



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Facultatea de Inginerie Chimică și
Protecția Mediului



STUDII PRIVIND ACUMULAREA UNOR PESTICIDE ÎN PRODUSE VEGETALE

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof.univ.dr.ing. Maria Gavrilescu

Doctorand:

ing. Manuela Olga Ciobanu (căs. Pogăcean)

IAȘI - 2013

UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de 30.09.2013, la ora 13.00, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

STUDII PRIVIND ACUMULAREA UNOR PESTICIDE
ÎN PRODUSE VEGETALE

elaborată de d-na ing. Manuela Olga CIOBANU (căs. POGĂCEAN) în vederea conferirii titlului științific de **Doctor** în domeniul **Inginerie Chimică**.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|-----------------------|
| • Prof.dr.ing. Dan Cașcaval
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| • Prof.dr.ing. Maria Gavrilescu
Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași | conducător științific |
| • Prof.dr.ing. Lucian Georgescu
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați | membru |
| • Prof. dr. ing. Gică Grădinariu
Universitatea de Științe Agricole de Medicină Veterinară
„Ion Ionescu de la Brad” din Iași | membru |
| • Conf.dr.ing. Irina Volf
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | membru |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,

Prof.dr.ing. Ion Giurma



SECRETAR,

Ing. Cristina Nagiț

Mulțumiri

Sincere mulțumiri și deosebită recunoștință adresez doamnei Prof. dr.ing. Maria Gavrilescu, coordonatoarea științifică a acestei teze de doctorat, pentru profesionalismul și atitudinea riguroasă cu care s-a implicat în coordonarea activității de cercetare și elaborare a tezei de doctorat.

Doresc de asemenea, să mulțumesc distinșilor membri ai comisiei prof.univ.dr.ing. Dan Cașcaval, prof.univ.dr.ing. Lucian Georgescu, prof.univ.dr.ing. Gică Grădinariu, conf.univ.dr.ing. Irina Volf, pentru amabilitatea de a accepta să facă parte din comisia de doctorat, pentru timpul alocat evaluării acestei teze, pentru sugestiile și recomandările oferite.

Deosebite mulțumiri distinșilor mei profesori care au contribuit la formarea mea profesională și personală în perioada studiilor universitare.

De asemenea doresc să mulțumesc colegilor mei din cadrul Unității Fitosanitare Mureș - Laboratorului Zonal pentru Determinarea Reziuurilor de Pesticide din Plante și Produse Vegetale Mureș, Laboratorului Zonal pentru Controlul Calității Pesticidelor Mureș, Compartimentului Tehnic și respectiv Compartimentului Carantină pentru colaborarea deosebită și pentru modul în care au contribuit la realizarea tezei de doctorat.

Cele mai profunde mulțumiri colegilor din cadrul Departamentului de Ingineria și Managementul Mediului, pentru sfaturile și buna colaborare.

Îmi exprim profunda recunoștință și mulțumesc familiei mele, soțului meu care a fost alături de mine în luarea unor decizii importante în viața noastră, fiicelor mele Mara și Claudia, pentru dragostea, susținerea și echilibrul pe care mi l-au oferit necondiționat, întotdeauna pe parcursul acestor ani de studiu.

CUPRINS

INTRODUCERE	1
Capitolul 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRIILOR ÎN DOMENIUL ACUMULĂRII PESTICIDELOR ÎN PRODUSE VEGETALE: STUDIU ȘI ANALIZĂ CRITICĂ PRIVIND COMPORTAREA PESTICIDELOR ÎN FRUCTE ȘI LEGUME ȘI RISCURI PENTRU MEDIU ȘI SĂNĂTATEA UMANĂ	9
1.1. Introducere	9
1.2. Principalele caracteristici ale pesticidelor.....	11
1.3. Managementul pesticidelor	12
1.4. Tipuri de pesticide aplicate în combaterea bolilor și dăunătorilor plantelor	14
1.5. Impactul pesticidelor în mediul înconjurător	19
1.6. Persistența pesticidelor în mediu	21
1.6.1. Clasificarea pesticidelor în funcție de persistența în mediu.....	21
1.6.2. Factorii care influențează persistența pesticidelor în plante și soluri.....	22
1.6.2.1. Factori chimici.....	23
1.6.2.2. Factori care depind de caracteristicile plantelor.....	25
1.6.2.3. Factori care depind de caracteristicile solurilor.....	28
1.6.2.4. Factori de mediu	30
1.7. Comportarea pesticidelor în mediu.....	33
1.7.1. Soarta pesticidelor în mediu.....	33
1.7.2. Absorbția pesticidelor în plante.....	39
1.7.2.1. Influența proprietăților fizico-chimice ale pesticidelor asupra absorbției în plante.....	40
1.7.2.2. Influența structurii plantelor asupra absorbției pesticidelor.....	42
1.7.2.3. Influența prezenței adjuvanților asupra absorbției pesticidelor în plante.....	45
1.7.3. Bazele comportamentului chimic al pesticidelor.....	47
1.7.3.1. Comportarea pesticidelor pe porțiuni aeriene ale plantei.....	47
1.7.3.2. Comportarea pesticidelor în rădăcinile plantelor.....	48
1.7.3.3. Comportarea pesticidelor în interiorul plantelor.....	49
1.8. Toxicitatea pesticidelor	50
1.9. Evoluția pieții de pesticide.....	62
1.10. Sinteză privind degradarea pesticidelor în fructe și legume.....	65
1.11. Evaluarea și estimarea riscului asupra sănătății umane generat de prezența pesticidelor în fructe și legume.....	66
Capitolul 2. STADIUL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL METODELOR DE ANALIZĂ A PESTICIDELOR ÎN FRUCTE ȘI LEGUME	73
2.1. Considerații generale privind analiza reziduurilor de pesticide în fructe și legume.....	73
2.2. Cromatografia de gaze (GC).....	74
2.3. Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă - spectrometrie de masă (GC-MS).....	79
2.3.1. Cromatografia de gaz cu presiunea scăzută – Spectrometrie de masă (LP-GC-MS).....	82
2.4. Cromatografia în fază lichidă (LC).....	83
2.4.1. Cromatografia în fază lichidă cuplată cu spectrometria de masă (LP-MS).....	84
2.5. Cromatografie gaz-lichid (GLC).....	87
2.6. Metoda bazată pe chemiluminescență (CL).....	87
2.7. Concluzii.....	88
Capitolul 3. MATERIALE ȘI METODE DE INVESTIGARE	89
3.1. Standarde și reactivi	90
3.2. Metode de analiză a pesticidelor aplicate la culturile de legume și pomi fructiferi.....	93
3.2.1. Analiza pesticidelor din fructe și legume utilizând cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă, GC-TOF-MS.....	93
3.2.2. Analiza pesticidelor din fructe și legume utilizând cromatografia de lichide de înaltă presiune cuplată cu spectrometria de masă LC-MS/MS.....	95
3.2.3. Validarea metodei	99
3.3. Procedura experimentală	104
3.3.1. Procedura experimentală aplicată pentru cultura de meri, soiul Jonathan.....	104

3.3.2. Procedura experimentală aplicată pentru culturile de tomate.....	107
3.3.3. Procedura experimentală realizată pentru culturile de ardei galben.....	109
3.3.4. Procedura experimentală aplicată pentru culturile de vișine.....	112
3.3.4.1. Procedura experimentală aplicată pentru analiza pesticidelor din vișine prin GC-TOF-MS.....	112
3.3.4.2. Procedura experimentală aplicată pentru analiza pesticidelor din vișine prin LC-MS/MS....	114
3.4. Cinetica degradării pesticidelor	115
3.5. Proceduri de prelevare a probelor de plante și produse vegetale în vederea efectuării analizelor de laborator pentru determinarea nivelului de reziduuri de pesticide	117
3.6. Estimarea riscului asupra sănătății umane generat de prezența unor pesticide în fructe și legume.....	118
3.7. Concluzii	118
Capitolul 4. STUDIUL COMPORTĂRII PESTICIDELOR ÎN MERE JONATHAN.....	121
4.1. Scopul și importanța cercetării în contextul actual al cunoașterii.....	121
4.2. Studiul comportării pesticidelor în merele Jonathan	124
4.2.1. Comportarea pesticidelor în mere Jonathan la aplicarea dozelor normale de pesticide.....	127
4.2.2. Comportarea pesticidelor în mere Jonathan la aplicarea dozelor duble de pesticide.....	136
4.3. Studii cinetice asupra variației concentrației pesticidelor în mere Jonathan.....	143
4.4. Concluzii	150
Capitolul 5. STUDIUL COMPORTĂRII PESTICIDELOR ÎN TOMATE.....	155
5.1. Scopul și importanța cercetării în contextul actual al cunoașterii.....	155
5.2. Studiul comportării pesticidelor în tomate	157
5.2.1. Comportarea pesticidelor în tomate la aplicarea dozelor normale de pesticide.....	160
5.2.2. Comportarea pesticidelor în tomate la aplicarea dozelor duble de pesticide.....	167
5.3. Studii cinetice asupra variației concentrației pesticidelor în tomate.....	174
5.4. Concluzii.....	180
Capitolul 6. STUDIUL COMPORTĂRII PESTICIDELOR ÎN ARDEII GALBENI.....	183
6.1. Scopul și importanța cercetării în contextul actual al cunoașterii.....	183
6.2. Studiul comportării pesticidelor în ardeii galbeni	184
6.2.1. Comportarea pesticidelor în ardeii galbeni la aplicarea dozelor normale de pesticide	187
6.2.2. Comportarea pesticidelor în ardeii galbeni la aplicarea dozelor duble de pesticide	195
6.3. Studii cinetice asupra variației concentrației pesticidelor în ardeii galbeni.....	202
6.4. Concluzii	208
Capitolul 7. STUDIUL COMPORTĂRII PESTICIDELOR ÎN VIȘINE	211
7.1. Scopul și importanța cercetării în contextul actual al cunoașterii.....	211
7.2. Studiul comportării pesticidelor în vișine	213
7.2.1. Comportarea pesticidelor în vișine la aplicarea dozelor normale de pesticide	217
7.2.2. Comportarea pesticidelor în vișine la aplicarea dozelor duble de pesticide.....	225
7.3. Studii cinetice asupra variației concentrației pesticidelor în vișine.....	233
7.4. Concluzii.....	240
Capitolul 8. MODELAREA FENOMENELOR DE ACUMULARE ȘI DEZACUMULARE A PESTICIDELOR ÎN PRODUSE VEGETALE	243
8.1. Scopul și importanța cercetărilor în contextul științific actual	243
8.2. Prezentarea modelului <i>dynamiCROP</i>	246
8.2.1. Principiul <i>căii de propagare a impactului</i> pesticidelor.....	246
8.2.2. Compartimente ale sistemelor <i>mediu înconjurător și cultură vegetală</i> și bilanțuri de masă implicate în modelare.....	248
8.3. Distribuția masei pesticidelor în sistemul vegetal	253
8.4. Modelarea distribuției masei pesticidelor.....	256
8.4.1. Evoluția masei pesticidelor în mere și tomate	256
8.4.2. Rolul compartimentelor sursă și a distribuției inițiale în dinamica masei pesticidelor	262
8.5. Compararea concentrațiilor din modelul <i>dynamiCROP</i> cu valorile determinate experimental.....	266
8.6. Concluzii	267

Capitolul 9. EVALUAREA RISCULUI ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE GENERAT DE PREZENȚA PESTICIDELOR ÎN FRUCTE ȘI LEGUME.....	271
9.1. Scopul și importanța cercetării.....	271
9.2. Evaluarea riscului asupra sănătății umane generat de prezența pesticidelor în mere.....	272
9.3. Evaluarea riscului asupra sănătății umane indus de prezența pesticidelor în tomate.....	276
9.4. Evaluarea riscului asupra sănătății umane generat de prezența pesticidelor în ardeii galbeni.....	279
9.5. Evaluarea riscului asupra sănătății umane indus de prezența pesticidelor în vișine.....	282
9.6. Concluzii.....	284
CONCLUZII GENERALE.....	287
BIBLIOGRAFIE.....	295
ANEXA 1.....	317
ANEXA 2.....	327

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă o parte din rezultatele cercetărilor experimentale proprii, concluziile generale și bibliografie selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat aceleași notații pentru capitole, paragrafe, figuri, tabele și ecuații utilizate în textul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Dezvoltarea economică, industrializarea și amplificarea nevoilor sociale pe plan mondial au devenit aspecte critice ale societății începutului de secol XXI. Aceste elemente ale progresului economico-social și-au pus și continuă să-și pună amprenta asupra calității mediului înconjurător, dar mai ales asupra calității vieții și sănătății umane. Nevoia tot mai acută de produse alimentare într-o lume în care indicele demografic este în continuă creștere a sporit rolul agriculturii și, în consecință a sistemelor asociate care să contribuie la creșterea producției agricole, cu consecințe pozitive, dar și negative asupra dezvoltării socio-umane și a calității mediului înconjurător, a produselor alimentare și, implicit a sănătății umane.

Protecția plantelor împotriva bolilor și dăunătorilor joacă un rol decisiv în dezvoltarea agriculturii și, implicit a producției agricole, cu aportul multi- și transdisciplinar al industriei chimice de profil și în strânsă legătură cu cercetările în domeniul chimiei, ingineriei chimice, biotehnologiei albe și verzi, medicinei, microbiologiei etc.

Produsele de protecție a plantelor - pesticidele sunt substanțe chimice ce aparțin clasei poluanților organici persistenti, care pot fi toxice nu numai pentru om și faună, dar reprezintă contaminanți ai corpurilor de apă de suprafață, ai apelor subterane, solurilor, atmosferei (Arias-Estevez et al., 2008; Pogăcean și Gavrilesco, 2009). De aceea, producția și, mai ales, utilizarea pesticidelor trebuie să fie durabilă în raport cu mediul înconjurător și sistemul socio-uman (Fantke, 2012; Pogăcean și Gavrilesco, 2009; Stoytcheva, 2011).

În mod ideal, un pesticid trebuie să fie letal numai pentru dăunătorii vizați, dar nu și pentru speciile nevizate, inclusiv omul. Din păcate, acest lucru nu este posibil, astfel încât s-a declanșat o controversă continuă în ceea ce privește folosirea și abuzul de pesticide. Utilizarea galopantă a acestor substanțe chimice a adus adesea dezastre ecologice, pentru sănătatea oamenilor și altor forme de viață (Aktar et al., 2009).

Pentru exploatarea efectului benefic al pesticidelor și prevenirea poluării se efectuează, atât în țară cât și pe plan mondial, studii de monitorizare a poluării cu reziduuri de pesticide a produselor vegetale și a altor componente ale agrosistemelor, mai ales acum, când pătrunderea pe piața unică europeană înseamnă, în primul rând producerea de alimente sigure pentru consum și conforme cu standardele de pe această piață (Căliman et al., 2009; EC Directive, 1991; Pogăcean et al., 2013; Pogăcean et al., 2013a).

În consecință, siguranța alimentară reprezintă o preocupare publică majoră la nivel mondial. În ultimele decenii, interesul tot mai mare în această direcție a stimulat cercetarea în ceea ce privește riscurile asociate cu consumul de fructe și legume, acestea reprezentând o parte importantă a alimentației omului. De aceea, faptul că reziduurile de pesticide ar putea afecta consumatorii finali, în special atunci când aceste produse sunt consumate în stare proaspătă, a amplificat **cercetările destinate investigării distribuției masei pesticidelor în produsele vegetale atât pe parcursul creșterii și dezvoltării, cât și la coacere și recoltare, precum și în etapele post-recoltare** (Edwards, 1975; Fantke, 2012; Fantke et al., 2013; Foget, 1993, FAO, 2002; Juraske et al., 2009).

În general, produsele alimentare reprezintă calea de expunere principală la riscuri pentru sănătatea umană. Expunerea la reziduurile de pesticide prin intermediul dietei alimentare se presupune a fi cu cinci ordine de mărime mai mare decât alte căi de expunere, cum ar fi aerul și apa potabilă (Gebara et al, 2005; Juraske et al., 2009; Stoytcheva, 2011). Prin urmare, utilizarea pesticidelor este percepută ca una dintre cele mai riscante activități ale societății umane (Epp et al., 2010; Fantke, 2012; Slovic, 2010). Mărirea dozelor de pesticide, cu scopul de a obține rezultate sigure în lupta cu bolile și dăunătorii poate avea efecte nedorite, inclusiv acumularea de cantități mari de reziduuri în produse (Pogăcean și Gavrilesco, 2009; Van Klaveren et al., 2009). Conform Organizației Mondiale a Sănătății (WHO, 2003), consumul de produse alimentare constă în medie din 30% fructe și legume. De asemenea, fructele și legumele reprezintă grupul de alimente cel mai frecvent consumate. În plus, pentru că fructele și legumele sunt în principal consumate crude sau semi-prelucrate este de așteptat ca acestea să conțină niveluri de reziduuri de pesticide mai mari în comparație cu alte grupe de alimente de origine vegetală, cum ar fi pâinea și alte produse alimentare având ca suport de prelucrare cerealele (Claeys et al., 2011).

Pentru a asigura protecția sănătății umane, a florei și faunei, în fiecare țară se stabilesc limitele maxime admisibile de reziduuri în alimente. În ultimii ani reglementările stabilite privind limitele maxime de reziduuri în produsele alimentare au devenit din ce în ce mai severe. Uniunea Europeană a elaborat directive noi referitoare la conținutul de reziduuri în legume, pentru a nu pune în pericol sănătatea consumatorului. De exemplu, pentru legumele și fructele destinate alimentelor pentru copii s-a stabilit o limită de 10 $\mu\text{L}/\text{kg}$ aplicată pentru toate pesticidele. Proprietățile fizico-chimice, precum solubilitatea, volatilitatea, constantele de viteză hidrolitice, coeficientul de partiție apă-octanol și degradarea termică pot diferi foarte mult, fapt pentru care determinarea reziduurilor de pesticide devine destul de dificilă. Acest context a încurajat **dezvoltarea de metode analitice și echipamente de detecție mai sensibile, precum și a unor modele matematice, bazate pe cinetica și transferul de masă asociate proceselor de degradare și distribuție a masei pesticidelor în compartimentele sistemului vegetal și în cele de mediu care interacționează direct cu sistemul vegetal, pentru predicția soartei și comportării pesticidelor în aceste sisteme intercorelate.**

La ora actuală, pesticidele se găsesc sub forma a peste 50000 de formulări comerciale ce conțin sute de ingrediente (Fantke, 2012). În prezent, studiile de impact și risc în legătură cu substanțele active și ingredientele din pesticide se focalizează în mod exclusiv pe substanța activă din formula pesticidelor.

Utilizarea durabilă a pesticidelor constituie una din cele 7 arii tematice a strategiilor de mediu ale Uniunii Europene precum și a unor reglementări în acest sens (EC Directive, 1991; EC Directive, 2009; Regulation EC, 2005; Regulation EC, 2008; Regulation EC, 2010). Deoarece în mod real, efectele pesticidelor asupra sănătății umane nu se limitează la un anumit prag, se presupune că ele sunt corelate liniar cu doza unui produs chimic la care se produce expunerea umană și, din acest motiv concentrațiile maxime admisibile (LMA) nu sunt întotdeauna cele mai adecvate elemente de măsurare în estimarea riscurilor pentru sănătatea umană (Krewitt et al., 2002; Huijbregts et al., 2005; Pogăcean și Gavrilescu, 2009).

Prin urmare cunoașterea distribuției masei pesticidelor în produsele vegetale destinate consumului reprezintă o necesitate presantă pentru stabilirea unui cadru științific adecvat care să răspundă cerințelor legate de măsura în care se produce fenomenul de acumulare/dezacumulare a pesticidelor în culturile vegetale agricole.

În conformitate cu reglementările oficiale, produsele destinate protecției plantelor sunt substanțe active sau preparate aplicate pentru (protecția plantelor sau a produselor din plante împotriva atacurilor unor organisme dăunătoare, menținerea calității produselor agricole în timp, controlul creșterii unor plante sau părți de plante nedorite etc (EC Directive, 1991; Fantke et al., 2011, 2011a, 2011b; Juraske et al., 2006).

Produsele de protecție a plantelor sunt de fapt substanțe sau microorganisme ori viruși care au în general o acțiune specifică chimică sau biologică în combaterea bolilor și dăunătorilor culturilor agricole. Aceste produse sunt aplicate pe întreg mapamondul, nu numai în agricultură, dar și în locuri publice (terenuri de joacă, sportive, parcuri, grădini). În agricultură, aceste produse reduc semnificativ pierderile de producție și deteriorarea culturilor înainte și după recoltare. Pe lângă aceste avantaje, produsele de protecție a plantelor – pesticidele, pot genera efecte adverse asupra altor organisme decât cele țintă, asupra sănătății umane și mediului înconjurător (Baril et al., 2005; Berteau, 2003; Fantke, 2012; von der Linden et al, 2006).

În acest context, teza de doctorat cu titlul *Studii privind acumularea unor pesticide în produse vegetale* are ca **obiectiv fundamental dezvoltarea de studii și cercetări pentru investigarea acumulării și dezacumulării unor pesticide în culturi agricole de pomi fructiferi și legume, prin elaborarea și realizarea unui program experimental bazat pe utilizarea unor metodologii, tehnici și echipamente avansate de analiză și interpretare a rezultatelor.**

În acest scop s-a avut în vedere **dezvoltarea unui cadru nou, consistent, bazat pe cunoașterea științifică care să permită determinarea experimentală și evaluarea prin modelare a consecințelor aplicării unor tratamente cu pesticide existente pe piața curentă pentru culturi agricole vegetale, în particular de pomi fructiferi și legume. Aceste aspecte se referă în principal la distribuția masei pesticidelor în fructe de-a lungul etapelor fenologice de dezvoltare și în faza finală, de recoltare.**

În scopul realizării obiectivului general al tezei de doctorat s-au elaborat și realizat următoarele **obiective specifice:**

- analiza critică a stadiului cunoașterii în domeniul distribuției masei pesticidelor în legume și fructe, al metodelor de analiză și de prelucrare a informațiilor în legătură cu acumularea și dezacumularea (diminuarea concentrației pesticidelor) în produsele vegetale luate în analiză;
- elaborarea unor metode moderne și performante de analiză a substanței active din pesticidele comerciale până la limita de detecție, bazate pe cromatografia în fază gazoasă, respectiv în fază lichidă, cuplate cu spectrometria de masă;
- stabilirea unui program experimental de analiză dinamică a concentrației a 4 fungicide (captan, folpet, clorotalonil, miclobutanil) și 4 insecticide (bifentrin, deltametrin, alfa-cipermetrin, lambda-cihalotrin) aplicate în doza recomandată de producător și doză dublă pentru protecția culturilor de măr Jonathan, tomate, ardei galben și vișine, pe parcursul etapelor de dezvoltare fenologică;
- modelarea cinetică a variației concentrației tuturor pesticidelor analizate în fructele prelevate din culturile vegetale prevăzute în planul experimental;
- modelarea distribuției masei pesticidelor în sistemul vegetal aflat în interacțiune cu compartimente ale mediului înconjurător prin analiza transferului de masă difuzional și convectiv între compartimentele sistemului vegetal și de mediu precum și în interiorul acestora, prin exploatarea facilităților oferite de mediul software *dynamiCROP*;
- evaluarea riscurilor asupra sănătății umane generate de prezența pesticidelor în fructe și legume, în faza finală, la recoltare.

Teza de doctorat este structurată în două părți și cuprinde introducerea, nouă capitole, concluzii generale și bibliografie. Prima parte, constituită din capitolele 1 și 2 este destinată analizei stadiului actual al cercetărilor în domeniul acumulării pesticidelor în produse vegetale, materializată într-un studiu și analiză critică privind comportarea pesticidelor în fructe și legume și riscuri pentru mediu și sănătatea umană, precum și realizării unui

screenig al metodelor de analiză a pesticidelor în fructe și legume. Partea a doua a lucrării conține rezultate originale obținute în urma elaborării și realizării programului experimental, conform schemei tehnologice, în acord cu obiectivul fundamental și obiectivele specifice propuse.

În **primul capitol** s-a realizat o amplă documentare cu privire la comportarea pesticidelor în mediu, în particular în plante. S-au analizat aspecte legate de impactul pesticidelor asupra mediului și sănătății umane, de toxicitatea acestora, s-au descris pe scurt grupele de pesticide din care fac parte pesticidele alese pentru studiu în prezenta teză de doctorat, s-au punctat aspecte privitoare la factorii care influențează persistența pesticidelor în plante și sol, comportarea pesticidelor în fructe și legume precum și s-a realizat o scurtă sinteză privind degradarea pesticidelor în fructe și legume. De asemenea, s-a realizat o evaluare a riscurilor potențiale asupra sănătății umane pe care le poate genera prezența pesticidelor în legume și fructe.

În **capitolul 2**, intitulat *Stadiul cunoașterii în domeniul metodelor de analiză a pesticidelor în fructe și legume* sunt descrise și subliniate principalele metode de extracție a reziduurilor de pesticide din fructe și legume, precum și tehnicile de analiză instrumentală a reziduurilor de pesticide, aparținând diferitelor clase de compuși, din legume și fructe.

Analiza literaturii de specialitate a permis formularea unui punct de vedere propriu conform căruia problemele privind prezența pesticidelor în legume și fructe, precum și persistența acestora în plante, sol, aer, apă sunt deosebit de actuale și stingente, fapt ce impune elaborarea de noi studii și cercetări care să îmbogățească și baza științifică în domeniu, care, în ultimă instanță să faciliteze și să asiste procesul de luare a deciziilor privind alegerea și aplicarea celor mai bune metode de extracție și metode analitice de cuantificare.

În **capitolul 3**, intitulat *Materiale și metode de investigare* al tezei sunt descrise materialele, metodele și tehnicile experimentale și de analiză aplicate pentru realizarea obiectivului fundamental și a obiectivelor specifice ale tezei de doctorat. De asemenea sunt prezentate tipurile de pesticide utilizate și fazele fenologice de dezvoltare pentru fiecare produs vegetal aflat în studiu (meri, vișini, tomate și ardei galbeni). În acest capitol se descrie modul de prelevare și prelucrare a probelor, metodele de analiză și modul de validare a acestora. De asemenea, se prezintă modul de prelucrare și interpretare al datelor obținute experimental, prin prisma modelării cinetice, a distribuției masei pesticidelor în sistemul vegetal și a estimării riscului pentru sănătatea umană.

Capitolul 4, intitulat *Studiul comportării pesticidelor în mere Jonathan* prezintă rezultatele experimentale ce privesc dinamica pesticidelor în mere Jonathan. Studiile au vizat în primul rând determinarea conținutului de reziduuri de pesticide, după administrarea acestora atât la doza recomandată de producători (doza normală), cât și la doza dublă, în condițiile unei livezi în câmp, în strânsă dependență cu condițiile meteorologice: temperatură, umiditate și precipitații. În scopul identificării mecanismului cinetic al variației concentrației pesticidelor în mere Jonathan s-au aplicat o serie de modele cinetice: de ordinul 1, de ordinul 1,5, de ordinul 2, de ordinul RF1, de ordinul RF1,5, de ordinul RF2. Valorile timpilor de înjumătățire au fost determinați din modelele cinetice ai căror coeficienți de corelație au fost maximi pentru pesticidele aplicate pe mere Jonathan în doza dublă, găsindu-se valori cuprinse între 1,51 zile și 17,91 zile.

Capitolul 5, intitulat *Studiul comportării pesticidelor în tomate* cuprinde rezultatele obținute în urma analizei comportării pesticidelor în tomate, în strânsă legătură cu condițiile meteorologice, după aplicare tratamentelor atât la doza recomandată de producători, cât și la doza dublă. Analiza a permis relevarea faptului că procesul de diminuare a concentrației pesticidelor este influențat de aceiași factori ca și în cazul merelor Jonathan. În scopul identificării mecanismului cinetic al procesului de degradare a pesticidelor pentru tomate s-au aplicat aceleași modele cinetice descrise în capitolul patru.

Capitolul 6, intitulat *Studiul comportării pesticidelor în ardei galbeni* prezintă rezultatele obținute în urma studiului comportării pesticidelor considerate anterior în cazul ardeilor galbeni, atât la doza normală, cât și la doza dublă de pesticid aplicate în timpul tratamentelor, în condițiile monitorizării condițiilor climatice din perioada studiului. La doza normală substanțele active ale pesticidelor: folpet, captan, tebuconazol, clorpirifos, metalaxil, bifentrin prezintă depășiri ale limitelor maxime admise specifice fiecăruia dintre ele; aceeași situație se constată și în cazul pesticidelor clorotalonil, captan, folpet, tebuconazol, clorpirifos, metalaxil, bifentrin și propargit după aplicarea tratamentelor la doza dublă. De asemenea, a fost efectuată modelarea cinetică aplicând modelele descrise anterior, precum și calculul timpilor de înjumătățire.

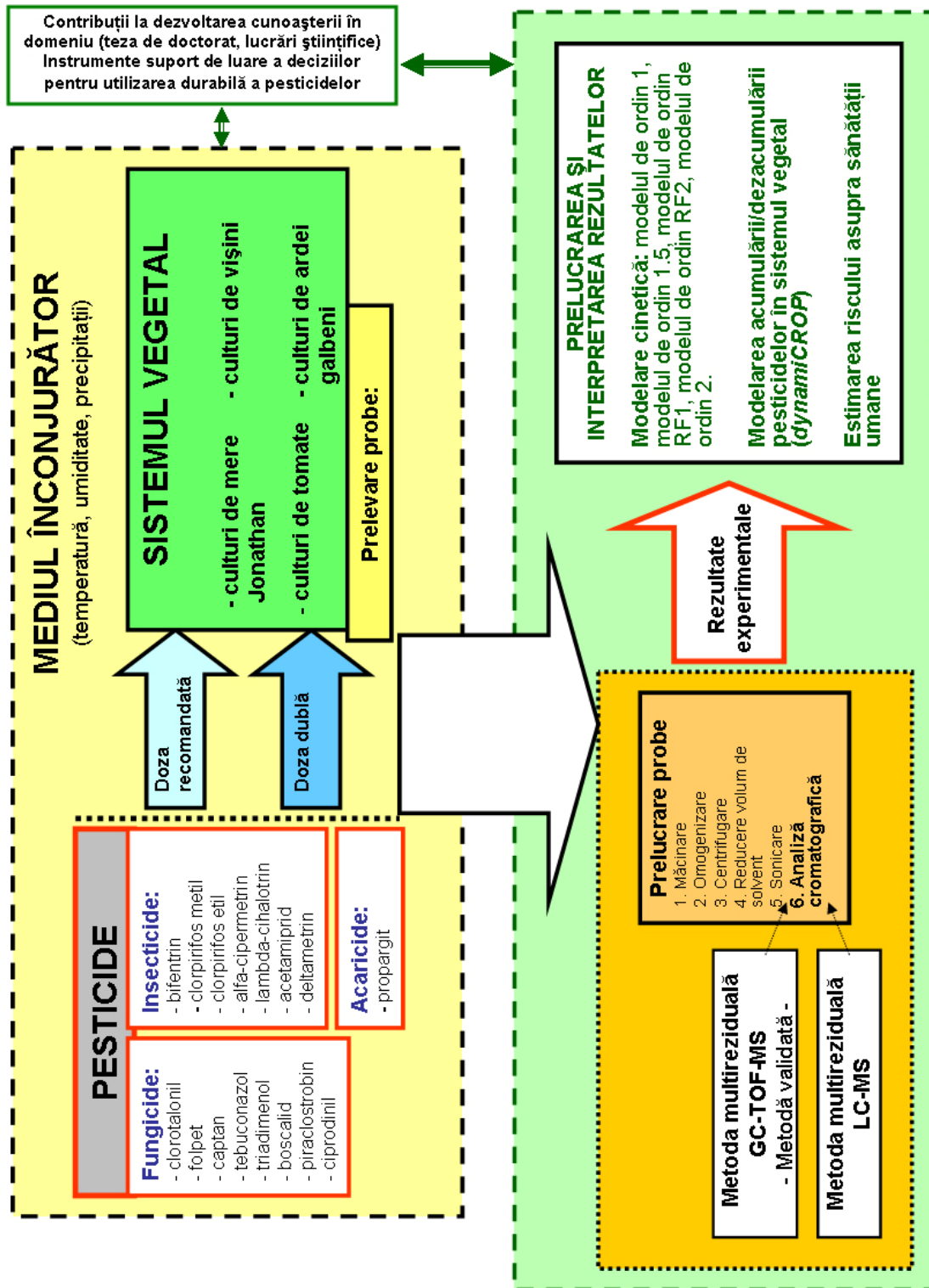
Capitolul 7, intitulat *Studiul comportării pesticidelor în vișine* cuprinde rezultatele studiului realizat pentru analiza variației concentrației pesticidelor în urma aplicării tratamentelor pentru vișine, la doza normală și doza dublă în condițiile monitorizării temperaturii, umidității și precipitațiilor. Comparând rezultatele obținute se constată faptul că scăderea conținutului de pesticide se înregistrează la toate pesticidele analizate, cu viteze diferite în funcție de factorii meteorologici, de rata de creștere, proprietățile fizico-chimice ale substanțelor.

