



CONTROL FITOSANITAR

—

Măsuri chimice

Pesticidele – o mare varietate de substanțe chimice

- acțiunea împotriva dăunătorilor, respectiv insecte, buruieni de cultură, ciuperci, bacterii, virusuri ce provoacă îmbolnăvirea plantelor etc.
- pot fi incluse și acaricidele, nematocidele, algicidele, rodenticidele, precum și regulatori de creștere pentru plante.
- Există diferențe semnificative în modul lor de acțiune, de asimilare, de biotransformare și de eliminare



Măsuri chimice

Pesticide - clasificare

- pot fi clasificate
 - după modul de utilizare,
 - după natura chimică,
 - după modul de acțiune,
 - după modul de asimilare.



Măsuri chimice

Pesticide - clasificare

- În funcție de dăunătorii asupra cărora acționează pesticidele pot fi clasificate în:
 - **insecticide** (folosite pentru combaterea insectelor dăunătoare sau care transmit boli),
 - **erbicide** (folosite pentru distrugerea buruienilor din culturi),
 - **fungicide** (folosite pentru combaterea ciupercilor care provoacă boli plantelor),
 - **nematocide** (pentru combaterea nematozilor-viermi dăunători culturilor),
 - **algicide** (pentru distrugerea algelor),
 - **bactericide** (pentru distrugere bacteriilor).



Măsuri chimice

Pesticide - clasificare

- în funcție de natura chimică se împart în două mari clase: **anorganice** și **organice**

Pesticide anorganice:

- Compuși pe bază de **cupru**

Amestecul de Bordeaux - produsul de reacție dintre sulfatul de Cu și hidroxidul de Ca, primul fungicid dezvoltat, încă cel mai folosit la nivel mondial

- Compuși pe bază de **sulf**

Sulful este cel mai vechi fungicid cunoscut, poate fi aplicat ca praf, pulbere umedă, pastă sau lichid, la temperaturi ridicate și vreme uscată poate cauza răniri ale plantelor, în special celor sensibile la sulf.



Măsuri chimice

Pesticide - clasificare

- **Carbonați**

Bicarbonații de Na, amoniu, potasiu și litiu în amestec cu 1% ulei au activitate fungică.

- **Fosfați**

Soluții de mono-fosfat de K sau di-fosfat de K s-au folosit cu succes ca pesticide aplicate prin sprayere în culturile de viță de vie și castraveți.



Măsuri chimice

Pesticide - clasificare

Pesticide organice:

- Majoritatea pesticidelor folosite la ora actuală sunt substanțe organice.
- Există un număr redus de pesticide organice obținute direct din plante (ex. Rotenone, pyrethrum, nicotine), majoritatea însă sunt compuși sintetici.

Măsuri chimice

Pesticide - clasificare

- **Compuși organo-clorurați**

- hidrocarburi cu unul sau mai mulți atomi de clor,
- prezintă degradabilitate redusă atât pe cale chimică, cât și pe cale biologică,
- se acumulează în organismele vii și în mediul înconjurător

