



**UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”
CLUJ-NAPOCA**



FACULTATEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MEDIULUI

ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA MEDIULUI

**PARTICULARITĂȚI ALE UTILIZĂRII ȘI EXPUNERII
LA PESTICIDE ÎN MEDIUL RURAL**

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător științific:

C.S. I Prof. Univ. Asoc. Dr. Gurzău Eugen Stelian

Doctorand:

Havrila (Lovász) Maria-Elisabeta

CLUJ-NAPOCA

2014

CUPRINS

| | |
|--|-----|
| 1. INTRODUCEREA..... | 1 |
| 2. GENERALITĂȚI DESPRE PESTICIDE - DEFINIȚIE ȘI CLASIFICARE..... | 4 |
| 3. PESTICIDELE ÎN MEDIU..... | 7 |
| 3.1. TRANSPORTUL PESTICIDELOR ÎN MEDIU..... | 8 |
| 3.1.1. Transportul pesticidelor în aer – devierea pulverizării..... | 8 |
| 3.1.2. Transportul pesticidelor din sol și aer în apă..... | 11 |
| 3.1.3. Transportul pesticidelor în sistemul plante-sol..... | 15 |
| 3.1.4. Pesticidele în lanțul alimentar..... | 16 |
| 4. EVALUAREA RISCULUI ASUPRA SĂNĂTĂȚII UMANE ÎN RELAȚIE CU PESTICIDELE..... | 18 |
| 4.1. EXPUNEREA LA PESTICIDE..... | 19 |
| 4.1.1. Căile de expunere | 21 |
| 4.1.2. Mecanismul farmacocinetic..... | 22 |
| 4.1.3. Monitorizarea expunerii la pesticide..... | 23 |
| 4.1.3.1. Biomarkeri de expunere | 25 |
| 4.1.3.1.1. Biomarkeri urinari de expunere la pesticide..... | 25 |
| 4.1.3.1.2. Biomarkeri sanguini de expunere la pesticide..... | 27 |
| 4.1.3.1.3. Alte matrici utilizate pentru măsurarea biomarkerilor de expunere..... | 28 |
| 4.1.3.2. Biomarkeri de efect..... | 28 |
| 4.2. TOXICITATEA PESTICIDELOR ȘI EFECTELE ASUPRA SĂNĂTĂȚII..... | 29 |
| 4.2.1. Toxicitatea acută..... | 30 |
| 4.2.2. Toxicitatea cronică..... | 30 |
| 5. MĂSURI ȘI ALTERNATIVE PENTRU REDUCEREA RISCULUI ASOCIATE UTILIZĂRII PESTICIDELOR ÎN AGRICULTURĂ..... | 34 |
| 5.1. REDUCEREA FOLOSIRII PESTICIDELOR CU MANAGEMENTUL INTEGRAT AL DĂUNĂTORILOR (IPM – INTEGRATED PEST MANAGEMENT)..... | 35 |
| 5.2. AGRICULTURA ECOLOGICĂ CA O ALTERNATIVĂ A AGRICULTURII CONVENȚIONALĂ..... | 38 |
| 6. MODELUL DE STUDIU..... | 42 |
| 7. ARIA DE STUDIU..... | 44 |
| 8. STUDIU DE CAZ PRIVIND OBICEIURILE DE UTILIZARE A PESTICIDELOR ÎN LOCALITATEA SÂNCRAIU..... | 46 |
| 9. ASPECTE ALE MORBIDITĂȚII LA POPULAȚIA DIN LOCALITATEA SÂNCRAIU..... | 58 |
| 9.1. ANTECEDENTE PATOLOGICE LA LOTUL INVESTIGAT..... | 58 |
| 9.2. CARACTERIZAREA SĂNĂTĂȚII POPULAȚIEI GENERALE DIN LOCALITATEA SÂNCRAIU..... | 60 |
| 9.3. FRECVENȚA PE TRIMESTRE A UNOR AFECȚIUNI CARE AR PUTEA FI ASOCIATE CU UTILIZAREA PESTICIDELOR (2004-2013)..... | 67 |
| 10. STATUSUL RESPIRATOR ÎN RELAȚIE CU EXPUNEREA LA PESTICIDE ÎN LOCALITATEA SÂNCRAIU..... | 73 |
| 11. DISPERSIA PESTICIDULUI CLORPIRIFOS-METIL ÎN AER – MODEL EXPERIMENTAL..... | 85 |
| 12. DEGRADAREA ÎN SOL ȘI ABSORBȚIA DE CĂTRE PLANTE A PESTICIDULUI CLORPIRIFOS – METIL - MODEL EXPERIMENTAL..... | 97 |
| 13. BIOMONITORIZARE ȘI BIOMARKERI DE EXPUNERE - PESTICIDE ORGANOFOSFATICE..... | 136 |
| 14. CONȘTIENȚIZAREA POPULAȚIEI PRIVIND FOLOSIREA PESTICIDELOR CORECT ȘI ÎN SIGURANȚĂ ȘI PRIVIND METODELE ALTERNATIVE DE PROTECȚIA PLANTELOR..... | 141 |
| 15. CONCLUZII GENERALE..... | 142 |
| 16. ORIGINALITATEA ȘI CONTRIBUȚIILE INOVATIVE ALE TEZEI..... | 147 |
| 17. BIBLIOGRAFIE..... | 148 |
| 18. LISTA DE PUBLICAȚII..... | 162 |
| 19. ANEXE..... | 164 |
| ANEXA 1: CHESTIONAR..... | 1 |
| ANEXA 2: MORBIDITATEA SPECIFICĂ PE CAUZE LA COPII ÎNREGISTRATĂ ÎN CABINETUL MEDICULUI DE FAMILIE DIN SÂNCRAIU..... | 1 |
| ANEXA 3: MORBIDITATEA SPECIFICĂ PE CAUZE LA ADULȚI ÎNREGISTRATĂ ÎN CABINETUL MEDICULUI DE FAMILIE DIN SÂNCRAIU..... | 1 |
| ANEXA 4: TABEL PREVALENȚĂ BOLI CRONICE DIN EVIDENȚA MEDICULUI DE FAMILIE DIN LOCALITATEA SÂNCRAIU..... | 1 |
| ANEXA 5: CLORPIRIFOS-METIL..... | 1 |
| ANEXA 6: DATE METEO (TEMPERATURA MEDIE ȘI SUMA ZILNICĂ DE PRECIPITAȚII)..... | 1 |
| ANEXA 7: PLIANT FOLOSIREA PESTICIDELOR ȘI SĂNĂTATEA UMANĂ..... | 1 |
| ANEXA 8: PLIANT FOLOSIREA PESTICIDELOR ȘI SĂNĂTATEA UMANĂ (ÎN LIMBA MAGHIARĂ)..... | 1 |
| ANEXA 9: PLIANT - PROTECȚIE NATURALĂ ÎMPOTRIVA DĂUNĂTORILOR..... | 1 |
| ANEXA 10: PLIANT - PROTECȚIE NATURALĂ ÎMPOTRIVA DĂUNĂTORILOR (ÎN LIMBA MAGHIARĂ)..... | 1 |