În **capitolul 8**, intitulat *Modelarea fenomenelor de acumulare și dezacumulare a pesticidelor în produse vegetale* se dezvoltă un plan experimental amplu ce vizează o analiză complexă și relativ completă a problematicii acumulării/dezacumulării pesticidelor în compartimentele sistemului vegetal pentru pesticidele și culturile vegetale studiate în capitolele 4-7, aplicând un model matematic construit pe o abordare inovativă pentru predicția acumulării de pesticide în produsele vegetale, numit *dynamiCrop*. Rezultatele aplicării mediului software *dynamiCROP* au fost prezentate în lucrare pentru două culturi vegetale: mere Jonathan și tomate și, respectiv pentru patru fungicide (captan, folpet, clorotalonil, miclobutanil) și patru insecticide (bifentrin, deltametrin, alfa-cipermetrin, lambda-cihalotrin). Analiza a fost elaborată considerând transferul de masă al substanței active între sistemele reprezentate de mediul înconjurător și cultura vegetală (intercompartimental), dar și între compartimentele aceluiași sistem. De asemenea s-a avut în vedere fenomenul de degradare a substanței active generat de oxidarea fotochimică, hidroliza fotochimică, metabolizarea pesticidelor, care sunt dificil de cuantificat cu mijloacele de investigare existente din cauza variabilității largi a condițiilor de mediu (temperatură, umiditate, regimul precipitațiilor) pe toată durata realizării experimentelor (2008 -2013).

Modelarea fenomenelor de acumulare și dezacumulare a pesticidelor în produse vegetale a evidențiat faptul că rezultatele obținute și buna concordanță dintre valorile experimentale și cele modelate sunt o dovadă că modelarea este un instrument eficient în evaluarea acumulării/dezacumulării pesticidelor în sisteme vegetale.

Capitolul 9, intitulat *Evaluarea riscului asupra sănătății umane generat de prezența pesticidelor în fructe și legume* cuprinde rezultatele estimării riscului asupra sănătății umane generat de prezența pesticidelor în mere, vișine, tomate și ardei galbeni, pornind de la o serie de ipoteze privind consumul alimentar bazat pe Raportul de Sănătate și Nutriție Europeană (Europa) și respectiv Institutul Național de Statistică (România). Rezultatele au arătat faptul că, categoria cea mai vulnerabilă a populației, față de reziduurile de pesticide din fructele și legumele luate în studiu o reprezintă copiii.

Teza aduce contribuții originale relevante atât pentru cuantificarea comportării pesticidelor în contextul relației sisteme vegetale - mediu înconjurător – sănătatea umană, cât și pentru constituirea unui suport științific, susținut de instrumente ale modelării, în vederea luării deciziilor ce privesc utilizarea pesticidelor în culturile agricole.



Schema fluxului tehnologic al planului experimental

CAPITOLUL 3.

MATERIALE ȘI METODE DE INVESTIGARE

Studiile originale efectuate și incluse în prezenta teză de doctorat aduc importante informații privind degradarea pesticidelor în produsele vegetale (mere, vișine, tomate și ardei galben) aflate în diferite stadii de dezvoltare, acumularea acestora, dar și date referitoare la evaluarea riscului acestora asupra sănătății umane.

Din cercetările efectuate pe parcursul anilor 2008 - 2013, în cadrul lotului experimental al Unității Fitosanitare Mureș, precum și în urma unor vizite realizate în cadrul fermei pomicole Batoș din județul Mureș, au fost selectate câteva din cele mai folosite pesticide pentru tratamente efectuate în livezile de măr și vișin. În urma studiului efectuat în cazul monitorizării reziduurilor de pesticide din legume și fructe în țara noastră, s-a constatat faptul că, o serie de pesticide selectate pentru tratamentele din livezile de măr și vișin sunt folosite în general și în întreținerea culturilor de tomate și ardei galben. Astfel, s-au folosit în studiu fungicide și insecticide comune pe bază de *clorotalonil*, *captan*, *folpet*, *miclobutanil*, *tebuconazol*, *triadimenol*, *lambda-cihalotrin*, *bifentrin*, *alfa-cipermetrin*, *deltametrin*, la care s-au adăugat *boscalid*, *piraclostrobin*, *ciprodinil*, *clorpirifos metil*, *clorpirifos etil*, *metalaxil-M*, *acetamiprid* și *acaricidul propargit*, care asigură controlul asupra bolilor și al dăunătorilor fructelor și legumelor aflate în studiu.

Condițiile climatice ale zonei

Condițiile climatice ale zonei în care se află situat lotul experimental sunt în linii mari reprezentative pentru regiunea pomicolă a Podișului central al Transilvaniei. Climatul general este unul temperat – continental, caracterizat prin valori termice scăzute, perioadă de vegetație mai scurtă, toamnele în schimb sunt lungi și însorite. Regimul termic, regimul pluviometric și umiditatea relativă sunt prezentate în capitolul 4, subcapitolul 4.2; capitolul 5, subcapitolul 5.2; capitolul 6, subcapitolul 6.2; și respectiv capitolul 7, subcapitolul 7.2; în studiul fiecărei culturi vegetale în parte (meri Jonathan, vișini, tomate și ardei).

Materialele și metodele selectate și aplicate în prezenta teză de doctorat au constituit instrumente fundamentale pentru realizarea cercetărilor conform programului experimental de elaborare a tezei de doctorat, care a urmărit, în principal următoarele obiective:

- evaluarea situației expunerii plantelor la acțiunea pesticidelor dintr-un areal prestabilit, având în vedere cele mai folosite și mai recente tratamente aplicate;
- dezvoltarea unui lot experimental în câmp și selectarea unor culturi de un real interes atât în context național cât și internațional (măr, vișin, tomate și ardei galben) pentru care s-au aplicat tratamente cu pesticide din clasa fungicidelor și insecticidelor;
- investigarea efectului pesticidelor selectate asupra plantelor, când sunt aplicate atât în concentrația recomandată de producători (doză normală), cât și în supradoză (doză dublă);
- evaluarea efectelor pesticidelor și a gradului de acumulare a acestora în diferite stadii de dezvoltare ale plantelor (măr, vișin, tomate și ardei galben) și a fructelor;
- evaluarea riscului indus de prezența pesticidelor în fructe și legume, pentru sănătatea umană și mediu;
- modelarea cinetică a degradării pesticidelor aflate în studiu;
- evaluarea efectelor pesticidelor și a gradului de acumulare a acestora în fructe și legume prelevate în diferite perioade fenologice, după 2 zile, 5 zile și 15 zile de la aplicarea fiecărui tratament, după timpul de pauză a substanței active, după perioada de remanență a substanței active, la recoltare, înaintea comercializării.

Experimentele oferă posibilitatea monitorizării și estimării acumulării pesticidelor în mere, vișine, tomate și ardei. Concentrația reziduurilor de pesticide va fi determinată în grupurile de produse alimentare (legume și fructe) pentru care Comisia Europeană a fixat limite (nivele) maxime admise (LMA).

3.1. Standarde și reactivi

Standardele analitice utilizate în prezentul studiu au fost furnizate de la Chem Service (West Chester, SUA) și Sigma Aldrich Laborchemikalien GmbH (Seelze, Germania), toate cu puritate certificată între 95,1% și 99,7%. Apa ultrapură folosită în extracția acetamipridului a fost preparată în sistemul de purificare a apei TKA Smart2Pure provenind de la firma Thermo Scientific (Niederelbert, Germania). Probele și soluțiile standard au fost depozitate în refrigerător la temperatura de 4°C până la utilizare.

Produsele comerciale ce conțin pesticidele utilizate în studiu au fost achiziționate parțial de la Dafcochim SRL (Țirgu Mureș, România), Chemark Rom SRL (Țirgu Mureș, România) și din cadrul Laboratorului pentru controlul calității pesticidelor Mureș. Detalii referitoare la produsele comerciale aplicate pentru fiecare cultură în parte (meri, vișini, tomate și ardei) sunt prezentate în Tabelele 3.1-3.4.

Rezumatul tezei de doctorat:
STUDII PRIVIND ACUMULAREA UNOR PESTICIDE ÎN PRODUSE VEGETALE

Tabelul 3.1. Produse comerciale (nume, doză, timp de pauză și LMA) și formele de condiționare pentru pesticidele analizate în măr

<i>Nume produse comerciale</i>	<i>Substanța activă</i>	<i>Doza recomandată (%)</i>	<i>Timp de pauză (zile)</i>	<i>LMA¹ (mg/kg)</i>
<i>Merpan 80 WDG (granule dispersabile în apă)</i>	captan 80%	0,15	14	<3
<i>Shavit F 72 WDG (granule dispersabile în apă)</i>	folpet 70%+triadimenol 2%	0,20	14	<3 0,2
<i>Sythane 12 E (concentrat emulsionabil)</i>	miclobutanil 125 g/L	0,04	14	<0,5
<i>Bravo 500 SC (suspensie concentrată)</i>	clorotalonil 500 g/L	0,25	21	<1
<i>Folicur Solo 250 EW (emulsie în apă)</i>	tebuconazol 250 g/L	0,05	14	<1
<i>Reldan 40 EC (concentrat emulsionabil)</i>	clorpirifos metil 400 g/L	0,15	21	<0,5
<i>Seizer 10 EC (concentrat emulsionabil)</i>	bifentrin 100 g/L	0,05	7-14	<0,3
<i>Fastac 10 EC (concentrat emulsionabil)</i>	α-cipermetrin 100 g/L	0,02	10	<0,2
<i>Karate Zeon (suspensie concentrată)</i>	lambda cihatrotrin 50 g/L	0,015	14	<0,1
<i>Decis 2,5 EC (concentrat emulsionabil)</i>	deltametrin 25 g/L	0,05	7-14	<0,2
<i>Omite 570 EW (emulsie în apă)</i>	propargit 570 g/L	0,10	14	<3

¹LMA – Limita Maximă Admisibilă, nivelul rezidual maxim după legislația Uniunii Europene (<https://secure.pesticides.gov.uk/MRLs>)

Tabelul 3.2. Produse comerciale (nume, doză, timp de pauză și LMA) și formele de condiționare pentru pesticidele analizate în vișine

<i>Nume produse comerciale</i>	<i>Substanța activă</i>	<i>Doza recomandată (%)</i>	<i>Timp de pauză (zile)</i>	<i>LMA (mg/kg)</i>
<i>Captan 80 WDG (granule dispersabile în apă)</i>	captan 80%	0,15	14-21	<5
<i>Shavit F 72 WDG (granule dispersabile în apă)</i>	folpet 70% + triadimenol 2%	0,20	14	<2 0,1**
<i>Sythane 12 E (concentrat emulsionabil)</i>	miclobutanil 125 g/L	0,03	10-14	<1
<i>Bravo 500 SC (suspensie concentrată)</i>	chlorotalonil 500 g/L	0,15	21 /60 piersic	<0,01**
<i>Folicur Solo 250 EW (emulsie în apă)</i>	tebuconazol 250 g/L	0,10	21	<5
<i>Nurelle 50/500 EC (concentrat emulsionabil)</i>	clorpirifos 500 g/L cipermetrin 50 g/L	0,08	14-21	<0,3
<i>Signum (granule dispersabile în apă)</i>	boscalid 26.7% piraclostrobin 6.7%	0,05	7	<3 <2
<i>Chorus 75 WG (granule dispersabile în apă)</i>	ciprodinil 75%	0,02	la vișin nu este stabilit (7 zile la piersic)	<1
<i>Fastac 10 EC (concentrat emulsionabil)</i>	α-cipermetrin 100 g/L	0,02	7	<2
<i>Karate Zeon (suspensie concentrată)</i>	lambda- cihatrotrin 50 g/L	0,015	7-14	<0,3
<i>Decis 2,5 EC (concentrat emulsionabil)</i>	deltametrin 25 g/L	0,03	7	<0,2
<i>Mospilan 20 SG (granule dispersabile în apă)</i>	acetamiprid 20 %	0,03	14	<0,5

**Limita de detecție

Tabelul 3.3. Produse comerciale (nume, doză, timp de pauză și LMA) și formele de condiționare pentru pesticidele analizate în tomate

<i>Nume produse comerciale</i>	<i>Substanța activă</i>	<i>Doza recomandată (%)</i>	<i>Timp de pauză (zile)</i>	<i>LMA (mg/kg)</i>
<i>Captan 80 WDG (granule dispersabile în apă)</i>	captan 80%	0,15	21	<2
<i>Shavit F 72 WDG (granule dispersabile în apă)</i>	folpet 70% + triadimenol 2%	0,20	14	<2 <1
<i>Manoxim total 60 PU (pulbere umectabilă)</i>	miclobutanil 16 g/L	0,25	14	<0,3
<i>Bravo 500 SC (suspensie concentrată)</i>	clorotalonil 500 g/L	0,20	3	<2
<i>Folicur Solo 250 EW (emulsie în apă)</i>	tebuconazol 250 g/L	0,05	14	<1
<i>Nurelle 50/500 EC (concentrat emulsionabil)</i>	clorpirifos 500 g/L cipermetrin 50 g/L	0,06	21	<0,5
<i>Seizer 10 EC (concentrat emulsionabil)</i>	bifentrin 100 g/L	0,05	7-14	<0,2
<i>Fastac 10 EC (concentrat emulsionabil)</i>	α-cipermetrin 100 g/L	0,02	10	<0,5
<i>Karate Zeon (suspensie concentrată)</i>	lambda- cihatrotrin 50 g/L	0,04	14	<0,1
<i>Decis 2,5 EC (concentrat emulsionabil)</i>	deltametrin 25 g/L	0,05	7	<0,2
<i>Ridomil Gold MZ 68 WG (granule dispersabile în apă)</i>	metalaxil-M 4 % mancozeb 64 %	0,25	7	<0,2

Tabelul 3.4. Produse comerciale (nume, doză, timp de pauză și LMA) și formele de condiționare pentru pesticidele analizate în ardei

<i>Nume produse comerciale</i>	<i>Substanța activă</i>	<i>Doza recomandată (%)</i>	<i>Timp de pauză (zile)</i>	<i>LMA* (mg/kg)</i>
<i>Merpan 80 WDG (granule dispersabile în apă)</i>	captan 80%	0,15	21	<0,01
<i>Shavit F 72 WDG (granule dispersabile în apă)</i>	folpet 70% + triadimenol 2%	0,20	14	<0,02* 1
<i>Manoxim total 60 PU (pulbere umectabilă)</i>	miclobutanil 16 g/L	0,25	14	<0,5
<i>Bravo 500 SC (suspensie concentrată)</i>	clorotalonil 500 g/L	0,25	3	<2
<i>Folicur Solo 250 EW (emulsie în apă)</i>	tebuconazol 250 g/L	0,05	14	<0,5
<i>Ridomil Gold MZ 68 WG (granule dispersabile în apă)</i>	metalaxil-M 4% mancozeb 64%	0,25	7	<0,5
<i>Nurelle 50/500 EC (concentrat emulsionabil)</i>	clorpirifos 500 g/L cipermetrin 50 g/L	0,06	21	<0,5
<i>Seizer 10 EC (concentrat emulsionabil)</i>	bifentrin 100 g/L	0,05	7-14	<0,2
<i>Fastac 10 EC (concentrat emulsionabil)</i>	α-cipermetrin 100 g/L	0,02	10	<0,5
<i>Karate Zeon (suspensie concentrată)</i>	lambda- cihatrotrin 50 g/L	0,04	14	<0,1
<i>Decis 2,5 EC (concentrat emulsionabil)</i>	deltametrin 25 g/L	0,05	7	<0,2
<i>Omite 570 EW (emulsie apă)</i>	propargit 570 g/L	0,10	14	<2

3.2. Metode de analiză a pesticidelor aplicate la culturile de legume și pomi fructiferi

3.2.1. Analiza pesticidelor din fructe și legume utilizând cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă, GC-TOF-MS

- **Condiții de exploatare a echipamentului de analiză**

Reziduurile pesticidelor luate în studiu au fost analizate folosind un *gaz cromatograf cuplat cu un spectrometru de masă cu timp de zbor, model CG*GC-TOF-MS Pegasus 4.21 (LECO, SUA)*. Sistemul de analiză *gaz-cromatograf cuplat cu un spectrometru de masă cu timp de zbor* este alcătuit dintr-un gaz cromatograf Agilent 7890 cu două cuptoare: cuptorul 2 instalat în interiorul cuptorului principal 1, cu modulatorul termic instalat în cuptorul principal 1 înaintea cuptorului secundar 2. Cuptorul secundar 2 este reglat automat la temperatura specificată de utilizator pentru a proteja faza staționară a coloanei capilare. Modulatorul termic are o frecvență de modulare de 1 la 10 secunde și viteză de încălzire de la 0 la 40°C pe minut.

În identificarea pesticidelor au fost luați în considerare ionii majori în funcție de raportul, m/z (masă/sarcină) și timpul de retenție, t_R .

Căutarea spectrelor de masă a fost realizată utilizând baza de date a bibliotecii National Institute of Standards and Technology (NIST), ce conține un set de spectre de masă de referință MS/MS și date GC.

Metoda multireziduală **GC-TOF-MS** a fost dezvoltată și îmbunătățită în cadrul laboratorului pentru controlul calității reziduurilor de pesticide în plante și produse vegetale Mureș, pornind de la unele condiții precizate de producător (laborator acreditat RENAR pentru analiza calității reziduurilor de pesticide folosind **GC-TOF-MS**).

3.2.2. Analiza pesticidelor din fructe și legume utilizând cromatografia de lichide de înaltă presiune cuplată cu spectrometria de masă LC-MS/MS

- **Condiții de exploatare a echipamentului de analiză**

Concentrația reziduurilor de acetamiprid a fost analizată folosind un *cromatograf de înaltă presiune în fază lichidă, cuplat cu un spectrometru de masă triplu quadrupol, un echipament LC-MS/MS QQQ Agilent Technologies model G 6410A*.

3.2.3. Validarea metodei

Validarea metodei multireziduale GC-TOF-MS s-a realizat pentru probele de mere, produs cu un conținut mare de apă conform DG SANCO 12495 (2011), categorie din care fac parte vișinile, tomatele precum și ardeii. Validarea metodei și cerințele analitice de control al calității au fost realizate conform DG SANCO 12495 (2011) pentru a susține validitatea datelor utilizate pentru verificarea respectării limitelor maxime de reziduuri. Validarea metodei și controlul analitic al calității sunt cerințe pentru a susține validitatea datelor utilizate pentru verificarea respectării limitelor maxime de reziduuri (LMA).

- **Probele**

Pentru validare au fost utilizate ca probă martor, proba fără reziduuri de pesticide, provenită din probele martor alese din pomii netratați. Din matrice a fost omogenizat 1 kg de probă cu un omogenizator tip Stephan. Aceasta a fost divizată în porțiuni de câte 15 g.

*Extracțiile au fost efectuate cu un amestec de standarde la diferite concentrații în domeniul 0.01 – 0.8 ppm, apoi analizate cu CG*GC-TOF-MS.*

- **Standardele**

Cele 7 concentrații corespunzătoare curbei de calibrare sunt 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8 mg/L. Soluțiile de calibrare au fost preparate prin diluarea soluției standard intermediară de 5 mg/L în isoocetan:toluen (9:1 v/v). Se adaugă un volum corespunzător de soluție standard intern pentru a obține un conținut de 0.2 mg/L hexaclorobenzen (HCB).

Recuperările s-au găsit între 70% și 120%. Limitele de cuantificare a tuturor pesticidelor au fost între 0,01 și 0,05 mg/kg.

3.3. Procedura experimentală

În cadrul programului experimental al tezei de doctorat, procedura experimentală vizează efectuarea unui număr de **3 tratamente pentru culturile de tomate și ardei**, **4 tratamente pentru culturile de vișin** și respectiv **5 tratamente pe cultura de măr**. Culturile au fost tratate în diferite stadii de dezvoltare.

3.3.1. Procedura experimentală aplicată pentru cultura de meri, soiul Jonathan

Experimentele efectuate în cadrul studiilor din prezenta teză de doctorat au avut ca scop realizarea unui număr de 5 tratamente la doze recomandate de producătorii de pesticide (Tabelul 3.1) precum și la doză dublă, pe o livadă de meri de tip Jonathan, aflată în cadrul Unității Fitosanitare Mureș (România), **corespunzător următoarelor faze fenologice**: *fruct 20-25 mm; fruct 30-40 mm; fruct 1/2 din mărimea normală; fruct 2/3 din mărime normală; fruct colorat normal* (Meier et al., 2001; Bayer CropScience, 2011) (Tabelul 3.9), urmărindu-se evoluția pierderii pesticidelor utilizate în fruct **cel puțin după 2 zile, 5 zile și respectiv 15 zile** de la aplicarea fiecărui tratament, în

perioada 30.05.2011 - 27.08.2011. De asemenea, evoluția degradării pesticidelor a fost urmărită și după recoltare, respectiv după 2 luni de la recoltare.

Astfel, s-au folosit **fungicide** pe bază de *clorotalonil*, *captan*, *folpet*, *tebuconazol*, *triadimenol*, *miclobutanil*, precum și **insecticide** pe bază de *alfa-cipermetrin*, *lambda-cihalotrin*, *deltametrin*, *clorpirifos metil*, *bifentrin* și **acaricidul** *propargit*. Între merii supuși experimentului a fost asigurată o zonă tampon. În scopul evaluării acurateții metodei dezvoltate pentru detectarea reziduurilor de pesticide din mere și a validarea acesteia, s-a realizat o parcelă separată în care acești meri nu au fost tratați.

Tabelul 3.9. Fazele fenologice de dezvoltare și cheile de identificare ale mărului (Meier et al., 2001)

Nr. crt.	BBCH*	Descriere fruct/mărime	Intervalul de timp între tratamente (zile)
1	72-73	20-25 mm	23
2	74	30-40 mm	23
3	75	½ din mărimea normală	23
4	76-79	2/3 mărimea normală	23
5	81-85	fruct colorat normal	23
6	91-99	la recoltare	30 (de la ultimul tratament)
7	-	2 luni după recoltare	60 (de la ultimul tratament)

*Biologische Bundesanstalt, Bundessortenamt und Chemische Industrie (BBCH): scară folosită pentru a identifica etapele fenologice de dezvoltare ale unei specii plante

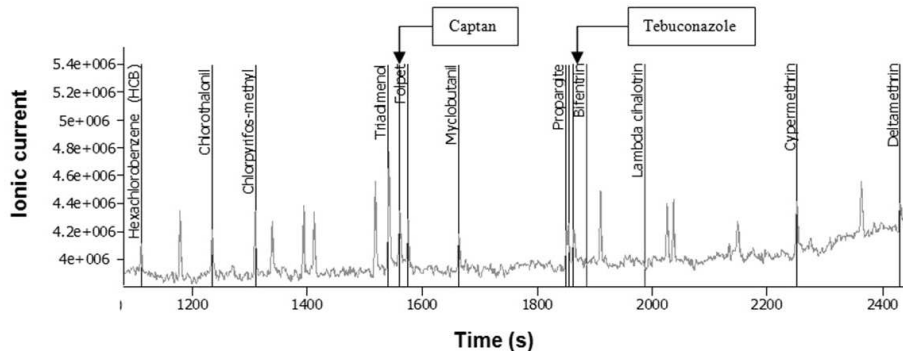


Fig. 3.16. Separarea amestecului de pesticide găsite în matricea mere Jonathan prin GC*GC-TOF-MS

3.3.2. Procedura experimentală aplicată pentru culturile de tomate

Studiile experimentale pe culturile de tomate au fost efectuate pe un lot experimental din cadrul Unității Fitosanitare Mureș (România), pe o cultură de tomate tip vară-toamnă în cursul anului 2012. Fazele fenologice de dezvoltare și cheile de identificare ale tomatelor (Meier ș.a, 2001) sunt prezentate în Tabelul 3.10.

Tabelul 3.10. Fazele fenologice de dezvoltare și cheile de identificare ale tomatelor (Meier et al., 2001)

Nr. crt.	BBCH*	Descriere fruct/mărime	Intervalul de timp între tratamente (zile)
1	71-72	Primul grup de fructe: primul rând de fructe ajuns la dimensiunea tipică	14
2	81-82	10% din fructe au culoarea tipică pentru fructele coapte	14
3	87-88	80% din fructe au culoarea tipică pentru fructele coapte	14
4	99	produs recoltat	25 (de la ultimul tratament)

Plantele au fost transplantate în câmp la sfârșitul lunii aprilie, pe două rânduri la 0,6 m lățime și 0,3 m distanță între plantele de tomate aflate pe același rând, teren nemodelat. S-au efectuat 3 tratamente, atât la doza recomandată de producătorii de pesticide pentru această cultură (Tabelul 3.3), cât și la doză dublă, la un interval de 2 săptămâni din momentul apariției primului grup de fructe de tomate și până la coacere. Fiecare doză de tratament aplicat conține câte un fungicid și un insecticid. Doza administrată, atât cea recomandată de producător cât și cea dublă, a fost calculată prin verificarea mai întâi a volumului de apă necesar tratamentului unei plante, la care s-a adăugat cantitatea de substanță activă pentru fiecare pesticid în parte, determinată în funcție de concentrația precizată de producător, înmulțită cu factorul 1,0 (1000L apă la ha pentru legume (Codex).

Stropirile s-au efectuat cu ajutorul unei pompe de 1,5 L, în zile însorite, fără vânt, dimineața, cu respectarea *Bunelor Practici Agricole*. Astfel, s-au folosit **fungicide** pe bază de *clorotalonil, captan, folpet, tebuconazol, triadimenol, miclobutanil, metalaxil-M*, precum și **insecticide** pe bază de *alfa-cipermetrin, lambda-cihalotrin, deltametrin, clorpirifos etil și bifentrin*.

Între plantele de tomate supuse experimentului a fost asigurată o zonă tampon. S-a urmărit evoluția degradării pesticidelor utilizate în tomate după 2 zile, 5 zile, 10 zile și respectiv 12 zile de la aplicarea fiecărui tratament, în perioada 04.08 - 7.10.2012. Greutatea fructelor nu a crescut în timpul perioadei de eșantionare, în cazul celui de-al treilea tratament, prin urmare, scăderea reziduurilor nu a fost afectată de diluarea la creștere, comparativ cu primele 2 tratamente.

3.3.3. Procedura experimentală realizată pentru culturile de ardei galben

În cazul celei de a doua cultură de legume, ardei galben, experimentele au fost realizate pe același lot experimental din cadrul Unității Fitosanitare Mureș (România). Fazele fenologice de dezvoltare și cheile de identificare ale ardeilor (Meier et al., 2001) sunt prezentate în Tabelul 3.11.

Plantele au fost transplantate în câmp la sfârșitul lunii aprilie, pe două rânduri la 0,8 m lățime și 0,14 m distanță între plantele de ardei galben aflate pe același rând. S-a realizat un număr de 3 tratamente atât la doza recomandată de producătorii de pesticide pentru această cultură (Tabelul 3.4), cât și la doză dublă, la un interval de 2 săptămâni, din momentul apariției primului grup de ardei și până la 80% din fructe care arată tipic (culoare, complet coapte). Fiecare doză de tratament aplicată pe o singură plantă conține câte un fungicid și un insecticid. Pentru a evalua acuratețea metodei dezvoltate pentru detectarea reziduurilor de pesticide din ardei galben, s-a realizat o parcelă separată în care ardeii obținuți nu au fost tratați. Între plantele de ardei galben supuse experimentului a fost asigurată o zonă tampon.

Tabelul 3.11. Fazele fenologice de dezvoltare și cheile de identificare ale ardeilor (Meier et al., 2001)

<i>Nr. crt.</i>	<i>BBCB*</i>	<i>Descriere fruct/mărime</i>	<i>Intervalul de timp între tratamente (zile)</i>
1	701-702	Primul grup de fructe: primul rând de fructe ajuns la dimensiunea tipică	14
2	801-802	10% din fructe arata tipic culoare complet coapte	14
3	807-808	80% din fructe arata tipic culoare complet coapte	14
4	909	produs recoltat	25 (de la ultimul tratament)

S-a urmărit evoluția degradării pesticidelor utilizate în ardei galben după 2 zile, 5 zile, 10 zile și respectiv 12 zile de la aplicarea fiecărui tratament, în perioada 04.08 - 07.10.2012. Greutatea fructelor nu a crescut în timpul perioadei de eșantionare, în cazul celui de-al treilea tratament, prin urmare, scăderea reziduurilor nu a fost afectată de rata de creștere, comparativ cu primele 2 tratamente. Probele de ardei galben s-au prelevat după 2 zile, 5 zile, 10 zile și respectiv 12 zile de la aplicarea fiecărui tratament, în fiecare din cele 3 tratamente, precum și la recoltare. Probele au fost ținute la frigider în pungi sterile și stocate la temperatura de 4 °C.

3.3.4. Procedura experimentală aplicată pentru culturile de vișine

Tratamentele realizate pe cultura de vișini s-au efectuat folosind fungicidele: *clorotalonil, miclobutanil, folpet, captan, boscalid, piraclostrobin, ciprodinil, tebuconazol* și insecticidele: *clorpirifos etil, deltametrin, alfa-cipermetrin, lambda-cihalotrin și acetamiprid*. Toate pesticidele menționate au fost analizate folosind metoda multireziduală GC-TOF-MS, cu excepția ultimului pesticid, acetamiprid, care a putut fi identificat și analizat numai prin LC-MS/MS.