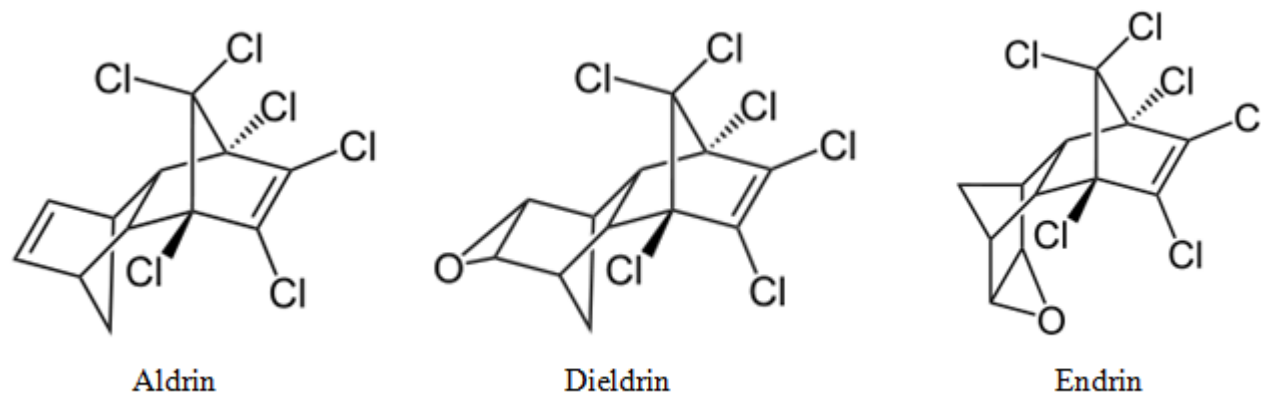


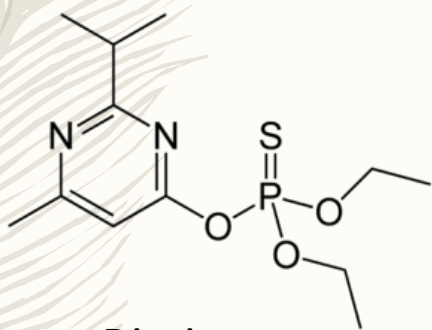
Fig. 1. Exemple de compuși organo-clorurați

Măsuri chimice

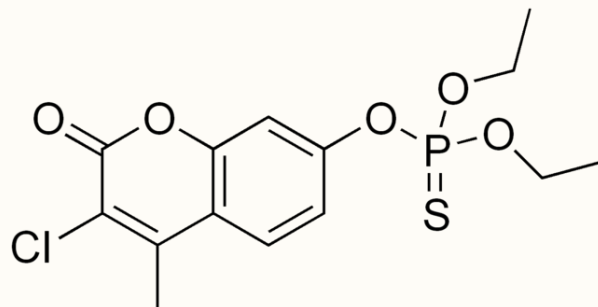
Pesticide - clasificare

- **Compuși organo-fosforici:**

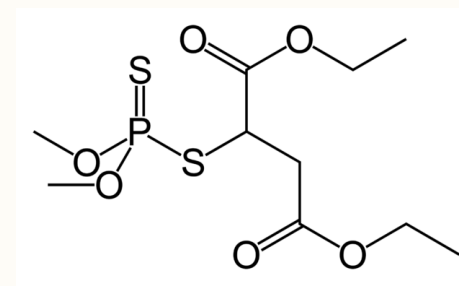
- amide sau esteri ai acizilor fosforic, tiofosforic, ditiofosforic, fosfonic, pirofosforic,
- prezintă eficacitate ridicată în concentrații și doze scăzute, spectru larg de acțiune, degradare rapidă,
- sunt extrem de toxici.



Diazinon



Cumafos



Malation

Fig. 2. Exemple de compuși organo-fosforici

Măsuri chimice

Pesticide - clasificare

- **Compuși carbamici:**

- săruri sau esteri ai acidului carbamic,
- prezintă stabilitate redusă în sol, toxicitate mică față de animalele cu sânge cald, produși de degradare netoxici.

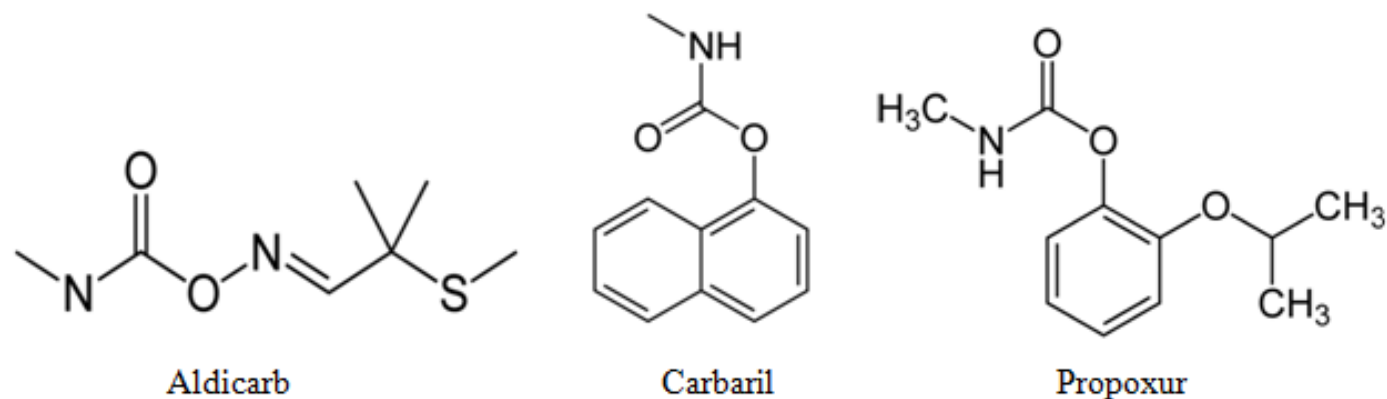
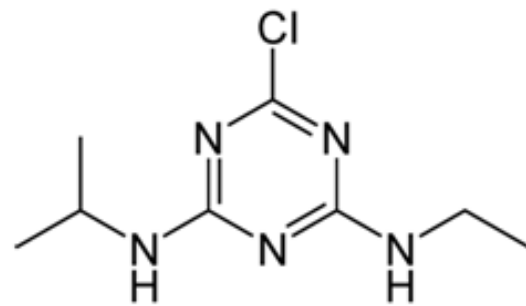


