIANI, CLÁUDIA STEFANO ALBERICI, LIVIO AMARAL, LÚCIA MARIA YONEAMA, J. DIAS FERRAZ. 2010. Elemental characterization of Cabernet Sauvignon wines using Particle-Induce X-ray Emission (PIXE). Food Chemistry 121: 244-250.

111. IORDACHE, V. 2009. *Ecotoxicitatea metalelor grele în lunca Dunării*, Ed. Ars Docendi.

112. IRIMIA M.L. 2012. Biologia, ecologia și fiziologia viței de vie. Editura ”Ion Ionescu de la Brad”, Iași.

113. IRINA GEANA, ANDREEA IORDACHE, ROXANA IONETE, A. MARINESCU, AURORA RANCA, și MONICA CULEA. 2013. Geographical origin identification of Romania wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chemistry* 138:1125-1134.

114. IRINA GEANA, ANDREEA IORDACHE, ROXANA IONETE, A. MARINESCU, AURORA RANCA, și MONICA CULEA. 2013. Geographical origin identification of Romania wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chemistry* 138:1125-1134.

115. JIANU, I., și ALEXA ERLISIA CALINA. 1998. *Cromatografia pentru strat subțire în analiza și conținutul produselor agroalimentare,* Ed., EUROBIT, Timișoara.

116. JIANU OLIMPIA. 2000. *Cercetări privind influența tipurilor de tăiere ale viței de vie, asupra producției și calității unor soiuri de struguri pentru vinuri roșii cultivate în Centrul Viticol Recaș, în condiții agrotehnice diferite*. Teză de doctorat, USAMV a Banatului, Timișoara.

117. JORDAN, D. N., L.M. WRIGHT, and G.G LOCKABY. 1990. Relationship between Xylem trace metals and radial growth of Loblolly pine in Rural Alabama. *Journal of Environmental Quality* 19:504-508.

118. JONES, V. G. 2004. Climate and wine: Quality issues in a warmer world. Proceedings of a vineyard data quantification society's. 10th Econometrics Meeting, Dijon – Paris.

119. JOS, Á., I. MORENO, A.G. GONZÁLEZ, G. REPETTO, and A.M. CAMEÁN. 2004. Diferentiation os sparkling wines (cava and champagne) according to their mineral content. *Talanta* 63(2):377-382.

120. KARÁCSONYI C. 1995. *Flora și vegetația județului Satu Mare*, Ed., Muzeului Sătmărean.

121. KABATA-PENDIAS ALINA, and H. PENDIAS. 2001. *Trance Elements in Soils and Plants, Third Edition*. CRC Press 2000, Boca Raton, FL.

122. KMENT, P., M. MIHALJEVIČ, V. ETTLER, O. ŠEBEK, L. STRNAD, and LADISLAVA ROHLOVÁ. 2005. Differention of Czech wines using multielement composition – A comporison with vineyard soil. *Food Chemistry* 91(1):157-165.

123. KOMÁREK, M., EVA ČADKOVÁ, C. VLADISLAV, F. BORDAS, and J.C. BOLLINGER. 2010. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment international* 36(1):138-151.

124. KORENOVSKA, MÁRIA, and M. SUHAJ. 2005. Identification of some Slovakian and European wines origin by the use factor analysis of elemental data. *European Food Research and Technology* 221:550-558.

125. KUKIER, URSZULA, and M.E.S. MALCOM. 2004. Agricultural utilization of coal combustion residues, *Solid Waster: Assessment, Monitoring and Remedition*,4:1-14.

126. KUNKEEN, R., and H.R. ESCHNAUER. 2003. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim, Germany: Ed. *Wiley-VCH*, 39:393-431.

127. LARA, R., S. CERUTTI, J.A. SALONIA, R.A. OLSINA, and L.D. MARTÍNEZ. 2005. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology* 43(2):293-297.

128. LASZLO I., M. MACICI, V. POPA, SOFIA TARAȘ. 1968. Calitatea strugurilor și a vinurilor la diferite forme de conducere a viței de vie în podgoria Dealul Mare. An. Inst. Vitic. Vinif., I.

