

PROTEJÂND ALBINELE PROTEJĂM PRODUCȚIA AGRICOLĂ VEGETALĂ, PROTEJĂM VIAȚA PE PĂMÂNT

IF WE PROTECT BEES, WE PROTECT CROP PRODUCTION AND LIFE ON EARTH

Mihai TOMȘA, Elena TOMȘA

Polenizarea plantelor pomicole cu ajutorul albinelor

Mirifica Insectă *Apis melifera* a încântat și fascinat omul din cele mai vechi timpuri, până azi. Albinele ne-au uimit prin organizarea lor, prin modul „inteligent”, de a construi, fiind neîntrecute în arhitectură, precizia matematică a alcătuirii fagurilor, culegerii nectarului, a polenului. Sunt de neegalat în fabricarea mierii, propolisului, în depozitarea și conservarea lor.



Omul în marile lui realizări tehnico-științifice a imitat natura, comportamentul; organizarea, mișcarea diferitelor viețuitoare. Dar nu a reușit să fabrice miere, polen sau propolis.

Omul percepe ca principal beneficiu ce ni-l aduc albinele mierea și sub produsele stupului, polenul, propolisul, lăptișorul de matcă, veninul de albină, ceară etc. La fel de importantă pentru om și natură, sau poate mai important, decât produsele apicole, este rolul albinei în menținerea echilibrului natural, a biodiversității, a fertilității plantelor și nu în ultimul rând al sporirii producției agricole cantitativ și calitativ.

Literatura, de specialitate, citează valoarea sporurilor de producție, cantitativ și calitativ adus de albine, de zeci și chiar sute de ori mai mare ca valoarea mierii obținute. Exemplificăm numai faptul, citat de Franz Lampeite - 2002, că în Germania în 1980 sporurile de producție aduse de albine au fost de peste 2 miliarde de mărci, pe când valoarea mierii a fost de 10 milioane mărci. Adică de 200 ori mai mică ca aportul la producția vegetală. Înmulțirea, perpetuarea, plantelor e realizată de unirea produselor polenului, partea masculină, cu ovulele. Alături de vânt și alte insecte, albinele sunt un factor hotărâtor în transportul polenului de pe antere, care-l produc, pe stigmatul florilor, unde el germinează și se unește conținutul cu cel a ovulei, pe care o fecundează, dând naștere seminței și fructului. La foarte multe specii de plante cultivate semințele, depozitarul zestrei genetice a perpetuării speciilor și fructul, scopul final al cultivării lor, nu se poate forma dacă polenul nu este dus de albine de pe stamine pe pistil.

Se apreciază că peste 80% din plante sunt polenizate cu ajutorul albinelor.

În natură întâlnim două mari categorii de plante. Unele care în același floare, are stamine cu polen și pistil. Acestea se numesc hermafrodite. Ele se pot autopoleniza prin trecerea polenului de la anteră la stigmat. Autopolenizarea se poate realiza numai în situația în care anterele și pistilul ajung la maturitate în același timp, fapt ce se întâmplă destul de rar în natură, de aceea majoritatea plantelor hermafrodite se înmulțesc încrucișat.

Polenul este transportat pe stigmatul florii prin propulsie proprie sau de vânt, polenizare anemofilă, astfel se polinizează: cerealele:-grâu, secară, triticale, orz, ovăz, porumbul; nukul, alunul și altele; sau de insecte, polenizare entomofilă. În această categorie intră: pomii fructiferi: măr, păr, gutui, prun, cireș, vișin, cais, piersic, migdal, căpșunul; arbuști: zmeur, mur, agriș, coacăz; ca și plantele de câmp: floarea soarelui, rapiță, muștarul etc.

Așa cum am mai spus principala insectă polenizatoare este albina.

Importanța deosebită a albinei ca transportoare de polen, la plantele hermafrodite, este în următoarele situații:

1. Florile unor soiuri au polen steril care nu poate poleniza stigmatul propriei flori. Este nevoie de polen de la alte soiuri. Aici se încadrează multe soiuri de măr, păr, gutui, prun, cireș, vișin.