Fig. 3. Exemple de compuși carbamici

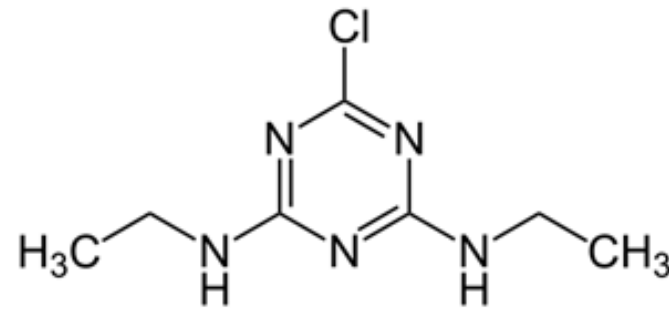
Măsuri chimice

Pesticide - clasificare

- **Triazine:** derivați de 1,3,5-triazine



Atrazina



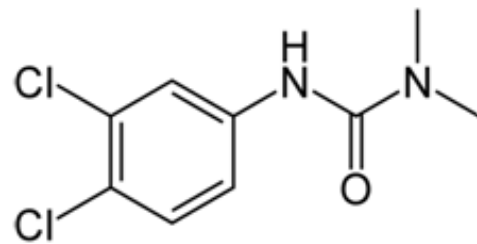
Simazina

Fig. 4. Exemple de triazine

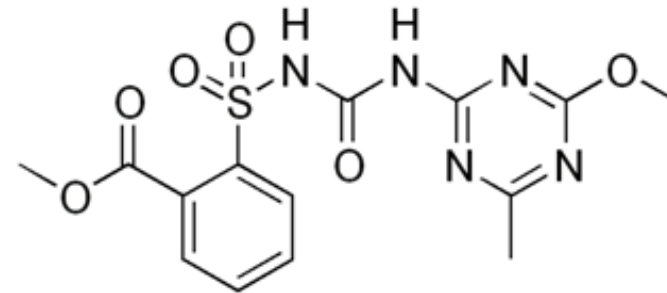
Măsuri chimice

Pesticide - clasificare

- **Derivați de uree:**
 - feniluree, sulfoniluree, benzoiluree,
 - au acțiuni erbicidă,
 - unii compuși prezintă și activitate insecticidă.



Diuron



Metsulfuron-metil

Fig. 5. Exemple de derivați de uree

Măsuri chimice

Pesticide - clasificare

- **Piretroide (pyrethrums):**

- pesticide obținute din plante, există și piretroide sintetice cu acțiune similară.