3.3.4.1. Procedura experimentală aplicată pentru analiza pesticidelor din vișine prin GC-TOF-MS

Experimentele efectuate pe cultura de vișini au vizat realizarea unui număr de 4 tratamente la doza recomandată de producătorii de pesticide (Tabelul 3.2), precum și la doză dublă, pe o livadă de vișini, aflată în cadrul Unității Fitosanitare Mureș (România), corespunzător fazelor fenologice: sfârșitul înfloririi, fruct 50-60% din mărimea normală, fruct 90% din mărimea normală – începutul colorării fructului, colorare avansată, (Meier et al., 2001; Bayer CropScience, 2011) (Tabelul 3.11) urmărindu-se evoluția degradării pesticidelor utilizate în fruct, după 1 zi, 3 zile, 5 zile, 8 zile, 10 zile, 15 zile, 20 zile de la aplicarea tratamentului, precum și la recoltare, în perioada 03.05 - 12.07.2012. Între vișinii supuși experimentului a fost asigurată o zonă tampon.

În cadrul experimentului s-au prelevat probe de vișine după 1 zi, 3 zile, 5 zile, 10 zile, 15 zile și respectiv după 20 de zile de la aplicarea ultimilor două tratamente (pentru fiecare tratament în parte), precum și la recoltare.

Tabelul 3.11. Fazele fenologice de dezvoltare și cheile de identificare ale fructelor sămburoase - vișinelor (Meier et al., 2001)

Nr. crt.	BBCH*	Descriere fruct/mărime	Intervalul de timp între tratamente (zile)
1	69	sfârșitul înfloririi – toate petalele căzute	14
3	79-81	90% din mărimea normală – începutul colorării fructului	14
4	85	colorare avansată	14
5	89	la recoltare	30 (de la ultimul tratament)

* Biologische Bundesanstalt, Bundessortenamt und Chemische Industrie – oficial - BBCH- scară folosită pentru a identifica etapele fenologice de dezvoltare ale unei plante

3.3.4.2. Procedura experimentală aplicată pentru analiza pesticidelor din vișine prin LC-MS/MS

Pentru integrarea probelor de vișine ce conțin acetamiprid, a fost realizată curba de calibrare în modul liniar (Fig. 3.23), obținându-se pentru r^2 valoarea de 0.993, valoare >0.98 , valoare ce a permis integrarea probelor de vișin. Prin obținerea ionului product (126) și a ionului precursor (223) s-a identificat substanța activă acetamiprid (Fig. 3.24).

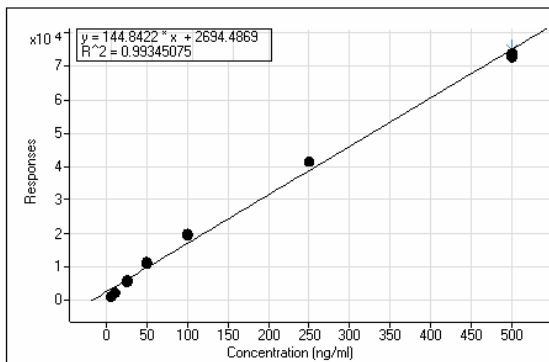


Fig. 3.23. Curba de calibrare pentru acetamiprid

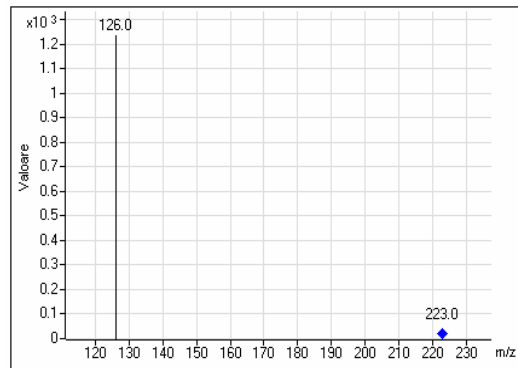


Fig. 3.24. Spectrul de masă pentru acetamiprid

3.4. Cinetica degradării pesticidelor

Determinarea pesticidelor în fructe și legume este un obiectiv prioritar pentru a evalua calitatea produselor alimentare și pentru a evita posibilele riscuri pentru sănătatea umană. Acești compuși sunt utilizați pe scară largă pentru controlul dăunătorilor care afectează culturile agricole înainte și după recoltare, putând ajunge cu ușurință la populația umană (Soler et al., 2007).

După aplicarea tratametelor cu pesticide, se consideră că acestea suferă degradări în toate compartimentele: compartimentele de mediu (atmosfera deasupra solului, stratul de sol, rădăcină-zona stratului de sol) și compartimentele vegetație (depozitul de pe suprafața frunzelor și fructelor, frunze, fructe, tulpina și grosimea rădăcinii) (Fantke et al., 2011). Oxidarea fotochimică, fotoliza, hidroliza și metabolismul ar putea contribui la degradarea generală a pesticidului. Degradarea se referă la diferite procese biologice, chimice și de descompunere fotochimică în toate compartimentele considerate, care duc la o reducere a unui produs chimic, și presupune să urmeze o cinetica de ordin I (Boesten et al., 2006).

Ecuția cinetică de ordin I

Degradarea pesticidelor poate fi descrisă cu ajutorul ecuației cinetice de ordin I (Ec. 3.1) (Boesten et al., 2006):

$$dC/dt = -kt \tag{3.1}$$

Conform autorilor, timpul și/sau valorile reziduurilor de pesticid au fost transformate folosind 6 modele cinetice descrise în Tabelul 3.13 în scopul obținerii unei relații liniare. Ecuția de regresie liniară în sistemul transformat va fi întotdeauna de forma: $y = a + b x$ unde a reprezintă tăietura la ordonată la timpul $t = 0$ și b reprezintă panta dreptei.

Tabelul 3.13. Formule de calcul pentru ecuațiile de regresie în sistemul liniarizat și pentru timpul de declin

<i>Model</i>	<i>Ecuația de regresie liniară</i>	<i>T/X</i>
<i>Ordinul 1</i>	$\log C = a + bt$	$\frac{\log X}{-b}$
<i>Ordinul 1,5</i>	$\frac{1}{\sqrt{C}} = a + bt$	$\frac{a}{b}(\sqrt{X} - 1)$
<i>Ordinul 2</i>	$\frac{1}{C} = a + bt$	$\frac{a}{b}(X - 1)$
<i>Ordinul RF 1</i>	$\log C = a + b\sqrt{t}$	$\left(\frac{\log X}{-b}\right)^2$
<i>Ordinul RF 1,5</i>	$\frac{1}{\sqrt{C}} = a + b\sqrt{t}$	$\left(\frac{a}{b}(\sqrt{X} - 1)\right)^2$
<i>Ordinul RF 2</i>	$\frac{1}{C} = a + b\sqrt{t}$	$\left(\frac{a}{b}(X - 1)\right)^2$

RF, Root Function (Funcția Radical)

3.6. Estimarea riscului asupra sănătății umane generat de prezența unor pesticide în fructe și legume

Evaluarea expunerii umane la pesticide a fost făcută pe baza integrării datelor de analiză, adică a concentrației de reziduuri de pesticide obținut în fructe (mere și vișin) și legume (tomate și ardei) la recoltare, iar pentru mere și la coacere. Datele privind consumul alimentar reprezintă o componentă esențială a evaluării riscurilor pentru sănătate și s-au bazat pe Raportul de sănătate și Nutriție Europeană (Elmadfa, 2009).

Considerând rata de consum a produselor alimentare pentru fructe în Europa (0,166 kg/persoană/zi, (Elmadfa, 2009), respectiv în România (0,157 kg/persoană/zi pentru fructe și respectiv 0,284 kg/persoană/zi pentru legume, (Institutul Național de Statistică, 2012, www.inss.ro)), estimarea dozei de expunere pe durata întregii vieți (mg/kg/zi) a fost obținută prin înmulțirea concentrației reziduale a pesticidelor (mg/kg) în probele de fructe și legume determinate experimental cu rata de consum (kg/zi) și împărțirea produsului la greutatea corporală medie a adulților (kg) și respectiv, copiilor (kg) (Elmadfa, 2009).

Ipotezele care au stat la baza evaluărilor au fost elaborate pe baza orientărilor Agenției de Protecție a Mediului a Statelor Unite, USEPA și sunt următoarele:

- a) greutatea corporală pentru adulți, de 70 kg și greutatea corporală pentru copii, de 30 kg;
- b) rata de absorbție maximă este de 100%, iar rata de biodisponibilitate este de 100% (Akoto et al., 2013; Bempah et al., 2011, 2012; USEPA, 1996).

3.7. Concluzii

Materialele și metodele de analiză utilizate în teza de doctorat au fost selectate astfel încât să asigure realizarea obiectivelor lucrării, care au stat la baza realizării programului experimental.

Pentru identificarea și analiza unei game extinse de pesticide aplicate pentru culturile de pomi fructiferi și legume luate în studiu, au fost utilizate două metode de analiză:

- **cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă, GC-TOF-MS**, folosind un *gaz cromatograf cuplat cu un spectrometru de masă cu timp de zbor, model CG*GC-TOF-MS Pegasus 4.21 (LECO, SUA)*;
- **cromatografia de lichide de înaltă presiune cuplată cu spectrometria de masă, LC-MS/MS**, folosind un *cromatograf de înaltă presiune în fază lichidă, cuplat cu un spectrometru de masă triplu quadrupol, un echipament LC-MS/MS QQQ Agilent Technologies model G 6410A*.

În scopul validării acestei metode multireziduale, a fost aleasă proba pentru mere, deoarece, conform standardului Uniunii Europene **DG SANCO-12495-2011**, merele reprezintă produsul cu un conținut mare de apă, categorie din care fac parte și celelalte legume și fructe al căror conținut în reziduuri a fost analizat, respectiv vișinile, tomatele și ardeii. Metoda multireziduală a fost validată pentru substanțele: **bifentrin, boscalid, clorotalonil, clorpirifos, clorpirifos metil, ciprodinil, folpet, captan, lambda – cihalotrin, metalaxil-M, miclobutanil, propargit, tebuconazol, triadimenol**. Toate aceste substanțe au avut valori ale recuperărilor care s-au încadrat în intervalul 70-120%, iar limita de cuantificare (LOQ) a fost mai mică sau egală cu LMA și limita de detecție s-a situat între 0.01-0.05. Rata recuperărilor pentru alfa-cipermetrin s-a situat în intervalul 60-140%, dar cu deviația standard medie mai mică de 20%.

Probele de fructe au fost prelevate din câmp, respectiv de pe lotul experimental, conform Ordinului Administrației publice 1256/2005 privind Aprobarea metodelor de prelevare a probelor de plante și produse vegetale în vederea efectuării analizelor de laborator pentru determinarea oficială a nivelului de reziduuri de pesticide.

Datele experimentale privind comportarea pesticidelor se interpretează din punct de vedere cinetic considerând un model cinetic de ordinul I, recomandat de literatura de specialitate, dar și alte modele cinetice care înglobează influențele diversilor factori asupra vitezei de declin a concentrației pesticidelor.

CAPITOLUL 4.

STUDIUL COMPORTĂRII PESTICIDELOR ÎN MERE JONATHAN

Menținerea sub control a bolilor și dăunătorilor în timpul creșterii fructelor (mere Jonathan) necesită mai multe tratamente pe bază de fungicide, insecticide și acaricide, de cele mai multe ori, la un interval de 8-10 zile pe tot parcursul sezonului (Schirra et al., 2011; Williamson et al., 2008), iar adoptarea unor scheme de aplicare a tratamentelor are rolul de a reduce mult gradul de îmbolnăvire și de atac (Tomșa și Tomșa, 2003).

4.2. Studiul comportării pesticidelor în merele Jonathan

Temperatura are un rol important în volatilizarea substanței active. Aceasta este legată de tensiunea de vaporizare specifică a compusului (Căliman et al., 2009; Gavrilesco, 2005; Wolters, 2003). Pesticidele care conțin substanțele active deltametrin și alfa-cipermetrin au un potențial de volatilizare mai mare decât al celorlalte pesticide studiate și deci o tendință de volatilizare mai mare.

În Fig. 4.1 se poate observa că, temperaturile medii în perioada 22.06.2011-07.07.2011, au fost cuprinse între 13.5°C și 25°C, regimul termic fiind caracterizat de temperaturi medii mai mici, comparativ cu alte perioade ale studiului.

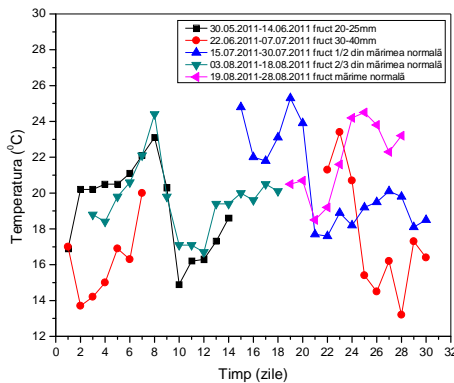


Fig. 4.1. Variația temperaturii medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a merelor Jonathan

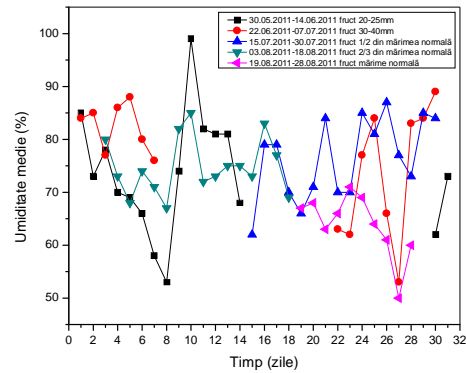


Fig. 4.2. Variația umidității medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a merelor Jonathan

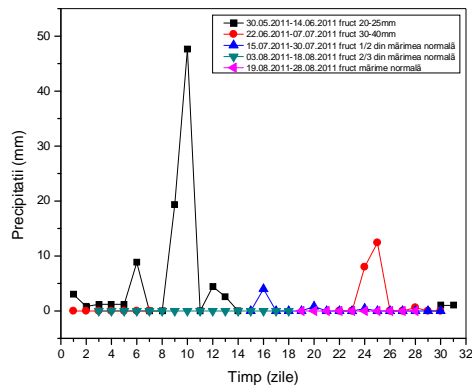


Fig. 4.3. Variația precipitațiilor medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a merelor Jonathan

Umiditatea relativă a aerului, care a evoluat conform dinamicii prezentate în (Fig. 4.2), are ca efect creșterea persistenței pesticidelor în plante deoarece favorizează absorbția acestora în țesuturile plantelor, în același timp facilitând și volatilizarea (Jansma și Linders, 1995).

Volumul precipitațiilor a fost semnificativ mai mare în două perioade 6.06.2011- 12.06.2011 și 24.06.2011-27.07.2011 (Fig. 4.3), influențând în special dinamica concentrației folpetului și captanului (Xu et al., 2008).

Precipitațiile influențează puternic conținutul în reziduuri de pesticide mai ales dacă intervin în primele 24 de ore după aplicarea pesticidelor. Volumul precipitațiilor joacă un rol important în intensitatea acestora în fenomenul de spălare a substanțelor concentrate pe plante (Gavrilescu, 2005; Jansma și Linders, 1995).

Proprietățile fizice ale pesticidelor au un rol important în dinamica concentrației pesticidelor.

4.2.1. Comportarea pesticidelor în mere Jonathan la aplicarea dozelor normale de pesticide

Din analiza cromatografică se constată că valorile concentrației de reziduuri de clorotalonil în faza fenologică fruct mărimea 20-25 mm este mult mai mare comparativ cu celelalte faze fenologice (fruct mărimea 30-40 mm, fruct 1/2 din mărimea normală, fruct 2/3 din mărimea normală și fruct de mărime normală) ceea ce ne conduce la ipoteza că dimensiunea fructelor influențează conținutul de reziduuri, în sensul ca fructele mai mici rețin o cantitate mai mare de clorotalonil (Fig. 4.4). Curbele profilelor de concentrație a clorotalonilului sunt relativ asemănătoare după 2 zile, 5 zile și respectiv 15 zile. În urma tratamentelor efectuate, după 2 luni de la recoltare reziduurile de clorotalonil ajung la o concentrație de 0,49 mg/kg, concentrație aflată sub limita maximă admisă de 1 mg/kg. În urma tratamentelor cu tebuconazol, conținutul în reziduuri după 2, 5 și 15 zile de la aplicarea tratamentului în meriele Jonathan aflate în diferite faze fenologice depășesc limita maximă admisă de 1 mg/kg. Diminuarea concentrației tebuconazolului se produce lent deoarece, fiind un fungicid sistemic, o parte rămâne la suprafața fructului și altă parte pătrunde în interiorul acestuia degradându-se prin procese chimice într-un interval de timp care poate dura uneori și o lună de zile (Fig. 4.7). La recoltare, conținutul în reziduuri de bifentrin este de 0,3 mg/kg, valoare care coincide cu limita maximă admisă.

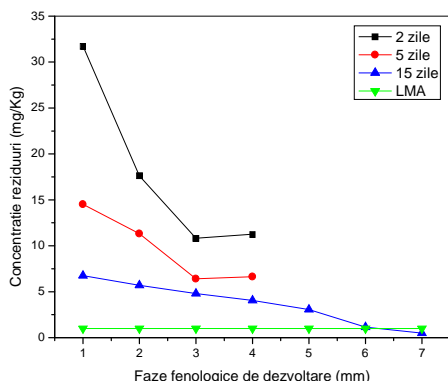


Fig. 4.4. Profilele concentrației clorotalonilului în mere Jonathan (doza normală)

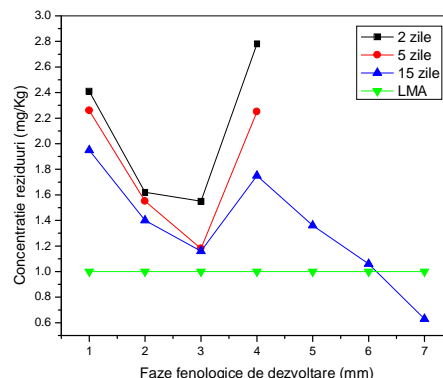


Fig. 4.7. Profilele concentrației tebuconazolului în mere Jonathan (doza normală)

4.2.1. Comportarea pesticidelor în mere Jonathan la aplicarea dozelor duble de pesticide

În cazul unei doze duble, conținutul în reziduuri de clorotalonil după 5 zile de la aplicarea fiecărui tratament este cu circa 35% mai mic față de concentrația acestuia după 2 zile de la aplicare. De asemenea, după 15 zile de la aplicarea tratamentului pentru fiecare fază fenologică se constată că reziduu de clorotalonil este mult mai mare decât limita maximă admisă. În perioada de recoltare, la aplicarea unei doze duble, valoarea conținutului de reziduuri în clorotalonil depășește limita maximă admisă (1 mg/kg) (Fig. 4.16). În urma tratamentelor efectuate cu tebuconazol la doza dublă, după 2 zile, 5 zile și respectiv 15 zile, în fiecare din fazele fenologice de dezvoltare a merelor Jonathan, conținutul în reziduuri depășește limita maximă admisă de 1 mg/kg. Diminuarea concentrației tebuconazolului se produce lent, fiind un fungicid sistemic așa cum s-a precizat și în cazul explicațiilor pentru doza normală, astfel încât în cazul unei doze duble, aceasta poate dura uneori și două, trei luni pentru a ajunge sub limita maximă admisă (Fig. 4.19). Reducerea concentrației bifentrinului este mai accentuată după 15 zile de la aplicarea tratamentului cu doza dublă, în faza fenologică de dezvoltare fruct 2/3 din mărimea normală datorită condițiilor meteorologice (Fig. 4.21) din această perioadă. La recoltare conținutul în reziduuri de bifentrin fiind de 0,365 mg/kg, în condițiile în care limita maximă admisă 0,3 mg/kg. La recoltare se ajunge la o valoare a conținutului de reziduuri de lambda-cihalotrin de 0,11 mg/kg, puțin peste valoarea limitei maxime admise de 0,1 mg/kg (Fig. 4.22).

În final, la recoltare, conținutul în reziduuri de propargit are o valoare de 3,47 mg/kg, ce depășește limita maximă admisă (3 mg/kg). Se observă faptul că, spre deosebire de celelalte substanțe, în cazul fazei fenologice fruct 20-25 mm, conținutul în reziduuri de propargit este mai mic, comparativ cu celelalte stadii de dezvoltare, atât la doză recomandată cât și la doză dublă. După 2 luni de la recoltare, în condițiile depozitării merelor într-o cameră întunecoasă la temperatură de 5 °C, conținutul de reziduuri de propargit fiind de 2,85 mg/kg sub LMA.

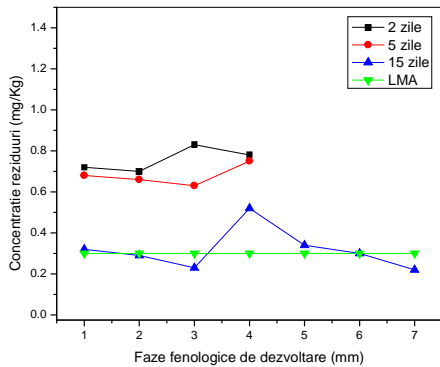


Fig. 4.9. Profilele concentrației bifentrinului în mere Jonathan (normală)

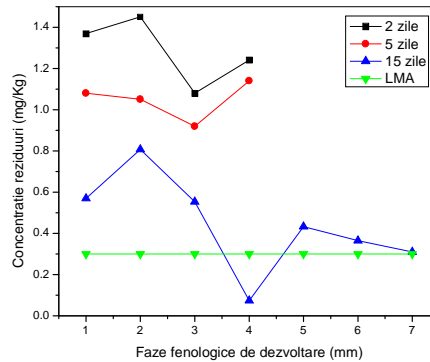


Fig. 4.21. Profilele concentrației bifentrinului în mere Jonathan (doză dublă)

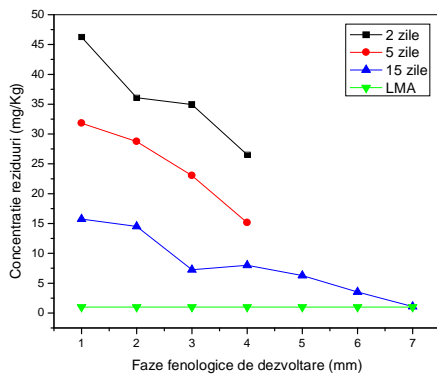


Fig. 4.16. Profilele concentrației clorotalonilului în mere Jonathan (doză dublă)

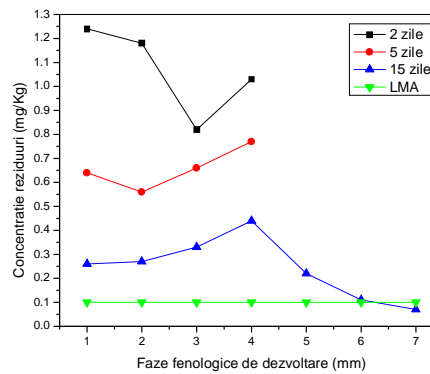


Fig. 4.22. Profilele concentrației lambda-cihalotrinului în mere Jonathan (doză dublă)

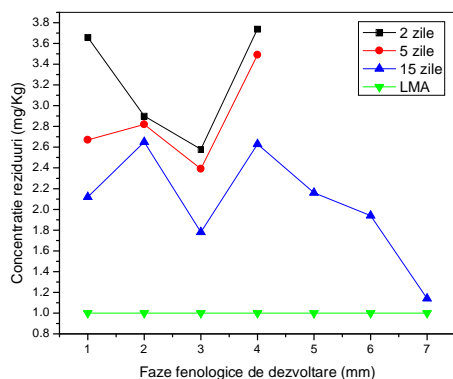


Fig. 4.19. Profilele concentrației pentru tebuconazol în mere Jonathan (doză dublă)

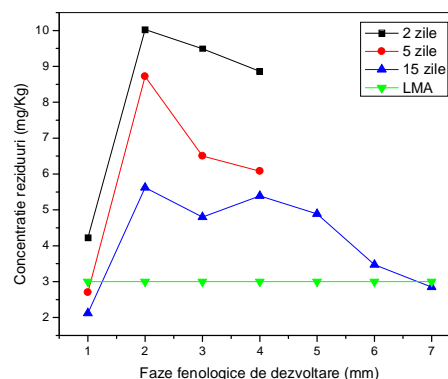


Fig. 4.25. Profilele concentrației propargitului în mere Jonathan (doză dublă)

4.3. Studii cinetice asupra variației concentrației pesticidelor în mere Jonathan

Din analiza rezultatelor experimentale pentru mere Jonathan, la doză normală, modelate conform celor 6 modele cinetice și a parametrilor cinetici determinați listați în Tabelul 4.2, rezultă că deltametrinul urmează modelul cinetic de ordinul 1; pentru pesticidele alfa-cipermetrin, clorpirifos-metil și bifentrin; declinul concentrației urmează modelul cinetic de ordin 1,5; clorotalonilul, folpetul, captanul și triadimenolul sunt descrise cel mai bine de modelul cinetic de ordin 2; diminuarea concentrației pesticidului miclobutanil urmează modelul cinetic de ordin RF 1; pentru tebuconazol variația concentrației poate fi descrisă de modelul cinetic de ordin RF 1,5; pesticidele propargit și lambda-cihalotrin este reprezentată de modelul cinetic de ordin RF2. Timpii de înjumătățire $t_{1/2}$ corespunzători acestor pesticide au valori cuprinse în intervalul **0,01 zile** și **20,76 zile**.

În cazul aplicării tratamentelor cu pesticide în doză dublă pe culturile de meri Jonathan, **cele 6 modele cinetice aplicate descriu pe rând, cu acuratețe, variația concentrației pesticidelor studiate**. Astfel, modelul cinetic de ordin 1,5 descrie diminuarea concentrației pesticidelor deltametrin și bifentrin; modelul cinetic de ordin 2 descrie variația concentrației pesticidelor clorotalonil, folpet, captan, triadimenol, clorpirifos-metil și miclobutanil, iar modelul cinetic de ordin RF 1,5 descrie variația concentrației pesticidului tebuconazol. Diminuarea în timp a concentrației pesticidelor propargit, alfa-cipermetrin și lambda-cihalotrin este descrisă foarte bine de modelul cinetic de ordin RF 2, având coeficienți de corelație mai mari decât 0,91 (Tabelul 4.4). Timpii de înjumătățire pentru pesticidele aplicate pe mere Jonathan la doza dublă au valori cuprinse între 1,51 zile și 17,91 zile.

Tabelul 4.2. Coeficientul de corelație determinat din 6 modele cinetice aplicate pentru variația concentrației unor pesticide în mere pentru stadiul BBCH 76-79 (tratamente cu doză normală, recomandată)

Pesticid	R^2					
	Ordinul 1	Ordinul 1.5	Ordinul 2	Ordinul RF 1	Ordinul RF 1,5	Ordinul RF 2
Clorotalonil	0.7941	0.9249	0.9717	0.933	0.9475	0.8992
Propargit	0.7534	0.8215	0.8775	0.8894	0.9150	0.9269
Folpet	0.8150	0.9492	0.9848	0.9514	0.9616	0.8980
Tebuconazol	0.8277	0.9098	0.9634	0.9640	0.9847	0.9768
Captan	0.8341	0.9774	0.9907	0.9694	0.9749	0.8834
Triadimenol	0.8067	0.9786	0.9787	0.9540	0.9542	0.8447
Deltametrin	0.9649	0.7526	0.5748	0.8740	0.5834	0.3886
Alfa-cipermetrin	0.8288	0.996	0.9734	0.9739	0.9596	0.8287
Lambda-cihalotrin	0.3998	0.5861	0.7392	0.6593	0.8170	0.9142
Clorpirifos-metil	0.7911	0.9714	0.9673	0.9002	0.9193	0.8154
Bifentrin	0.8288	0.996	0.9734	0.9739	0.9596	0.8287
Miclobutanil	0.6830	0.7443	0.7990	0.8120	0.8070	0.8060

Tabelul 4.4. Coeficientul de corelație determinat din 6 funcții pentru degradarea unor pesticide în mere pentru stadiul BBCH 76-79 (tratamente cu doză dublă)

Pesticid	R^2					
	Ordinul 1	Ordinul 1.5	Ordinul 2	Ordinul RF 1	Ordinul RF 1,5	Ordinul RF 2
Clorotalonil	0.8400	0.9800	0.9929	0.9751	0.9775	0.8877
Propargit	0.6517	0.7272	0.7894	0.8451	0.8871	0.9124
Folpet	0.8246	0.9336	0.9756	0.9405	0.9520	0.9113
Tebuconazol	0.8738	0.9358	0.9758	0.9820	0.9909	0.9783
Captan	0.8235	0.9574	0.9946	0.9598	0.9791	0.9192
Triadimenol	0.8015	0.9474	0.9806	0.9330	0.9453	0.8771
Deltametrin	0.8630	0.9882	0.9460	0.9542	0.9030	0.7740
Alfa-cipermetrin	0.6304	0.7803	0.8826	0.8439	0.9167	0.9354
Lambda-cihalotrin	0.6571	0.7867	0.8779	0.8509	0.9026	0.9136
Clorpirifos-metil	0.6547	0.8114	0.9090	0.8379	0.8964	0.8998
Bifentrin	0.8759	0.9852	0.9805	0.9765	0.9564	0.8591
Miclobutanil	0.8744	0.9387	0.9585	0.8537	0.8530	0.8206

4.4. Concluzii

Analiza reziduurilor de pesticide din mere Jonathan a evidențiat faptul că la recoltare (faza fenologică 6), clorotalonilul, tebuconazolul și bifentrinul au avut depășiri ale LMA atât la doză normală cât și la doză dublă; la doză dublă adăugându-se și lambda-cihalotrinul, respectiv propargitul.

Degradarea pesticidelor analizate în diferite faze fenologice de dezvoltare a fost influențată de evoluția condițiilor meteorologice și anume de temperatură, umiditatea relativă și precipitații.

Modelarea a fost realizată, considerând tratamentele cu doza recomandată și doza dublă, pentru stadiul BBCH 76-79 și având în vedere variația concentrației pesticidelor în timp de la 2 zile și până la 90 zile (2 luni după coacere).

Cele 6 modele cinetice: *modelul cinetic de ordin 1*; *modelul cinetic de ordin 1,5*; *modelul cinetic de ordin 2*; *modelul cinetic de ordin RF1*; *modelul cinetic de ordin RF1,5*; *modelul cinetic de ordin RF2*, aplicate descriu pe rând, cu acuratețe, variația concentrației pesticidelor studiate.

CAPITOLUL 5.

STUDIUL COMPORTĂRII PESTICIDELOR ÎN TOMATE

Protecția chimică împotriva bolilor și dăunătorilor în cazul tomatelor este efectuată, în mod obișnuit, prin tratamente regulate (2-3 tratamente) cu diferite tipuri de pesticide. Utilizarea constantă a pesticidelor sporește posibilitatea de a găsi reziduuri multiple ale acestor compuși în tomatele care rezultă, dincolo de limitele legale prescrise, creând un risc semnificativ pentru sănătatea umană (Cengiz et al., 2007; Zawiya et al., 2007).

5.2. Studiul comportării pesticidelor în tomate

Temperatura, precipitațiile și umiditatea au fost monitorizate de stația meteorologică tip Adcom Telemetry addAvantage din cadrul Unității Fitosanitare Mureș.