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

Cuvinte cheie: pesticid, devierea pulverizării, doza de expunere, degradarea pesticidelor

Mulțumiri

Neprețuite mulțumiri îi adresez domnului Prof. Asoc. Dr. Gurzău Eugen Stelian, conducătorul științific al lucrării, pentru profesionalismul cu care m-a ghidat pe drumul către obținerea titlului de doctor în științe, pentru competență și permanentă îndrumare științifică, pentru sprijinul real acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului și a elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc distinșilor referenți d-lui Prof. Univ. Dr. Baciú Laurențiu Călin, d-nei Prof. Univ. Dr. Borzan Cristina, d-lui Prof. Univ. Dr. Ing. Rusu Tiberiu și președintelui comisiei d-lui Prof. Univ. Dr. Ing. Ozunu Alexandru, Decanul Facultății de Știința și Ingineria Mediului pentru amabilitatea de a accepta să facă parte din comisia de doctorat, pentru timpul alocat evaluării acestei teze, pentru sugestiile și recomandările oferite.

Mulțumesc de asemenea comisiei de îndrumare din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Mediului Cluj Napoca, pentru sfaturile și observațiile acordate în timpul elaborării prezentei lucrări, și anume: d-nei Conf. Dr. Ing. Roșu Cristina, d-lui Prof. Univ. Dr. Ing. Ozunu Alexandru și d-lui Prof. Univ. Dr. Baciú Laurențiu Călin.

Adresez respectuoase mulțumiri doamnei Prof. Asoc. Dr. Gurzău Anca Elena, atât pentru discuțiile utile și încurajările permanente acordate pe tot parcursul pregătirii tezei de doctorat, cât și pentru asigurarea materialelor și echipamentelor necesare în toată această pregătire.

Mulțumesc d-rei Ing. Chim. Drd. Dumitrașcu Irina și d-lui Asistent Zeic Alexandru de la Centrul de Mediu și Sănătate și d-rei Lect. Dr. Bălc Ramona de la Facultatea de Știința și Ingineria Mediului Cluj Napoca pentru ajutorul acordat în realizarea acestei teze de doctorat.

Sincere mulțumiri tuturor colegilor de la Centrul de Mediu și Sănătate Cluj Napoca care au contribuit, direct sau indirect, la realizarea acestei teze de doctorat și pentru sprijinul moral acordat.

Mulțumiri deosebite adresez socrilor mei pentru ajutorul acordat la realizarea experimentelor.

Doresc să mulțumesc pe această cale și mamei mele pentru educația oferită, îndrumarea și sprijinul ei permanent.