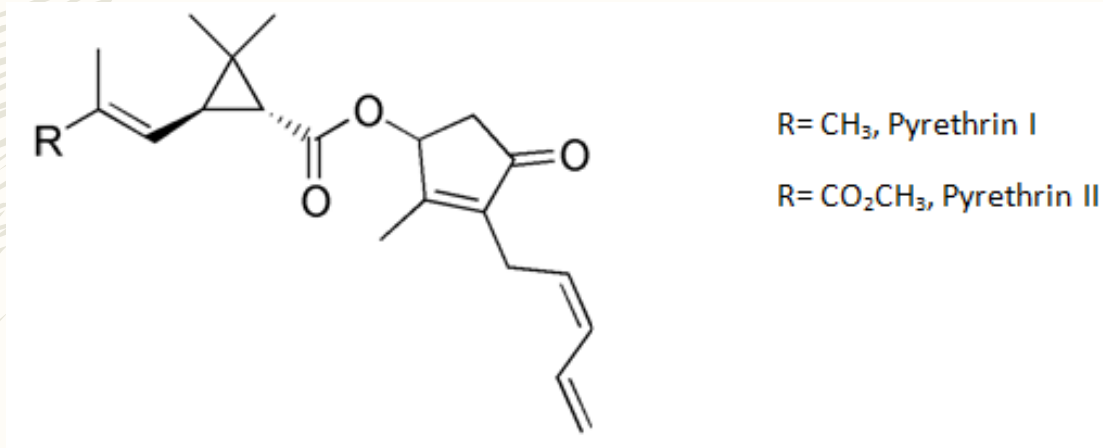


Fig. 6. Exemple de piretroide



Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor

- În urma aplicării pesticidelor rămân reziduuri în plante, sol, apa, putând fi transferate la om.
- în majoritatea țărilor nivelul maxim admis de reziduuri de pesticide e reglementat prin lege pentru siguranța consumatorilor și pentru a monitoriza prezența pesticidelor în mediul înconjurător.
- Analiza reziduurilor de pesticide e relevantă atât pentru calitatea produselor alimentare, cât și pentru mediul înconjurător.



Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor

Identificarea și determinarea cantitativă a pesticidelor se realizează în general prin metode cromatografice:

- **cromatografia de gaze** (gas chromatography **GC**),
- **cromatografia de lichide** (liquid chromatography **LC**)
- **cromatografia de lichide de înaltă performanță** (high performance liquid chromatography **HPLC**)

cuplate cu **spectroscopia de masă** (mass spectroscopy **MS**, **GC/MS**; **LC/MS**; **HPLC/MS**).

- **Electroforeza capilară** (capillary electrophoresis **CE**) a devenit o abordare importantă pentru analiza de laborator

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

- Modul de pregătire a probelor pentru analiza reziduurilor de pesticide reprezintă o provocare din punct de vedere analitic din cauza spectrului larg de pesticide utilizate, respectiv polaritatea și termolabilitatea lor, pe de o parte, dar și din cauza diversității probelor, respectiv de la solide până la lichide.
- **Pregătirea probei** este etapa cea mai extinsă ca timp și ea **trebuie să asigure rezultate precise și reproductibile**, să fie **eficientă din punct de vedere economic pentru analize de rutină**, de asemenea să fie **sigură și relativ ușor de efectuat**.

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

În general pregătirea probei se realizează parcurgând următorii pași:

- prelevarea și omogenizarea probei
- extracția sau separarea reziduurilor de pesticide
- purificarea extractelor
- concentrarea extractelor, în unele cazuri
- identificarea și determinarea cantitativă a reziduurilor de pesticide prin diferite metode

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

1. Extracția lichid-lichid (liquid-liquid extraction LLE)

- se bazează pe solubilitatea relativă a unui compus în două faze (solvenți) nemiscibile,
- se realizează datorită diferenței de polaritate ale celor două faze (solvenți) nemiscibile,
- sunt necesare extracții successive,
- se realizează purificarea și /sau concentrarea extractului, din cauza selectivității limitate mai ales în cazul analizelor de reziduuri,
- cel mai frecvent procedeu de purificare este cel pe coloană cu adsorbant solid: florisil, alumina, silicagel, celita etc.

Măsurile chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

2. Extracția în fază staționară (solid-phase extraction SPE)

- alternativă la extracția lichid-lichid,
- se poate folosi direct ca extracție sau ca metodă de purificare a extractelor,
- Faza solidă poate fi dispusă într-o coloană, într-o seringă, într-un cartuș sau într-un disc,
- cartușele, seringile și discurile sunt consumabile destul de costisitoare (pot fi folosite doar o singură dată),
- prezintă avantaje în ceea ce privește volumul de muncă, volumul redus de solvenți folosiți pentru extracție,
- poate fi utilizată pentru depozitarea de scurtă durată a compusului urmărit,
- cartușele sunt standardizate, ceea ce implică o reproductibilitate mărită.

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

2. Extracția în fază staționară (solid-phase extraction SPE)

- adsorbanți: florisilul, alumina, diferite materiale polimerice (ex. stiren-divinilbenzen copolimeri).
- Mulți adsorbanți tradiționali au o selectivitate limitată și o retenție insuficientă a compușilor foarte polari.
- Pentru a îmbunătăți retenția acestora s-a sugerat folosirea materialelor hidrofilice ca adsorbanți.

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

2. Extracția în fază staționară (solid-phase extraction SPE)

Extracția în fază solidă constă în trei sau patru etape.