În Fig. 5.1 se poate observa că temperaturile medii în perioadele 05.08.2012 -07.08.2012 și respectiv 23.08.2012 -27.08.2012, au fost peste 25°C, regimul termic fiind caracterizat de temperaturi mult mai mari comparativ cu alte perioade de timp ale studiului.

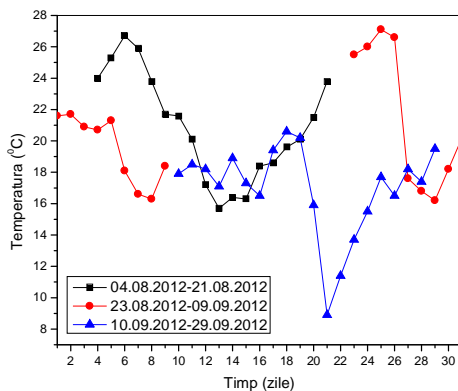


Fig. 5.1. Variația temperaturii medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a tomatelor

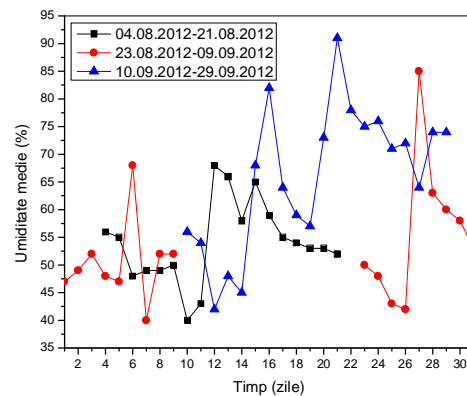


Fig. 5.2. Variația umidității medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a tomatelor

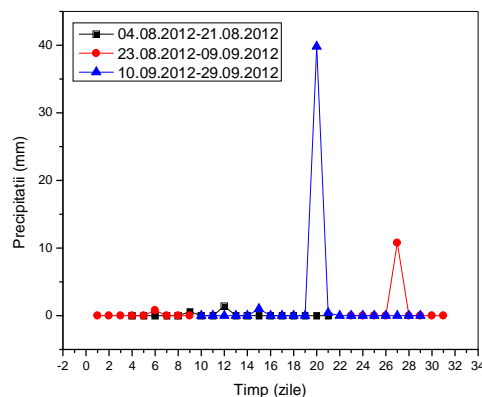


Fig. 5.3. Variația precipitațiilor medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a tomatelor

Umiditatea relativă a aerului în perioadele 13.08.2012 - 16.08.2012, 28.08.2012 - 29.08.2012, 07.09.2012 și respectiv 16.09.2012 -18.09.2012 și 21.09.2012 -27.09.2012, a fost peste 60% (Fig. 5.2).

Volumul precipitațiilor a fost semnificativ mai mare în două perioade 27.08.2012 - 28.08.2012, dar mai ales în 20.09.2012 (Fig. 5.3), influențând în mod particular comportarea folpetului și captanului (Xu et al., 2008).

Proprietățile fizice ale pesticidelor au un rol important în comportarea acestora în mediu (Gavrilescu, 2005; Gavrilescu, 2009).

5.2.1. Comportarea pesticidelor în tomate la aplicarea dozelor normale de pesticide

În cazul primului și ultimului tratament efectuat cu clorotalonil se constată că au fost depășiri ale limitei maxime admise (2 mg/kg), după 12 zile (Fig. 5.4); după al doilea tratament aplicat s-a obținut un conținut de reziduuri de clorotalonil mai mic decât LMA, fapt explicat de factorul de diluție care intervine, datorită creșterii tomatelor, dar și de factorul temperatură care în perioada 23.08.2012- 27.08.2012 a fost peste 25°C (Fig. 5.1), favorizând vaporizarea, iar la recoltare valoarea a ajuns la 2,83 mg/kg. În urma analizei cromatografice după prelucrarea rezultatelor s-au obținut valori ale reziduurilor de bifentrin sub limita maximă admisă, de 0,2 mg/kg, pentru tomate, după 12 zile de la aplicarea tratamentului 1. Conținutul de reziduuri de bifentrin la recoltare este de 0,301 mg/kg, depășind limita maximă admisă.

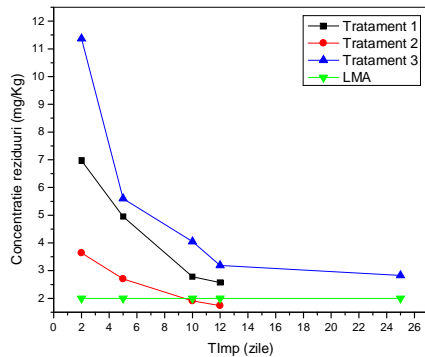


Fig. 5.4. Profilele concentrației clorotalonilului în tomate (doza normală)

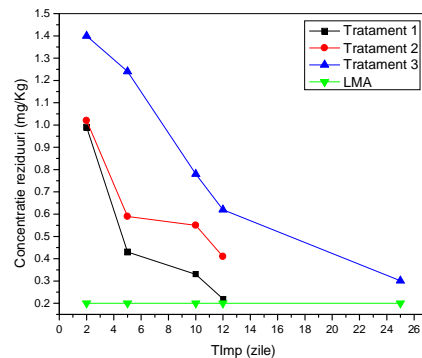


Fig. 5.16. Profilele concentrației bifentrinului în tomate (doza normală)

5.2.2. Comportarea pesticidelor în tomate la aplicarea dozelor duble de pesticide

În cazul unei doze duble, după aplicarea tuturor celor 3 tratamente cu clorotalonil se constată că au fost depășiri ale limitei maxime admise (2 mg/kg), după fiecare din zilele (2, 5, 10, 12 luate în studiu) (Fig. 5.16). La recoltare, valoarea conținutului de reziduuri de clorotalonil obținută este 3,12 mg/kg, mai mare decât LMA. Conținutul în reziduuri de pesticide în cazul miclobutanilului, la recoltare a fost de 0,36 mg/kg, valoare ce se situează peste pragul de 0,3 mg/kg, ce reprezintă LMA. S-a constatat că, în toate cele 3 tratamente aplicate, după 12 zile de la aplicarea tratamentului, conținutul în reziduuri de miclobutanil se află peste limita maximă admisă, excepție tratamentul 2, când după 12 zile concentrația reziduurilor de miclobutanil se află sub LMA (Fig. 5.17).

Declinul concentrației tebuconazolului este treptat, astfel încât, după 5 zile de la aplicarea tratamentelor, concentrația reziduurilor de pesticid depășește valoarea LMA (Fig. 5.20). După 10 zile de la aplicarea celui de-al doilea tratament, conținutul în reziduuri scade sub 1 mg/kg, care reprezintă LMA. Valoare finală, la recoltare fiind de 1,12 mg/kg, peste limita maximă admisă, 1 mg/kg.

Valoarea conținutului de reziduuri de metalaxil-M depășește limita maximă admisă, de 0,2 mg/kg, după 12 zile de la aplicarea fiecăruia din cele 3 tratamente. În cazul tratamentului 2 se constată o diminuare accelerată a concentrației din cauza condițiilor de mediu din această perioadă. În final, la recoltare valoarea concentrației de reziduuri de metalaxil este de 0,56 mg/kg (Fig. 5.26).

Concentrația clorpirifos etilului are după 2 zile, 5 zile, 10 zile și 12 zile de la aplicarea tratamentelor valori peste limita maximă admisă 0,5 mg/kg (Fig. 5.25). După 25 de zile conținutul în reziduuri de clorpirifos etil ajungând la 0.598 mg/kg, depășind LMA.

Concentrația reziduurilor de bifentrin s-a situat peste limita maximă admisă pentru tomate, 0.2 mg/kg, pentru fiecare din cele trei tratamente aplicate. După 5 zile de la aplicarea tratamentelor cu bifentrin concentrația acestuia scade cu aproximativ 30-40% față de ziua a doua. Conținutul de reziduuri de bifentrin la recoltare este de 0.38 mg/kg, peste valoarea limitei maxime admise.

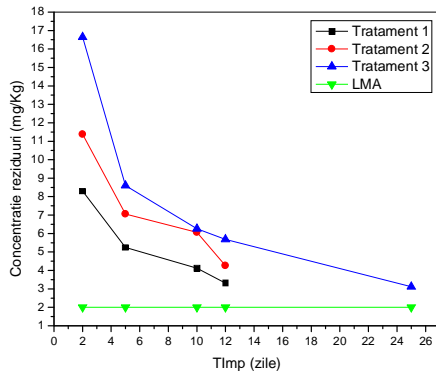


Fig. 5.16. Profilele concentrației clorotalonilului în tomate (doză dublă)

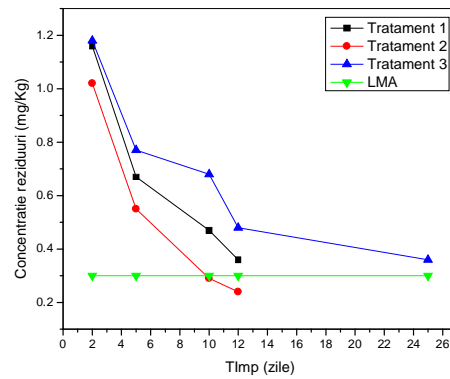


Fig. 5.17. Profilele concentrației miclobutanilului în tomate (doză dublă)

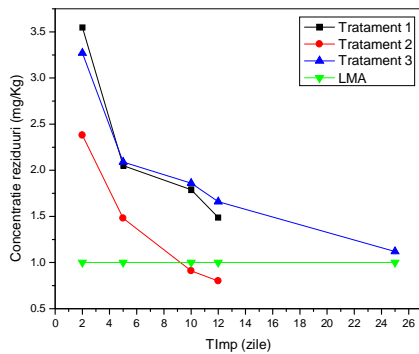


Fig. 5.20. Profilele concentrației tebuconazolului în tomate (doză dublă)

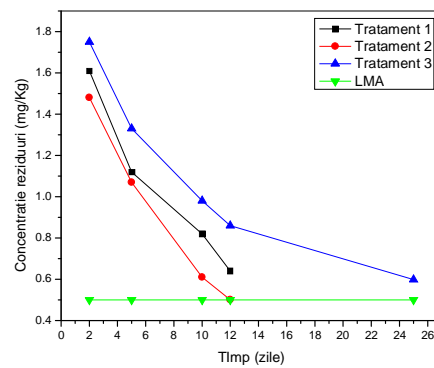


Fig. 5.25. Profilele concentrației clorpirifos etilului în tomate (doză dublă)

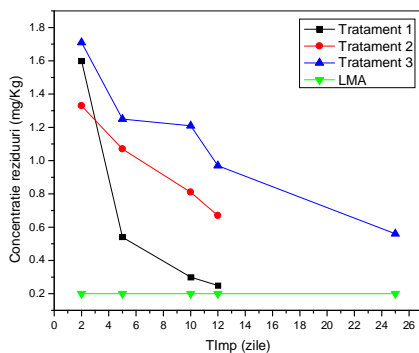


Fig. 5.26. Profilele concentrației metalaxilului-M în tomate (doză dublă)

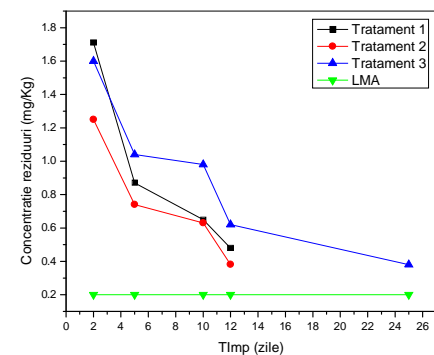


Fig. 5.27. Profilele concentrației bifentrinului în tomate (doză dublă)

5.3. Studii cinetice asupra variației concentrației pesticidelor în tomate

Reziduurile de pesticide din tomate au fost extrase din probele vegetale și analizate așa cum a fost descris în Capitolul 3, subcapitolele 3.2 și 3.3.2. În scopul evaluării parametrilor cinetici ai modelelor aplicate pentru analiza evoluției în timp a concentrațiilor pesticidelor cu care au fost tratate culturile de tomate, au fost aplicate cele 6 modele cinetice descrise în Capitolul 3: modelul cinetic de ordin 1; ordin 1,5; ordin 2; ordin RF1; ordin RF1,5 și ordin RF2, atât pentru doza recomandată cât și pentru doza dublă.

Fig. 5.28-5.33 prezintă relația liniară rezultată la modelarea variației concentrației reziduurilor de pesticide în tomate după al treilea tratament realizat cu doza recomandată utilizând cele 6 modele cinetice. Tabelul 5.3 conține

valorile coeficienților de corelație determinați pentru modelele cinetice aplicate, prezentate în scopul selectării celui mai bun model. Valorile din tabel arată că reprezentările liniare sunt confirmate pentru toate pesticidele, având în vedere că R^2 prezintă valori pozitive. Modelul cinetic de ordin 1 este confirmat doar pentru pesticidele *metalaxil* ($R^2 > 0,97$), modelul cinetic de ordin 1,5 fiind confirmat pentru pesticidele *deltametrin*, *bifentrin* și *folpet* cu valori ale R^2 cuprinse între 0,97-0,99.

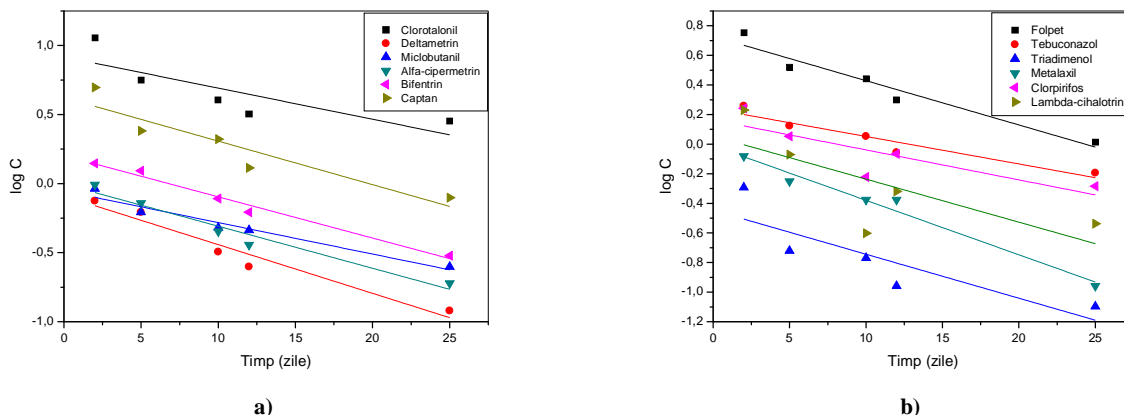


Fig. 5.28. Modelul cinetic de ordin 1 aplicat pentru comportarea unor pesticide în tomate după al treilea tratament cu doza recomandată

Tabelul 5.3. Coeficientul de corelație determinat din 6 modele cinetice aplicate unor pesticide în tomate, după al treilea tratament cu doză recomandată

Pesticid	R^2					
	Ordinul 1	Ordinul 1,5	Ordinul 2	Ordinul RF 1	Ordinul RF 1,5	Ordinul RF 2
<i>Clorotalonil</i>	0,5780	0,6673	0,7435	0,7795	0,8455	0,8920
<i>Deltametrin</i>	0,9416	0,9867	0,9846	0,9744	0,9552	0,8961
<i>Miclobutanil</i>	0,9414	0,9809	0,9862	0,9851	0,9701	0,9259
<i>Alfa-cipermetrin</i>	0,9463	0,9903	0,9937	0,9933	0,9756	0,9232
<i>Bifentrin</i>	0,9768	0,9904	0,9730	0,9653	0,9269	0,8653
<i>Captan</i>	0,8263	0,9154	0,9524	0,9215	0,9436	0,9168
<i>Folpet</i>	0,9273	0,9739	0,9724	0,9696	0,9491	0,8901
<i>Tebuconazol</i>	0,8903	0,9332	0,9599	0,9637	0,9681	0,9566
<i>Triadimenol</i>	0,6606	0,7941	0,8843	0,8191	0,9008	0,9306
<i>Metalaxil-M</i>	0,9701	0,9280	0,87	0,8995	0,8003	0,7063
<i>Clorpirifos</i>	0,6198	0,6596	0,6883	0,7658	0,7752	0,7721
<i>Lambda-cihalotrin</i>	0,8486	0,9287	0,9616	0,9484	0,95895	0,9255

Tabelul 5.4. Timpul de înjumătățire ($t_{1/2}$) al pesticidelor determinat din modelul optim aplicat pentru studiul cinetic al acestora în tomate, după al treilea tratament cu doză recomandată

Pesticid	Ecuția de regresie liniară	$t_{1/2}$, zile	$k_{deg} = \ln 2 / t_{1/2} [d^{-1}]$
<i>Clorotalonil</i>	$Y = 0,0061 + 0,0752 t$	0,006	115,5333
<i>Deltametrin</i>	$Y = 0,9770 + 0,0776 t$	5,21	0,1330
<i>Miclobutanil</i>	$Y = 0,8595 + 0,1233 t$	48,59	0,0142
<i>Alfa-cipermetrin</i>	$Y = 0,5015 + 0,1882 t$	7,10	0,0976
<i>Bifentrin</i>	$Y = 0,7183 + 0,0440 t$	6,76	0,1025
<i>Captan</i>	$Y = 0,1335 + 0,0455 t$	29,31	0,0236
<i>Folpet</i>	$Y = 0,3971 + 0,0236 t$	6,96	0,0995
<i>Tebuconazol</i>	$Y = 0,5408 + 0,1415 t$	2,50	0,2772
<i>Triadimenol</i>	$Y = -1,8718 + 2,8838 t$	0,42	1,6504
<i>Metalaxil-M</i>	$Y = 0,0430 + 0,0032 t$	-	-
<i>Clorpirifos</i>	$Y = 0,5631 + 0,1726 t$	1,82	0,3808
<i>Lambda-cihalotrin</i>	$Y = 0,3629 + 0,4368 t$	0,83	0,8351

Pesticidele *miclobutanil*, *alfa-cipermetrin*, *captan* și *lambda-cihalotrin* urmează modelul cinetic de ordin 2 ($0,95 < R^2 < 0,99$), în timp ce pesticidele *tebuconazol* și *clorpirifos* urmează modelul cinetic de ordin RF1,5. În ceea ce privește pesticidele *clorotalonil* și *triadimenol*, comportarea lor poate fi descrisă de modelul cinetic de ordin RF2

($R^2 > 0,89$). Un parametru important este reprezentat de timpul de declin, T/X , estimat în prezenta teză de doctorat din modelul optim aplicat, sau în cazul în care rezultatul a fost unul negativ în momentul calcului, cu modelul optim din modelul de ordin 1.

Timpul de înjumătățire ($t_{1/2}$) al pesticidelor rezultat din modelul optim aplicat pentru analiza cinetică a variației concentrației acestora în tomate după al treilea tratament cu doză recomandată precum și ecuația de regresie liniară rezultată din panta și intersecția cu axa sunt indicate în Tabelul 5.4. Se poate observa că, pentru modelele optime, valorile $t_{1/2}$ variază de la 0,006 zile pentru clorotalonil până la 48,59 zile pentru miclobutanil. Timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ al captanului, de 29,31 zile este relativ mare față de restul pesticidelor studiate. Restul pesticidelor studiate, prezintă valori relative scăzute ale $t_{1/2}$, ce variază de la 0,42 zile până la 7,10 zile.

5.4. Concluzii

Analiza reziduurilor de pesticide din tomate prin metoda multireziduală GC-TOF-MS a evidențiat faptul că la recoltare, clorotalonilul și bifentrinul au avut depășiri ale LMA atât la doză normală cât și la doză dublă; la doză dublă adăugându-se și pesticidele: miclobutanilul, tebuconazolul, metalaxilul-M, respectiv clorpirifos etilul.

Degradarea pesticidelor analizate în diferite faze fenologice de dezvoltare a tomatelor a fost influențată de evoluția condițiilor meteorologice și anume de temperatură, umiditatea relativă și precipitații, fapt confirmat și de timpii de înjumătățire ($t_{1/2}$) obținuți.

Modelarea a fost realizată, considerând tratamentele cu doză recomandată și doză dublă, pentru cazul ultimului tratament și având în vedere variația concentrației pesticidelor în timp de la 2 zile și până la 25 zile.

Coeficienții de corelație R^2 au avut valori pozitive aceasta subliniind faptul că reprezentările liniare sunt confirmate pentru toate pesticidele.

Cele 6 modele cinetice: **modelul cinetic de ordin 1; modelul cinetic de ordin 1,5; modelul cinetic de ordin 2; modelul cinetic de ordin RF1; modelul cinetic de ordin RF1,5; modelul cinetic de ordin RF2**, aplicate descriu pe rând, cu acuratețe, variația concentrației pesticidelor studiate.

CAPITOLUL 6.

STUDIUL COMPORTĂRII PESTICIDELOR ÎN ARDEII GALBENI

Culturile de ardei sunt atacate de o serie de boli (alternarioza – *Alternaria solani*, făinarea ardeiului – *Leveillula taurica*, mana – *Phytophthora infestans*, ofilirea fuzariană – *Fusarium oxysporum*, pătarea frunzelor și bășicarea fructelor – *Xanthomonas campestris pv. vesicatorian*, putregaiul cenușiu – *Botrytis cinerea*, ofilirea micotică a ardeiului – *Verticillium dahliae*) și dăunători (acarianul lat – *Polyphagotarsonemus latus*, afide – *Aphis gossypii*, *Myzus persicae*, *Macrosiphum euphorbiae*, musca minieră – *Liriomyza trifolii*, musculița albă de seră – *Trialeurodes vaporariorum*, tripsul tutunului – *Thrips tabaci*) care provoacă mari pierderi de producție; în acest sens pesticidele sunt utilizate pe scară largă pentru a putea controla infestarea (Araoud et al., 2007; Cengiz et al., 2007; Zawiya et al., 2007).

6.2. Studiul comportării pesticidelor în ardeii galbeni

Condițiile climatice reprezentate de temperatură (Fig. 6.1), umiditatea relativă (Fig. 6.2) și precipitații (Fig. 6.3) au fost monitorizate de stația meteorologică din cadrul Unității Fitosanitare Mureș.

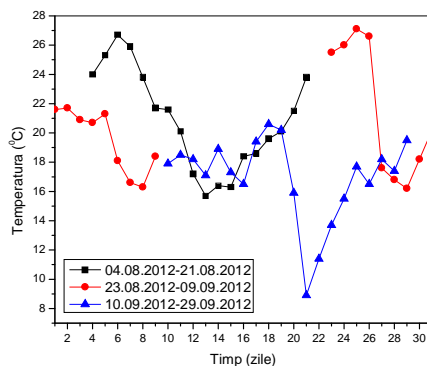


Fig. 6.1. Variația temperaturii medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a ardeilor galbeni

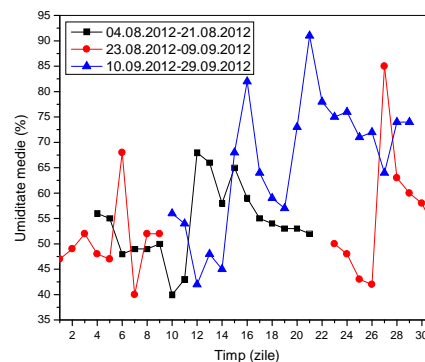


Fig. 6.2. Variația umidității medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a ardeilor galbeni

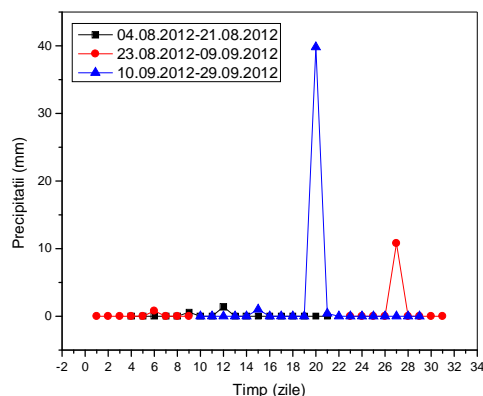


Fig. 6.3. Variația precipitațiilor medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a ardeii galbeni

Ele au contribuit la degradarea pesticidelor analizate în ardeii galbeni. Temperatura are un rol important în volatilizarea substanței active (Caliman et al., 2009; Gavrilescu, 2005). Aceasta este legată de tensiunea de vapori specifică a compusului (Wolters, 2003). Pesticidele care conțin substanțele active deltametrin și alfa-cipermetrin au un potențial de volatilizare mai mare decât al celorlalte pesticide studiate și deci o tendință de volatilizare mai mare. Așadar, un rol important în degradarea pesticidelor îl au și proprietățile fizice, prezentate în Tabelul 6.1.

6.2.1. Comportarea pesticidelor în ardeii galbeni la aplicarea dozelor normale de pesticide

În scopul determinării concentrației de reziduuri de pesticide pentru ardeii galbeni, doză normală, s-au aplicat trei tratamente. După aplicarea fiecăruia din cele 3 tratamente cu *captan*, conținutul în reziduul de pesticid scade, dar rămâne peste limita maximă admisă. În cazul primului tratament concentrația, reziduului de *captan* se reduce cu peste 65% după a cincea zi de la aplicare, fapt explicat și de rata de creștere a ardeii galbeni. În final la recoltare se ajunge la o valoare de 0,43 mg/kg peste LMA (Fig. 6.6).

După cele trei tratamente cu *folpet*, concentrația finală obținută este mai mare decât LMA, de 0,02 mg/kg. La recoltare valoarea obținută, respectiv 0,35 mg/kg, depășește LMA (Fig. 6.7).

Diminuarea concentrației *tebuconazolului* este treptată pentru ultimul tratament (Fig. 6.8) și este accelerată în cazul tratamentelor 1 și 2. Valoarea finală obținută a concentrației este de 0,62 mg/kg, peste limita maximă admisă, de 0,5 mg/kg. Diminuarea concentrației *clorpirifos etilului* în ardeii galbeni pe parcursul tratamentelor 1 și 2 este mai rapidă, comparativ cu tratamentul 3. După 12 zile de la aplicarea tratamentelor 1 și 2, valorile obținute ale concentrației *clorpirifos etilului* sunt apropiate de LMA, respectiv 0,5 mg/kg. În final, la recoltare se ajunge la o valoare de 0,502 mg/kg, puțin peste LMA (Fig. 6.13).

Un rol important în cazul degradării *bifentrinului* după aplicarea celui de al doilea tratament îl are temperatura pentru acest interval de timp, care este peste 25°C. În cazul celor trei tratamente, conținutul în reziduuri de *bifentrin* se situează peste LMA, respectiv 0,2 mg/kg. La recoltare valoarea acestuia scade, ajungând la 0,25 mg/kg, depășind însă LMA (Fig. 6.15).

Valoarea conținutului de reziduuri de *metalaxil-M* pentru cele trei tratamente s-a situat peste limita maximă admisă, de 0,5 mg/kg, pentru fiecare din perioadele de timp luate în studiu. În cazul celui de al treilea tratament, conținutul în reziduuri de *metalaxil* scade treptat, dar la recoltare, valoarea obținută este de 0,65 mg/kg (Fig. 6.14).

6.2.2. Comportarea pesticidelor în ardeii galbeni la aplicarea dozelor duble de pesticide

În urma analizei reziduurilor de pesticide din ardeii galbeni la doză dublă, prin metoda multireziduală GC-TOF-MS, după aplicarea celor trei tratamente s-a constatat că limitele maxime admise au fost depășite pentru 60% din pesticidele analizate. Astfel, în Fig. 6.17; 6.19; 6.20; 6.21, 6.26; 6.27; 6.28; 6.29 sunt prezentate profilele concentrației de reziduuri de pesticide care au depășit LMA specifică pentru fiecare pesticid în parte.

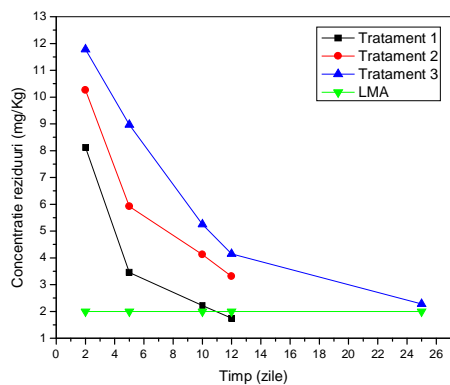


Fig. 6.17. Profilele concentrației clorotalonilului în ardei galbeni (doză dublă)

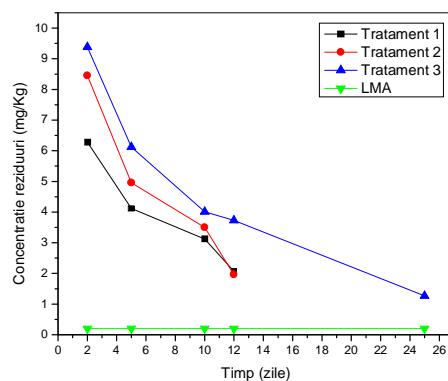


Fig. 6.19. Profilele concentrației captanului în ardei galbeni (doză dublă)

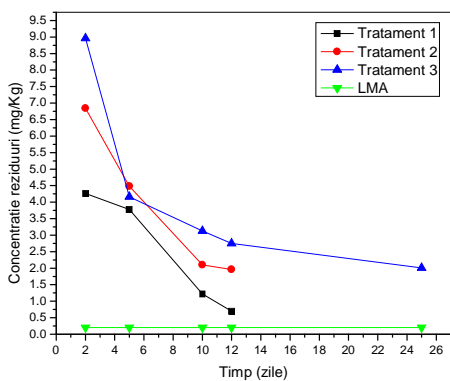


Fig. 6.20. Profilele concentrației folpetului în ardei galbeni (doză dublă)

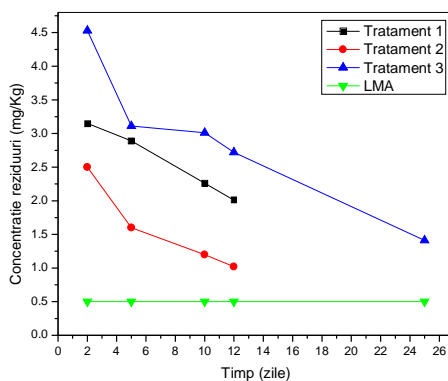


Fig. 6.21. Profilele concentrației tebuconazolului în ardei galbeni (doză dublă)

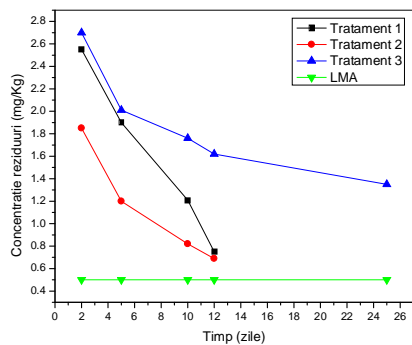


Fig. 6.26. Profilele concentrației clorpirifos etilului în ardei galbeni (doză dublă)

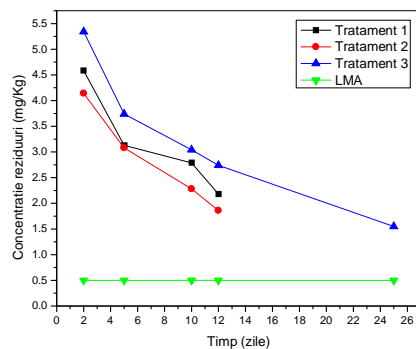


Fig. 6.27. Profilele concentrației metalaxilului-M în ardei galbeni (doză dublă)

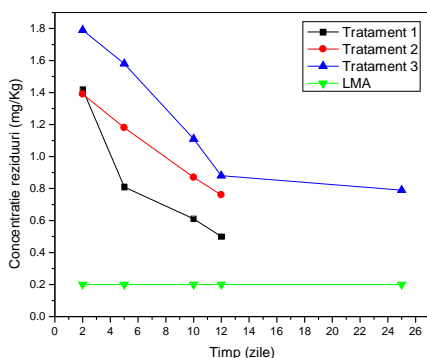


Fig. 6.28. Profilele concentrației bifentrinului în ardei galbeni (doză dublă)

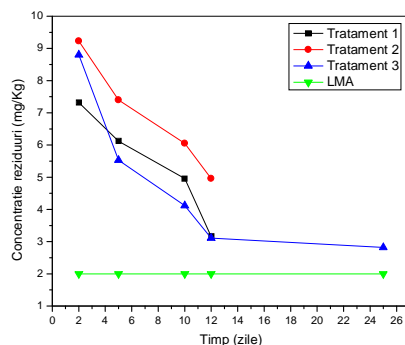


Fig. 6.29. Profilele concentrației propargitului în ardei galbeni (doză dublă)

6.3. Studii cinetice asupra variației concentrației pesticidelor în ardei galbeni

Datele cinetice au fost evaluate prin aplicarea a 6 modele cinetice: modelul cinetic de ordin 1; ordin 1,5; ordin 2; ordin RF1; ordin RF1,5; ordin RF2, atât pentru doza recomandată cât și pentru doza dublă, după aplicarea celui de al treilea tratament ardeilor galbeni. Coeficienții de corelație ai modelelor cinetice aplicate sunt indicați în Tabelul 6.1.