Dedic această lucrare fetei mele Dorothea și soțului Lóránd și le mulțumesc pentru susținere.

Cluj Napoca,
Aprilie 2014

Lovász Maria-Elisabeta

1. INTRODUCERE

Asigurarea unei calități corespunzătoare a mediului, protejarea lui - ca necesitate a supraviețuirii și progresului - reprezintă o problemă de interes major și certa actualitate pentru evoluția socială, obiectivele principale fiind adoptarea unor soluții de diminuare a poluării și creșterea nivelului calității mediului în ansamblu.

Odată cu creșterea populației - care mai mult decât s-a dublat în ultimii 50 de ani, ajungând la șapte miliarde în 2013, și a nevoii de hrană, producția agricolă a crescut în mod similar, chiar dacă terenurile arabile productive s-au extins cu numai 10% (Köhler & Triebskorn, 2013). Prognoza creșterii populației, la aproape 10 miliarde în anul 2050 face ca agricultura, zootehnia și industriile prelucrătoare să fie nevoite să facă în continuare schimbări în ceea ce privește producția pe scară largă, fiind necesară dublarea producției agricole față de prezent (Ray et al., 2013).

Creșterea producției agricole este opțiunea preferată comparativ cu extinderea suprafețelor cultivabile (defrișare, desecare, etc.). În aceste condiții protecția culturilor prin utilizarea largă și intensă a pesticidelor a devenit comună, cu impact de importanță globală. Efectele secundare sunt de obicei externalizate, fiind mai severe pentru societate ca întreg, decât pentru sectorul agricol în care operează și, de aceea, stimularea măsurilor corective este deficitară. La ora actuală agricultura ecologică este costisitoare și nu are capacitatea de a realiza producții care să asigure hrană la scară mare.

În general efectele adverse ale pesticidelor asupra mediului depind de proprietățile substanțelor incriminate, de caracteristicile solului, dar și de speciile de plante și condițiile ambientale. Capacitatea de a persista în mediu și/sau de a se bioacumula sunt deasemenea relevante în cazul efectelor asupra mediului și organismelor vii. În principal pesticidele sunt adsorbite de organismele țintă și se pot împrăști în factorii de mediu. Este important de menționat faptul că devierea și deplasarea rezidurilor de pesticide post aplicare pot să producă contaminarea limitrofă neintenționată la fel ca și posibile expuneri umane.

Agricultura este unul dintre cele mai periculoase sectoare de activitate la nivel global, fiind asociată la fel ca zootehnia, cu un risc crescut de afecțiuni în rândul muncitorilor. Alături de afecțiunile prin rănire care apar la fermieri prin folosirea utilajelor, mănuierea îngrășămintelor naturale și artificiale a diverselor substanțelor chimice, inclusiv a pesticidelor, continuă să fie asociate cu răniri, boli și chiar decese în fermele moderne.

Utilizarea la scară mondială a diferitelor grupuri de pesticide duce la contaminare încrucișată și la expunere intenționată/neintenționată, aproape toți oamenii fiind în mod inevitabil expuși. Organofosfații constituie o clasă mare de pesticide utilizați în principal în practica

agricolă. Ca urmare, organofosfații sunt implicați în mai multe cazuri de intoxicații profesionale comparativ cu oricare altă clasă unică de insecticide. Reziduurile de pesticide organofosfatice au fost detectate la niveluri peste limita de cuantificare și uneori chiar depășind nivelurile maxime de reziduuri (MRL) în multe produse agricole; prin urmare, expunerile alimentare la nivele scăzute de pesticide organofosfatice devin foarte probabile. Expunerile profesionale la pesticide organofosfatice fac ca expunerile de mediu să pară mai reduse, deși populațiile speciale, cum sunt lucrătorii agricoli și copiii pot fi supuși unor expuneri mai mari. Ca urmare, odată cu utilizarea pe scară largă a pesticidelor, preocupările privind impactul lor asupra sănătății umane sunt tot mai pregnante.

Contactul pe termen lung cu pesticidele poate să perturbe funcția diferitelor aparate și sisteme ale organismului uman: sistemul nervos, endocrin, imun, de reproducere, aparatul renal, aparatul cardiovascular și cel respirator. Există multe dovezi cu privire la asocierea între expunerea la pesticide și incidența bolilor cronice umane, inclusiv a cancerului, bolii Parkinson, bolii Alzheimer, sclerozei multiple, diabetului, bolilor cronice, cardiovasculare, renale și a fenomenului de îmbătrânire în general. Studiile din ultimii ani s-au axat asupra mecanismului apariției fenomenelor datorate toxicității compușilor și au vizat efecte asupra procesului de creștere fetală atât la om cât și pe modele experimentale animale. Deși studiile epidemiologice au prezentat rezultate inconsistente în special la copii, au fost semnalate totuși unele observații care necesită studii suplimentare.