- 1) Adsorbantul trebuie condiționat (activat) folosindu-se un solvent potrivit.
- 2) filtrarea probei prin adsorbantul solid
- 3) spălarea adsorbantului solid cu solventul potrivit astfel încât să se elimine componentele nedorite (opțională)
- 4) eluția compusului urmărit cu un solvent potrivit. Volumul solventului trebuie să asigure o recuperare cantitativă, dar și o diluție scăzută a extractului

Măsurile chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

2. Extracția în fază staționară (solid-phase extraction SPE)

Avantaje: simplă, ușor de automatizat, necesită volume mai mici de solvenți și este rapidă.

Dezavantaje: încărcarea neuniformă a fazei solide duce la eficiență scăzută, probele care conțin componente uleioase sau solide pot bloca porii.

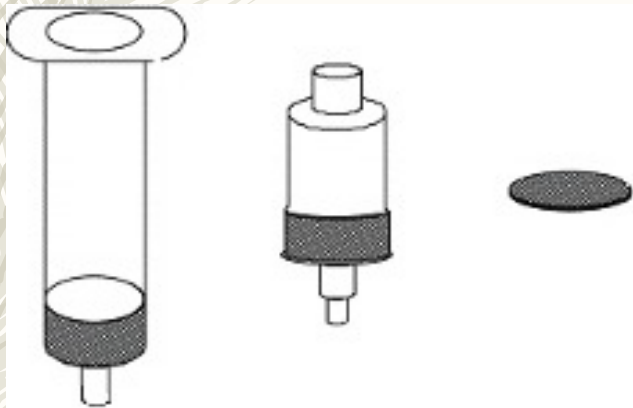


Fig. 7 Posibilități de dispunere a fazei staționare

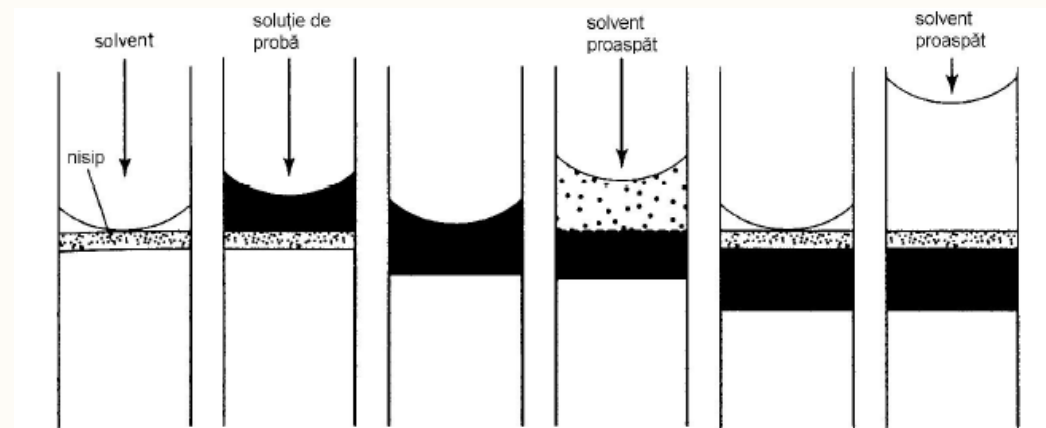


Fig. 8. Etapele extracției în fază solidă

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

3. Microextracția în fază solidă (solid-phase microextraction SPME)

- este o tehnică de extracție care folosește fibre de silice îmbinate, acoperite cu o fază staționară potrivită
- prelevarea probei, extracția, concentrarea și desorbția într-o singură procedură
- Există trei moduri de microextracție în fază solidă:
 - prin imersie directă (direct immersion solid-phase microextraction, DI-SPME)
 - printr-un strat de gaz (headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)
 - microextracție în fază solidă în tub (in-tube solid-phase microextraction, in-tube SPME)
este aplicată în LC sau HPLC

Măsurile chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

3. Microextracția în fază solidă (solid-phase microextraction SPME)

- DI-SPME este metoda folosită cel mai des pentru analiza reziduurilor de pesticide și se realizează prin introducerea directă a fibrei în probă.
- **Avantaje:** SPME poate fi complet automatizată, prezintă sensibilitate mare, nu folosește solvenți, nu necesită tratamente de pregătire a probei.
- **Dezavantajele:** reproductibilitatea scăzută a fibrelor, precizia determinării insuficientă. Tehnica e limitată la substanțele semi-volatile sau volatile.