Variația concentrației pesticidelor *alfa-cipermetrin* și *metalaxil* în timp urmează modelul cinetic de ordin 1, pesticidele *miclobutanil* și *captan* urmează modelul cinetic de ordin 1,5, modelul cinetic de ordin 2 reprezintă cu cea mai bună acuratețe variația în timp a concentrației unui număr majoritar de pesticide în ardei galbeni, printre care *clorotalonil*, *triadimenol*, *clorpirifos*, *lambda-cihalotrin* și *propargit*, variația concentrației pesticidului *deltametrin* urmează modelul cinetic de ordin RF 1 în timp ce modelul cinetic de ordin RF 2 se poate aplica cu un coeficient de corelație mare pentru pesticidele *bifentrin*, *folpet* și *tebuconazol*. Timpul de înjumătățire ($t_{1/2}$) al pesticidelor analizate în ardei galbeni, a fost determinat din modelul optim aplicat după al treilea tratament cu doză recomandată. Timpul de înjumătățire variază între 0,026 zile și 13,43 zile urmând ordinea *bifentrin* < *folpet* < *lambda-cihalotrin* < *triadimenol* < *deltametrin* < *tebuconazol* < *clorotalonil* < *captan* < *miclobutanil* < *clorpirifos* < *alfa-cipermetrin* < *propargit* < *metalaxil-M*.

Tabelul 6.1. Coeficientul de corelație determinat din 6 modele cinetice pentru degradarea unor pesticide în ardei galbeni după al treilea tratament cu doză recomandată

Pesticid	R^2					
	Ordinul 1	Ordinul 1.5	Ordinul 2	Ordinul RF 1	Ordinul RF 1.5	Ordinul RF 2
Clorotalonil	0,8711	0,9676	0,9941	0,9722	0,9920	0,9456
Deltametrin	0,7606	0,7976	0,8217	0,8425	0,8246	0,7999
Miclobutanil	0,9877	0,9945	0,9699	0,9757	0,9274	0,8575
Alfa-cipermetrin	0,9734	0,9563	0,8992	0,9407	0,8496	0,7448
Bifentrin	0,8076	0,8716	0,9206	0,9374	0,9649	0,9749
Captan	0,9214	0,9624	0,9416	0,9554	0,9103	0,8240
Folpet	0,7209	0,8495	0,9411	0,8789	0,9583	0,9916
Tebuconazol	0,7401	0,8220	0,8902	0,8829	0,9332	0,9655
Triadimenol	0,8904	0,9130	0,9145	0,873	0,8465	0,8063
Metalaxil-M	0,9841	0,9943	0,9800	0,9830	0,945	0,8891
Clorpirifos	0,933	0,9788	0,9947	0,9922	0,9866	0,9539
Lambda-cihalotrin	0,8545	0,9107	0,9226	0,9145	0,8920	0,8384
Propargit	0,8724	0,9295	0,9575	0,9352	0,9448	0,9268

Din analiza cinetică a reziduurilor de pesticide din ardei galbeni luând în considerare ultimul tratament realizat cu doza dublă se poate observa că diminuarea concentrației *triadimenolului* și *captanului* (Fig. 6.7) în timp este descrisă de modelul cinetic de ordin 1, și timp de înjumătățire de 8,29 zile și respectiv 7,64 zile. În cazul pesticidelor *deltametrin*, *tebuconazol* și *lambda-cihalotrin* se aplică modelul cinetic de ordin 1,5, având $t_{1/2}$ de 2,99 zile, 12,19 zile și respectiv 2,16 zile. Modelul cinetic de ordin 2 descrie cu acuratețe degradarea pesticidelor *clorotalonil*, *miclobutanil*, *alfa-cipermetrin* și *metalaxil-M* în ardei, cu $t_{1/2}$ pentru aceste pesticide având valori de 2,71 zile, 11,02 zile, 4,80 zile și respectiv 7,59 zile. Comportarea pesticidului *folpet* este descrisă cel mai bine de

modelul cinetic de ordin RF 1, $t_{1/2}$ calculat fiind de 1,74 zile. Comportarea pesticidelor *bifentrin*, *clorpirifos* și *propargit* urmează modelul cinetic de ordin RF 2, cu valori ale $R^2 > 0,88$ (Tabelul 6.3).

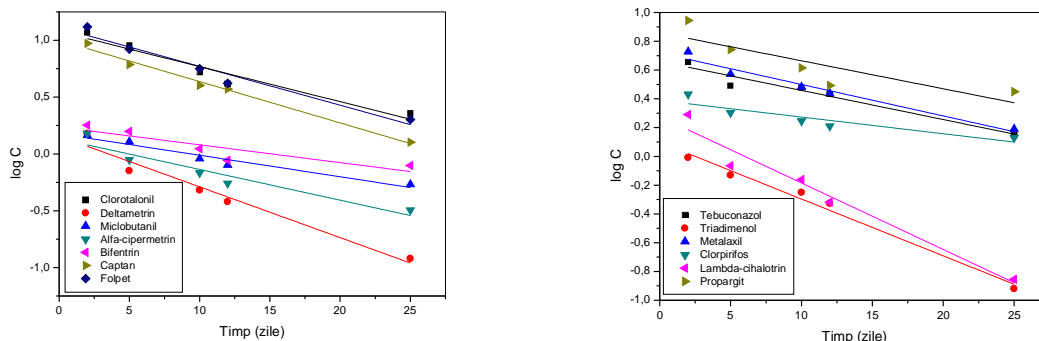


Fig. 6.7. Modelul cinetic de ordin 1 aplicat pentru variația concentrației pesticidelor în ardeii galbeni după al treilea tratament cu doză dublă

Tabelul 6.3. Coeficientul de corelație determinat din 6 modele cinetice pentru variația concentrației unor pesticide în ardeii galbeni după al treilea tratament cu doză dublă

Pesticid	R^2					
	Ordinul 1	Ordinul 1.5	Ordinul 2	Ordinul RF 1	Ordinul RF 1.5	Ordinul RF 2
Clorotalonil	0,9284	0,9801	0,9932	0,9844	0,9765	0,9339
Deltametrin	0,9511	0,9865	0,9346	0,985	0,9206	0,8005
Miclobutanil	0,9424	0,9737	0,9906	0,9823	0,9777	0,9593
Alfa-cipermetrin	0,8894	0,9636	0,9916	0,9758	0,9879	0,9563
Bifentrin	0,7402	0,7690	0,7953	0,8635	0,8740	0,8811
Captan	0,9862	0,9836	0,9353	0,9783	0,9025	0,8015
Folpet	0,9474	0,9922	0,9836	0,9935	0,9658	0,8956
Tebuconazol	0,9364	0,9431	0,9292	0,9082	0,8715	0,8215
Triadimenol	0,9810	0,9262	0,8633	0,8908	0,7849	0,6908
Metalaxil-M	0,9565	0,9871	0,9882	0,9877	0,9673	0,9225
Clorpirifos	0,7783	0,8317	0,8788	0,9199	0,9511	0,9739
Lambda-cihalotrin	0,9496	0,9677	0,9083	0,9621	0,8821	0,7606
Propargit	0,6529	0,7106	0,7574	0,8319	0,8652	0,8848

6.4. Concluzii

Analiza reziduurilor de pesticide din ardeii galbeni prin metoda multireziduală GC-TOF-MS a evidențiat faptul că la recoltare, captanul, bifentrinul, folpetul, tebuconazolul, metalaxilul-M și clorpirifos etilul au avut depășiri ale limitei maxime admise atât la doză normală cât și la doză dublă; la doză dublă adăugându-se și pesticidele: clorotalonilul și propargitul.

Degradarea pesticidelor analizate în diferite faze fenologice de dezvoltare a ardelor galbeni a fost influențată de asemenea, de evoluția condițiilor meteorologice și anume de temperatură, umiditatea relativă și precipitații, fapt confirmat și de timpii de înjumătățire ($t_{1/2}$) obținuți.

Timpul de înjumătățire la doză normală, variază între 0,026 zile și 13,43 zile urmând ordinea *bifentrin* < *folpet* < *lambda-cihalotrin* < *triadimenol* < *deltametrin* < *tebuconazol* < *clorotalonil* < *captan* < *miclobutanil* < *clorpirifos* < *alfa-cipermetrin* < *propargit* < *metalaxil-M*.

Modelarea a fost realizată, considerând tratamentele cu doza recomandată și doza dublă, pentru cazul ultimului tratament și având în vedere variația concentrației pesticidelor în timp de la 2 zile și până la 25 zile.

Coeficienții de corelație R^2 au avut valori pozitive aceasta subliniind faptul că reprezentările liniare sunt confirmate pentru toate pesticidele.

Cele 6 modele cinetice: *modelul cinetic de ordin 1*; *modelul cinetic de ordin 1,5*; *modelul cinetic de ordin 2*; *modelul cinetic de ordin RF1*; *modelul cinetic de ordin RF1,5*; *modelul cinetic de ordin RF2*, aplicate descriu pe rând, cu acuratețe, variația concentrației pesticidelor studiate.

CAPITOLUL 7.

STUDIUL COMPORTĂRII PESTICIDELOR ÎN VIȘINE

În țara noastră, au fost investigate nivelurile și distribuția pesticidelor organoclorurate în unele fructe proaspete cultivate în Dobrogea (România) printre care și vișine, rezultatele au arătat că acestea nu depășesc nivelurile maxime admise stabilite prin reglementările Comunității Europene (Soceanu et al., 2012).

7.2. Studiul comportării pesticidelor în vișine

Analiza comportării pesticidelor în vișine a demonstrat că aceasta a fost influențată de condițiile climatice și anume de temperatură (Fig. 7.1), umiditatea relativă (Fig. 7.2) și precipitații (Fig. 7.3). Experimentele de laborator au confirmat faptul că, în mediul înconjurător, comportamentul pesticidelor aplicate este controlat de proprietățile fizice și chimice ale acestora.

Temperaturile medii în perioadele 03.05.2013-22.05.2013, 23.05.2013-11.06.2013 și 12.06.2013-12.07.2013 s-au situat sub 25°C, regimul termic fiind unul normal (Fig. 7.1). Factorul de temperatură nu a avut o influență semnificativă asupra comportării pesticidelor, deoarece valorile au fost sub 25°C.

Umiditatea medie din perioadele 13.05.2013-16.05.2013, 21-22.05.2013 (tratament 1), 23.05.2013 – 28.05.2013, 03.06.2013 – 11.06.2013 (tratament 2) și 12.06.2013 – 15.06.2013, 19.06.2013 – 20.06.2013, 24.06.2013 – 30.06.2013, 05.07.2013 – 08.07.2013, 11.07.2013 (tratament 3) a avut valori mai mari 70% față de regimul normal (Fig. 7.2), favorizând astfel creșterea persistenței pesticidelor, în același timp facilitând volatilizarea și alte fenomene de transport (Jansma et Linders, 1995).

Volumul **precipitațiilor** (Fig. 7.3) a fost semnificativ mai mare (10-14 L) doar pentru perioade foarte scurte de timp 2-3 zile (23.05.2013 - 24.05.2013, 27.05.2013 - 30.05.2013, 03.06.2013 și 08.06.2013) (tratamentul 2), mai ales în 20.06.2013 (tratament 3), când s-a înregistrat volumul cel mai mare de precipitații, de 23,7L.

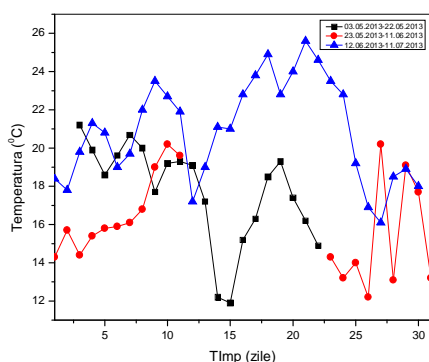


Fig. 7.1. Variația temperaturii medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a vișinelor

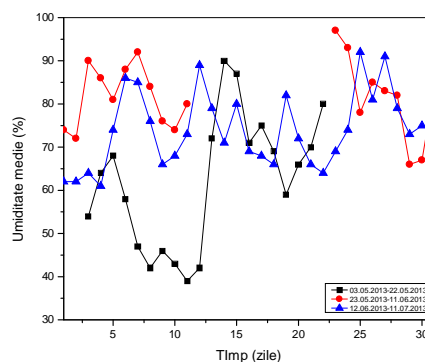


Fig. 7.2. Variația umidității medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a vișinelor

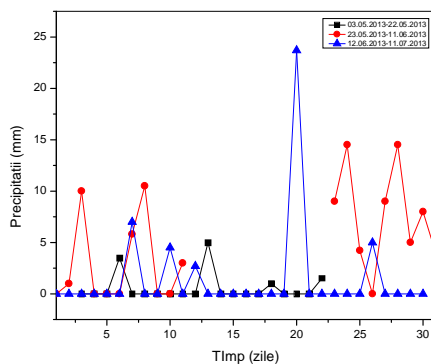


Fig. 7.3. Variația precipitațiilor medii pe durata fazelor fenologice de dezvoltare a vișinelor

7.2.1. Comportarea pesticidelor în vișine la aplicarea dozelor normale de pesticide

În scopul determinării concentrației de reziduuri de pesticide din vișine, doză normală, s-au aplicat patru tratamente, probele s-au prelevat doar după tratamentele doi și patru.

Valorile concentrațiilor clorotalonilului în vișine în cazul celui de al doilea și ultimului tratament au depășit limita maximă admisă (0,01 mg/kg – limita de detecție), atât după 20 zile cât și la recoltare, după 30 de zile de la aplicarea ultimului tratament (Fig. 7.4). Valorile concentrației reziduurilor de pesticide în cazul celui de al doilea tratament sunt mai mari decât în cazul celui de al patrulea tratament, fapt explicat de mărimea mică a vișinelor în formare, care, în acest stadiu de dezvoltare au stratul ceros al cojii mai subțire, deci clorotalonilul a fost absorbit în cantitate mai mare. La data de 20.06.2013 volumul de precipitații de 23,7L a influențat comportarea clorotalonilului în cea de a cincea zi de la aplicarea tratamenului.

O comportare asemănătoare cu cea a captanului o are și folpetul. În cazul ultimului tratament variația concentrației folpetului, în sensul diminuării acesteia are loc accelerat până în a cincea zi de la aplicarea tratamentului, când concentrația ajunge la jumătate din valoarea din prima zi, după care descreșterea are loc treptat. În final, la recoltare conținutul în reziduuri de folpet (2,33 mg/kg) este peste limita maximă admisă, de 2 mg/kg (Fig. 7.7).

Valorile conținutului în reziduuri de triadimenol :2, izomerul substanței active triadimenol, după 20 de zile de la aplicarea celui de al doilea tratament s-au situat peste LMA (0,1 mg/kg). În cazul celui de al 4-lea tratament degradarea are loc treptat după 8-10 zile. La recoltare concentrația în reziduuri de triadimenol:2 este de 0,107 mg/kg, peste LMA (Fig. 7.9).

7.2.2. Comportarea pesticidelor în vișine la aplicarea dozelor duble de pesticide

În cazul tratamentelor 2 și 4 cu clorotalonil se constată că au fost depășiri ale limitei maxime admise (0,01 mg/kg – limita de detecție), după o zi, 3 zile, 5 zile, 8 zile, 10 zile, 15 zile, 20 zile, dar și la recoltare, după 30 zile (Fig. 7.18). La recoltare valoarea, obținută în acest caz a fost de 0,708 mg/kg.

Concentrația folpetului se diminuează treptat, după primele 5 zile, conținutul acestuia, la administrarea în doză dublă ajungând la 3,15 mg/kg, la recoltare, depășind LMA (2 mg/kg) (Fig. 7.19).

La doză dublă, concentrația triadimenolului se diminuează rapid în primele 3 zile de la aplicarea tratamentelor 2 și 4, după care reducerea concentrației are loc treptat, conținutul în reziduuri de triadimenol depășind limita maximă admisă (0,1 mg/kg) (Fig. 7.21). La recoltare se ajunge la valoarea de 0,155 mg/kg.

Izomerul triadimenolului, triadimenolul:2, are valori ale concentrației de reziduuri sensibil mai mari față de triadimenol. Reziduurile de triadimenol:2 în fiecare din zilele analizate au valori mai mari decât limita maximă admisă (0,1 mg/kg), la recoltare ajungându-se la 0,33 mg/kg (Fig. 7.22), valoare mai mare decât LMA.

Concentrația acetamidridului, după fiecare din cele 2 tratamente la doză dublă, este mai mare decât limita maximă admisă (0,5 mg/kg) pe toată perioada monitorizării. La recoltare, valoarea concentrației obținute, de 0,557 mg/kg este, de asemenea peste LMA (Fig. 7.29).

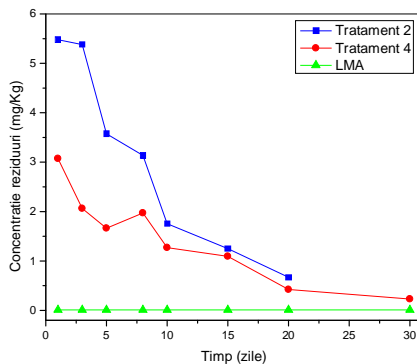


Fig. 7.4. Profilele concentrației clorotalonilului în vișine (doză normală)

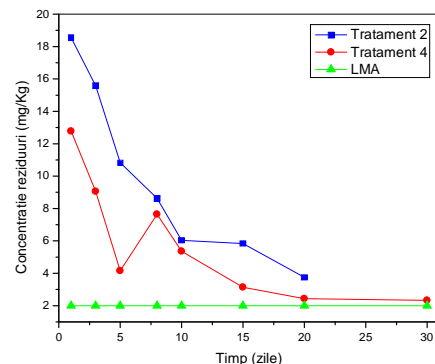


Fig. 7.7. Profilele concentrației folpetului în vișine (doză normală)

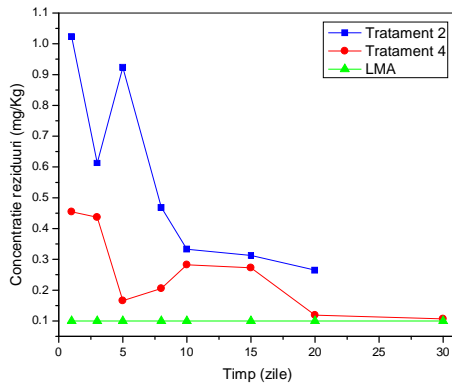


Fig. 7.9. Profilele concentrației triadimenol:2 în vișine (doză normală)

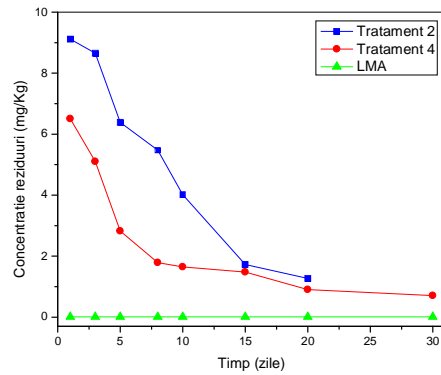


Fig. 7.18. Profilele concentrației clorotalonilului în vișine (doză dublă)

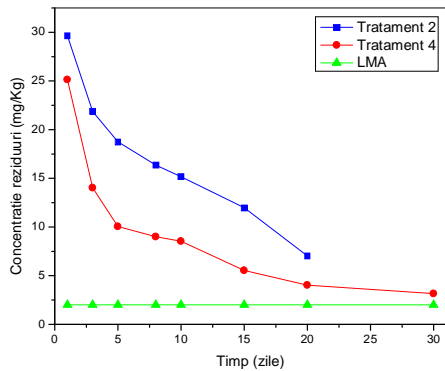


Fig. 7.19. Profilele concentrației pentru folpet în vișine (doză dublă)

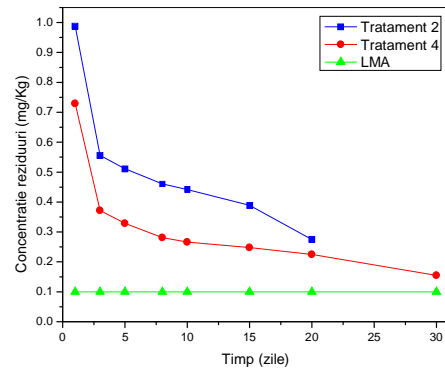


Fig. 7.21. Profilele concentrației pentru triadimenol în vișine (doză dublă)

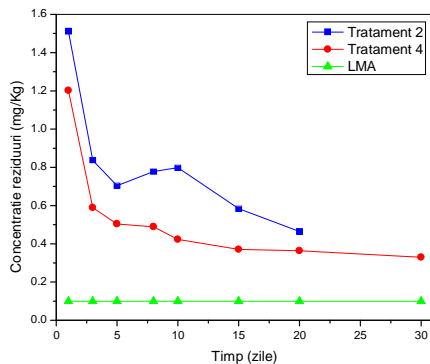


Fig. 7.22. Profilele concentrației pentru triadimenol:2 în vișine (doză dublă)

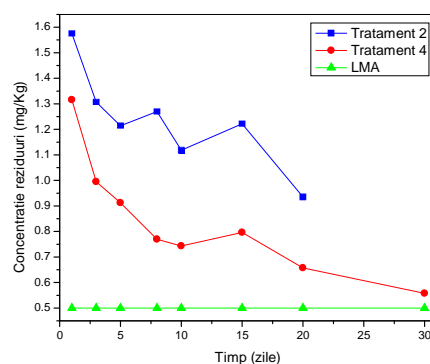


Fig. 7.29. Profilele concentrației acetamidridului în vișine (doză dublă)

7.3. Studii cinetice asupra variației concentrației pesticidelor în vișine

Valorile coeficienților de corelație determinați din cele 6 modele pentru pesticidele cu care au fost tratate culturile de vișine, în scopul selectării unui model care să reprezinte cu acuratețe rezultatele experimentale privind degradarea reziduurilor de pesticide sunt prezentate în Tabelul 7.2.

Modelul cinetic de ordin 1 este confirmat pentru degradarea pesticidelor *captan* și *clorotalonil*, degradarea pesticidelor *folpet*, *deltametrin* și *ciprodinil* urmează modelul cinetic de ordin 1,5, pesticidele *miclobutanil*, *lambda-chialotrin*, *tebuconazol*, *triadimenol:2* și *clorpirifos* urmează modelul cinetic de ordin 2, în schimb pesticidele

triadimenol și piraclostrobin urmează modelul cinetic de ordin RF1,5, în ceea ce privește pesticidele *alfa-cipermetrin*, *boscalid* și *acetamiprid*, degradarea este realizată urmând modelul cinetic de ordin RF2.

Timpul de înjumătățire în vișine determinat pentru pesticidele aplicate în doză recomandată a variat începând de la 0,042 zile până la 11,61 zile

Tabelul 7.2. Coeficientul de corelație determinat din 6 modele pentru degradarea unor pesticide în vișine după al patrulea tratament cu doză recomandată

Pesticid	R^2					
	Ordinul 1	Ordinul 1.5	Ordinul 2	Ordinul RF 1	Ordinul RF 1.5	Ordinul RF 2
<i>Miclobutanil</i>	0,8186	0,9428	0,9664	0,9153	0,9489	0,9428
<i>Folpet</i>	0,7063	0,8177	0,811	0,7944	0,8129	0,8177
<i>Lambda-cihalotrin</i>	0,8886	0,91385	0,9917	0,9823	0,9806	0,9138
<i>Captan</i>	0,9613	0,7093	0,8773	0,8886	0,8015	0,7093
<i>Tebuconazol</i>	0,7696	0,9241	0,9357	0,8857	0,9327	0,9241
<i>Deltametrin</i>	0,6152	0,9158	0,8200	0,7965	0,8687	0,9158
<i>Triadimenol</i>	0,3255	0,3440	0,3492	0,3704	0,4938	0,3440
<i>Triadimenol:2</i>	0,5685	0,6072	0,6440	0,6032	0,6058	0,6072
<i>Ciprodinil</i>	0,9747	0,9889	0,9824	0,9648	0,9331	0,8858
<i>Clorotalonil</i>	0,9441	0,9211	0,8633	0,8843	0,7948	0,6945
<i>Alfa-cipermetrin</i>	0,8085	0,8414	0,8713	0,8820	0,8942	0,9021
<i>Clorpirifos</i>	0,8441	0,9437	0,9478	0,9354	0,9361	0,8567
<i>Boscalid</i>	0,8822	0,9123	0,9514	0,9791	0,9736	0,9872
<i>Acetamiprid</i>	0,6107	0,6662	0,7166	0,8143	0,8563	0,8898
<i>Piraclostrobin</i>	0,5551	0,6277	0,6927	0,6794	0,7283	0,7676

În Tabelul 7.4 sunt prezentate valorile coeficienților de corelație determinați din cele 6 modele aplicate pentru degradarea pesticidelor aplicate în doză dublă, în vederea selectării modelului care descrie cu cea mai mare precizie procesul de degradare. Degradarea pesticidului *captan* este descrisă cel mai bine de modelul cinetic de ordin 1, iar degradarea pesticidului *clorpirifos* este realizată urmând modelul cinetic de ordin 1,5; pesticidele *miclobutanil*, *lambda-cihalotrin*, *tebuconazol*, *triadimenol:2* urmează modelul cinetic de ordin 2, putem observa că, atât pesticidul *ciprodinil* cât și pesticidul *triadimenol* urmează modelul cinetic de ordin RF1; degradarea pesticidelor *clorotalonil* este descrisă cel mai bine de modelul cinetic de ordin RF 1,5; modelele cinetice RF1,5 și RF2 descriu degradarea pesticidelor *clorotalonil* și respectiv *folpet*, *deltametrin*, *alfa-cipermetrin*, *boscalid*, *acetamiprid*, *piraclostrobin*.

Timpul de înjumătățire ($t_{1/2}$) al pesticidelor studiate variază în cazul aplicării acestora în doză dublă între 0,042 zile și 12,42 zile.

Tabelul 7.4. Coeficientul de corelație determinat din 6 modele pentru degradarea unor pesticide în vișine după al patrulea tratament cu doză dublă

Pesticid	R^2					
	Ordinul 1	Ordinul 1.5	Ordinul 2	Ordinul RF 1	Ordinul RF 1.5	Ordinul RF 2
<i>Miclobutanil</i>	0,8186	0,8979	0,9664	0,9153	0,9455	0,9428
<i>Folpet</i>	0,7063	0,5774	0,811	0,7944	0,7070	0,8177
<i>Lambda-cihalotrin</i>	0,8886	0,9648	0,9917	0,9823	0,9772	0,9138
<i>Captan</i>	0,9613	0,9309	0,8773	0,8887	0,8012	0,7093
<i>Tebuconazol</i>	0,7696	0,8894	0,9357	0,8857	0,9295	0,9241
<i>Deltametrin</i>	0,6152	0,7256	0,8200	0,7965	0,8687	0,9158
<i>Triadimenol</i>	0,3255	0,3386	0,3492	0,3704	0,3596	0,3440
<i>Triadimenol:2</i>	0,5685	0,6440	0,6440	0,6032	0,6072	0,6072
<i>Ciprodinil</i>	0,9222	0,9525	0,9642	0,9672	0,9551	0,9249
<i>Clorotalonil</i>	0,8228	0,9243	0,9683	0,9408	0,9697	0,9404
<i>Alfa-cipermetrin</i>	0,7543	0,8109	0,8587	0,9138	0,9472	0,9702
<i>Clorpirifos</i>	0,9333	0,9690	0,9221	0,9673	0,9107	0,7952
<i>Boscalid</i>	0,8426	0,8847	0,9193	0,9529	0,9654	0,9701
<i>Acetamiprid</i>	0,7643	0,8171	0,8582	0,8862	0,9091	0,9187
<i>Piraclostrobin</i>	0,5841	0,5974	0,6117	0,7343	0,74362	0,7537

7.4. Concluzii

Degradarea pesticidelor în vișine, la doză normală se face pentru majoritatea pesticidelor analizate, mai rapid în primele cinci zile de la aplicarea tratamentului, după care are loc mai lent, treptat.

Din studiile efectuate s-au constatat depășiri ale limitei maxime admise, la recoltare, după administrarea tratamentelor la doză normală, în cazul clorotalonilului, folpetului și a izomerului triadimenol:2, iar cele mai mici valori ale concentrației de reziduuri s-au identificat la deltametrin, situându-se mult sub limita maximă admisă.

Degradarea pesticidelor la doză dublă se face aproximativ similar cu degradarea acestora la doză normală, în cazul majorității pesticidelor.

La recoltare, după tratamentul efectuat cu doză dublă, clorotalonilul, folpetul, triadimenolul și izomerul său triadimenol:2, captanul, respectiv acetamipridul au înregistrat valori ale concentrației de reziduuri peste limita maximă admisă.

Degradarea pesticidelor analizate în diferite faze fenologice de dezvoltare a vișinelor a fost influențată de asemenea, de evoluția condițiilor meteorologice și anume de umiditatea relativă, precipitații și mai puțin de temperatură, fapt confirmat și de timpii de înjumătățire ($t_{1/2}$) obținuți.

Modelarea cinetică a fost realizată, considerând tratamentele cu doza recomandată și doza dublă, pentru cazul ultimului tratament și având în vedere variația concentrației pesticidelor în timp de la 1 zi și până la 30 de zile.