Evaluarea riscului asupra sănătății umane este procesul prin care se estimează natura și probabilitatea apariției de efecte adverse asupra sănătății la oamenii care pot fi expuși la substanțe chimice în medii contaminate din mediul înconjurător, în prezent sau în viitor, presupunând patru etape succesive: identificarea pericolului, evaluarea relației doză-răspuns, evaluarea expunerii și caracterizarea riscului (EPA, 2006). Orice evaluare de risc trebuie să țină cont de faptul că efectele variază de la o persoană la alta și pentru a justifica această variabilitate, factorii de incertitudine sunt parte din evaluarea riscului.

Măsurătorile biologice de substanțe și metaboliții acestora în țesuturile și fluidele din organism pot fi utilizate pentru estimarea trecută sau prezentă a expunerii la chimicale, în cazurile în care există metode analitice disponibile.

În cazul pesticidelor organofosfatice disponibilitatea unor biomarkeri potriviți pentru dozele absorbite din expunerea ocupațională și neocupațională este încă un subiect critic, cu atât mai mult cu cât datorită metabolizării și excreției rapide ai pesticidelor organofosfatice, utilitatea unei singuri măsurători a biomarkerului este incertă. Biomarkerii de expunere la pesticidele organofosfatice sunt în mod obișnuit cei măsuși în sânge și urină, dar cercetările în domeniu propun noi matrici cum ar fi salivă, transpirație, păr, lichid amniotic, meconiu, etc.

Datele privind contaminarea mediului și expunerea umană la pesticide sunt relativ limitate în România, studiile fiind în general axate pe clasa pesticidelor organoclorurate. O serie de autori au arătat contaminarea în România a solului, apei, sedimentelor, alimentelor, dar și a prafului din locuințe în zonele investigate arătând în unele cazuri concentrații crescute peste normele legiferate și identificând ca mecanisme de contaminare procesul de transport la distanță și depunerile de izomeri volatili din surse secundare (Tarcau et al., 2013; Ene et al., 2012; Ferencz & Balog, 2010; Neamtu et al., 2009; Covaci et al., 2006).

Tot legat de pesticidele organoclorurate, în România există studii care au vizat biomarkeri de expunere din colostru (Cioroiu et al., 2010), ser (Dirtu et al., 2006) și păr (Covaci et al., 2008) arătând diferite grade de expunere. La estimarea dozelor aportului zilnic în cazul copiilor alimentați natural s-a rătat (Cioroiu et al., 2010) că au fost depășite unele norme pentru protecția sănătății. Pe de altă parte aportul zilnic calculat, fie numai prin aport alimentar și/sau praf din interiorul locuinței, a condus la rezultate similare cu alte studii europene și a evidențiat importanța expunerii la praful din interior pentru încărcarea organismului cu pesticide. În ceea ce privește pesticidele organofosfatice, studiile din România sunt mai restrânse ca număr și au abordat, pe lângă dezvoltarea de metode de analiză ale acestora din factorii de mediu (Culea et al., 1996) și măsurarea acestora în praful din interior (Dirtu et al., 2012), la fel ca și evaluarea in vitro a absorbției, decontaminării și desorpției compușilor organofosfatici de pe piele și membrane sintetice (Mircioiu et al., 2013).

Un singur studiu s-a axat asupra obiceiurilor de utilizare a pesticidelor în gospodării mici din mediul rural, arătând deficitul de cunoștințe privind măsurile de protecție a mediului și a propriei sănătăți în activitățile de combatere a dăunătorilor (Gurzău et al., 2008).

În studiul nostru am pornit de la ipoteza că, în prezent, în exploatațiile agricole mici (de tip familial) din mediul rural există o lipsă de cunoștințe/eroi privind metodele de protejare a culturilor și combatere a dăunătorilor.

Teza de față abordează aspecte care au drept scop realizarea unui grad de cunoaștere corespunzător al utilizării pesticidelor într-o zonă rurală, cuantificarea extinderii zonei afectate de aplicare a pesticidelor printr-un model experimental asupra devierii pulverizării, cunoașterea proceselor de transfer a pesticidelor în sol și stratul vegetal în condițiile specifice zonei, precum și estimarea în model experimental a posibilelor efecte induse asupra sănătății umane a unui pesticid organofosfatic pe baza dozelor de expunere calculate. Nu în ultimul rând ne-am propus creșterea gradului de conștientizare a populației privind folosirea corectă a pesticidelor pe baza principiului de respect pentru mediu și sănătatea umană și promovarea metodelor alternative de protecție a plantelor.

6. MODELUL DE STUDIU

Pentru atingerea obiectivelor propuse am elaborat un model de studiu constând în etape consecutive și având ca zonă rurală țintă localitatea Sâncraiu din județul Cluj.

Studiul a debutat cu investigarea pe bază de chestionar a unui eșantion populațional reprezentativ, investigare care a vizat obținerea de informații privind obiceiurile de utilizare a pesticidelor în exploatații agricole de tip familial, date demografice, stilul de viață și date privind antecedentele personale patologice.