2. Polenul deși este fertil nu este compatibil cu stigmatul, nu germinează pe stig-matul propriei flori. Fapt întâlnit la unele soiuri de : prun(Nectarina roșie; Renglot d'Althan etc.; de vișin (Crișane, Mocănești), cireș, migdal , măr.
3. Albinele aduc pe stigmatul florii polen de la mai multe flori , chiar de la mai multe soiuri. O albină poate vizita zilnic circa 5000 de flori. O albină transportă până la 100.000 grăunciori de polen. Aceasta asigură „aprovizionarea ”stilului cu polen de cea mai mare viabilitate.
4. Condițiile de mediu neprielnice polenizării, în timpul înfloritului; temperaturi scăzute multe zile; ploi, vânt, ceață etc. În aceste situații albinele sunt indispensabile pentru a transporta polenul în puținele zile, sau ore prielnice.
5. Germinarea mai multor grăunicioare de polen pe stigmat pe lângă faptul că asigură fecundarea tuturor ovulelor, asigură și o abundență de „ hrană” pentru buna dezvoltare a tânărului zigot și fruct.
 - 5.1 În situația unei bune polenizări, de exemplu la măr; în fiecare carpelă(lojă seminală) se formează două semințe. Sămânța este cea care reglează și dirijează creșterea fructului. Acest fruct se fixează bine de ramură și crește normal. Dacă se fecundează numai ovulele de pe o parte a fructului (4-5)se vor forma dezvoltă 4-5 semințe. Țesuturile fructului din partea lojelor cu semințe, care le stimulează creșterea, vor crește în ritm normal, pe când cele din partea fructului fără semințe, sau cu semințe seci(ne fecundate) se dezvoltă mult mai lent.Fructul va fi, la coacere, deformat. Fapt constatat, de noi, îndosebi la soiurile: Delicios auriu; Starkinson , Gala; Ionagold,
 - 5.2 Fructele incomplect fecundate vor cădea, la căderea fiziologică din iunie. Cele ce au rămas vor fi predispuse la cădere în toamnă, la coacere.
 - 5.2.1. Sunt soiuri, la unele specii de pomi, fructiferi care nu au polen, genetic antere, care există, nu produc polen. Ex. soiurile de prun Tuleu gras, Tuleu dulce, Superb etc. Aceste soiuri pentru a se poleniza și a forma fructe trebuie să li se aducă polen de la alte soiuri, față de care au afinitate. Această „căraușie”o fac albinele.

5.2.2. Chiar și soiurile, speciile, care formează fructe prin autofecundare, se polenizează cu polen propriu, ca: floarea soarelui, rapița, unele specii pomicole, ca: piersicul, caisul, căpșunul, dau producții cantitativ și calitativ mai mari fiind polenizate, de albine, cu polen de la alte soiuri.

6. Sporul de producție considerabile se realizează și la soiurile autofertile polenizate cu polen străin, care în general au tendința de a se „feri” de autopolenizare, V.Cociu 1977 arată ca procentul de fructele legate, la cais, prin autopolenizare este între 0,0 și 14,9% și 17,0-50,2% la polenizare cu polen străin; la prun procentul este de 0,89-28,75% la autopolenizare și 11,45-35,29% la polenizarea încrucișată.
7. Calitatea fructelor la măr (forma, mărimea, pigmentația) depind în mare măsură de polenizator. În general au parametrii superiori la polenizarea încrucișată, care așa cum am mai spus 80% se face de albine.
8. Buna polenizare încrucișată influențează pozitiv capacitatea de păstrare a fructelor, E.Tomșa -1980 arată că fructele soiurilor Delicios auriu rezultate prin polenizare cu polen de la soiul Jonathan au avut semințele mai mari pline, pierderi mai mici în decursul păstrării.
9. Polenizarea de către albine a unor plante de cultură ca floarea soarelui sau rapița dau producție mai mari cantitativ și calitativ. Vor avea mai multe semințe în capitol sau silicvă, vor fi mai mari. Polenizare încrucișată face ca achenă la floarea soarelui să fie cu miezul plin. Brüdel(citat de Lampeite -2002) arată că rapița intens polenizată de albine a avut silicvele („păstăi”) mai lungi cu mai multe boabe, mai mari, capacitate germinativă mai mare. Sporurile de producție datorate polenizării, de către albine, a fost între 16 și 40 %

De necesitatea și utilitatea polenizării încrucișate cu ajutorul albinelor ne-am convins, pe deplin, în perioada 1965-1975, când în cadrul livezilor de la Batoș –jud.Mureș, unde în peste 900 ha pomi am executat an de an polenizarea mărului, părului, prunului, cireșului și vișinului, cu peste 1500 familii de albine. Din observațiile și experiențele riguroase făcute ne-am convins că beneficiile, au fost înzecit mai mari prin creșterile producției de fructe cantitativ și calitativ comparativ cu valoare mierei și a sub produselor apicole realizate de ferma apicolă. Practic procesul de

polenizare, de fecundare a florii, în pomicultură este asigurat de albine. Foarte sugestiv I.V.Cârnu-1968 spune: „fără apicultură nu există pomicultură”. Pentru a avea eficiență maximă în executarea polenizării de către albine și a le proteja trebuie să respectăm următoarele:

1. Familiile de albine se amplasează în livadă la începutul înfloriturii. Aceasta datorită însușirii albinelor lucrătoare de a se statornici într-o arie înflorită. Albina care vizitează florile anumitei specii va repeta vizitele până se epuizează sursa de cules, se vestejesc florile. Dacă ducem stupii în livadă înainte de înflorit albinele își vor căuta cules pe alte flori, unde se vor statornici.
2. Amplasarea albinelor se va face cât mai aproape de livadă, știut fiind că la distanțe mai mari de 800 m albinele zboară mai rar și randamentul polenizării este scăzut. În masivele pomicole stupii se așează în interiorul livezilor amplasați uniform pe suprafață, în grupe de 10-15 familii, care să aibă minim 8 faguri ocupați cu albine. Se calculează două familii pe ha livadă.
3. Tehnologiile de protecție a plantelor pomicole se concep în așa fel încât tratamentele fitosanitare să nu se execute în perioada înfloriturii.
4. În cazuri excepționale, atac mare de larve de foliatoare, se vor utiliza numai insecticide care nu afectează, în nici un fel albinele ca: Mavrik, Calypso, etc. Pentru prevenirea bolilor cu infecție florală, ca manilioza la cais, vișin, cireș, unele soiuri de prun se vor face tratamente cu fungicide inofensive pentru albine ca: Topsin; Alliette; Rovral; Folicur; Sumilex; etc. În toate situațiile, este recomandabil ca, tratamentele să se facă dimineața devreme cu familiile de albine închise. La răsăritul soarelui tratamentele să se sisteze și stupii să se deschidă. Mod de executare a tratamentelor, aplicat cu succes, în mulți ani, în fostele I.A.S.-uri.
5. În împrejurimi, la distanță de minim 1 Km, să nu se execute tratamente fitosanitare în perioada înfloriturii, diferitelor specii pomicole.
6. Coloniile de albine se retrag din livezi, de regulă noaptea sau dimineața devreme, când începe căderea masivă a petalelor. Majoritatea florilor sunt fecundate, culesul este spre sfârșit. Înseamnă că stupii vor sta în livadă 10-12 zile, dacă timpul este frumos, pe perioada înfloriturii și 13-15 zile pe vreme rea și la

număr mare de soiuri cu perioade de înflorire diferite, în cadrul speciei.

7. Dacă în preajma livezilor sunt stupine, când executăm tratamente fitosanitare, în afara perioadei de înflorit a pomilor, pentru a proteja familiile de albine, trebuie să distrugem plantele înflorite din livadă, buruienile, prin cosire, prelucrarea solului sau erbicidare.
8. Pe toată perioada executării polenizării intensive, cu albine, se vor respecta cu sfințenie, ordinele, normativele și regulile cerute de Ministerul Agriculturii și Dezvoltării Rurale, Ministerului Mediului și Ministerul Sănătății.

Stimați agricultori, în deosebi pomicultori, aveți încredere, în această mică, magnifică insectă care vă dublează, triplează producția, cantitativ și calitativ, fără să vă ceară nimic. Numai să-i cunoașteți rolul, să-i apreciați munca și să o considerați un partener cinstit, loial, de neînlocuit.

Albinele și florile, pe drept cuvânt, sunt denumite ficele soarelui. Soarele



cel care dă viață pe pământ, dirijează mersul vieții, prin intensitatea, durata strălucirii razelor lui, determină apariția florilor, organul înmulțirii vegetale, după care trimite mirificele albine să împlinească actul împerecherii, aducând polenul pe stigmatul florii.

În încheierea acestei scurte trecere în revistă a imensei importanțe pentru om, omenire, pentru pământ, existența vieții pe terra, a albinelor, semnificativ, mi se pare răspunsul marelui om de știință Albert Eistein, laureat al premiului Nobel, la întrebarea: „ce s-ar alege de lumea asta dacă n-ar exista albinele”? „Dacă albina va dispărea vreodată de pe pământ, omul mai are de trăit doar patru ani.”

ASPECTE PRIVIND DETERMINAREA REZIDUURILOR DE PESTICIDE DIN PLANTE ȘI PRODUSE VEGETALE

ASPECTS FOR DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES IN PLANTS AND PLANT PRODUCTS

Cătălina BLOJ, Adela MEGHEȘAN-BREJA

UF Mureș

Abstract:

An overview of extraction and determination methods of pesticides residues from fruits and vegetables was presented. Also, a short presentation of

„Laboratory for determination of pesticide residues from plants and plant products” activity from Târgu Mureș that use some of these methods was made.

Termenul de “pesticide” este adesea utilizat ca sinonim cu produsele pentru protecția plantelor (plant protection products-PPP), care sunt utilizate, în principal, în agricultură pentru a preveni și combate îmbolnăvirea și infestarea culturilor.

Regulatorii de creștere (utilizați pentru influențarea procesului de creștere a plantelor) și erbicidele (care controlează plantele nedorite-buruienile) sunt cuprinși și ei în categoria PPP din punctul de vedere al legislației UE.

Pesticidele utilizate la protecția culturilor, înainte și după recoltare, pot fi regăsite ca reziduuri în produsele finale. Reziduurile de pesticide reprezintă orice substanță sau amestec de substanțe existente în hrana pentru oameni sau animale, rezultate din utilizarea pesticidelor. Termenul include derivați specifici ai pesticidelor, cum sunt produși de transformare sau degradare, metaboliți, produși de reacție și impurități, cu semnificație toxicologică.