Coeficienții de corelație R^2 au avut valori pozitive aceasta subliniind faptul că reprezentările liniare sunt confirmate pentru toate pesticidele.

Evaluarea degradării pesticidelor cu care au fost tratate culturile de vișini în timp, s-a realizat prin aplicarea a 6 modele cinetice, modelul cinetic de ordin 1, ordin 1,5, ordin 2, ordin RF1, ordin RF1,5 și ordin RF2, atât pentru doza recomandată cât și pentru doza dublă.

CAPITOLUL 8.

MODELAREA FENOMENELOR DE ACUMULARE ȘI DEZACUMULARE A PESTICIDELOR ÎN PRODUSE VEGETALE

8.1. Scopul și importanța cercetărilor în contextul științific actual

O alternativă fezabilă pentru analiza clasică de laborator o constituie modelarea comportării pesticidelor și a expunerii la pesticide (Anton et al., 2004; Fantke et al., 2011; Fantke, 2012; Juraske et al., 2007; Juraske și Sanjuan, 2011). Modele destinate acestui scop au fost elaborate pentru a oferi posibilitatea analizei performante a aspectelor specifice ale sistemelor plante-mediul, supuse impacturilor și riscurilor generate de prezența pesticidelor.

Un model bazat pe o abordare inovativă pentru predicția acumulării de pesticide în produse vegetale, în particular, la grâu a fost elaborat de un colectiv multidisciplinar de la Universitatea din Stuttgart, care a fost apoi extins și la alte produse vegetale (Fantke et al., 2011, 2011a, 2011b; 2011c; Fantke, 2012; Fantke et al., 2012; Fantke et al., 2013, 2013a; Juraske et al., 2007; Juraske et al., 2012).

În general, modelele dinamice sunt adecvate pentru estimarea comportării și existenței unor compuși chimici în culturile vegetale destinate consumului alimentelor.

Modelul propus și dezvoltat de Fantke (2012) se bazează pe modele comportamentale anterioare, prezentate în Tabelul 8.1, dar este completat și perfecționat, astfel încât aplicarea sa face posibilă realizarea următoarelor elemente ale modelării: descrierea compartimentelor de mediu și din sistemul vegetal, incluzând aici și procesele fizice și fenomenele de transfer; analiza relațiilor ce descriu transferul de masă între compartimentele sistemului vegetal (rădăcini, tulpină, frunze, fructe), compararea rezultatelor din model cu valorile determinate experimental ale reziduurilor de pesticide în fructe, legume și acumulările ce rezultă din model.

Modelul este dezvoltat și validat cu date experimentale obținute din câmp, fiind de asemenea în măsură să ofere date suplimentare privind timpul de înjumătățire, timpii de degradare, doze de pesticid acumulate pe parcursul dezvoltării culturii vegetale, doze de pesticid existente în fructe la recoltare etc.

În lucrarea de față se realizează modelarea acumulării pesticidelor în fructe și legume aplicând modelul *dynamiCROP* - “dynamic assessment model for human health impacts due to crop uptake if organic pollutants” elaborat de Peter Fantke (2012). **Modelul a fost aplicat cu permisiunea autorului, care a transmis autorului tezei de doctorat software-ul necesar, cu instrucțiunile de aplicare.**

8.2. Prezentarea modelului *dynamiCROP*

8.2.1. Principiul căii de propagare a impactului pesticidelor

Modelul se bazează pe considerarea unui **set specific de compartimente** (mediul înconjurător, cultură vegetală) și a unor **bilanțuri de masă** care **cuantifică transferul de substanță inter- și intra- compartimental**

care permit realizarea unei analize sistematice a comportării sistemului din punct de vedere dinamic (Fantke et al., 2011; Fantke, 2012). Modelul ia în considerare o abordare de tipul *calea de propagare a impactului* ("impact pathway") care urmărește drumul parcurs de pesticide de la aplicare, via transport prin mediu până la expunere și impact final asupra omului, corelând astfel eliberarea substanței toxice în mediu cu impactul asupra sănătății umane (Bickel și Friedrich, 2005; Fantke, 2012).

Traseele pe care un pesticid le parcurge după aplicarea sa pe o cultură țintă, în contextul expunerii umane este prezentat în Fig 8.1 (Fantke, 2012).

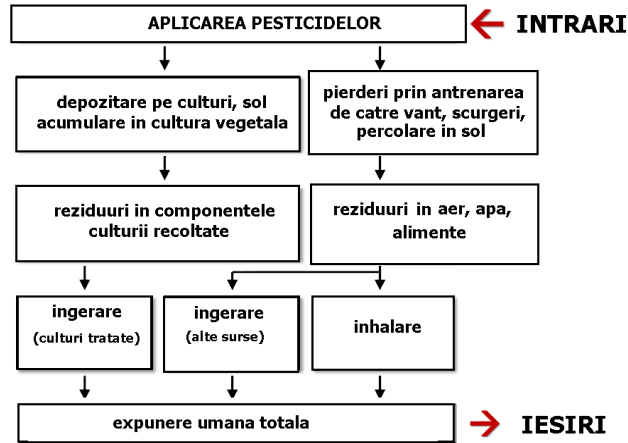


Fig 8.1. Reprezentarea *căii de propagare a impactului* pesticidelor în mediu, de la aplicarea inițială pe culturi cu destinație alimentară cu ingestia reziduurilor de pesticide prin consumul alimentelor – ca o cale predominantă de expunere umană (Fantke, 2012)

8.2.2. Compartimente ale sistemelor *mediu înconjurător și cultură vegetală* și bilanțuri de masă implicate în modelare

dynamicCROP este un model multicompartimental, care implică interacțiuni între compartimente specifice mediului înconjurător (aer-stratul limită adiacent solului; sol-stratul de sol adiacent rădăcinilor) și compartimente specifice sistemului vegetal (depozitele de la suprafața frunzelor și fructelor, frunzele, fructele, tulpina și rădăcinile) (Fig 8.2) (Fantke, 2012; Fantke et al., 2013, 2013a). **Modelul se bazează pe ipoteza simplificatoare conform căreia compartimentele de mediu și caracteristicile lor rămân constante, în timp ce componentele plantelor evoluează în timp.** Transformarea substanțelor și transferul între compartimente este descris aplicând coeficienții specifici reacțiilor de ordinul I, care se agregă cu cei specifici proceselor fizice de bază, care includ, transferul de masă convectiv și difuzional (Fantke, 2012; Fantke et al., 2011; Fantke et al., 2013).

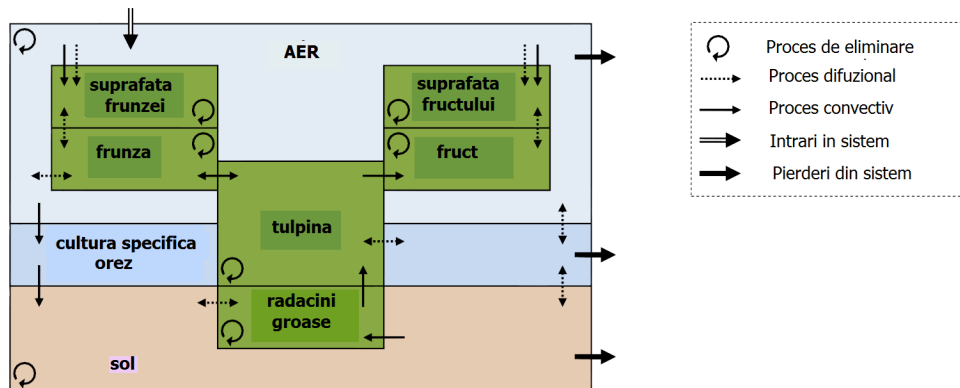


Fig. 8.2. Reprezentarea modelului constând în componentele de mediu (stratul limită atmosferic adiacent solului, stratul de sol adiacent rădăcinilor), componentele sistemului vegetal (frunze, fructe, rădăcini, tulpină) și procese ce pot avea loc între compartimente (Fantke et al., 2011, 2011a, 2011b; Fantke, 2012; Fantke et al., 2012)

În Tabelul 8.2 sunt prezentate procesele fizice care au fost considerate în modelul *dynamiCROP* (Fantke, 2012).

Tabelul 8.2. Procese intra și inter- compartimentale considerate în modelul *dynamiCROP* (sunt incluse pierderile – adică fenomenele de transport dincolo de frontierele sistemului)

<i>Compartiment / Interfață</i>	<i>Procese intra- și inter- compartimentale</i>
Toate compartimentele	Degradare
Stratul atmosferic adiacent solului	Transfer prin convecție
Stratul atmosferic adiacent solului – stratul de sol adiacent rădăcinilor	- difuziune - sedimentarea particulelor - volatilizare
Stratul atmosferic adiacent solului – suprafața frunzelor și fructelor	- difuziune - sedimentarea particulelor - volatilizare
Stratul de sol adiacent rădăcinii – apa de suprafață	- scurgeri din precipitații
Stratul atmosferic adiacent solului – materialul frunzelor	- difuziune prin stomate
Stratul de sol adiacent rădăcinii - rădăcini	- difuziune - convecție (din sol spre rădăcinile groase)
Stratul de sol adiacent rădăcinii – stratul de sol adiacent suprafeței solului	- percolare (levigare) (pierderi din sistem)
Frunze/fructe (depozit superficial) – interiorul frunzelor/fructelor	- difuziune
Interiorul frunzelor – tulpină	- convecție prin floem
Interiorul fructelor – tulpină	- convecție via xilem (de la tulpină la fructe)
Tulpină – rădăcini groase	- convecție prin floem și xilem

În aceste condiții se poate presupune că, din punct de vedere matematic se ajunge la un sistem omogen constând din n compartimente care pot primi potențial mase de substanță din compartimente adiacente din stratul atmosferic adiacent solului, stratul de sol adiacent rădăcinilor, straturile de sedimente de la suprafața frunzelor și fructelor, care sunt considerate compartimente sursă care primesc o fracție din substanța aplicată inițial (Fantke, 2012; Fantke et al., 2012).

Din punct de vedere dinamic, sistemul este descris de o matrice K , de dimensiuni $n \times n$, cu indici pe linie și pe coloană indicând compartimentele receptoare și sursă (Fantke et al., 2011; Fantke, 2012).

Bilanțul de masă este descris printr-un set de ecuații ordinare liniare de ordinul I sub următoarea formă matriceală (Ec. 8.20) (Fantke et al., 2011; 2011a, 2011b; Fantke, 2012; Fantke et al., 2012).

8.3. Distribuția masei pesticidelor în sistemul vegetal

Din analiza datelor experimentale se observă că, în timpul aceluiași sezon de aplicații a tratamentelor, pentru aceeași categorie de produse vegetale și pentru același pesticid se poate constata o variație a condițiilor de temperatură, umiditate și regim al precipitațiilor care îngreunează analiza distribuției masei pesticidelor aplicate în fructe, pe parcursul tratamentelor, până în finalul operației de tratare. Toate pesticidele încep să pătrundă în fructe imediat după aplicare și se acumulează în decursul a câteva zile, înainte ca fenomenul de descreștere a concentrației să se producă și care influențează distribuția masei, care descrește continuu până în momentul recoltării (Fantke, 2012).

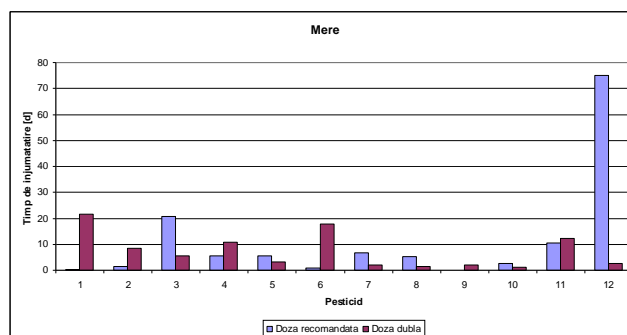


Fig. 8.4. Variația timpului de înjumătățire ($t_{1/2}$) în funcție de tipul pesticidului și doza aplicată la mere (1: clorotalonil, 2: propargit, 3: folpet, 4: tebuconazol, 5: captan, 6: triadimenol, 7: deltametrin, 8: alfa-cipermetrin, 9: lambda-cihalotrin, 10: clorpirifos-metil, 11: bifentrin, 12: miclobutanil)

Modul de distribuire inițială a substanței, vitezele de transfer de masă între compartimente și degradarea influențează distribuția masei de pesticid în timp. Degradarea este în cele din urmă responsabilă pentru scăderea generală exponențială a masei pe termen lung, conducând la concentrații sub formă de urme ale reziduurilor de pesticide în fructele recoltate.

Din graficele din Fig. 8.4-8.7 se poate constata faptul că timpul de înjumătățire este dependent de tipul pesticidului, dar este slab dependent de doza de pesticid aplicată, ca o dovadă în plus a faptului că fenomenele asociate dispariției pesticidului acumulat inițial în fructe sunt multiple și dificil de cuantificat, în particular cele asociate caracteristicilor mediului înconjurător (temperatură, umiditate, precipitații, viteza vântului).

8.4. Modelarea distribuției masei pesticidelor

8.4.1. Evoluția masei pesticidelor în mere și tomate

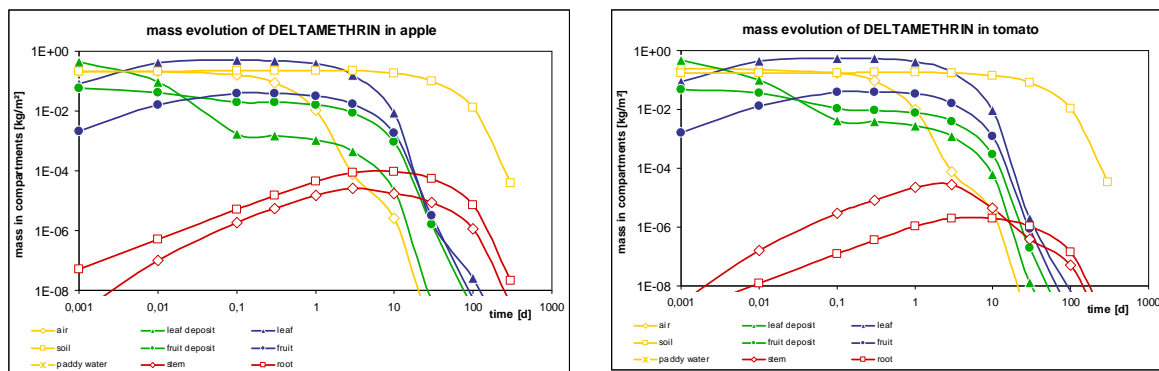
Evoluția masei în toate compartimentele considerate este ilustrată în Fig. 8.8. Pentru exemplificare s-au ales patru fungicide și patru insecticide, pentru care o serie dintre proprietățile fizice sunt prezentate în Capitolul 3. O altă parte sunt incluse în baza de date a modelului *dynamiCROP*.

Se constată, pentru toate cazurile analizate, ca masa de pesticide din stratul atmosferic adiacent solului se diminuează rapid, ca o consecință a timpului de înjumătățire relativ scurt a tuturor pesticidelor luate în studiu, dar profilul curbei după care se produce diminuarea concentrației depinde de tipul pesticidului și de sistemul vegetal. De exemplu, diminuarea concentrației captanului aplicat pentru tratamentul mărului se produce cel mai rapid în stratul atmosferic adiacent solului. De asemenea, diminuarea concentrației pesticidelor în stratul atmosferic adiacent solului este mai rapidă la măr decât la tomate, din cauza diferențelor în structura sistemului vegetal.

Dimpotrivă, masele substanțelor folosite în tratarea culturilor în stratul de sol adiacent rădăcinii scad mai lent, dar și acumularea pesticidelor la acest nivel se produce mult mai lent, comparativ cu cea la nivelul frunzelor și fructelor (Tabelul 8.4). O tendință similară se poate constata și în privința evoluției masei pesticidelor în tulpină, atât la măr cât și la tomate, pentru toate categoriile de pesticide, atingând un maxim în primele 5-10 zile de la aplicarea tratamentului. În schimb, toate pesticidele se acumulează în interiorul fructelor imediat după aplicare, rămânând pentru câteva zile, înainte de a se declanșa scăderea masei pesticidului, în mod continuu, până la recoltare, când rămâne sub formă de urme. Este evident faptul că distribuția substanței inițiale în timp, vitezele de transfer între compartimente, degradarea substanței active au o influență marcantă asupra distribuției masei pesticidelor în timp. Descreșterea exponențială a concentrației depinde de proprietățile pesticidului și de sistemul vegetal. Tendințe similare ale comportării masei pesticidelor au fost raportate de Fantke et al. (2011, 2011a, 2011b, 2011c), Fantke (2012), Juraske et al. (2007), Juraske et al. (2009), Paraiba (2007), Legind et al. (2011).

Pentru a studia evoluția masei pesticidelor de mai sus în culturile de mere și tomate, compartimentele **aer, sol, suprafața frunzelor, suprafața fructelor, interiorul (masa) frunzelor și fructelor, tulpină și rădăcini** sunt considerate **compartimente receptoare**, dar primele patru pot fi considerate și ca surse de pesticide (Fantke, 2012).

Din Fig. 8.9 se poate constata că valoarea maximă a acestei mase relative ($kg_{pesticid\ compart} / kg_{pesticid\ aplicat}$) se înregistrează pentru frunze (circa 0,7 kg/kg). Una din explicațiile acestei situații se corelează cu Fig. 8.8 și constă în faptul că aria disponibilă pentru recepția pesticidului este foarte mare, astfel încât coeficientul vitezei de difuziune este mare. În final, dinamica sistemului este, în cea mai mare parte controlată de masa reziduală din fruct și, într-o mai mică măsură de cea din sol (Fig. 8.9).



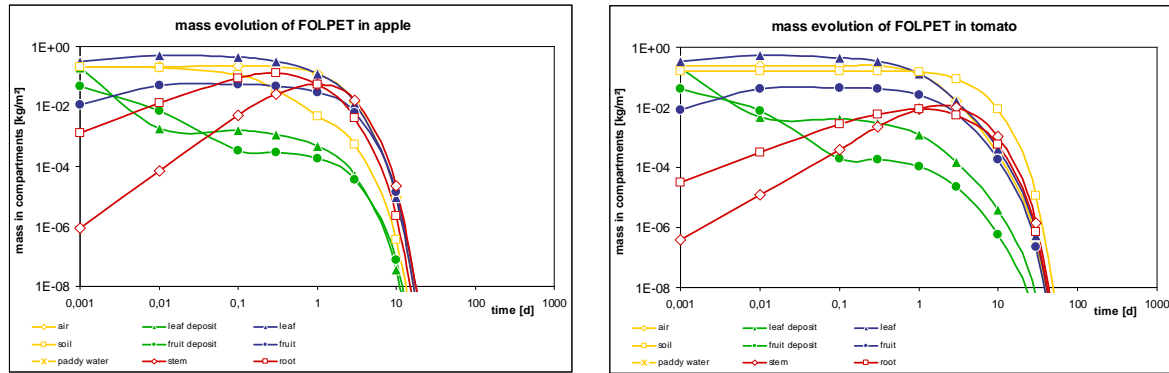


Fig. 8.8. Evoluția masei de pesticide (masa pesticid/m² compartiment) în interacțiunea sistem vegetal-mediu înconjurător

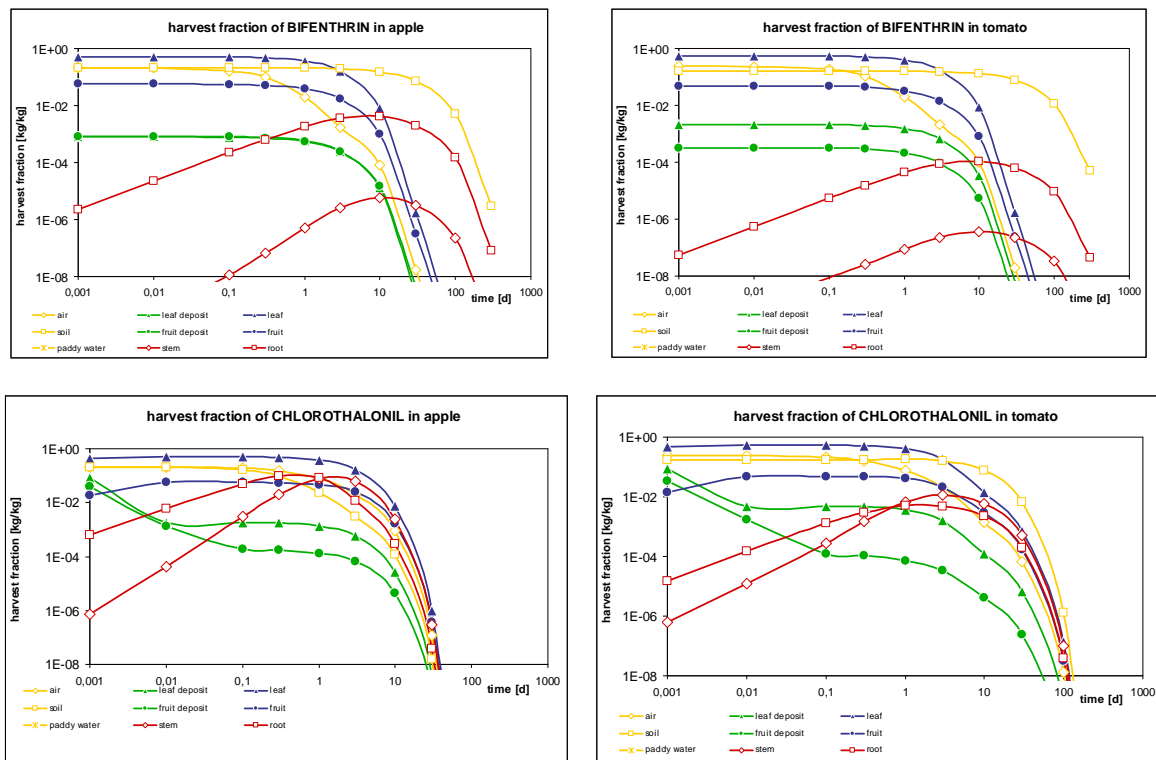


Fig. 8.9. Evoluția masei de pesticide ($kg_{pesticid\ compart} / kg_{pesticid\ aplica}$) în principalele compartimente în interacțiunea sistem vegetal-mediu înconjurător (acumulare-dezacumulare)

8.4.2. Rolul compartimentelor sursă și a distribuției inițiale în dinamica masei pesticidelor

Fiecare compartiment din sistemul vegetal, respectiv mediul înconjurător recepționează o anumită masă inițială de pesticid, care depinde de caracteristicile sistemului vegetal și de condițiile din mediul înconjurător, precum și de proprietățile pesticidelor și modul de formulare și aplicare.

În Fig. 8.10 se pune în evidență contribuția tuturor celorlalte compartimente la fracția de masă a unui pesticid într-un anumit compartiment (de exemplu, aer), pentru pesticidul *Folpet*, aplicat pe cultura de mere. În mod similar există reprezentări pentru toate pesticidele studiate și toate culturile avute în vedere. Barele indică distribuția maselor de pesticid în compartimente relativ la masa totală reziduală în diferite momente, iar linia continuă descrie evoluția masei în fruct, raportată la masa totală reziduală de pesticid (hF – harvested fraction) (Fantke et al., 2011, 2011a, 2011b; Fantke, 2012).

Reprezentarea distribuția masei pesticidului, cu ajutorul modelului *dynamiCROP*, în toate celelalte compartimente atunci când pesticidul se aplică într-un anumit compartiment (Fig. 8.11). Linia continuă reprezintă fracția de pesticid în fructe (*Folpet*, aplicat pe cultura de măr).

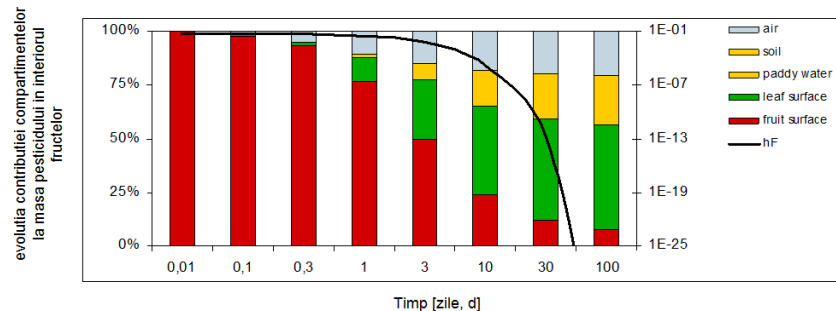
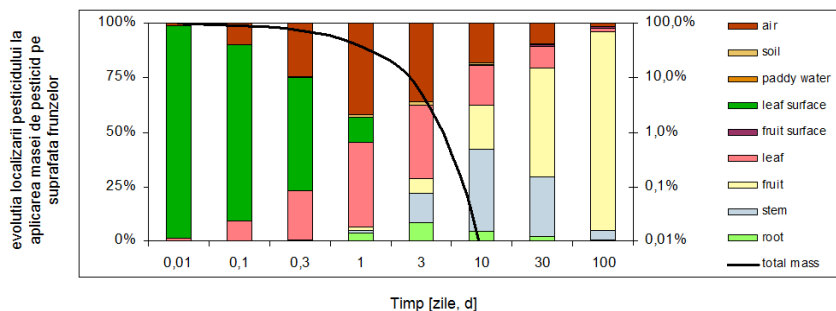


Fig. 8.10. Evoluția contribuției celorlalte compartimente la masa pesticidului (fracția recoltată, hF) într-un anumit compartiment

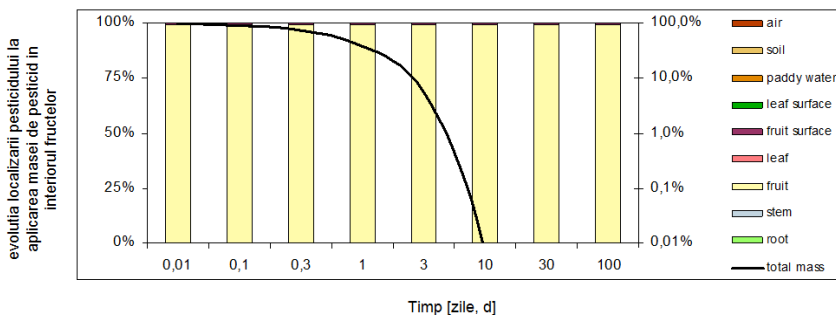
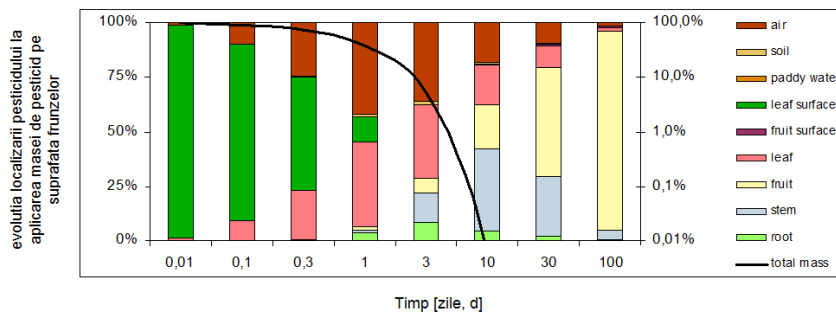
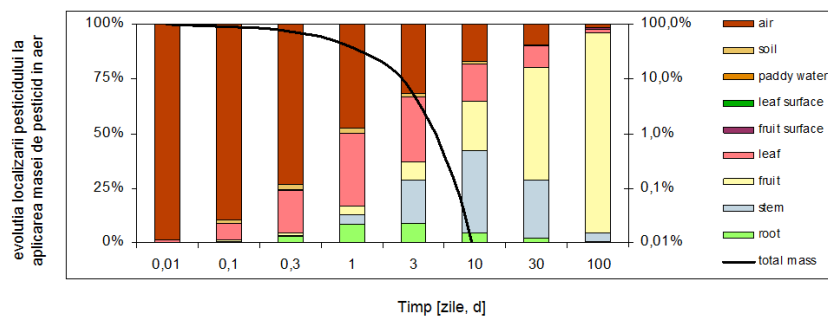


Fig. 8.10. Evoluția localizării pesticidului la aplicarea masei de pesticid într-un anumit compartiment (linia continuă reprezintă masa de pesticid din fruct)

8.6. Concluzii

Analiza a fost elaborată considerând transferul de masă al substanței active între sistemele reprezentate de mediul înconjurător și cultura vegetală (intercompartimental), dar și între compartimentele aceluiasi sistem. De asemenea, s-a avut în vedere fenomenul de degradare al substanței active generat de oxidarea fotochimică, hidroliză fotochimică, metabolizarea pesticidelor, care sunt dificil de cuantificat cu mijloacele de investigare existente din cauza variabilității largi a condițiilor de mediu (temperatură, umiditate, regimul precipitațiilor) pe toată durata realizării experimentelor (2008 -2013).

Rezultatele aplicării mediului software dynamiCROP au fost prezentate în lucrare pentru două culturi vegetale: mere Jonathan și tomate, pentru patru fungicide (captan, folpet, clorotalonil, miclobutanil) și patru insecticide (bifentrin, deltametrin, alfa-cipermetrin, lambda-cihalotrin).

Datele obținute au confirmat rezultatele experimentale. În toate cazurile analizate, masa de pesticid se diminuează rapid, ca o consecință a timpului de înjumătățire relativ scurt a tuturor pesticidelor luate în studiu. Profilul curbelor de acumulare/dezacumulare a pesticidelor din diverse compartimente ale sistemului vegetal (suprafața frunzelor, interiorul frunzelor, suprafața fructelor, interiorul fructelor, rădăcina, tulpină) și ale mediului înconjurător (stratul atmosferic adiacent solului, stratul de sol adiacent rădăcinilor) depinde de tipul pesticidului și de sistemul vegetal studiat.

Toate pesticidele se acumulează în interiorul fructelor imediat după aplicare, menținându-se valoarea maximă a concentrației în primele 5-10 zile de la aplicare, după care se produce diminuarea concentrației, până la recoltare, când pesticidul e poate găsi în fruct sub formă de urme.

Analiza timpilor de staționare a pesticidelor în diverse compartimente ale sistemului vegetal și ale mediului înconjurător a evidențiat faptul că solul este cel mai activ receptor pentru pesticide, timpii de staționare obținuți în acest compartiment fiind cei mai lungi (maximum până la 42 zile, comparativ cu fructele, unde aceste valori nu depășesc 3 zile, dependent de tipul de pesticid).

Valoarea maximă a masei relative (cantitatea de pesticid detectată/cantitatea de pesticid aplicată) se înregistrează în interiorul frunzelor, ca urmare a unei valori mari a ariei receptoare și care favorizează difuziunea pesticidului de pe suprafața frunzei în interiorul acesteia.

Compararea concentrațiilor determinate experimental pentru pesticide în fructe, pe parcursul dezvoltării acestora cu concentrațiile rezultate în urma modelării (kg pesticid/kg fruct). Valorile coeficientului de determinare R^2 au fost între 0.7-0.99, ceea ce asigură o bună concordanță între valorile experimentale și cele calculate.