A doua etapă a studiului, bazată pe informațiile privind mijloacele de protecție în timpul aplicării pesticidelor de către operator, a constat în evaluarea stării de sănătate din punct de vedere respirator a subiecților investigați pe bază de chestionar.

Ca base line în estimarea posibilelor efecte asupra stării de sănătate asociate utilizării pesticidului am condus un studiu privind structura și dinamica morbidității la populația din localitatea Sâncraiu pe o perioadă reprezentativă de timp (2003-2013).

Pornind de la premiza că afectarea stării de sănătate poate să survină și în afara ariei de stropire am elaborat un model experimental privind devierea pulverizării unui pesticid puțin periculos și cu toxicitate moderată (organofosfatic), în condiții de teren.

Întrucât expunerea la pesticide poate să apară și prin reintrarea în zona de stropire (contact cu sol contaminat), următoarea etapă a constat în elaborarea modelului experimental pentru studiul degradării/transferului în sol și vegetație a unui pesticid organofosfatic, în condiții de teren.

În continuare am urmărit biomonitorizarea expunerii la clorpirifos-metil prin analizarea metabolitului 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) în urină, în urma procesului de pulverizare în două situații diferite: purtarea sau nu a mijloacelor de protecție individuale.

Următoarea etapă a fost calculul dozei de expunere pe baza datelor obținute în modele experimentale privind concentrații de clorpirifos-metil în aer și sol și estimarea efectelor pe baza dozei de referință.

Ultima parte a studiului realizat a constat în elaborarea măsurilor privind folosirea corectă a pesticidelor și metode alternative de protecție a plantelor, pentru diminuarea impactului asupra calității vieții în zona rurală investigată.

7. ARIA DE STUDIU

Aria de studiu a tezei de doctorat a fost localitatea Sâncraiu (Coordonate geografice: 46°34'49"N 22°43'20"E/46°34'49"N 22°43'20"E) (Figura 5).

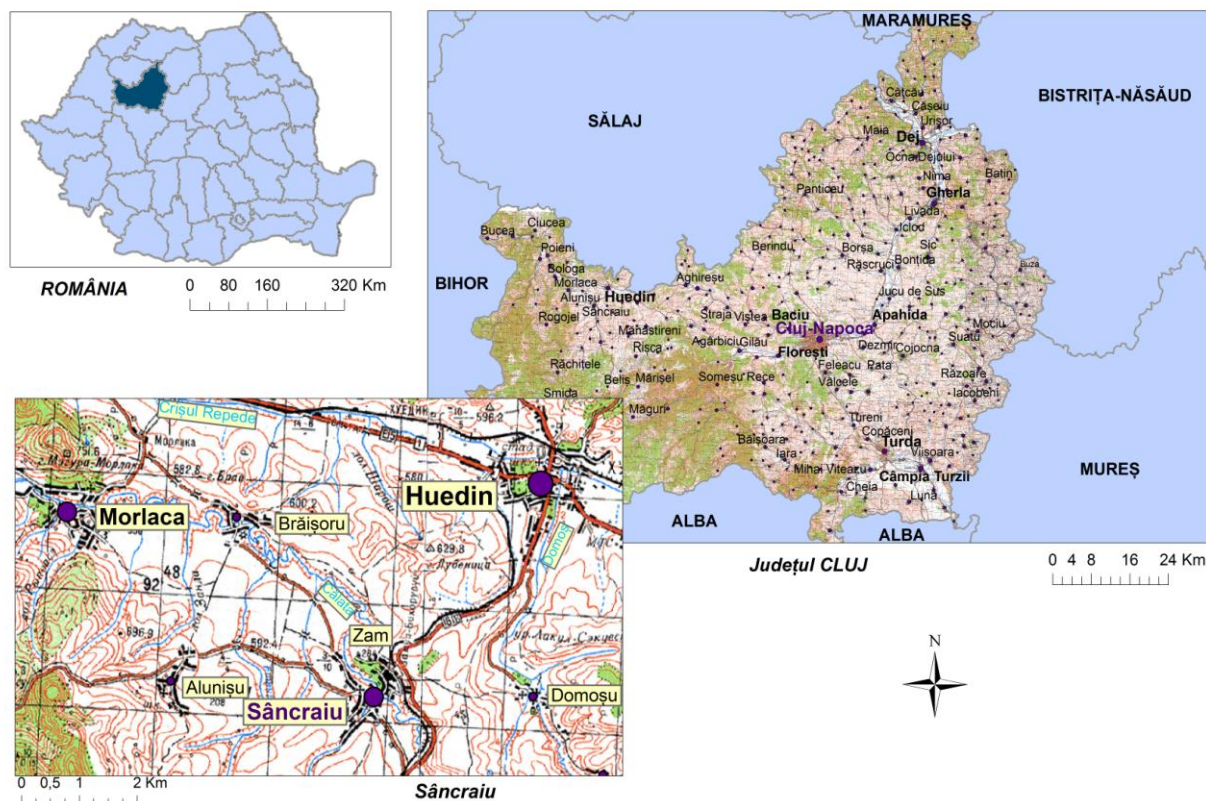


Figura 5: Încadrarea în zonă a localității Sâncraiu

Sâncraiu este o comună în județul Cluj, România alcătuită din cinci sate (sat Sâncraiu – reședință de comună, Alunișu, Domoșu, Brăișoru, Horlacea). Suprafață totală a comunei Sâncraiu este de 56,83 km² și se găsește la o altitudine medie de 600 m, la 56 km de municipiul Cluj-Napoca și la 5 km de primul oraș, Huedin.