Este necesar ca aceste reziduuri de pesticide să nu fie găsite în produse de origine vegetală, alimente sau furaje la nivele care să reprezinte un risc de îmbolnăvire pentru om.

În consecință Comisia Europeană a stabilit nivele maxime de reziduuri (Maximum Residue Levels –MRLs sau limite maxim admise - LMA) care să asigure protecția consumatorului față de o expunere la nivele inacceptabile de reziduuri de pesticide.

Regulamentul (CE) nr. 396/2005 al Parlamentului European și al Consiliului privind conținuturile maxime aplicabile reziduurilor de

pesticide din sau de pe produse alimentare și hrana de origine vegetală și furaje și de modificare a Directivei 91/414/CEE, cu modificări și completări ulterioare, este comun tuturor țărilor din Uniunea Europeană și este obligatorie respectarea acestuia.

Conform Protocolului încheiat între autoritățile implicate în monitorizarea reziduurilor de pesticide din produse vegetale, produse animale și hrana pentru copii, MADR prin Planul Național de Monitorizare, verifică prin analize de laborator conținutul în reziduuri de pesticide al produselor alimentare de origine vegetală din producția autohtonă.

MATERIALE ȘI METODE

Evoluția tehnicilor de analiză permite detectarea din ce în ce mai ușoară a moleculelor aflate în cantități infime.

Peste 800 de substanțe active sunt formulate în mii de pesticide, aceste substanțe formând peste 100 de clase chimice dintre care cele mai importante ar fi: benzoilureați, carbamați, compuși organofosforici (OP), organoclorurați (OC), piretroizi (PYR), sulfonilureați, triazine, ditiocarbamați, azoli, fenoxi acizi. Proprietățile lor fizice și chimice diferă foarte mult, fapt pentru care determinarea reziduurilor acestor pesticide devine destul de dificilă din orice matrice și cauzează probleme în dezvoltarea unei metode "universale" de determinare analitică a reziduurilor, ceea ce ar fi cel mai dorit lucru.

A) EXTRAȚIA PESTICIDELOR DIN PROBELE DE ANALIZAT

S-a estimat că etapa de pregătire a probelor consumă, în cele mai multe determinări, aproximativ 60 – 70% din timpul total necesar pentru analiză. În analize de rutină, aceasta etapă trebuie să fie în măsură să producă rezultate analitice precise, să fie eficientă din punct de vedere economic și în plus, să fie sigură și ușor de realizat și să se aplice pentru o mare varietate de pesticide: organoclorurate, organofosforice, piretroizi, ș.a.

Cele mai multe metode de pregătire a probelor pentru determinarea gaz cromatografică (GC) și lichid cromatografică (LC) includ următorii pași:

1. Proba este omogenizată sau amestecată pentru a obține o matrice uniformă.
2. Aceasta va fi urmată de extracția cu solvenți a reziduurilor de pesticide.

3. O etapa de purificare este necesară uneori pentru a elimina interferențele componentelor matricei
4. Eluarea și / sau fracționarea analiților extrași
5. Concentrarea eluentului și reconstituirea într-un solvent care este compatibil condițiilor GC sau LC.
6. În cele din urmă, soluția care conține pesticide poate fi introdusă în GC sau LC.

Primul pas în procesul de pregătire a probelor pentru analiză este obținerea unei probe omogene și a unui amestec omogen. Conform reglementărilor în vigoare legumele și fructele proaspete trebuie să fie mărunțite cel puțin 5 minute într-un mixer vertical. Numeroase studii demonstrează ca omogenitatea probei și cantitatea probei supusă analizei (10-25g) are influență asupra reproductibilității rezultatelor.

Extracția cu un blender sau un omogenizator încă este cea mai utilizată metodă pentru separarea pesticidelor neionice din matricea plantelor.

Cu toate că există numeroase metode de analiză și detecție a reziduurilor de pesticide, metodele de extracție utilizate sunt aceleași ca în primele zile ale introducerii (nașterii) analizelor de pesticide, aducându-li-se diverse modificări și îmbunătățiri.

Numeroși solvenți organici sau amestecuri de solvenți sunt utilizați pentru a extrage o mare varietate de pesticide cu proprietăți fizico-chimice diferite. Predominant în analizele multireziduale cei mai utilizați solvenți de extracție sunt acetonitrilul, acetona și acetatul de etil, fiind utilizați atât la începuturile analizelor de reziduuri de pesticide cât și în publicații recente pentru extracția atât a pesticidelor nepolare cât și a celor polare dintr-o mare diversitate de matrici agricole. Din fericire noile tehnologii dezvoltate reduc aceste deficiențe ale metodelor de extracție, parametrul de care se ține cont în elaborarea acestora și care este esențial este selectivitatea. Dacă inițial majoritatea pesticidelor erau analizate prin tehnica GC, în ultimii ani tehnica LC câștigă tot mai mult teren, iar detectorii clasici, selectivi sunt înlocuiți cu un detector universal, spectrometrul de masă, care prezintă calități selective și de confirmare.