129. LAW, R.J., B.R. JONES, J.R. BAKER, R. KENNEDY, R. MILNE, and R.J. MORRIS. 1992. Trance metals in the livers al marine mammals from the Welsh coast and the Irish Sea. *Marine Pollution Bulletin* 24:296-304.

130. LAZĂR, G. 2002. Mecanisme de toleranță a plantelor ale metalele. *8th International Conference,* Universitatea "Constantin Brâncuși-Facultatea de Inginerie, Târgu-Jiu.

131. LĂCĂTUȘU, R., I. RÂȘNOVEANU, BEATRICE KOVACSOVICS și MIHAELA LUNGU. 2000. Încărcarea cu poluanții proveniți din îngrășăminte și pesticide a unor soluri, legume și a apei freatice din partea sudică și estică a municipiului București, *Protecția mediului în agricultură*, 1:279-293.

132. LĂZUREANU, A. 1992. Agrotehnica. Editura Helicon, Timișoara.

133. LEGIN, A., A. RUDNITSKAYA, L. VONA, Y. VLASOV, C. DI NATALE, and A. D'AMICO. 2003. Evaluation of Italian wine by the electronic tongue: recognition, quantitative analiysis and correlation with human sensory perception. *Analytica Chimica Acta* 4841:33-44.

134. LICCIOLI, T., TINA TRAN, D. COZZOLINO, V. JIRANEK, P.J. CHAMBERS, S.A. SCHMIDT. 2011. Microvinification – how small can we go? Appl Microbiol Biotechnol 89: 1621-1628.

135. LIKAR, M., K., MIKUŠ-VOGEL, M. POTISEK, K. HANČEVIĆ, T. RADIĆ, M. NEČEMER, M. REGVAR. 2015. Importance of soil and vineyard management in the determination of grape mineral composition. Science of the Total Environment 505:724-731.

136. LUNG, M.L. 2007. *Cercetări privind conținutul în substanțe cu efect antioxidant, la câteva soiuri de viță de vie din diferite areale de cultură din România*. Teză de doctorat. USAMV Cluj-Napoca.

137. LUPA, LAVINIA, NICOLETA TUNEA, A. MIULESCU, și C. DUMITRU. 2008. Determinarea conținutului de metale grele din vin prin spectrometrie de absorbție atomică (FASS). *Buletinul AGIR* 1.

138. MACINI, M., MARIA AVRAMESCU, I.V. POPESCU, T. GIOSANU, T. POPESCU, S. BABEȘ, GABRIELA SANDU-VILLE, G. SANDU-VILLE, I. BUIA, ELENA HEROIU, EUGENIA VARTOLAȘ, ILEANA POPA, C. POPESCU, C. SAVIN, N. NEAGU, CR. RÎMNICEANU. 1989. Cercetări privind stabilitatea momentului optim de îmbuteliere a vinurilor albe seci de calitate superioară. Analele I.C.V.V. vol. XII 243-264.

139. MAGDAS, D.A., A. DEHELEAN, R. PUSCAS, G. CISTEA, F. TUSA, C. VOICA. 2012. The Quality Control of Fruit Juices by Using the Stable Isotope Rations and Trace Metal Elements Concentrations. AIP Conf. Proc. 1425, 178-181.

140. MARCHNER, H. 1995. *Mineral Nutrition of Higher Plants.* Academic Press, Cambrige.

141. MARENGO, E., M. ACETO. 2008. Statistical investigation of the differences in the distibution of metals in Nebbiolo-based wines. Food Chem 81:621-630.

142. MĂLĂESCU IOANA MIHAELA, A. DOBREI, ALINA DOBREI, ANCA DRĂGUNESCU, ELEONORA NISTOR, GIANCARLA VELICEVICI. 2014. Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology 18(1) 104-107.

143. McKINNON, A. J., R.W. CATTRALL, and G.R. SCOLLARY. 1992. Aluminium in wine – its measurement and indentification of major sources. *American Journal of Enology and Viticulture* 43(82):166-170.