Principalele surse de incertitudini a modelului sunt proprietățile fizico-chimice ale pesticidelor, specificul și caracteristicile fiecărei culturi vegetale, descrierea matematică a proceselor, pentru care nu se cunosc, cu suficientă acuratețe vitezele proceselor componente, limitele aplicării unui model cinetic de ordinul I. De asemenea, în același context se pot menționa și limitele echipamentelor și metodelor de detecție și măsurare a concentrației pesticidelor.

Modelul are o mare utilitate practică deoarece permite analiza tendinței diferitelor pesticide aplicate pe culturi vegetale în raport cu condițiile inițiale de aplicare, fiind în același timp un instrument de lucru pentru identificarea interacțiunilor care se stabilesc între sistemul vegetal și mediul înconjurător.

CAPITOLUL 9.

EVALUAREA RISCULUI ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE GENERAT DE PREZENȚA PESTICIDELOR ÎN FRUCTE ȘI LEGUME

9.1. Scopul și importanța cercetării

Un efect colateral important al utilizării pesticidelor este pericolul potențial pe care îl generează pentru sănătatea umană și pentru calitatea mediului înconjurător. În ultimii ani a sporit interesul pentru diminuarea riscului pe care reziduurile de pesticide din fructe și legume destinate consumului îl pot genera pentru sănătatea umană (Bolognesi, 2003; Gould et al., 2001; Juraske et al., 2007).

Expunerea umană la pesticide poate fi consecința consumului culturilor ce conțin reziduuri din pesticide pulverizate pe plante sau prin inhalare și ingestie din emisii directe adică din fracția "pierdută" în mediu și în timpul aplicării (Fantke et al, 2011).

Cantitatea totală de pesticide aplicată poate fi separată în contextul expunerii umane (Fig 8.1) astfel (Fantke, 2012):

- a) Frația care atinge direct cultura țintă într-o arie definită, alături de fracția care atinge solul, în aceeași arie este deosebit de relevantă pentru estimarea reziduurilor de pesticide în cultura țintă, la care se poate produce expunerea umană, prin consumul acestei culturi;
- b) Frația permanentă care nu se depozitează direct pe cultură, dar se regăsește pe solul adiacent culturii tratate cu pesticid sau care ajunge pe sol din pierderile de pesticid în atmosferă, ca o consecință a sedimentării,

transportului cu precipitațiile etc. Această fracție poate părăsi aria specifică culturii și poate atinge, prin percolare, pânza freatică fiind prin urmare relevantă pentru estimarea expunerii umane.

În acest capitol se realizează o estimare a riscului asupra sănătății umane indus de prezența unor pesticide în fructe și legume: mere, vișine, tomate și ardei. Evaluarea s-a făcut conform procedurii expuse în Capitolul 3 (3.6), pe baza integrării concentrației de reziduuri de pesticide determinate experimental și analizate în capitolele 4-7, la recoltare, iar pentru mere analiza a vizat și momentul coacerii fructelor. Datele privind consumul alimentar s-au bazat pe Raportul de Sănătate și Nutriție Europeană (Elmadfa, 2009).

9.2. Evaluarea riscului asupra sănătății umane generat de prezența pesticidelor în mere

Rezultatele privind riscul asupra sănătății umane indus de reziduurile de pesticide s-au obținut prin aplicarea metodologiei prezentate în Capitolul 3. Tabelele includ ca date de calcul, doza de referință, valorile medii calculate pentru consumul zilnic maxim admis și valorile indicilor de hazard corespunzătoare perioadei de studiu pentru adulți (greutatea 70 kg) și copii (greutatea 30 kg), atât pentru România (consumul de fructe 0,157 kg/pers./zi, respectiv 0,284 kg/pers./zi consumul de legume) cât și pentru Uniunea Europeană (consumul de fructe și legume 0,166 kg/pers./zi).

Tabelul 9.2. Rezultatele estimării riscului asupra sănătății umane generat de prezența pesticidelor în mere, la coacere, pentru copii

Pesticidul		Doza de referință (mg/kg/zi)	Concentrația pesticidului (mg/kg)	Europa Doza estimată (mg/kg/zi)	România Doza estimată (mg/kg/zi)	Europa Indicele de hazard	România Indicele de hazard	Risc asupra sănătății EU/RO
Clorotalonil	Doza normală	1,5x10 ⁻²	3,06	1,69x10 ⁻²	1,60x10 ⁻²	1,1288	1,0676	Da/Da
	Doza dublă		6,27	3,46x10 ⁻²	3,28x10 ⁻²	2,3129	2,1875	Da/Da
Captan	Doza normală	1,3x10 ⁻¹	1,21	0,66x10 ⁻²	0,63x10 ⁻²	0,0515	0,0487	Nu/Nu
	Doza dublă		2,4	1,32x10 ⁻²	1,25x10 ⁻²	0,1021	0,0966	Nu/Nu
Folpet	Doza normală	1x10 ⁻¹	2,59	1,43x10 ⁻²	1,35x10 ⁻²	1,433	1,3355	Nu/Nu
	Doza dublă		4,43	2,45x10 ⁻²	2,31x10 ⁻²	0,2451	0,2318	Nu/Nu
Triadimenol	Doza normală	0,05	0,099	0,05x10 ⁻²	0,05x10 ⁻²	0,0109	0,0103	Nu/Nu
	Doza dublă		0,22	0,12x10 ⁻²	0,11x10 ⁻²	0,0243	0,0230	Nu/Nu
Miclobutanil	Doza normală	0,31	0,46	0,25x10 ⁻²	0,24x10 ⁻²	0,0082	0,0077	Nu/Nu
	Doza dublă		0,92	0,50x10 ⁻²	0,48x10 ⁻²	0,0164	0,0155	Nu/Nu
Tebuconazol	Doza normală	0,03	1,36	0,75x10 ⁻²	0,71x10 ⁻²	0,2508	0,2372	Nu/Nu
	Doza dublă		2,16	1,19x10 ⁻²	1,13x10 ⁻²	0,3984	0,3768	Nu/Nu
Clorpirifos metil	Doza normală	1x10 ⁻¹	0,105	0,05x10 ⁻²	0,05x10 ⁻²	0,0058	0,0054	Nu/Nu
	Doza dublă		0,22	0,12x10 ⁻²	0,11x10 ⁻²	0,0121	0,0115	Nu/Nu
Alfa-cipermetrin	Doza normală	1x10 ⁻²	0,09	0,04x10 ⁻²	0,04x10 ⁻²	0,0498	0,0471	Nu/Nu
	Doza dublă		0,19	0,10x10 ⁻²	0,09x10 ⁻²	0,1051	0,0994	Nu/Nu
Lambda-cihalotrin	Doza normală	5x10 ⁻³	0,1	0,05x10 ⁻²	0,05x10 ⁻²	0,1106	0,1046	Nu/Nu
	Doza dublă		0,22	0,12x10 ⁻²	0,11x10 ⁻²	0,2434	0,2302	Nu/Nu
Bifentrin	Doza normală	1,5x10 ⁻²	0,09	0,04x10 ⁻²	0,04x10 ⁻²	0,0332	0,0314	Nu/Nu
	Doza dublă		0,43	0,23x10 ⁻²	0,22x10 ⁻²	0,1597	0,1510	Nu/Nu
Deltametrin	Doza normală	1x10 ⁻²	0,08	0,04x10 ⁻²	0,04x10 ⁻²	0,0442	0,0418	Nu/Nu
	Doza dublă		0,11	0,06x10 ⁻²	0,05x10 ⁻²	0,0608	0,0575	Nu/Nu
Propargit	Doza normală	3x10 ⁻²	3,45	1,90x10 ⁻²	1,80x10 ⁻²	0,6363	0,6018	Nu/Nu
	Doza dublă		4,89	2,70x10 ⁻²	2,55x10 ⁻²	0,9019	0,8530	Nu/Nu

Tabelul 9.4. Rezultatele estimării riscului asupra sănătății umane generat de prezența pesticidelor în mere, la recoltare, pentru copii

Pesticidul		Doza de referință (mg/kg/zi)	Concentrația pesticidului (mg/kg)	Europa Doza estimată (mg/kg/zi)	România Doza estimată (mg/kg/zi)	Europa Indicele de hazard	România Indicele de hazard	Risc asupra sănătății EU/RO
Clorotalonil	Doza normală	1,5x10 ⁻²	1,15	0,63x10 ⁻²	0,61x10 ⁻²	0,4242	0,4012	Nu/Nu
	Doza dublă		3,52	1,94x10 ⁻²	1,84x10 ⁻²	1,2984	1,2280	Da/Da
Captan	Doza normală	1,3x10 ⁻¹	0,95	0,52x10 ⁻²	0,49x10 ⁻²	0,0404	0,0382	Nu/Nu
	Doza dublă		1,72	0,95x10 ⁻²	0,9x10 ⁻²	0,0732	0,0692	Nu/Nu
Folpet	Doza normală	1x10 ⁻¹	1,14	0,63x10 ⁻²	0,59x10 ⁻²	0,0630	0,0596	Nu/Nu
	Doza dublă		2,11	1,16x10 ⁻²	1,10x10 ⁻²	0,1167	0,1104	Nu/Nu
Triadimenol	Doza normală	0,05	0,04	0,02x10 ⁻⁴	0,02x10 ⁻²	0,0044	0,0041	Nu/Nu

Rezumatul tezei de doctorat:
STUDII PRIVIND ACUMULAREA UNOR PESTICIDE ÎN PRODUSE VEGETALE

	Doza dublă		0,088	$0,04 \times 10^{-2}$	$0,04 \times 10^{-2}$	0,0097	0,092	Nu/Nu
<i>Miclobutanil</i>	Doza normală	0,31	0,1	$0,05 \times 10^{-2}$	$0,05 \times 10^{-2}$	0,0017	0,0016	Nu/Nu
	Doza dublă		0,27	$0,14 \times 10^{-2}$	$0,14 \times 10^{-2}$	0,0048	0,0045	Nu/Nu
<i>Tebuconazol</i>	Doza normală	0,03	1,06	$0,58 \times 10^{-2}$	$0,55 \times 10^{-2}$	0,1955	0,1849	Nu/Nu
	Doza dublă		1,94	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	0,3578	0,3384	Nu/Nu
<i>Clorpirifos metil</i>	Doza normală	1×10^{-1}	0,05	$0,02 \times 10^{-2}$	$0,02 \times 10^{-2}$	0,0027	0,0026	Nu/Nu
	Doza dublă		0,09	$0,04 \times 10^{-2}$	$0,04 \times 10^{-2}$	0,0049	0,0047	Nu/Nu
<i>Alfa-cipermetrin</i>	Doza normală	1×10^{-2}	0,05	$0,02 \times 10^{-2}$	$0,02 \times 10^{-2}$	0,0276	0,0261	Nu/Nu
	Doza dublă		0,11	$0,06 \times 10^{-2}$	$0,05 \times 10^{-2}$	0,0608	0,0575	Nu/Nu
<i>Lambda-cihalotrin</i>	Doza normală	5×10^{-3}	0,08	$0,04 \times 10^{-2}$	$0,04 \times 10^{-2}$	0,0885	0,0837	Nu/Nu
	Doza dublă		0,11	$0,06 \times 10^{-2}$	$0,05 \times 10^{-2}$	0,1217	0,1151	Nu/Nu
<i>Bifentrin</i>	Doza normală	$1,5 \times 10^{-2}$	0,05	$0,02 \times 10^{-2}$	$0,02 \times 10^{-2}$	0,0184	0,0174	Nu/Nu
	Doza dublă		0,365	$0,20 \times 10^{-2}$	$0,19 \times 10^{-2}$	0,1346	0,1273	Nu/Nu
<i>Deltametrin</i>	Doza normală	1×10^{-2}	0,01	$0,55 \times 10^{-4}$	$0,52 \times 10^{-4}$	0,0055	0,0052	Nu/Nu
	Doza dublă		0,08	$0,04 \times 10^{-2}$	$0,04 \times 10^{-2}$	0,0442	0,0418	Nu/Nu
<i>Propargit</i>	Doza normală	3×10^{-2}	2,47	$1,36 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-2}$	0,4555	0,4308	Nu/Nu
	Doza dublă		3,47	$1,92 \times 10^{-2}$	$1,81 \times 10^{-2}$	0,6400	0,6053	Nu/Nu

Valorile indicilor de hazard au arătat că numai clorotalonilul prezintă risc pentru sănătate asociat merelor la recoltare, la doza dublă (Tabelul 9.4); în faza de coacere (Tabelul 9.2), pentru clorotalonilul valorile indicilor de hazard depășesc limita de siguranță atât la doza recomandată de producător cât și la doză dublă în cazul copiilor, subgrupa cea mai vulnerabilă a populației. Celelalte pesticide atât pentru adulți cât și pentru copii, la doză normală și doză dublă, în faza de coacere și în faza de recoltare se află sub limita de siguranță.

9.3. Evaluarea riscului asupra sănătății umane indus de prezența pesticidelor în tomate

Valorile indicilor de hazard au arătat că numai clorotalonilul prezintă risc pentru sănătate asociat tomatelor, în cazul copiilor, pentru valorile medii calculate pentru consumul zilnic maxim admis, atât la doză normală, cât și la doza dublă, în faza de recoltare (Tabelul 9.6). Celelalte pesticide atât pentru adulți cât și pentru copii, la doză normală și doză dublă se află sub limita de siguranță, la recoltare.

Tabelul 9.6. Estimarea riscului asupra sănătății umane datorat prezenței pesticidelor în tomate, la recoltare, la copii

<i>Pesticidul</i>		<i>Doza de referință (mg/kg/zi)</i>	<i>Concentrația pesticidului (mg/kg)</i>	<i>Europa Doza estimată (mg/kg/zi)</i>	<i>România Doza estimată (mg/kg/zi)</i>	<i>Europa Indicele de hazard</i>	<i>România Indicele de hazard</i>	<i>Risc asupra sănătății EU/RO</i>
<i>Clorotalonil</i>	Doza normală	$1,5 \times 10^{-2}$	2,83	$1,56 \times 10^{-2}$	$2,67 \times 10^{-2}$	1,0439	1,7860	Da/Da
	Doza dublă		3,12	$1,72 \times 10^{-2}$	$2,95 \times 10^{-2}$	1,1509	1,9690	Da/Da
<i>Captan</i>	Doza normală	$1,3 \times 10^{-1}$	0,79	$0,43 \times 10^{-2}$	$0,74 \times 10^{-2}$	0,0336	0,0575	Nu/Nu
	Doza dublă		1,79	$0,99 \times 10^{-2}$	$1,69 \times 10^{-2}$	0,0761	0,1303	Nu/Nu
<i>Folpet</i>	Doza normală	1×10^{-1}	1,03	$0,56 \times 10^{-2}$	$0,97 \times 10^{-2}$	0,0569	0,0975	Nu/Nu
	Doza dublă		1,73	$0,95 \times 10^{-2}$	$1,63 \times 10^{-2}$	0,0957	0,1637	Nu/Nu
<i>Triadimenol</i>	Doza normală	0,05	0,08	$0,04 \times 10^{-2}$	$0,07 \times 10^{-2}$	0,0088	0,0151	Nu/Nu
	Doza dublă		0,11	$0,06 \times 10^{-2}$	$0,10 \times 10^{-2}$	0,0121	0,0208	Nu/Nu
<i>Miclobutanil</i>	Doza normală	0,31	0,25	$0,13 \times 10^{-2}$	$0,23 \times 10^{-2}$	0,0044	0,0076	Nu/Nu
	Doza dublă		0,36	$0,19 \times 10^{-2}$	$0,34 \times 10^{-2}$	0,0064	0,0109	Nu/Nu
<i>Tebuconazol</i>	Doza normală	0,03	0,64	$0,35 \times 10^{-2}$	$0,60 \times 10^{-2}$	0,1180	0,2019	Nu/Nu
	Doza dublă		1,12	$0,61 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-2}$	0,2065	0,3534	Nu/Nu
<i>Clorpirifos etil</i>	Doza normală	1×10^{-1}	0,13	$0,07 \times 10^{-2}$	$0,12 \times 10^{-2}$	0,0071	0,0123	Nu/Nu
	Doza dublă		0,59	$0,32 \times 10^{-2}$	$0,55 \times 10^{-2}$	0,0326	0,0558	Nu/Nu
<i>Alfa-cipermetrin</i>	Doza normală	1×10^{-2}	0,19	$0,10 \times 10^{-2}$	$0,17 \times 10^{-2}$	0,1051	0,1798	Nu/Nu
	Doza dublă		0,38	$0,21 \times 10^{-2}$	$0,35 \times 10^{-2}$	0,2102	0,3597	Nu/Nu
<i>Lambda-cihalotrin</i>	Doza normală	5×10^{-3}	0,09	$0,04 \times 10^{-2}$	$0,08 \times 10^{-2}$	0,0996	0,1704	Nu/Nu
	Doza dublă		0,29	$0,16 \times 10^{-2}$	$0,27 \times 10^{-2}$	0,3209	0,5490	Nu/Nu
<i>Bifentrin</i>	Doza normală	$1,5 \times 10^{-2}$	0,30	$0,16 \times 10^{-2}$	$0,28 \times 10^{-2}$	0,1110	0,1899	Nu/Nu
	Doza dublă		0,38	$0,21 \times 10^{-2}$	$0,35 \times 10^{-2}$	0,1401	0,2398	Nu/Nu
<i>Deltametrin</i>	Doza normală	1×10^{-2}	0,09	$0,04 \times 10^{-2}$	$0,08 \times 10^{-2}$	0,0498	0,0852	Nu/Nu
	Doza dublă		0,28	$0,15 \times 10^{-2}$	$0,26 \times 10^{-2}$	0,1549	0,2650	Nu/Nu
<i>Metalaxil-M</i>	Doza normală	6×10^{-2}	0,10	$0,05 \times 10^{-2}$	$0,09 \times 10^{-2}$	0,0092	0,0157	Nu/Nu
	Doza dublă		0,56	$0,30 \times 10^{-2}$	$0,53 \times 10^{-2}$	0,0516	0,0883	Nu/Nu

9.4. Evaluarea riscului asupra sănătății umane generat de prezența pesticidelor în ardeii galbeni

Valorile indicilor de hazard au arătat că numai clorotalonilul prezintă risc pentru sănătate asociat ardeilor galbeni, în cazul copiilor, pentru valorile medii calculate pentru consumul zilnic maxim admis, la doza dublă, în faza de coacere (Tabelul 9.8), valoare estimată pentru țara noastră. Celelalte pesticide atât pentru adulți cât și pentru copii, la doză normală și doză dublă se află sub limita de siguranță, cu precizarea faptului că valoarea indicelui de hazard pentru propargit la doză dublă, pentru România, se află foarte aproape de limita de siguranță, în cazul subgrupului copii.

Tabelul 9.8. Estimarea riscului asupra sănătății umane datorat prezenței pesticidelor în ardei galben, la recoltare, la copii

Pesticidul		Doza de referință (mg/kg/day)	Concentrația pesticidului (mg/kg)	Europa Doza estimată (mg/kg/zi)	România Doza estimată (mg/kg/zi)	Europa Indicele de hazard	România Indicele de hazard	Risc asupra sănătății EU/RO
Clorotalonil	Doza normală	1,5x10 ⁻²	1,32	0,73 x10 ⁻²	1,24x10⁻²	0,4869	0,8330	Nu/Nu
	Doza dublă		2,28	1,26 x10⁻²	2,15x10⁻²	0,8410	1,4389	Nu/Da
Captan	Doza normală	1,3x10 ⁻¹	0,43	0,23 x10 ⁻²	0,40x10 ⁻²	0,0183	0,0313	Nu/Nu
	Doza dublă		1,27	0,70 x10 ⁻²	1,20x10 ⁻²	0,0540	0,0924	Nu/Nu
Folpet	Doza normală	1x10 ⁻¹	1,83	1,01 x10 ⁻²	1,73 x10 ⁻²	0,1012	0,1732	Nu/Nu
	Doza dublă		2,01	1,11 x10 ⁻²	1,90 x10 ⁻²	0,1112	0,1902	Nu/Nu
Triadimenol	Doza normală	0,05	1	0,05 x10 ⁻²	0,94 x10 ⁻²	0,1106	0,1893	Nu/Nu
	Doza dublă		0,12	0,06 x10 ⁻²	0,11 x10 ⁻²	0,0132	0,0227	Nu/Nu
Miclobutanil	Doza normală	0,31	0,21	0,11 x10 ⁻²	0,19x10 ⁻²	0,0037	0,0064	Nu/Nu
	Doza dublă		0,54	0,11 x10 ⁻²	0,19x10 ⁻²	0,0037	0,0064	Nu/Nu
Tebuconazol	Doza normală	0,03	0,62	0,34 x10 ⁻²	0,58 x10 ⁻²	0,1143	0,1956	Nu/Nu
	Doza dublă		1,41	0,74 x10 ⁻²	1,33 x10 ⁻²	0,2490	0,4449	Nu/Nu
Clorpirifos etil	Doza normală	1x10 ⁻¹	0,52	0,28 x10 ⁻²	0,49 x10 ⁻²	0,0287	0,0492	Nu/Nu
	Doza dublă		1,35	0,74 x10 ⁻²	1,27 x10 ⁻²	0,0747	0,1278	Nu/Nu
Alfa-cipermetrin	Doza normală	1x10 ⁻²	0,12	0,06 x10 ⁻²	0,11 x10 ⁻²	0,0664	0,1136	Nu/Nu
	Doza dublă		0,32	0,17 x10 ⁻²	0,30 x10 ⁻²	0,1770	0,3029	Nu/Nu
Lambda-chalotrin	Doza normală	5x10 ⁻³	0,09	0,04 x10 ⁻²	0,08 x10 ⁻²	0,0996	0,1704	Nu/Nu
	Doza dublă		0,14	0,07 x10 ⁻²	0,13 x10 ⁻²	0,1549	0,2650	Nu/Nu
Bifentrin	Doza normală	1,5x10 ⁻²	0,34	0,18 x10 ⁻²	0,32 x10 ⁻²	0,1254	0,2145	Nu/Nu
	Doza dublă		0,79	0,43 x10 ⁻²	0,74 x10 ⁻²	0,2914	0,4985	Nu/Nu
Deltametrin	Doza normală	1x10 ⁻²	0,08	0,04 x10 ⁻²	0,07 x10 ⁻²	0,0221	0,0757	Nu/Nu
	Doza dublă		0,12	0,06 x10 ⁻²	0,11 x10 ⁻²	0,0664	0,1136	Nu/Nu
Metalaxil-M	Doza normală	6x10 ⁻²	0,65	0,35 x10 ⁻²	0,61 x10 ⁻²	0,0599	0,1025	Nu/Nu
	Doza dublă		1,55	0,85 x10 ⁻²	1,46 x10 ⁻²	0,1429	0,2445	Nu/Nu
Propargit	Doza normală	0,03	1,62	0,89 x10 ⁻²	1,53 x10 ⁻²	0,2988	0,5112	Nu/Nu
	Doza dublă		2,82	1,56 x10 ⁻²	2,66 x10⁻²	0,5201	0,8898	Nu/Nu

9.5. Evaluarea riscului asupra sănătății umane indus de prezența pesticidelor în vișine

Valorile indicilor de hazard au arătat că nici un pesticid la valorile concentrației de reziduuri obținute nu prezintă risc pentru sănătate asociat vișinilor, atât în cazul adulților cât și al copiilor, atât la doză normală, cât și la doza dublă.

9.6. Concluzii

În cazul tratamentelor efectuate la măsură cu doză dublă, faza de coacere, valorile indicilor de hazard pentru clorotalonil s-au situat în apropierea valorii limitei de siguranță pentru adulți, atât în Europa cât și pentru România. În faza de coacere a merelor atât la doze normale cât și la doze duble, valorile indicilor de hazard estimate pentru copii au depășit în cazul substanței active clorotalonil, limitele de siguranță pentru sănătatea umană. La recoltare, valorile indicilor de hazard estimate pentru clorotalonil se află în apropierea limitelor de siguranță, pentru categoria adulți a populației, în schimb, la copii, atât la doză normală cât și la doză dublă, pentru această fază de dezvoltare, se constată depășiri ale limitei de siguranță pentru corotalonil.

În faza de recoltare la tomate, estimarea riscului a evidențiat faptul că, valorile indicilor de hazard, pentru categoria adulți s-au situat în imediata vecinătate a limitei de siguranță nedepășindu-o, în cazul dozei duble. Depășiri ale limitei de siguranță s-au obținut în cazul categoriei copii, atât în cazul tratamentelor efectuate la doză normală cât și la doză dublă, pentru clorotalonil, pentru Europa cât și pentru țara noastră.

În cazul celei de a doua categorii de produse vegetale, ardei galbeni, valorile indicilor de pericol au depășit limita de siguranță pentru sănătatea umană pentru categoria populației - copii, în cazul tratamentelor efectuate la doză dublă, pentru țara noastră. Acaricidul propargit se află foarte aproape de limita de siguranță pentru proba de ardei galbeni, în cazul subgrupului copii al populației, doză dublă, pentru țara noastră.

Valorile obținute în estimarea și evaluarea riscului celorlalte pesticide, la doză normală și doză dublă, pentru adulți cât și pentru copii se află sub limita de siguranță pentru sănătatea umană.

Estimarea și evaluarea riscului la adulți și copii, în cazul produsului vegetal vișine, a stabilit că atât la doză recomandată de producător cât și la doză dublă, valorile indicelui de hazard nu depășesc limitele de siguranță pentru sănătate. În cazul substanțelor active ciprodinil și boscalid, folosit în tratamentele pentru vișine, nu s-a realizat o evaluare și o estimare a riscului privind sănătatea umană, deoarece, nu s-au găsit în literatură valori ale dozelor de referință.

Estimarea degradării acestor substanțe este foarte importantă pentru evaluarea riscului din dietă și optimizarea aplicării pesticidelor.

Pe baza constatărilor de mai sus, rezultatele recomandă necesitatea de a continua programele de studiu și de monitorizare a pesticidelor în toate produsele alimentare, în scopul de a proteja utilizatorul final, consumatorul, la expunerea la pesticide.

CONCLUZII FINALE

Nevoia tot mai acută de produse alimentare într-o lume în care indicele demografic este în continuă creștere a sporit rolul agriculturii și, în consecință a sistemelor asociate care să contribuie la creșterea producției agricole, cu consecințe pozitive, dar și negative asupra dezvoltării socio-umane și a calității mediului înconjurător, a produselor alimentare și, implicit a sănătății umane. Protecția plantelor împotriva bolilor și dăunătorilor joacă un rol decisiv în dezvoltarea agriculturii și implicit a producției agricole, cu aportul multi- și transdisciplinar al industriei chimice de profil, în strânsă legătură cu cercetările în domeniul chimiei, ingineriei chimice, biotehnologiei albe și verzi, medicinei, microbiologiei etc.

În acest context în teza de doctorat *Studii privind acumularea unor pesticide în produse vegetale* s-au elaborat studii și cercetări pentru dezvoltarea unui cadru nou, consistent, bazat pe cunoașterea științifică care să permită determinarea experimentală și evaluarea prin modelare a consecințelor aplicării unor tratamente cu pesticide existente pe piața curentă pentru culturi agricole vegetale, în particular de pomi fructiferi și legume. Aceste aspecte se referă în principal la distribuția masei pesticidelor în fructe de-a lungul etapelor fenologice de dezvoltare și în faza finală, de recoltare.

Obiectivul fundamental al tezei de doctorat constă în studiul acumulării și dezacumulării unor pesticide în culturi agricole de pomi fructiferi și legume prin elaborarea și realizarea unui program experimental bazat pe utilizarea unor metodologii, tehnici și echipamente avansate de analiză și interpretare a rezultatelor.

În scopul realizării obiectivului general al tezei de doctorat au fost elaborate și realizate următoarele **obiective specifice:**

- analiza critică a stadiului cunoașterii în domeniul distribuției masei pesticidelor în legume și fructe, al metodelor de analiză și de prelucrare a informațiilor în legătură cu acumularea și dezacumularea (diminuarea concentrației pesticidelor) în produsele vegetale luate în analiză;
- elaborarea unor metode moderne și performante de analiză a substanței active din pesticidele comerciale până la limita de detecție, bazate pe cromatografia în fază gazoasă, respectiv în fază lichidă, cuplate cu spectrometria de masă;
- stabilirea unui program experimental de analiză dinamică a concentrației a 4 fungicide (captan, folpet, clorotalonil, miclobutanil) și 4 insecticide (bifentrin, deltametrin, alfa-cipermetrin, lambda-cihalotrin) aplicate în doza recomandată de producător și doză dublă pentru protecția culturilor de măr Jonathan, tomate, ardei galben și vișine, pe parcursul etapelor de dezvoltare fenologică;
- modelarea cinetică a variației concentrației tuturor pesticidelor analizate în fructele prelevate din culturile vegetale prevăzute în planul experimental;
- modelarea distribuției masei pesticidelor în sistemul vegetal aflat în interacțiune cu compartimente ale mediului înconjurător prin analiza transferului de masă difuzional și convectiv între compartimentele sistemului vegetal și de mediu precum și în interiorul acestora, prin aplicarea facilităților oferite de mediul software dynamiCROP;
- evaluarea riscurilor asupra sănătății umane generate de prezența pesticidelor în fructe și legume, în faza finală, la recoltare.

Teza este structurată în două părți: **stadiul actual al cercetărilor** privind modul de interacțiune și soarta pesticidelor în mediu (capitolele 1 și 2) și **contribuții originale** ce cuprind rezultatele obținute în urma elaborării și realizării programului experimental, în acord cu obiective propuse.

Materialele și metodele selectate și aplicate în prezenta teză de doctorat au constituit instrumente fundamentale pentru realizarea cercetărilor conform programului experimental de elaborare a tezei de doctorat, urmărindu-se, în principal următoarele aspecte:

- evaluarea situației expunerii plantelor la acțiunea pesticidelor dintr-un areal prestabilit, având în vedere cele mai folosite și mai recente tratamente aplicate;
- dezvoltarea unui lot experimental în câmp și selectarea unor culturi de un real interes atât în context național cât și internațional (măr Jonathan, vișin, tomate și ardei galben) pentru care s-au aplicat tratamente cu pesticide din clasa fungicidelor și insecticidelor;
- investigarea efectului pesticidelor selectate asupra plantelor, când sunt aplicate atât în concentrația recomandată de producători (doză normală), cât și în supradoză (doză dublă);
- evaluarea efectelor pesticidelor și a gradului de acumulare a acestora în diferite stadii de dezvoltare ale plantelor (măr Jonathan, vișin, tomate și ardei galben) și a fructelor;
- evaluarea riscului indus de prezența pesticidelor în fructe și legume, pentru sănătatea umană și mediu;
- modelarea cinetică a degradării pesticidelor aflate în studiu;
- evaluarea efectelor pesticidelor și a gradului de acumulare a acestora în fructe și legume prelevate în diferite faze fenologice de dezvoltare, de la 2 zile, 5 zile și 15 zile după aplicarea tratamentului, după timpul de pauză a substanței active, după perioada de remanență a substanței active, la recoltare, înaintea comercializării.