B) METODE DE ANALIZĂ A REZIDUURILOR DE PESTICIDE DIN PLANTE ȘI PRODUSE VEGETALE

În funcție de scopul determinării, conținutul de pesticide poate fi o analiză țintită sau nețintită. Un exemplu de analiza țintită este inspecția

LMA-urilor în legume , fructe și alimente ; analiții relevanți sunt fixați a fi determinați în funcție de definițiile date de reglementările LMA (limita maximă admisă). Aceste definiții ale pesticidelor trebuie să includă și metaboliții relevanți sau produșii de degradare ai pesticidelor, ceea ce în regulamentele UE pentru fructe și legume dar și pentru alimente nu sunt realizate în toate cazurile.

Înainte de 1970 determinarea câtorva pesticide din diferite clase chimice se făcea prin tehnica gazcromatografică cuplată cu detectori selectivi ECD (detector cu captura de electroni), NPD (detector pentru azot si fosfor) și FPD (detector flamfotometric). Începând cu acest an este introdusă tehnica GC-MS care este și astăzi cea mai utilizată metodă în analiza pesticidelor, fiind preferată deoarece prin intermediul acesteia se poate face simultan atât determinarea reziduurilor cât și confirmarea rezultatelor obținute cu un singur instrument și într-o singură injectare.

În *cromatografia de gaze* numită și *gazcromatografie* eluentul (un gaz inert din punct de vedere chimic, ex. azot, heliu, hidrogen, ș.a.) trece prin dispozitivul de introducere a probei (unde proba este volatilizată), o preia și o introduce în coloana cromatografică, care este sediul procesului de separare. Datorită interacțiunilor dintre componenții probei, cu faza staționară și/sau faza mobilă, aceștia rămân în urma eluentului, migrând prin coloană cu viteze diferite ,datorită diferențelor dintre coeficienții de repartiție ai celor 2 faze. Astfel se produce o diferență a vitezelor de migrare a componenților , suficient de mare pentru ca la ieșire, aceștia să fie separați, apoi duși de către eluent la detector.

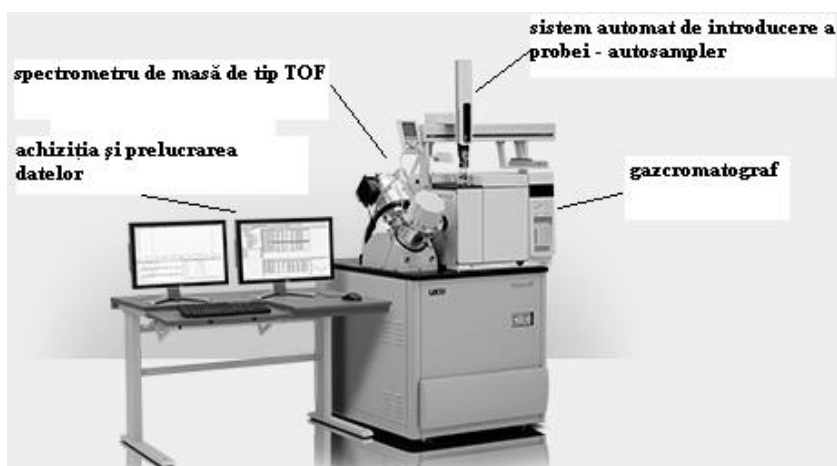


Figura 1 . Gazcromatograf cuplat cu spectrometru de masă de tip TOF

Cromatograful de gaze poate fi cuplat cu detector cu ionizare in flacara (FID), detector cu captură de electroni (GC-ECD), cuplat cu spectrometru de masă GC-MS (triplu cuadropol, TOF – “time of flight”- timp de zbor sau trapă ionică), cuplat cu spectrometru de masă de înaltă rezoluție (HRGC-HRMS).

Spre deosebire de cromatografia de gaze în care faza mobilă (gazul) joacă rol doar de “cărăuș” în transportul componentelor prin coloană , în cazul *Cromatografiei de lichide*, faza mobilă (un lichid) participă la procesul de separare, prin interacțiuni mult mai complexe (adsorbție , repartiție, schimb ionic, excluziune sterică). Pe de altă parte, faza mobilă lichidă participă nemijlocit la selectivitatea procesului de separare .

În determinarea reziduurilor de pesticide cromatograful de lichide sau lichid cromatograful (LC) poate fi cuplat cu detectori UV-VIS (HPLC UV-VIS) sau cuplat cu spectrometru de masă(cu triplu cuadropolQQQ, trapa ionică sau TOF –timp de zbor).