144. MELINDA, MARIA. 2011. *Studiul Gradului de contaminare cu metale a unor legume cultivate în zona Baia Mare*. Teză de doctorat. Cluj-Napoca.

145. MENCH, M., J.L. MOREL, A. GUCKERT, and B. GUILLET. 1988. Metal binding with root exudates of low molecular weight. *Journal Soil Science* 39:521-527.

146. MENCH, M., J.L MOREL, and A. GUCHERT. 1987. Metal binding properties of high molecular weight soluble exudates from maize (Zea mays L.) roots. Biology and Fertility of Soils 3:165-169.

147. MENCH, M. 1990. Transfer des oligo-éléments du sol àla racine et absorption. *Compte Rendu de l'Académie d'Agriculture de France* 76:17-30.

148. MIHALY-COZMUTA, ANCA, BRETAN LAURA, L. MIHALY-COZMUTA, NICULA CAMELIA and PETER ANCA. 2012a. Lead traceability along soil-melliferous flora-bee family-apiary products Chain. *Jounal of Environmental Monitoring, 14, 1622-1630*.

149. MIHALY-COZMUTA, L., MIHALY-COZMUTA, ANCA, PETER ANCA, NICULA CAMELIA, E. BAKATULA-NSIMBA, H. TUTU. 2012b. The influence of ph on the absorbtion of lead by Na-clinoptilolite: Kinetic and equilibrium studies. *Water SA* 38(2): 269-278.

150. MILOIU, LIA. 2008. Starea actuală a mediului din depresiunea Baia Mare și Copalnic, *Teză de doctorat,* Oradea.

151. MINGORANCE, M.D., B. VALDÉS, S.O. ROSSINI. 2005. Distribución de metals en suelos y plantas que crecen en un área sujeta a emisiones industriales. Abstract of the 6th Iberian and 3rd Iberoamerican Congeres of Environmental Contaminations and Toxicology Cádiz, Encuadernaciones Martínez, Poerto Real, Spain, 41.

152. MÎRLEAN, N., A. ROISENBERG A. J. O. CHIES. 2007. Metal contamination of vineyard soils in the wet subtropics (southern Brazil). *Environ Pollut 149: 10–17.*

153. MOLDOVAN, S.D. 1998. *Contribution to creating resistant varieties vine vineyards from Transylvania. PhD thesis.* UASMV IAȘI.

154. MORARIU, T., și V. SOROCOVSCHI. 1972. *Județul SĂLAJ.* Ed. Academiei Republici Socialiste România, București.

155. MOREL, J. L., M. MENCH, A. GUCKERT. 1986. Measurement of Pb^{2+}, Cu^{2+}, and Cd^{2+} binding with mucillage exudates from maize (Zea may L.) roots. *Biology and Fertility of Soils* 2(1):29-34.

156. MORENO, E., C. CÁMARA, W. CORNS, D.W. BRYCE, and P.B. STOCKWELL. 2000. Arsenic speciation in beverages by direct injection-ion chromatography-kydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Journal of Automated Methods and Management in Chimistry* 22(2):33-39.

157. MORINGA, K., S. IMAI, H. YAKUSHIJI, and Y. KOSHITA. 2003. Effect of fruit lood on partitioning of ^{15}N and ^{13}C, respiration, and growth of grapevine roots at diifferent fruit stages. *Scientia Horticulturae* 97:239-253.

158. MORLAT, R., and R. CHAUSSOD. 2008. Long-term additions of oganic amendaments in a Loire Valley vineyard. Effects on properties of a calcareous sandy soil. *American Journal of Enology and Viticulure* 59 (4):353-363.

159. MOȘ (BOARCĂ) VICTORIA ANA. 2011. *Cercetării privind comportarea unor soiuri și biotipuri de viță de vie din zona Buziaș-Silagiu*. Teză de doctorat. Timișoara.

160. NAȘCU, H. I., și L. JÄNTSCHI. 2006. *Chimie Analitică și Instrumentală.* Ed. Academic Pres&AcademicDirect. Cluj-Napoca.

161. NAUGHTON, D.P., and ANDREA PETRÓCZI. 2008. Heavy metal ions in wines: meta-analysis of target hazard quotients reveal heath. *Chemistry Central Journal* 2-22.