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

4. Extracția cu fluide supercritice (supercritical fluid extraction SFE)

- folosește fluide supercritice ca solvenți de extracție.
- Dioxidul de carbon (CO_2) - cel mai des utilizat fluid supercritic - este sigur, nu este reactiv, este ușor disponibil și nu este foarte costisitor. Are puncte critice de temperatură și presiune scăzute (74 atm și 31°C).
- Concentrarea componentelor după extracția cu fluide supercritice este convenabilă și rapidă, întrucât dioxidul de carbon devine gaz după depresurizare

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

4. Extracția cu fluide supercritice (supercritical fluid extraction SFE)

- **Avantaje:** metodă rapidă, nu generează deșeuri periculoase, la care nu se folosește sticlărie de laborator și poate fi automatizată
- **Dezavantaje:** numărul mare de parametri care trebuie reglați, de incapacitatea anumitor fluide de a rupe interacțiunile component-probă, de dimensiunea mică a probei, astfel trebuie asigurată o foarte bună omogenizare a probei, nu este o metodă bună de extracție pentru anumite pesticide, de exemplu cele care conțin azot (imide, amide, amine).

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

5. Extracția cu fluide sub presiune (pressurized fluid extraction PFE)

- Extracția cu fluide sub presiune se realizează în **vase închise la temperaturi și presiuni relativ ridicate** (80-200⁰C, 10-20 MPa), având o **durată relativ scurtă** (10-20 min).
- eficiența extracției depinde în principal de temperatură
- Extracția cu fluide sub presiune se poate realiza în două moduri: **static și prin curgere**
- În cazul **extracției statice** proba este introdusă într-o **celulă inertă** și ținută sub presiune cu un **solvent încălzit peste punctul lui de fierbere**, pentru o anumită perioadă. **Extractul este îndepărtat în mod automat către o fiolă de colectare.**

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

5. Extracția cu fluide sub presiune (pressurized fluid extraction PFE)

- În **extracția prin curgere** în celula cu proba se introduce **continuu solvent proaspăt**, **eficiența extracției se îmbunătățește**, dar **extractul este mai diluat**. Extractul este trimis în fiola de colectare prin introducerea în celulă a unei părți de solvent, care la rândul lui e îndepărtat din celulă și colectat în fiolă prin introducerea unui gaz inert în celulă.
- **Avantaje:** este rapidă, folosește volume reduse de solvent (15-40 mL), nu necesită filtrare ulterioară poate fi efectuată asupra unor probe de diferite dimensiuni
- **Dezavantaje:** selectivitate limitată, necesită purificări ulterioare și costuri inițiale ridicate