Principiul spectrometriei de masă constă bombardarea substanței investigate cu un fascicul de electroni, urmată de accelerarea ionilor pozitivi și de separarea lor în funcție de masă, mai corect în funcție de raportulmasă/sarcină.

Cele trei funcții esențiale ale spectrometrului de masă , și componentele răspunzatoare pentru îndeplinirea acestora sunt:

1. O mică cantitate de probă este ionizată prin bombardare cu electroni , formându-se ,de obicei, cationi prin pierderea unui electron . **Sursa de Ioni**
2. Ionii sunt sortați și separați în funcție de masă și încărcare. **Analizorul de masă**
3. Ionii separați sunt detectați și înregistrați, iar rezultatele sunt afișate sub forma unor grafice. **Detectorul**

Spectrul de masă reprezintă înregistrarea maselor și a abundențelor relative ale ionilor obținuți. Semnalele ionilor sunt prezentate sub formă de linii verticale aflate la valorile m/e corespunzătoare și a căror înălțime este proporțională cu intensitățile (abundențele) ionilor. Din motive practice, aceste abundențe sunt recalculate funcție de semnalul cel mai intens (numit și pic de bază, *base peak*), căruia i se atribuie valoarea de 100 % .

În ceea ce privește rezoluția unui spectrometru de masă, din construcție spectrometrele de masă pot determina valoarea raportului

m/z cu o precizie de patru zecimale, astfel că pot face diferența între diferite formule care au aceeași masă nominală.

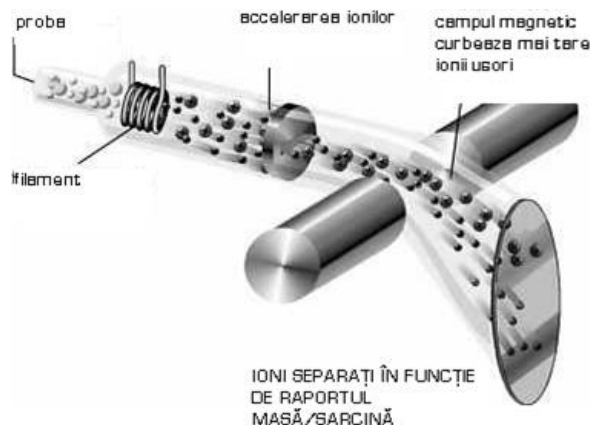


Figura 2 . Schema de principiu a unui spectrometru de masă

Cel mai adesea un spectru de masă se prezintă sub forma unei histograme de forma:

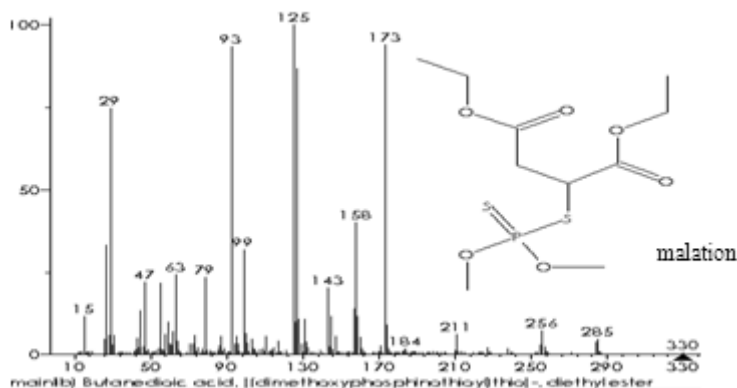


Figura 3. Spectrul de masă al malationului

Clasele de pesticide care se pot determina prin gascromatografie sunt compușii organofosforici (OP), organoclorurați (OC), piretroizii (PYR), triazinele și cloroacetanilidele. De asemenea pot fi determinați prin GC și unii produși de transformare ai OP, PYR și erbicidelor fenoxiacide.

Un mare număr de clase de pesticide în general foarte polare, sunt dificil de analizat pe GC datorită performanțelor cromatografice slabe,

ionizării slabe din sursa MS sau instabilității în injectoarele GC, coloane sau în spectrometrul de masă. Pentru aceste pesticide cât și pentru a elimina derivatizările în metodele GC, s-au dezvoltat metodele lichidcromatografice (LC) cuplate cu spectrometru de masă.

Detectorii LC convenționali cum ar fi UV, nu au suficientă selectivitate pentru analiza pesticidelor din matrici complexe. În plus, detectori selectivi ca detectorul de fluorescență și electrochimic, pot fi utilizați doar când pesticidele sau derivații lor îndeplinesc anumite cerințe. Cuplarea LC cu un detector sensibil și universal cum este MS-ul, a fost recunoscută acum 40 de ani, însă doar recent a devenit o practică de rutină.