162. NĂDIȘAN, I., și D. CHERECHEȘ. 2000. *Baia Mare – adevărul despre poluare*, Ed., "Vasile Goldiș" University Press.

163. NĂDIȘAN, I., GABRIELA IERIMIA, și D. CHERECHEȘ. 2001. ”*Flagelul poluare la Baia* Mare*; Evenimentrul ”Aurul”,* Ed. ”Vasile Goldiș*”* University Press.

164. OBȘLOBEANU, M., I. OPREAN, I. ALEXANDRESCU, și MAGDALENA GEORGESCU, P. BANIȚĂ. 1980. *Viticultură generală și specială,* EDP București.

165. ODĂGERIU GH. 2004. *Studiul solubilității compușilor tartici în vin.* Teză de doctorat, USAMV Iași.

166. ODĂGERIU GH., C.I. ZAMFIR, C. CREȚU, V. COTEA. 2012. Compositional aspects of quality wines produced in Averești wine growing of Huși vineyard, harvest of 2011. Lucrări Științifice 55, seria Agronomie.

167. OPREA, Ș. T. 2001. Viticultură, Edit. AcademicPres, Cluj-Napoca.

168. OREŠČANIN, V., A. KATUNAR, A. HUTLE, and V. VALKOVIĆ. 2003. Heavy metals in soil, grape, and vine. *Journal of Trace and Microprobe Tehniques* 21(1):170-180.

169. ORTIZ, O., and J.M. ALCAÑIZ. 2006. Bioacumulation of heavy metals in *Dactylis glomerata L*. growing in a calcareous soil amended with sewage sludge. *Bioresource Tehnology* 97(4):545-552.

170. PANCERI, R. CARILONA GOMES, M. TRILICIA DE GOIS, S. JEFFERSON, L.G.D. BORGES, T.M. BORDIGNON-LUIZ. 2013. Effect of dehydration process on mineral content, phenolic compounds and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon and Merlot grapes. Food research International 54: 1343-1350.

171. PANEQUE PATRICIA, TERESA ÁLVAREZ-SOTOMAYOR, ALMUDENA CLAVIJO, ISIDORO GÓMEZ. 2010. Metal content in southern Spain wines and their classification according to origin and ageing. Microchemical Journal 94: 175-179.

172. PATIC M. 2006. Enciclopedia viei și vinului, Ed. Tehnică București.

173. PAVEL, L.V. 2012. *Studii privind comportarea metalelor grele în sol și a unor alternanțe de remediere,* Iași, Teză de doctorat.

174. PEPPER, I. L., C.P. GERBA, and M.L. BRUSSEAU. 2006. *Environmental and Pollution Science* (2nd Ed.), Elsevier.

175. PERIS, M., C-OX. MICÓ, L. RECATALÁ, L. SÁNCHEZ, R. SÁNCHEZ. 2007. Heavy metal contents in horticular crops of a representative area of the European Mediterranean region. *Science of the Total Environment 378: 42-48.*

176. PETER, ANCA, NICULA CAMELIA, ANCA MIHALY-COZMUTA, L. MIHALY-COZMUTA, E. INDREA, DANCIU VIRGINEA, H. TUTU, B. NSIMBA. 2011a. Efficiency of amendments based on zeolite and bentinite in reducing the accumulation of heavy metals in tomato organs (*Lycopersicum esculentum*) grown in polluted soils. *African journal of agricultural research* 6(21), 5010-5023.

177. PETER, ANCA, L. MIHALY-COZMUTA, MIHALY-COZMUTA ANCA, NICULA CAMELIA. 2011b. *The role of natural zeolite and of zeolite modified with ammononium ions to reduce the uptake of lead, zinc, copper and iron ions in Hieracium aurantium and Rumex acetosella grown on tailing ponds.* Analele Universității din Orade – Fascicula Biologie 8(2):128-135.

178. PETER, ANCA, NICULA CAMELIA, MIHALY-COZMUTA ANCA, L. MIHALY-COZMUTA, E. INDREA. 2012. *Chemical and sensory changes of different dairy products during storage in packages containing nanocrystallised* TiO_2. International Journal of Food Science & Technology 47:1448-1456.