La recensământul din 2002, populația totală a comunei Sâncraiu era de 1856 locuitori, din care localitatea Sâncraiu avea 1172 locuitori (Varga, 2007).

8. STUDIU DE CAZ PRIVIND OBICEIURILE DE UTILIZARE A PESTICIDELOR ÎN LOCALITATEA SÂNCRAIU

În ciuda progreselor înregistrate în domeniul mediului, cercetările privind efectele poluanților din mediul înconjurător asupra sănătății sunt insuficiente în momentul de față, nu doar în România, ci și în întreaga lume. Pentru atingerea acestor obiective este necesar un sistem foarte bine organizat. Accentul trebuie pus pe relația dintre expunerea populației la poluanții din mediu și sănătatea populației. Simptomele și bolile trebuie evaluate în funcție de expunerea trecută și prezentă la poluanții respectivi, iar sursele de expunere trebuie analizate ținându-se cont de efectele lor asupra sănătății populației (Gurzău et al., 2008).

În vederea determinării magnitudinii problemelor referitoare la utilizarea pesticidelor, a fost realizat un studiu asupra populației din zona rurală din comuna Sâncraiu, România, pe perioada anului 2011.

Materiale și metode

La studiul pe bază de chestionar au participat 100 de persoane care și-au dat acceptul scris în acest scop. Chestionarul a cuprins atât întrebări deschise cât și închise. Au fost culese date demografice, date referitoare la stilul de viață, antecedentele personale patologice și informații generale privind activitățile desfășurate în cadrul fermei. Bazele de date și prelucrarea acestora s-a realizat cu ajutorul programului Excel.

Rezultate

Eșantionul respondenților a constat din 100 de persoane, cu domiciliul în localitatea Sâncraiu, dintre care 50 % au fost de gen feminin, cu vârste cuprinse între 22 și 89 de ani, media de vârstă a întregului lot fiind de 50,71 de ani. O treime dintre persoanele chestionate (33 %) au afirmat că au absolvit școala gimnazială (8 ani), în 30 % din cazuri răspunsul a fost "liceu", 6 % au absolvit facultatea, 26% au absolvit o școală profesională și alți 5 % au absolvit mai puțin de 4 ani de liceu.

Datorită faptului că există multiple surse prin care pesticidele pot ajunge în corpul uman și anume prin cale dermală, orală, oculară și/sau respiratorie, întrebările cuprinse în această secțiune au fost axate în special pe alimentație, consumul de tutun și alcool (atât cantitatea consumată, cât și frecvența și caracteristicile consumului). 75% dintre persoanele chestionate au afirmat că sunt consumatoare de legume cel puțin o dată pe zi provenind atât din producția proprie cât și din alte surse. Consumul de legume a variat, în general, de la o dată pe săptămână la 3 ori pe zi. 44% dintre respondenți au declarat că mănâncă fructe cel puțin o dată pe zi

(consum cel mai frecvent raportat de către respondenți).

În ceea ce privește istoricul personal al consumului de alcool precum și consumul de alcool la momentul completării chestionarului, 16 % au afirmat că sunt consumatori de alcool de 2-4 ori pe săptămână; cel mai frecvent consum de alcool raportat a fost de „1 sau 2 băuturi alcoolice în anul anterior efectuării chestionarului”.

Referitor la fumat, 79% au declarat că nu fumează și 21% au declarat că sunt fumători. Consumul de țigări, la fumători, a fost în medie de 20 țigări pe zi. 14% dintre fumători au afirmat că au fumat timp de mai puțin de 5 ani, 14% între 5 și 10 ani, 29% timp de 10-20 ani și 43% au fumat timp de mai mult de 20 ani. Consumatorii de alcool și de tutun prezintă o vulnerabilitate mai mare față de expunerea la pesticide, prin absorbția unor cantități mai mari de substanțe toxice. Muncitorii care fumează țigări în timp ce aplică pesticide riscă să fie expuși și pe cale digestivă.

Un procent de 61% dintre participanții la studiu au raportat că sunt proprietarii fermei în care locuiesc și lucrează. Este de remarcat că, având în vedere specificul zonei și vârsta persoanelor chestionate, 46 % au declarat că au lucrat în respectivă fermă pentru o perioadă de mai mult de 30 de ani.