Comparativ cu detectorii tradiționali și tehnica de ionizare electrospray (ESI) sau APCI în combinație cu MS au ridicat sensibilitatea detecției cu câteva grade de magnitudine; în plus nu mai este nevoie de o serie de alte modificări ex. (tehnica “switching”, de schimb, a coloanelor) și nici de procedurile intensive de spălare a probelor.

Principalele clase de pesticide care pot fi analizate prin LC-MS includ erbicidele fenoxiacide și erbicidele cu N substituit(bromoxinil) care adesea sunt folosite în formulări cu carbamați, piretroizi, fenilureați, sulfonilureați și o întreagă listă de ditiocarbamați. Pe lângă azoli, erbicidele fenoxiacide ,carbamații, PYR și OP pot fi determinate atât prin GC-MS cât și prin LC-MS.

Aplicabilitatea analizelor GC-MS este prezentată în manuale de analiză a pesticidelor, în aplicații de la producătorii de instrumente sau studii științifice. Există o mare diversitate de baze de date cu spectre de masă prezentate sub formă de biblioteci de spectre masă pentru tehnica GC cu impact electronic (EI), pentru mai multe pesticide (ex. Ehrenstorfer 2005, NIST / EPA / NIH 2005). Prezentări analoage pentru tehnica LC-MS de determinare a reziduurilor de pesticide sunt foarte puține.

La noi în țară cele mai complete lucrări în domeniul analizei reziduurilor de pesticide prin tehnicile GC-MS și LC-MS, din punct de vedere al analizei unei game variate de pesticide din diferite clase și matrici de plante și produse vegetale aparțin Laboratorului Național pentru Determinarea Reziduurilor de Pesticide din Plante și Produse Vegetale București, Laboratorului Național pentru Controlul și Siguranța Alimentelor București, ANSVSA București și din 2009 Laboratorului Zonal pentru Determinarea Reziduurilor de Pesticide din Plante și Produse Vegetale Mureș.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Ministerul Agriculturii și Dezvoltării Rurale - Agenția Națională Fitosanitară asigură implementarea Planului Național de Monitorizare a reziduurilor de pesticide din legume, fructe și cereale din producția autohtonă, prin Laboratorul pentru Controlul Reziduurilor de Pesticide în Plante și Produse Vegetale (LCRPPPV), din cadrul Laboratorului Central Fitosanitar București (pentru 28 județe și mun. București) și Laboratorul Zonal pentru Determinarea Reziduurilor de Pesticide în Plante și Produse Vegetale (LZDRPPPV), din cadrul Unității Fitosanitare Mureș (pentru 14 județe).

În anul 2013 Laboratorul Zonal pentru Determinarea Reziduurilor de Pesticide în Plante și Produse Vegetale a fost acreditat Renar pentru 40 substanțe active analizate prin gaz cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă.

În cadrul laboratorului sunt analizate probe de origine vegetală provenite din 14 județe din centrul și nordul țării, respectiv: Mureș, Brașov, Covasna, Harghita, Bistrița Năsăud, Botoșani, Suceava, Maramureș, Satu Mare, Cluj, Sibiu, Alba, Bihor și Sălaj.

Probele de fructe, legume și cereale sunt prelevate de către inspectorii fitosanitari din cadrul unităților fitosanitare județene și a Municipiului București, conform programelor naționale de monitorizare a reziduurilor de pesticide. Probele au fost recoltate din depozite en gros, supermarketuri, depozite ale producătorilor, piețe și silozuri. Procedura de prelevare este reglementată în Ordinului MAPDR. nr.1256/ 2005 care transpune directiva 2002/63/EU din legislația UE. Datele referitoare la probele primite sunt înregistrate în caietul de înregistrare a probelor, fiecare probă primește un cod de identificare. Buletinele de analiză, fișele de recepție a probelor și procesele verbale de prelevare a probelor sunt arhivate în camera de documente în bibliorafturi, iar în formă electronică sunt înregistrate pe DVD-uri.

Pentru controlul calității rezultatelor laboratorul participă anual la teste de competență interlaboratoare, organizate de laboratoarele comunitare. În anul 2013 laboratorul a participat la testul PT 19 pentru fructe (mere), organizat de BIPEA – Franța și la testul de competență pe struguri IMEP 37, organizat de Comisia Europeană – Institutul pentru Măsurători și Materiale de Referință, iar în 2014 la testul FV 16 pe ardei, organizat de DG SANCO. Rezultatele obținute la teste au fost bune și foarte bune.

În anul 2013 au fost analizate 470 probe: 113 probe fructe, 321 probe legume și 36 probe cereale. Din cele 321 probe de legume, 22 (6.85%) au avut reziduuri de pesticide, dar sub limita maximă admisă. Un număr de 2 probe de spanac au fost neconforme din punct de vedere al recepției acestora (probe deteriorate care nu au putut fi analizate).