179. PESSANHA, SOFIA, MARIA LUISA CARVALHO, MARIA BEKER, and B. ALEX. 2010. Quantivative determination on heavy metals, in different stages of wine production by Total Reflextion X-ray Florescence and Energy Dispersive X-ray Florescence: Comparison on two vineyards. *Spectrochimica Acta Part B(*6) 65:504-507.

180. PÉREZ-TORRADO, R., C. PURIFICACIÓ, A. ARANDA, J. GIMENO-ALCAÑIZ, J.E. PÉREZ-ORTÍN, EMILIA MATALLANA, M. LI del OLMO. 2002. Study of the first hours of microvinification by the use of osmotic stress-response genes as probes. System. Appl. Microbiolo. 25, 153-161.

181. POHL, P. 2007. What do metals tell us about wine? *Trends in Analytical Chemistry* 26(9):941-949.

182. POMOHACI, N și NĂMOLOȘANU. 1988. Lucrări practice de oenologie, analiza strugurilor, mustului și a vinului. Lito Institutul Agronomic ”Nicolae Bălcescu”, București.

183. POMOHACI, N., V. STOIAN, M. GHEORGHIȚĂ, V.V. COTEA, I. NĂMOLOȘANU. 2005. Prelucrarea strugurilor și producerea vinurilor. Ed. Ceres, București.

184. POPA, ILEANA. 2001. *Cercetări privind conținutul unor substanțe azotate în vinurile spumante de Târnava.* Teză de doctorat. USAMV Cluj-Napoca.

185. POP, NASTASIA. 1998. *Cercetări privind influența particularităților solului asupra creșterii și fructificării viței de vie în condițiile din Vestul Câmpiei Transilvaniei*. Teză de doctorat USAMV Cluj-Napoca.

188. POP, NASTASIA. 2010. *Curs de viticultură generală*. Ed. Eikon, Cluj-Napoca.

189. POPA, A. 2008. *Secretul Vinului Bun. Contribuți și restituiri*. Ed. ALMA-Craiova.

190. POPA, A. 2010. *Viticultura și vinurile României.* Ed. ALMA-Craiova.

191. POPA, A., A. DUNOIU, C. GENOIU, and J. ONESCU. 2008. ”The obtaining of high-quality wines having Controlled Origin Denomination within Dealul Olt-Dragasani area”. *Bulletin USAMV-CN (1-2):356-361.*

192. POSEA, G., M. CODREANU, și AURORA POSEA. 1980. Județul Maramureș, *Ed. Editura Academiei Republicii Socialiste România*, București.

193. POPESCU, MARIA. 1975. Studiul consumului principalelor elemente nutritive realizat de către Vița de Vie în condițiile din podgoria Valea Călugărească. În Anale Institutului De Cercetări pentru Viticultură și Vinificație Valea Călugărească, Vol VI. București.

194. POSTOLACHE, CARMEN, și CRISTINA POSTOLACHE. 2000. *Introducere în 296 cotoxicology*, Ed. Ars Docendi.

195. PUSCHENREITER, M., and O. HORAK. 2000. Influence of different soil parameters on the transfer factor soil to plant of Cd, Cu, Zn for weath and rye, *Die Bodenkultur* 51(1):3-10.

196. PYRZYŃSKA KRYSTYNA. 2004. Analytical Methods for the Determination of Trace Metals in Wine. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 34: 69-83.

197. QUARTACCI, M. F., A.J.M. BAKER, F. NAVARI-IZZO. 2005. Nitrilotriacetate – and citric – assisted phytoextraction of cadmium by Italian mustard (*Brassica juncea (L), Brassicaceae*). *Chemosphere* 59(9):1249-1255.

198. RAMACHANDRAN, V., and T.J. D'SOUZA. 1998. Plant uptake of cadmium, zinc and manganese in soils amended with sewage sludge and city compost. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 61:347-354.

199. RAMOS, M.C. 2006. Metals in vineyard soils of the Penedès area (NE Spain) after compost application. *Jurnal of Environmental Management* 78(3):209-215.