Rezultatele experimentale prezentate, în partea de contribuții originale a tezei de doctorat au pus în evidență următoarele aspecte:

- Analiza comportării pesticidelor clorotalonil, tebuconazol, miclobutanil, captan, folpet, clorpirifos metil, clorpirifos etil, bifentrin, ciprodinil, boscalid, propargit, piraclostrobin, acetamiprid, metalaxil-M, alfa-cipermetrin, lambda-cihalotrin, triadimenol, deltametrin și alfa-cipermetrin în mere Jonathan, vișin, tomate și ardei galbeni s-a realizat în urma aplicării a 5 tratamente în cazul merilor Jonathan, 3 tratamente au fost aplicate atât plantelor de tomate cât și de ardei galbeni, respectiv 4 tratamente la vișin.

- Metoda multireziduală **GC-TOF-MS** a fost dezvoltată și realizată în cadrul Laboratorului Zonal pentru Determinarea Reziduurilor de Pesticide din Plante și Produse Vegetale Mureș, prin identificarea și cuantificarea pesticidelor clorotalonil, tebuconazol, miclobutanil, captan, folpet, ciprodinil, boscalid, piraclostrobin, metalaxil-M, clorpirifos metil, clorpirifos etil, bifentrin alfa-cipermetrin, lambda-cihalotrin, triadimenol, deltametrin, alfa-cipermetrin și propargit.

- Validarea metodei multireziduale **GC-TOF-MS** s-a realizat pentru proba de mere, deoarece, conform standardului Uniunii Europene **DG SANCO-12495-2011**, merele reprezintă produsele cu un conținut mare de apă, categorie din care fac parte și tomatele, vișinile și ardeii. Metoda multireziduală a fost validată pentru substanțele: **bifentrin, boscalid, clorotalonil, clorpirifos, clorpirifos metil, ciprodinil, folpet, captan, lambda-cihalotrin, metalaxil-M, miclobutanil, propargit, tebuconazol, triadimenol**. Toate aceste substanțe au avut valori ale recuperărilor care s-au încadrat în intervalul 70-120%, iar limita de cuantificare (LOQ) a fost mai mică sau egală cu LMA. Rata recuperărilor pentru alfa-cipermetrin s-a situat în intervalul 60-140%, dar cu deviația standard medie mai mică de 20%.

- Metoda multireziduală **LC-MS** a fost dezvoltată și realizată în cadrul Laboratorului Zonal pentru Determinarea Reziduurilor de Pesticide din Plante și Produse Vegetale Mureș prin identificarea și cuantificarea pesticidului acetamiprid.

- Analiza comportării pesticidelor în mere Jonathan, tomate, ardei galben și vișine a evidențiat faptul că, în urma tratamentelor efectuate cu tebuconazol, clorotalonil, miclobutanil, captan, folpet, clorpirifos metil, clorpirifos etil, bifentrin, ciprodinil, boscalid, propargit, piraclostrobin, acetamiprid, metalaxil-M, alfa-cipermetrin, lambda-cihalotrin, triadimenol, deltametrin și alfa-cipermetrin, acestea lasă o peliculă de pesticid care dispare treptat în timp. Reziduul de pe fruct dispare în primele zile cu viteză mai mare, ajungându-se să se piardă 30-50% din valoarea inițială. O parte din acesta se volatilizează, însă o parte se absoarbe în coajă și în stratul superficial al fructului. După această perioadă, substanța activă reapare la suprafața fructului dispărând apoi treptat, într-un timp mai îndelungat.

- Analiza reziduurilor de pesticide din mere Jonathan a evidențiat faptul că la recoltare, clorotalonilul, tebuconazolul și bifentrinul au avut depășiri ale LMA atât la doza normală cât și la doza dublă, la care s-au adăugat la doza dublă lambda-cihalotrinul și propargitul.

- În urma analizei conținutului de reziduuri pentru tomate la recoltare, la doza normală, s-au constatat depășiri ale LMA pentru clorotalonil și bifentrin; la recoltare, dar în cazul administrării unei dozei duble de tratament, clorotalonilul, miclobutanilul, tebuconazolul, clorpirifos etil, metalaxil-M și bifentrinul au avut valori mai mari decât limita maximă admisă.

- Studiile de analiză a conținutului de reziduuri de ardei galbeni la recoltare au arătat depășiri ale LMA pentru folpet, tebuconazol, clorpirifos etil, metalaxil-M și bifentrin pentru doza normală; la recoltare, doza dublă substanțele care au avut valori mai mari decât LMA au fost clorotalonil, captan, folpet, tebuconazol, clorpirifos etil, metalaxil-M, bifentrin și propargit.
- În cazul studiilor privind concentrația de reziduuri pe cultura de ardei galbeni numărul pesticidelor care au depășit LMA atât la doza normală cât și la doza dublă a fost mai mare decât cel obținut în cazul tomatelor, vișinelor și merelor Jonathan.
- Studiile privind conținutul de reziduuri de pesticide din vișine au arătat că la doza normală au existat depășiri ale LMA, pentru clorotalonil, folpet și triadimenol:2; în schimb, la doza dublă substanțele care au înregistrat valori ce au fost peste LMA au fost clorotalonil, captan, folpet, izomerii triadimenol și triadimenol:2 și acetamiprid.
- Valorile concentrației de reziduuri ale pesticidelor analizate în cazul ardeilor galbeni au fost sensibil mai mari comparativ cu cele obținute pentru tomate, aceasta conducând-ne la ipoteza unui factor de diluție mai mare pentru tomate.
- Preparatele sistemice pe bază de miclobutanil, clorotalonil, tebuconazol și folpet, prin pătrunderea lor în plantă și repartizarea lor în fruct, face ca scăderea concentrației lor să aibă loc treptat (clorotalonilul și tebuconazolul care se regăsesc și după 2 luni de la recoltare în cantități ce depășesc ușor limita maximă admisă pentru produsul vegetal mere Jonathan, doză dublă.
- Preparatele sub formă de emulsie (alfa-cipermetrin și deltametrin) se volatilizează mai repede în comparație cu celelalte preparate sub formă de pulberi (captan, miclobutanil) datorită stratului subțire al peliculei. S-au constatat deosebiri și între preparatele emulsionabile în ceea ce privește gradul de dispariție a rezidului de pesticide, în funcție de emulgatorul sau de adezivul adăugat, dar și de formularea specială, cum este cazul lambda-cihalotrinului.
- Comportarea pesticidelor în merele Jonathan, tomate, ardei galbeni și vișine este influențată și de anumite condiții de mediu (temperatura - temperaturile ridicate favorizând volatilizarea, precipitațiile, umiditatea), de tipul pesticidului, proprietățile acestuia, forma de condiționare, specia plantei, proprietățile plantei.
- Studiile cinetice au fost realizate pentru merele Jonathan, considerând tratamentele cu doză recomandată și doză dublă, pentru stadiul BBCH 76-79 și având în vedere variația concentrației pesticidelor în timp de la 2 zile și până la 90 zile (după coacere). Singurul pesticid pentru care variația concentrației în merele Jonathan urmează modelul cinetic de ordin 1, atunci când este aplicat în doza recomandată este *deltametrinul*, cu un coeficient de corelație de 0,96. Din ecuația de regresie a fost determinat timpul de înjumătățire al deltametrinului în merele Jonathan pentru stadiul BBCH 76-79 de 0,21 zile. Pentru pesticidele *alfa-cipermetrin*, *clorpirifos-metil* și *bifentrin*, declinul concentrației urmează modelul cinetic de ordin 1,5, cu valori ale coeficienților de corelație de 0,99, 0,97 și respectiv 0,99. Timpii de înjumătățire $t_{1/2}$ corespunzători acestor pesticide sunt 5,25 zile, 2,57 zile și respectiv 10,54 zile.

Variația concentrației pesticidelor în merele Jonathan, la aplicarea dozei recomandate de *clorotalonil*, *folpet*, *captan* și *triadimenol* este descrisă cel mai bine de modelul cinetic de ordin 2 ($R^2 > 0,97$), iar valorile $t_{1/2}$ rezultate pentru aceste pesticide sunt: 0,21 zile, 20,76 zile, 5,41 zile și respectiv 0,76 zile. Diminuarea concentrației pesticidului *miclobutanil* urmează modelul cinetic de ordin RF1 ($R^2 > 0,81$), având un timp de înjumătățire în merele Jonathan de 74,90 zile; variația concentrației *tebuconazolul* a fost descrisă de modelul cinetic de ordin 1,5 ($R^2 > 0,98$), de unde rezultă $t_{1/2}$ de 5,61 zile, iar pentru pesticidele *propargit* și *lambda-cihalotrin* de modelul cinetic de ordin RF2 ($R^2 > 0,98$). Timpul de înjumătățire $t_{1/2}$ rezultat din ecuația de regresie liniară pentru *propargit* este de 0,01 zile iar pentru *lambda-cihalotrin* este de 1,36 zile.

- Din analiza datelor privind evaluarea parametrilor cinetici ai modelelor aplicate pentru analiza evoluției în timp a concentrațiilor pesticidelor cu care au fost tratate culturile de *tomate*, s-a constatat că: modelul cinetic de ordin 1 este confirmat doar pentru pesticidul *metalaxil-M* ($R^2 > 0,97$), modelul cinetic de ordin 1,5 fiind confirmat pentru pesticidele *deltametrin*, *bifentrin* și *folpet* cu valori ale coeficientului de determinare R^2 cuprinse între 0,97-0,99, pesticidele *miclobutanil*, *alfa-cipermetrin*, *captan* și *lambda-cihalotrin* urmează modelul cinetic de ordin 2 ($0,95 < R^2 < 0,99$), în timp ce pesticidele *tebuconazol* și *clorpirifos* urmează modelul cinetic de ordin RF1,5. Comportarea *clorotalonilului* și *triadimenolului*, a fost descrisă de modelul cinetic de ordin RF2 ($R^2 > 0,89$). Valorile timpului de înjumătățire ale pesticidelor studiate în tomate $t_{1/2}$ variază de la 0,006 zile până la 48,59 zile.

- În cazul culturilor de ardei galben variația concentrației pesticidelor *alfa-cipermetrin* și *metalaxil-M* în timp urmează modelul cinetic de ordin 1, cu valori ale coeficienților de corelație de $R^2 = 0,97$ și respectiv $R^2 = 0,98$, în timp ce pesticidele *miclobutanil* și *captan* urmează modelul cinetic de ordin 1,5 având coeficienți de corelație de $R^2 = 0,99$ și respectiv $R^2 = 0,96$. Modelul cinetic de ordin 2 reprezintă cu cea mai bună acuratețe variația în timp a concentrației unui număr majoritar de pesticide în ardei, printre care *clorotalonil*, *triadimenol*, *clorpirifos*, *lambda-cihalotrin* și *propargit*, cu valori ale R^2 cuprinse între 0,91 și 0,99. Variația concentrației pesticidului *deltametrin* urmează modelul cinetic de ordin RF 1 ($R^2 > 0,84$) în timp ce modelul cinetic de ordin RF 2 se poate aplica cu un coeficient de corelație mare pentru pesticidele *bifentrin*, *folpet* și *tebuconazol* (coeficienți de corelație de 0,97, 0,99 și respectiv 0,96). Timpul de înjumătățire al pesticidelor în ardei variază între 0,026 zile și 13,43 zile urmând ordinea *bifentrin* < *folpet* < *lambda-cihalotrin* < *triadimenol* < *deltametrin* < *tebuconazol* < *clorotalonil* < *captan* < *miclobutanil* < *clorpirifos* < *alfa-cipermetrin* < *propargit* < *metalaxil*.

- În cazul produsului vegetal vișine, studiile cinetice au arătat modelul cinetic de ordin 1 este confirmat pentru degradarea pesticidelor *captan* și *clorotalonil* ($R^2 > 0,94$). Degradarea pesticidelor *folpet*, *deltametrin* și *ciprodinil* urmează modelul cinetic de ordin 1,5 cu valori ale R^2 cuprinse între 0,81-0,98, pe când degradarea pesticidelor *miclobutanil*, *lambda-cihalotrin*, *tebuconazol*, *triadimenol:2* și *clorpirifos* urmează modelul cinetic de ordin 2 ($0,64 < R^2 < 0,99$), iar pesticidele *triadimenol* și *piraclostrobin* urmează modelul cinetic de ordin RF1,5, însă cu valori mici ale coeficienților de corelație, de 0,49 și respectiv, 0,72. În ceea ce privește pesticidele *alfacipermetrin*, *boscalid* și *acetamiprid*, degradarea este realizată urmând modelul cinetic de ordin RF2 ($R^2 > 0,88$). Timpul de înjumătățire ($t_{1/2}$) al pesticidelor studiate variază în cazul aplicării acestora în doză dublă între 0,042 zile și 23,93 zile.

- Înțelegerea comportării pesticidelor în raport cu alți factori și determinarea reziduurilor de pesticide constituie un element deosebit de important, cu consecințe importante nu numai pentru estimarea corectă a riscurilor alimentare, dar și pentru optimizarea tehnicilor de aplicare a pesticidelor în vederea eficientizării calității controlului expunerii umane la acțiunea pesticidelor.

- Studiul privind analiza complexă și relativ completă a problematicii acumulării/ dezacumulării pesticidelor a arătat că acesta trebuie realizat în toate compartimentele sistemului vegetal (rădăcini, tulpină, frunze, fructe).

- Datele privind acumularea/ dezacumularea pesticidelor folosind modelul *dynamicCROP* au permis compararea rezultatelor pentru mere și tomate, pe parcursul fazelor fenologice și la recoltare, în cazul pesticidelor *captan*, *folpet*, *clorotalonil*, *miclobutanil*, *bifentrin*, *deltametrin*, *alfa-cipermetrin*, *lambda-cihalotrin*.

- Studiile privind acumularea/dezacumularea pesticidelor au confirmat rezultatele experimentale. Masa de pesticid se diminuează rapid, ca o consecință a timpului de înjumătățire relativ scurt a tuturor pesticidelor luate în studiu. Profilul curbelor de acumulare/dezacumulare a pesticidelor din diverse compartimente ale sistemului vegetal (suprafața frunzelor, interiorul frunzelor, suprafața fructelor, interiorul fructelor, rădăcină, tulpină) și ale mediului înconjurător (stratul atmosferic adiacent solului, stratul de sol adiacent rădăcinilor) depinde de tipul pesticidului și de sistemul vegetal studiat. Toate pesticidele se acumulează în interiorul fructelor imediat după aplicare, menținându-se valoarea maximă a concentrației în primele 5-10 zile de la aplicarea tratamentului, după care se produce diminuarea concentrației, până la recoltare, când pesticidul se poate găsi în fruct sub formă de urme.

- Analiza timpilor de staționare a pesticidelor în diverse compartimente ale sistemului vegetal și ale mediului înconjurător a evidențiat faptul că solul este cel mai activ receptor pentru pesticide, timpii de staționare obținuți în acest compartiment fiind cei mai lungi (maximum până la 42 zile, comparativ cu fructele, unde aceste valori nu depășesc 3 zile, dependent de tipul de pesticid).

- Valoarea maximă a masei relative (cantitatea de pesticid detectată/cantitatea de pesticid aplicată) se înregistrează în interiorul frunzelor, ca urmare a unei valori mari a ariei receptoare și care favorizează difuziunea pesticidului de pe suprafața frunzei în interiorul acesteia.

- Compararea concentrațiilor determinate experimental pentru pesticide în fructe, pe parcursul dezvoltării acestora cu concentrațiile rezultate în urma modelării (kg pesticid/kg fruct) a evidențiat faptul că valorile coeficientului de determinare R^2 au fost între 0,7-0,99, ceea ce asigură o bună concordanță între valorile experimentale și cele calculate. Valorile relativ scăzute a unor coeficienți de determinare (exemplificate pentru *tebuconazol* și *miclobutanil* în tomate) sunt puse pe seama faptului că există variații mari ale condițiilor meteorologice (temperatură, umiditate, precipitații, vânt).

- În acest context rezultatele obținute și buna concordanță dintre valorile experimentale și cele modelate sunt o dovadă a faptului că modelarea este un instrument eficient în evaluarea acumulării/dezacumulării pesticidelor în sisteme vegetale.

- Studiile privind evaluarea și estimarea riscului asupra sănătății umane realizat pe baza recomandărilor Agenției de Protecția Mediului a Statelor Unite, au arătat faptul că valorile indicilor de hazard atât în cazul studiului efectuat pentru Europa și cât și pentru România, pentru produsele vegetale mere Jonathan, tomate, vișine și ardei galbeni, prezintă în cazul copiilor, subgrupa cea mai vulnerabilă a populației, depășiri ale dozei de referință admisă pentru clorotalonil. Pentru cazul celorlalte pesticide, la doză nominală și doză dublă, atât pentru adulți cât și pentru copii, valorile indicilor de hazard se află sub limita de siguranță, cu precizarea faptului că acaricidul propargit se află foarte aproape de limita de siguranță pentru proba de ardei galbeni, în cazul subgrupului copii al populației.

- Din studiile efectuate se observă necesitatea efectuării tratamentelor cu pesticide cu respectarea Bunelor practici agricole, la doze recomandate de producător.

- Pe baza constatărilor de mai sus, rezultatele recomandă necesitatea de a continua programele de studiu și de monitorizare a pesticidelor în toate produsele alimentare, în scopul de a proteja utilizatorul final, consumatorul, la expunerea la pesticide.

Cele mai relevante contribuții originale ale tezei de doctorat se pot sintetiza astfel:

- se aduc contribuții importante în legătură cu aplicarea și validarea metodele de detecție și analiză a unor pesticide din clasa fungicidelor și insecticidelor prin analiza cromatografică, prin utilizarea cromatografiei în fază gazoasă și a cromatografiei în fază lichidă, cuplată cu spectrometria de masă;

- se analizează, în premieră, comportarea unor pesticide aplicate la tratamentul a 4 tipuri de culturi: două de pomi fructiferi (măr și vișin) și două de legume (tomate și ardei), care cuantifică influența unor factori care guvernează procesul prin intermediul unor studii cinetice, evidențiindu-se din punct de vedere calitativ și cantitativ treapta determinantă de proces;
- studiile cinetice sunt completate cu modelarea procesului, prin prisma modelelor cinetice, alegându-se cele mai relevante modele cinetice pentru proces cu argumentația necesară pentru justificarea alegerii;
- se realizează modelarea acumulării/dezacamulării pesticidelor în compartimentele sistemului vegetal pentru pesticidele și culturile vegetale studiate, aplicând modelul **dinamiCROP**, fapt ce a făcut posibilă punerea în practică a următoarelor aspecte: descrierea, folosind ecuațiile ce stau la baza transferului de masă difuzional și prin convecție a transferului substanței active în compartimentele sistemului vegetal (rădăcini, tulpină, frunze, fructe), și compararea rezultatelor din model cu valorile experimentale ale concentrației reziduurilor de pesticid. Compararea s-a realizat pentru fructe, pe parcursul fazelor fenologice și la recoltare.
- se determină, pe baza modelului aplicat, timpii de staționare a pesticidelor în diverse compartimente ale sistemului vegetal și ale mediului înconjurător, evidențiindu-se faptul că solul este cel mai activ receptor pentru pesticide.
- se realizează estimarea riscului asupra sănătății umane, urmând proceduri specifice, validate la nivel european și internațional.

Rezultatele obținute reprezintă atât o contribuție științifică importantă în domeniu, cât și o bază de date și informații deosebit de utilă pentru sistemele agricole ce utilizează pesticide pentru tratamentul bolilor și dăunătorilor, care pot beneficia de instrumente științifice robuste pentru a simula comportarea unor pesticide în interacțiunea cultură vegetală-mediul înconjurător, cât și pentru evaluarea dozelor de expunere umană la acțiunea pesticidelor.

De asemenea, teza de doctorat oferă un model privind modul în care se poate aborda problematica acumulării pesticidelor în culturi agricole, fiind primul studiu științific de acest tip din România.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Aktar M.W., Sengupta D., Chowdhury A., (2009), Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards, *Interdisciplinary Toxicology*, **2**, 1-12.
- Arias-Estevéz M., López-Periágo E., Martínez-Carballo E., Simal-Gándara J., Mejuto J.C., García-Río L., (2008), The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **123**, 247-260.
- Arrebola F.J., Vidal J.L.M., Gonzalez-Rodriguez M.J., Garrido-Frenich A., Morito N.S., (2003), Reduction of analysis time in gas chromatography. Application of low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry to the determination of pesticide residues in vegetables, *Journal of Chromatography A*, **1005**, 131-141.
- Aslan N., (2011), Analysis of pesticide residues in cherries from Afyonkarahisar, Turkey, *Fresenius Environmental Bulletin*, **20**, 2002-2006.
- Bempah C.K., Buah-Kwofie A., Denutsui D., Asomaning J., Tutu A.O., (2011) Monitoring of pesticide residues in fruits and vegetables and related health risk assessment in Kumasi Metropolis, Ghana, *Reaserh Journal of Environmental and Earth Sciences*, **3**, 761-771.
- Bempah C.K., Donkor A.K., (2010), Pesticide residues in fruits at the market level in Accra, *Environmental Monitoring & Assessment*, **175**, 551-557.
- Căliman F.A., Robu B.M., Smaranda C., Pavel V.L., Gavrilăscu M., (2009), *Poluanți persistenți în mediul înconjurător 2. Poluanți organici persistenti și coloranți*, Editura Politehnică, Iași.
- Cengiz M.F., Certel M., Karakas B., Göcmen H., (2007), Residue contents of captan and procymidone applied on tomatoes grown on greenhouses and their reduction by duration of a pre-harvest interval and post-harvest culinary applications, *Food Chemistry*, **100**, 1611-1619.
- Cessna A J, Wolf T M, Stephenson G R, Brown R B (2005). Pesticide movement to field margins: routes, impacts and mitigation. Field boundary habitats: implications for weed, *Insect and Disease Management*, **1**, 69-112.
- Claeys W.L., Schmit J.-F., Bragard C., Maghuin-Rogister G., Pussemier L., Schiffers B., (2011), Exposure of several Belgian consumer groups to pesticide residues through fresh fruit and vegetable consumption, *Food Control*, **22**, 508-516.
- Cozma P., Hlihor R.M., Apostol L.C., Diaconu M., **Pogăcean M.O.**, Gavrilăscu M., (2012), Aerobic biodegradation of phenol by activated sludge in a batch reactor, *Environmental Engineering and Management Journal*, **11**, 2053-2058.
- Dasika R., Tangirala S., Naishadham P., (2012), Pesticide residue analysis of fruits and vegetables, *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, **4**, 19-28.
- Davidescu D., Calancea L., Davidescu V., (1992), *Chimizarea agriculturii VII. Protecția chimică în agricultură*, Editura Academiei Române, București.

- EC Directive, (2009), Directive 2009/128/Ec of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 establishing a framework for Community action to achieve the sustainable use of pesticides, *Official Journal of the European Union* (24.11.2009), **L309**, 71-86.
- Elmadfa I. (Ed.), (2009), *Food Consumption in Adults on the Basis of Dietary Surveys in European Countries*, European Nutrition and Health Report, Forum of Nutrition, Karger Basel.
- Fantke P., Charles R., de Alencastro K.F., Friedrich R., Jolliet O., (2011), Plant uptake of pesticides and human health: Dynamic modeling of residues in wheat and ingestion intake, *Chemosphere*, **85**, 1639–1647.
- Fantke P., Juraske R., Anton A.M., Charles R., Jolliet O., (2011a), Dynamic multicrop model to characterize impacts of pesticides in food, SETAC North America 32nd Annual Meeting, November 13-17, 2011, Boston, USA.
- Fantke P., Juraske R., Anton A.M., Charles R., Jolliet O., (2011b), A dynamic multicrop model to evaluate pesticides residues in food, 21st ISES Annual Meeting, October 23-27, 2011, Baltimore, USA.
- Fantke P., Juraske R., Jolliet O., (2011c), Dynamic multicrop model to characterize impacts of pesticide in food, *Environmental Science and Technology*, **45**, 8842–8849.
- Fantke P., (2012), *Health Impact Assessment of Pesticide Use in Europe*, PhD Thesis, University of Stuttgart, Germany.
- Fantke P., Juraske R., Anton A.M., Charles R., Jolliet O., (2012), *Evaluation of pesticides in food-a dynamic multicrop model*, 6th SETACWorld Congress, May 20-24, 2012, Berlin, Germany.
- Fantke P., Weiland P., Wannaz C., Friedrich R., Jolliet O., (2013), Dynamics of pesticide uptake into plants: from system functioning to parsimonious modelling, *Environmental Modelling and Software*, **40**, 316-324.
- Fantke P., Weiland P., Juraske R., Shaddick G., Hoiz E.S., Friedrich R., Jolliet O., (2013a), Parametrization models for pesticide exposure via crop consumption, *Environmental Science and Technology*, **46**, 12864–12872.
- Gavrilescu M., (2005), Fate of pesticides in the environment and its bioremediation, *Engineering in Life Science*, **5**, 497–526.
- Gavrilescu M., (2009), Behaviour of persistent pollutants and risks associated with their presence in the environment – integrated studies, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 1517-1531.
- Gavrilescu M., Chisti Y., (2005), Biotechnology, a sustainable alternative for chemical industry, *Biotechnology Advances*, **23**, 471 – 499.
- Gavrilescu M., (2011a), *Estimarea si managementul riscului*, editura Ecozone, Iasi, Romania.
- Jansma J.W., Linders J.B.H.J., (1995), *Volatilization of Pesticides from Soil and Plants after Spraying*, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands, On line at: <http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/10269/1/679102030.pdf>.
- Juraske R., Anton A., Castells F., Huijbregts M.A.J., (2007), Human intake fractions of pesticides via greenhouse tomato consumption: Comparing model estimates with measurements for Captan, *Chemosphere*, **67**, 1102-1107.
- Juraske R., Francesc C., Ashwin V., Pere M., Assumpció A., (2009), Uptake and persistence of pesticides in plants: measurements and model estimates for imidacloprid after foliar and soil application, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 683 – 689.
- Juraske R., Castells F., Vujai A., Munoz P., Anton A., (2009a), Uptake and persistence of pesticides in plants: measurements and model estimates for imidacloprid after foliar and soil application, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 683-689.
- Juraske R., Mutel C., Stoessel F., Hellweg S., (2009b), Life cycle human toxicity assessment of pesticides: comparing fruit and vegetable diets in Switzerland and the United States, *Chemosphere*, **77**, 939-945.
- Juraske R., Fantke P., Romero Ramirez A.C., Gonzales A., (2012), Pesticide residues dynamics in passion fruit: comparing field trial and modelling results, *Chemosphere*, **89**, 850-855.
- Kerle E.A., Jenkins J.J., Vogue P.A., (2007), Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection, EM 8561-E, Oregon State University.
- OECD (2010). OECD survey on pesticide maximum residue limit (MRL) policies: survey results. OECD Series on Pesticides, No. 51.
- Paraiba L.C., (2007), Pesticide bioconcentration, modelling for fruit trees, *Chemosphere*, **66**, 1468-1475.
- Pogăcean M.O.**, Hlihor R.M., Gavrilescu M., (2009), Plant protection products and their sustainable and environmentally friendly use, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 627-627.
- Pogăcean M.O.**, Hlihor R.M., Preda C., Gavrilescu M., (2013), Humans in the environment comparative analysis and assessment of pesticide residues from field-grown tomatoes, *European Journal of Science and Theology*, **9**, 79-94.
- Renwick A.G. (2002). Pesticide residue analysis and its relationship to hazard characterization (ADI/ARfD) and intake estimations (NEDI/NESTI), *Pest Management Science*, **58**, 1073 – 1082.
- SANCO 12495, (2011), method Validation and Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and feed, Document No. SANCO/12495/2011, Supersedes Document No. SANCO /10648/2009, Implemented by 01/01/2012, European Commission, Brussels, Belgium.
- Regulation EC, (2010), Commission Regulation (EU) No 459/2010 of 27 May 2010 amending Annexes II, III and IV to Regulation (EC) No 396/2005 of the European Parliament and of the Council as regards maximum residue

- levels for certain pesticides in or on certain products (Text with EEA relevance), *Official Journal L 129* , 28/05/2010 P. 0003 – 0049.
- Rein A., Legind C.N., Trapp S., (2011), New concepts for dynamic plant uptake models, SAR and QSAR, *Environmental Research*, **22**, 191-215.
- Salghi R., Luis G., Rubio C., Hormatallah A., Bazzi L., Gutierrez A. J., Hardisson A., (2012), Pesticide residues in tomatoes from greenhouses in Souss Massa, Valley, Morocco, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **88**, 358–361.
- Salvador A., Millerioux L., Renou A., (2006), Simultaneous LC-MS-MS analysis of capecitabine and its metabolites (5'-deoxy-5-fluorocytidine, 5'-deoxy-5-fluorouridine, 5-fluorouracil) after off-line SPE from human plasma, *Chromatographia*, **63**, 609-615.
- Soceanu A., Dobrinas S., Popescu V., Birghilă S., Coatu V., Magearu V., (2006), Determination of some organochlorine pesticides and heavy metals from *Capsicum anuum* L., *Environmental Engineering and Management Journal*, **5**, 597-604.
- Stockholm Convention, (2004), Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, On line at: www.environment.gov.au/settlements/chemicals/international/index.html.
- Tiryaki O., Temur C., (2010), The fate of pesticide in the environment, *Journal of Biological and Environmental Sciences*, **4**, 29-38, 29
- Tomlin C.D.S., (2011), *The Pesticide Manual, A World Compendium*, 15th Edition, CABI Publisher.
- Tomşa M., Tomşa E., (2003), *Integrated Protection of Trees and Shrubs in The Early Millenium*, Mureş Publishing House, Tg. Mures, Romania.
- Van Klaveren J.D., Boon P.E., (2009), Probabilistic risk assessment of dietary exposure to single and multiple pesticide residues or contaminants: summary of the work performed within the SAFE FOODS project, *Food and Chemical Toxicology*, **47**, 2879 – 2882.
- Xu X.M., Murray R.A., Salazar J.D., Hyder K., (2008), The effects of temperature, humidity and rainfall on captan decline on apple leaves and fruit in controlled environment conditions, *Pest Management Science Journal*, **64**, 296-307.
- WHO, (2010), The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification, World Health Organization, On line at http://www.inchem.org/documents/pds/pdsoter/class_2009.pdf.
- Zawiyah S., Che Man Y.B., Nazimah S.A.H., Chin CK, Tsukamoto I, Hamanyza A.H., Norhaizan I., (2007), Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in fruit and vegetables using SAX/PSA clean-up column, *Food Chemistry*, **102**, 98–103.

Activitatea științifică

Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. *Monitoring pesticides degradation in apple fruits and potential effects of residues on human health*, (2013), **Manuela Olga Pogăcean**, Raluca Maria Hlihor, Maria Gavrilescu, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management (under revision)*.
2. *Humans in the environment comparative analysis and assessment of pesticide residues from field-grown tomatoes*, (2013), **Manuela Olga Pogăcean**, Raluca Maria Hlihor, Cristina Preda, Maria Gavrilescu, *European Journal of Science and Theology*, **6**, 79-94.
3. *Aerobic biodegradation of phenol by activated sludge in a batch reactor*, (2012), Petronela Cozma, Raluca-Maria Hlihor, Laura Carmen Apostol, Mariana Diaconu, **Manuela Olga Pogăcean**, Maria Gavrilescu, *Environmental Engineering and Management Journal*, **11**, 2053-2058.
4. *Plant protection products and their sustainable and environmentally friendly use*, (2009), **Manuela Olga Pogăcean**, Maria Gavrilescu, *Environmental Engineering and Management Journal*, **3**, 607-627.