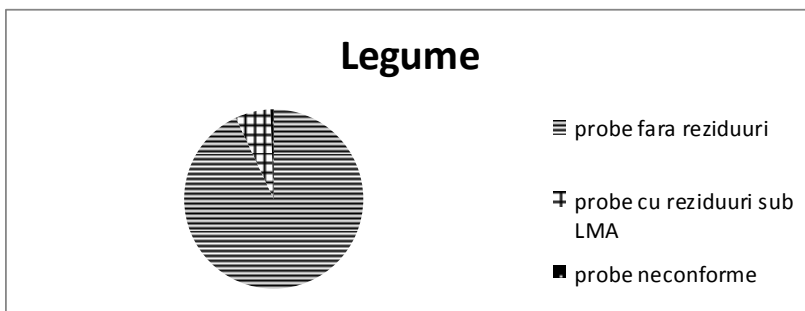


Figura 4. Ponderea pesticidelor sub LMA identificate în legume

În cazul probelor de fructe analizate un procent de 25.66% (29 de probe) au avut reziduuri de pesticide sub limita maximă admisă.

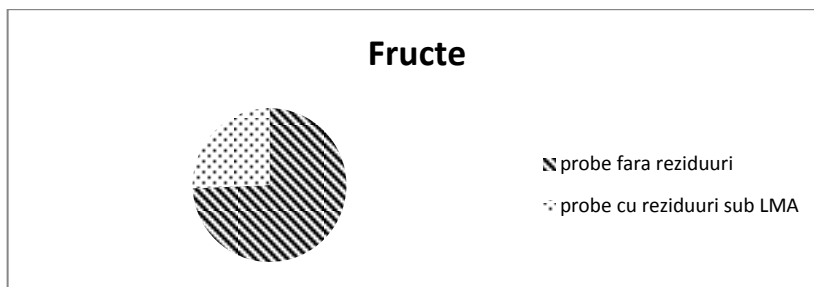


Figura 5. Ponderea pesticidelor sub LMA identificate în fructe

La probele de cereale analizate nu s-au găsit reziduuri de pesticide dintre pesticidele căutate. Nu au fost detectate depășiri ale limitelor maxime admise stabilite în conformitate cu legislația în vigoare.

În anul 2013, au fost analizate un număr de 19 probe ecologice, respectiv 6 legume (mază uscată, cartofi, roșii, soia, morcovi), 8 fructe (mere și pere) și 5 cereale (grâu și ovăz). Toate probele ecologice au fost libere de pesticide.

Pentru anul în curs 2014, au fost prevăzute a fi analizate un număr de 635 probe din care, până la momentul actual s-au analizat 600, restul fiind în curs de analizare.

În cadrul laboratorului pot fi identificate și cuantificate 101 substanțe active. Dintre acestea au fost validate un număr de 50, un număr de 13 substanțe active, în urma validării au îndeplinit parțial cerințele ghidului de validare SANCO nr. 12495/2011, iar restul de 38 sunt în curs de validare.

CONCLUZII

Din cele prezentate putem desprinde următoarele concluzii:

- Determinarea reziduurilor de pesticide din legume și fructe presupune ca laboratoarele care efectuează aceste analize să aibă un personal înalt calificat și să fie dotate cu echipamente performante capabile să detecteze reziduurile de pesticide la nivel de urme
- Prezența pesticidelor în legume și fructe în concentrații peste limitele maxime admise indică faptul că nu au fost respectate anumite aspecte legate de timpul de pauză, doză de aplicare recomandată sau faptul că s-a utilizat un produs neomologat pentru cultura respectivă
- Obținerea unor legume și fructe libere de pesticide are efect asupra asigurării stării de sănătate a populației, astfel că se impune respectarea legislației în vigoare referitoare la utilizarea pesticidelor

Bibliografie

1. E.Grou, M.Cicotti, L.Ghinea, V.Rădulescu, E.Goga, Metode pentru determinarea reziduurilor de produse fitofarmaceutice, Editura Ceres, București, 1979
2. SANCO 12571/2013, Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, Supersedes SANCO/12495/2011, Implemented by 01/01/2014, European Commission, Brussels, Belgium
3. Directorate General for Health & Consumers, Pesticide EU-MRLs Regulation (EC) No 396/2005
4. Directorate General for Health & Consumers, Active substances Regulation (EC) No 1107/2009
5. F.Moraru, A.Megheșan-Breja, Solul – Mediu Ecologic, Editura Universității „Petru Maior”, Târgu-Mureș, 2011
6. A. Megheșan-Breja, Teză de doctorat, Contribuții la determinarea reziduurilor de pesticide din legume și fructe prin diferite tehnici cromatografice, 2014
7. Raport privind Programul Național de Monitorizare a reziduurilor de pesticide din fructe, legume și cereale, al României pe 2013, în concordanță cu Regulamentul 326/2005 cu modificările și completările ulterioare, LZDRPPV Mureș, 2014
8. L.M.L Nollet, H.S.Rathore, Handbook of Pesticides, Methods of Pesticides Residues Analysis, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010