200. RAMOS-MIRAS, J.J., L. ROCA-PEREZ, O. GUZMÁN, R. BOLUDA, and C. GIL. 2011. Background levels and baseline values of available heavy metals in Mediterranean greenhouse soils (Spain). *Journal of Geochemical Explotation* 110(2):186-192.

201. RAMOS, M. C. 2006. Metals in vineyard soils of the Penedes area (NE Spain) after compost application. *Journal of Environment Management 78: 209-215.*

202. RANCA, A., P. BOLOS, and F. GULUTA. 2008. Le changement climatiques du les derniers 10 annees dans le vignoble Murfatlar et leurs influences sur la comportacionne des varietes specifiques du vignoble. 31st World Congress of vine and wine 6st general assembly of the OIV, Verona-Italy.

203. RĂUȚĂ, C., și AURELIA CHIRIAC. 1980. *Metodologia de analiză a plantei pentru evaluarea stării de nutriție mineral.* Ed. Academiei Române de Științe Agricole și Silvice.

204. REIS, A. P. L. MENEZES DE ALMEIDA, E. FERREIRA DE SILVA, A. J. PATINHA, E. C. FONSECA. 2007. Assessing the geochemical inherent quality of natural soils in the Douro river basin for grapevine cultivation using data analysis and geostatistics. *Geoderma 141: 370-383.*

205. RIBÉREAU-GAYON, P. 1991. Le vin, Presses Universitaire de France, Paris.

206. RIBÉREAU-GAYON, P., D. DUBOUVDIEU, B. DONECHE, A. LONVAND. 2006. Microbiology of wine and vinifications, 2nd Edition. Ed. John Wiley & Sons.

207. ROGIERS, S., D. GREER, J. HATFIELD, B. ORCHARDS, M. KELLER. 2006. Mineral sinks within ripening grape berries (*Vitis vinifera L*). Vitis 45: 115-123.

208. ROTARU, LILIANA. 2000. *Cercetări asupra caracterelor fenotipice și însușirile biotehnologice la soiurile autohtone de viță de vie prin utilizarea codurilor și sistemelor de determinare bazate pe ampelografie*. Teză de doctorat U.S.M.V. Iași

209. ROTARU, LILIANA. 2009. Ampelografie. Ed. Ion Ionescu de la Brad, Iași.

210. ROTARU, LILIANA, F. FILIPOV, M. MUSTEA, V. STOLERU. 2010. Influence of some "Terroir Viticole" factors on quantity and quality of grape, Not. Bot. Agrobot. 38(1) 1842-4309.

211. ROVIO, STELLA, KIMMO SIREN, and HELI SIRÉN. 2011. Application of capillary electroresis to determine metal cations, anions, arganic acids, and carbohydrates in some Pinot Noir red wines. *Food Chemistry* 124(3):1194-1200.

212. RUSU, M., MARILENA MARGHITAȘ, I. OROIAN, TANIA MIHĂESCU, ADELINA DUMITRAȘ. 2005. Trata de Agrochimie. Ed. CERES, București.

213. SANI, M.A. 2012. Determination of grape juice concentrate composition. Nutrition & Food Science 43 (5) 462-466.

214. SALVO, F., L. LA PERA, G. DI BELLA, M. NICOTINA, and G. DUGO. 2003. Influence of mineral and organic pesticides treatments on Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn (II) content determined by derivative potentiometric stripping analisysis in Italian red and white wines. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 51(4):1090-1094.

215. SARKAR, B. 2002. *Heavy metals in the Environment.* Marcel Dekker Inc.

216. SĂNDULESCU, GH., GH. CREMENESCU, și GH. BĂLĂNESCU. 1989. Cercetări privind folosirea îngrășămintelor și amendamentelor la vița de vie pe solurile brune podzolite pseudogleizate. În: Stațiuna de Cercetare și Producție Viti-Vinicolă Ștefănești-Argeș. București.

217. SAUVE, S., W. HENDERSHOT, and H.E. ALLEN. 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated solis: Dependence on pH and total burden and organic matter. *Environmental Science and Technology* 34(7):1125-1131.