În ceea ce privește activitatea de cultivare a pământului în cadrul fermei, 26 % dintre persoanele chestionate au declarat că au efectuat această operațiune în ultimul sezon agricol pe durata unei luni (30 de zile), 27 % între 31 și 100 de zile și 20 % mai mult de 100 de zile.

Referitor la munca cu utilaje agricole 84% dintre respondenți au declarat că nu au utilizat niciodată mașini agricole. Doar 5 respondenți au declarat o utilizare intensă a utilajelor agricole în cadrul fermei. Plantarea este o altă activitate importantă în economia unei ferme și de asemenea constituie o cale de expunere. 25% dintre respondenți au declarat că nu au efectuat niciodată operațiunea de plantare, 63% au declarat că au plantat timp de 1-5 zile și 11% între 6 și 25 zile în ultimul sezon agricol.

Conform rezultatelor din chestionar, în zona Sâncraiu activitatea în ferme este preponderent nemecanizată. S-a raportat recoltarea manuală a culturilor într-un procent de 49%, ceea ce duce la creșterea riscului de contaminare cu pesticide prin contact dermic.

S-a constatat că o activitate importantă la fermă este creșterea animalelor. În cele mai multe cazuri se cresc mai multe specii dintre care cele mai importante au fost: bovinele (atât pentru carne cât și pentru lapte) și porcinele. Culturile cele mai importante, așa cum a rezultat din studiul pe baza de chestionar au fost cartofii și grâul.

Persoanele chestionate au răspuns DA în proporție de 75% la întrebarea dacă în cursul vieții au preparat sau au aplicat personal pesticide, dintre care 27 % au afirmat că au aplicat respectivele pesticide mai mult de 30 de ani.

Prepararea și aplicarea pesticidelor fac parte din activitățile obișnuite ale respondenților, pe lângă agricultura și creșterea animalelor. Potrivit declarațiilor respondenților, procesul de

aplicare a pesticidelor se desfășoară pe o perioadă de 5-9 zile în fiecare an (90%). Un respondent a declarat că utilizează pesticide pentru o perioadă mai lungă de 40 de zile pe an.

În ceea ce privește aplicarea de pesticide, 95% dintre respondenți (care utilizează pesticide) folosesc un dispozitiv de pulverizare cu rezervor amplasat pe spatele operatorului (pulverizator tip rucsac). Totuși, unii fermieri (9%) au utilizat pulverizatorul montat pe tractor iar 11% au utilizat un pulverizator manual. 29% dintre cei care aplică pesticide repară ei înșiși echipamentul de pulverizare sau de preparare, fără a apela la specialiști.

Tipurile de pesticide utilizate cel mai frecvent în localitatea Sâncraiu în anul 2010 au fost insecticidele pentru culturi (87%), pesticidele pentru controlul buruienilor (37%) și insecticidele pentru animale (29%), pe ultimul loc fiind insecticidele pentru animalele de companie (3%).

Toți cei 75 de respondenți participanți la studiu pe bază de chestionar au declarat că achiziționează pesticide în formă lichidă, iar 31 dintre aceste persoane au achiziționat pesticide și sub formă solidă (pulberi, granule). Respondenții depozitează pesticidele în diferite locuri de pe proprietatea lor: 1 persoană din cele 75 le depozitează în locuință, 4 în garaj, 28 în pivniță, 39 în clădiri exterioare auxiliare și doar 2 respondenți nu le depozitează deloc în gospodărie.

Pesticidul cel mai frecvent utilizat în localitatea Sâncraiu este Calypso (77,3%), urmat de Decis (49,3%).

În localitatea Sâncraiu, pesticidele cel mai frecvent utilizate sunt din grupa II (WHO, 2009a, University of Hertfordshire, 2013) – moderat periculoase - și aparțin claselor de insecticide neonicotinoid, respectiv piretroide, având ca substanțe active tiaclopridul și deltametrinul.

În ceea ce privește obiceiurile de igienă personală, majoritatea intervievaților (76%) se spală pe mâini și brațe imediat după aplicarea pesticidelor, numai o parte dintre aceștia (49,33%) fac baie sau duș complet imediat după aplicare. 90% dintre cei 75 respondenți care utilizează pesticide își schimbă hainele de lucru imediat după prepararea și aplicarea pesticidelor, chiar și în cazul în care o cantitate mică de pesticide ajunge pe haine. 8 persoane din 75 își schimbă hainele doar la sfârșitul zilei de lucru. 49,33% dintre cei care aplică pesticide își spală hainele de lucru separat de restul hainelor, dar totuși un număr destul de mare dintre aceștia 20% își spală hainele de lucru împreună cu cele ale familiei.