Măsurile chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

5. Extracția cu fluide sub presiune (pressurized fluid extraction PFE)

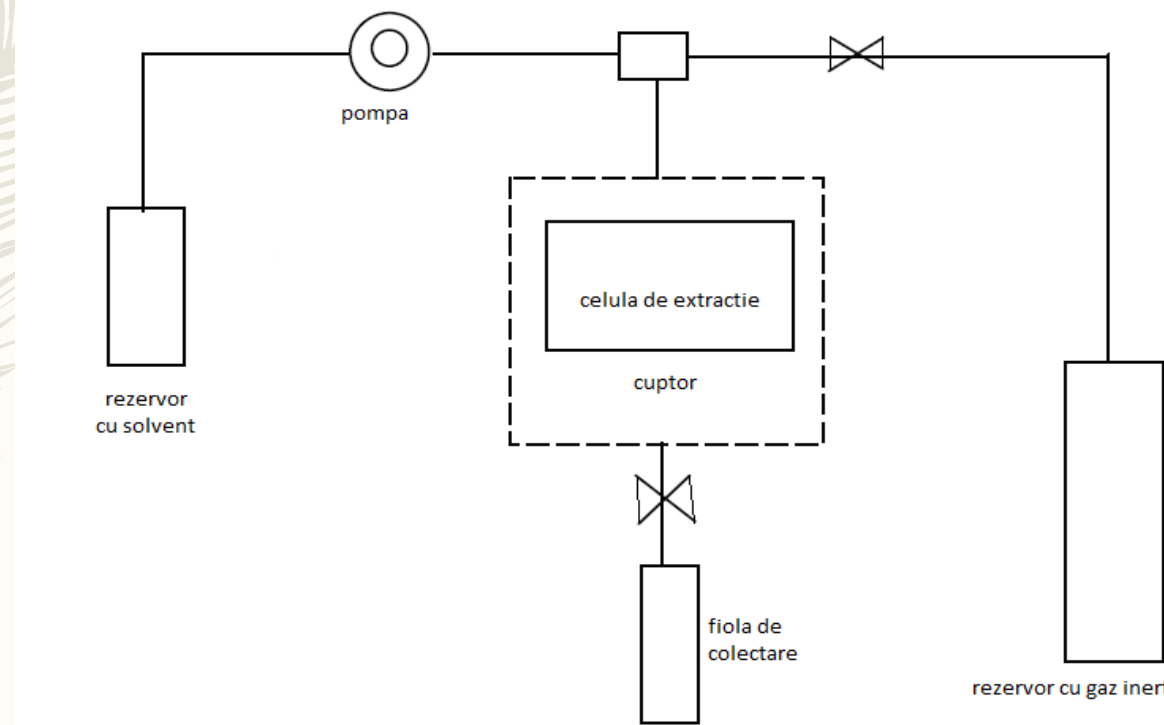


Fig. 9. Schema de principiu a PFE

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

6. Dispersia matricei în fază solidă (matrix solid-phase dispersion MSPD)

- realizează dezagregarea și extracția simultană a probelor semi-solide sau solide
- implică dispersarea probei peste un suport solid, apoi eluția cu un volum redus de solvent organic
- proba (lichidă, semi-solidă sau solidă) se introduce într-un mojar în care se află un material solid folosit ca suport, ex. octadecilsiloxan, silica. Proba și materialul solid sunt bine mojarate, apoi se introduc într-o coloană goală sau care conține un adsorbent folosit în extracția în fază solidă.

Măsurile chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

6. Dispersia matricei în fază solidă (matrix solid-phase dispersion MSPD)

- La capătul inferior coloana are de obicei un filtru de oțel inoxidabil, frită, celuloză sau un tampon de vată de sticlă. Deasupra probei se așează încă un tampon, apoi se presează cu un piston.
- Diferența între SPE și MSPD este că în cazul ultimei metode proba este dispersată în întreaga coloană, nu doar reținută pe primii câțiva milimetri

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

6. Dispersia matricei în fază solidă (matrix solid-phase dispersion MSPD)

În ceea ce privește eluția există două variante:

- în cazul în care **componentele urmărite sunt reținute pe coloană**, se efectuează o **etapă de spălare care eluează componentele nedorite**, apoi cu un solvent potrivit se eluează componentele urmărite
- în cazul în care **componentele nedorite sunt reținute pe coloană**, componentele urmărite **se eluează direct**

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

6. Dispersia matricei în fază solidă (matrix solid-phase dispersion MSPD)

- **avantaje:** cantități mici de solvenți și probă, este rapidă și se efectuează în condiții blânde (temperatura camerei, presiune atmosferică), se obțin randamente și selectivități acceptabile, metoda poate fi aplicată pentru o diversitate mare de probe (lichide, semi-solide, solide, chiar și probe vâscoase).
- **Dezavantaje :** sunt automatizarea dificilă și durata relativ mare a analizelor.

Măsurile chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

7. Extracția asistată de microunde (microwave-assisted extraction MAE)

- folosește radiația microundelor (0.3-300 GHz) pentru încălzirea amestecurilor probă-solvent
- încălzirea este instantanee și are loc în întreaga probă uniform,
- rezultă extracții foarte rapide

În cazul acestei metode de extracție există două variante de realizare:

- **în vase închise, cu control asupra temperaturii și presiunii**, temperatura putând fi crescută ajustând presiunea
- **în vase deschise, la presiune atmosferică**, în această situație temperatura e limitată de punctul de fierbere al solventului la presiune atmosferică.

Măsuri chimice

Pesticide – analiza reziduurilor – pregătirea probelor

7. Extracția asistată de microunde (microwave-assisted extraction MAE)

- **avantaje:** limitarea contaminării sau absorbției cauzate de vase, temperatura necesară scăzută, automatizare completă, posibilitatea extracției mai multor probe în același timp.
- **Dezavantaje:** extractele obținute prin metoda MAE trebuie filtrate și uneori purificate, procedeul necesită aparatură destul de scumpă.