218. SÁNCHEZ-CAMAZANO, M., M.J. SÁNCHEZ-MARTIN, and L.F. LORENZO. 1998. Significance of soil properties for content and distribution of cadmium and lead in natural calcareous soils. *Science of Total Environment* 218(2-3):217-226.

219. SCHLESIER, K., C. FAUHL-HASSEK, MICHELE FORINA, V. COTEA, EMILIA KOCSI, and R. SCHOULA. 2009. Characterization and determination of the geographical origin of wines. Part I: Overview. *European Food Research and Technology* 230:1-13.

220. SESTRAȘ, RADU. 2004. *Ameliorarea speciilor horticole.* Ed. AcademicPress, Cluj-Napoca.

221. SEUNTJENS, P., D. MALLANTS, J. SIMUNEK, F. PATYN, and D. JACQUES. 2002. Sensitivity analysis of physical and chemical properties affecting fiels- scale cadmium transport in a heteroqeneous soil profile. *Journal of Hydrology* 264(1-4)185-200.

222. ŠEBEČIĆ, B., D. PAVIŠIĆ-STRACHE, and I. VEDRINA-DRAGOJEVIĆ. 1998. Trace elements in wine from Croatia. *Deut. Lebens. Rundsch.* 94(10):341-345.

223. SIEGEL, F. R. 2002. Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg.*Washinghton D.C. USA.

224. ȘIMON, C. 1998. *Ecosystem study Vinifera varietes – rootstock to determine the most appropriate rootstock vineyard hills Bujorului (country Galați)*. PhD thesis. UASMV IAȘI.

225. SIMION, C., V. ENACHE, A. DONICI, and A. POPESCU. 2008. Recherches en a qui concerne les changements climatiques global sur l'evolution vegetative de la vigne dans le vignoble Dealu Bujorului – Roumanie. 31st World Congress of vine and wine 6st general assembly of the OIV, Verona-Italy.

226. THIEEL GABRIELA, G. GEISLER, K. BLECHSCHMIDT and DANZE. 2004. Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance. Anal Bioanal Chem 378: 1630-1636.

227. STOIAN, V., și I. NĂMOLOȘANU. 2006. *Prelucrarea strugurilor și producerea vinurilor*, Ed. Ceres, București.

228. STREIT, G. E., and T.W. NEWTON. 1981. The effects of chemical reaction on diffusive ion loss processes in a flowing afterglow. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 38(1):105-126.

229. STREIT, B. 1994. *Lexikon der ökotoxikologic.* VCH, Weinheim.

230. STROBEL, B.W., O.K. BORGGAARD, H.C.B HANSEN, M.K. ANDERSEN, K. RAULUND-RASMUSSEN. 2005. Dissolved organic carbon and decreasing pH mobilize cadmium and copper in soil. Eur J Soil Sci 56:189-196.

231. TRIFU, M., I. BĂRBAT. 1997. *Fiziologia plantelor (capitole alese).* Ed. Viitorul Românesc.

232. TRUJILLO PÉREZ, P. J., E. J. CONDE, L. M. PONT, J. CÂMARA, M. C. JOSÉ. 2011. Content in metallic ions of wines from the Madeira and Azores archipelagos. Food Chemistry 124: 533-537.

233. SZENTESI, AL., 2002, *Contribuții privind studiul variabilității indicilor agrochimici relevanți ai solurilor din NV țării*, Teză de doctorat, USAMV Cluj-Napoca.

234. ȚÂRDEA, C. 2007. *Chimia și analiza vinului*, Ed., ”Ion Ionescu De La Brad”, Iași.

235. ȚÂRDEA, C., ANGELA ȚÂRDEA, GH. SÂRBU. 2000. Tratat de vinificație. Ed. ”Ion Ionescu de la Brad,, Iași.

236. ȚÂRDEA, C., G. SÂRBU, ANGELA ȚÂRDEA. 2000. *Tratat de vinificație.* Ed. ”Ion Ionescu de la Brad,, Iași.

237. TEISSEDRE, P.L., C. CABRERA-VIQUE, M.T. CABANIS, and J.C. CABANIS. 1998. Determination of nickel in French wines and grapes. *American Journal of Enology and Viticulture,* 2:205-210.

238. TEODORESCU, ȘT. C., AL. POPA, și G. SANDU. 1987. *Oenoclimatul României (Vinurile României și climatul lor caracteristic)*. Ed. Științifică și Enciclopedică, București.

239. TESSIER, A., P.G.C. CAMPBELL, and M. BISSON. 1979. Sequentical extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7):844-851.

240. THORNTON, I. 1994. Sources and pathways of arsenic in south-west England: health implications. *Science and Tehnology Letters, Northwood 61-70.*

241. URE A. M., P. QUEVAUVILLER, H. MUNTAN, and B. GRIEPINK. 1993. Speciation heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techique undertaken under the auspices of the BRC of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmetal Analytical Chemistry* 51(1-4):135-151.

242. VAUM-IVASUC MELINDA MARIA. 2011. *Studiul gradului de contaminare cu metale grele a unor legume cultivate în zona Baia Mare.* Teză de doctorat. Cluj-Napoca.

243. VIEIRA, MARIANA, PATRICIA GRINBERG, R.R.C. BOBEDA, MARIELA REYES, and S.C.R CAMPO. 2009. Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis. *Spectrochimia Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64(6):459-476.

244. VOICA CEZARA, ADRIANA DEHELEAN, A. PAMULA. 2009. Method validation for determination of heavy metals in wine and slightly alcoholic beverages by ICP-MS. Journal of Phycics: Conferences Series 182:1-5.

245. VYSTAVNA, Y., L. RUSHENKO, D. KLYMENKO and M. KLYMENKO. 2014. Trace metals in wine and vineyard environment in southern Ukraine. *Food Chemistry 146, 339–344.*

246. WINEFORDNER, J.D. 2003. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry. Ed. Jhon Wiley & Sons.
247. ZACHARIA A.N., S.A. ZHURAVLEV, A.N. CHEBOTATAREV, M.V. ARABADGI. 2013. Direct determination of lead in wine materials by atomic absorption spectrometry using an electrothermal atomizer with a graphite filter-insert. Journal of Applied Spectroscopy 79 (6): 949-954.
248. **** www.acesoriivin.ro
249. **** INS – Anuarul Statistic al României, 2013
250. **** http://faostat.fao.org
251. **** www. turistinfo.ro
252. **** MMEDIU (MINISTERUL MEDIULUI ȘI AL PĂDURILOR), 2008, Studiu de condiții inițiale privind evaluarea impactului asupra solului, (accesat în noiembrie 2012).
253. *** STAS 6182/6-70 Determinarea concentrației alcoolice.
254. *** STAS 6182-1:2008 Determinarea acidități totale a vinului.
255. *** STAS 6182-2:2008 Determinarea acidități volatile a vinului.
256. *** STAS 6182/17-81 Determinarea zaharurilor totale.
257. *** STAS 6182-18:2009. Determinarea zaharurilor reducătoare.
258. *** STAS 6182/13:2009. Determinarea dioxidului de sulf (SO_2) liber și total.
259. **** SR ISO 11464: 1994-Calitatea solului. Pretatamentul eșantioanelor pentru analizele fizico-chimice.
260. ****SR EN 27888/1997-Calitatea solului. Determinarea conductivității electrice specifice.
261. ****SR ISO 11464:1998-Calitatea solului. Pretratametul eșantioanelor pentru analizele fizico-chimice.
262. ****SR ISO 105253/2009-Calitatea solului. Determinarea pH-ului.
263. **** SR ISO 11047: 1999-Calitatea solului. Determinarea CD, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, și Zn din extracte de apă regală. Metodele prin spectrometria de absorbție atomică în flacără și cu atomizare electrică.
264. ****ISO 11271:2002-Calitatea solului. Determinarea potențialului redox-Metoda de teren.
265. *** http://www.oiv.int/oiv/info/enmethodesinternationalesvin
266. *** http://www.madr.ro/horticultura/viticultura-vinificatie.html