76% din totalul de persoane care utilizează pesticide în agricultură nu au utilizat niciodată echipamente de protecție, acest lucru datorându-se lipsei de educație cu privire la manipularea pesticidelor. Mănușile și măștile de protecție, care sunt foarte importante în prevenirea intoxicației cu pesticide sunt utilizate într-o mică măsură. (Figura 17)

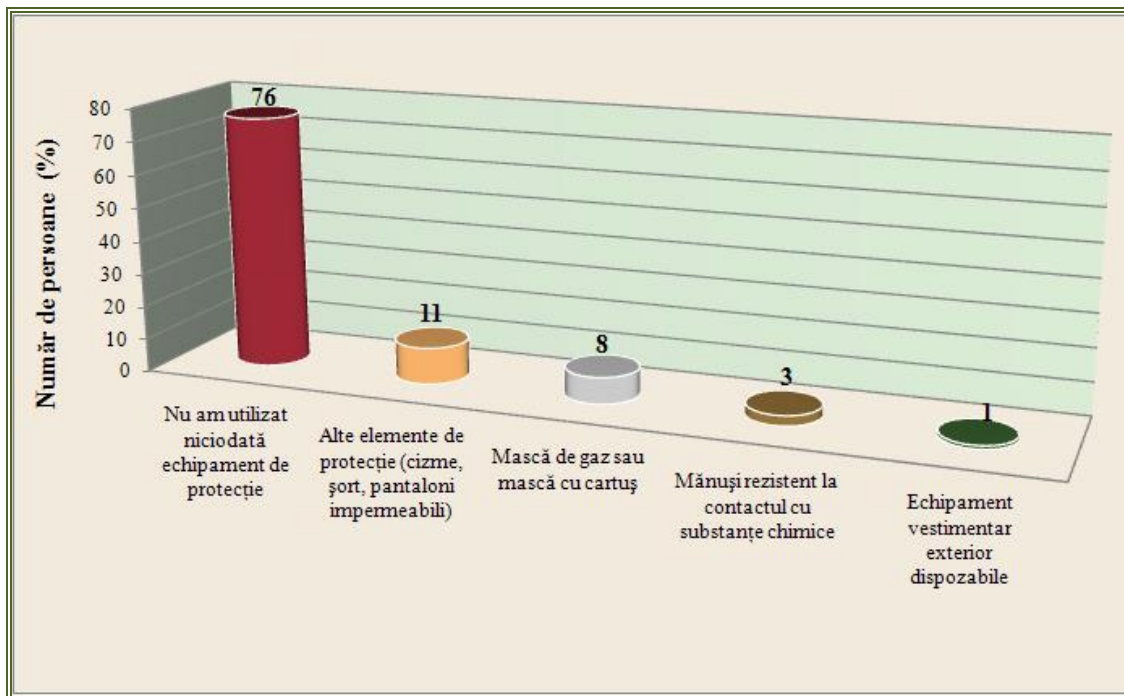


Figura 17: Utilizarea echipamentului de protecție de către populația investigată

Munca în agricultură pot să devină periculoasă prin nenumărate moduri, folosirea echipamentelor de protecție fiind necesare. Echipamente de protecție personale nu previn accidentele, dar pot preveni sau reduce leziunile, sau chiar moartea. Echipamentele de protecție trebuie alese cu grijă pentru a fi potrivite pentru utilizatori.

Utilizarea extensivă în agricultură a pesticidelor reprezintă calea cea mai importantă de expunere pentru populația rurală. În ultima perioadă de timp, a crescut mult îngrijorarea specialiștilor și a publicului larg în ceea ce privește impactul pesticidelor asupra sănătății umane, o serie de studii evidențiind potențiale efecte (în principal boli cronice). Aplicarea pesticidelor în practicile agricole prezintă un risc ridicat ca substanțele poluante să fie purtate de vânt la distanțe mari de zonele țintă și să determine efecte nocive asupra unor populații situate în afara zonelor de aplicare a substanțelor. Copiii sunt mai susceptibili la efectele pesticidelor datorită expunerii crescute prin intermediul alimentelor și al laptelui matern, sistemului imunitar mai puțin dezvoltat și speranței de viață mai mare, timp în care să dezvolte boli cu perioadă de latență lungă. (Gurzău et al., 2008).

CONCLUZII

Populația investigată are o expunere anterioară și prezentă la pesticide datorată în principal activității agricole nemecanizate.

O caracteristică a grupului populațional investigat a fost că 27% au aplicat pesticide mai mult de 30 de ani.

În ansamblu, persoanele investigate au declarat o durată medie de aplicare a pesticidelor între 30 și 100 de zile pe an, cu mențiunea că 20% din cei investigați aplică pesticide mai mult de 100 de zile pe an.

Populația investigată prepară/aplică pesticidele și repară/întreține echipamentele de pulverizare.

Pesticidele cel mai frecvent utilizate în comunitatea luată în studiu sunt Calypso și Decis, care aparțin grupelor de insecticide neonicotinoide și piretroide, cu toxicitate redusă.

S-a constatat utilizarea unor pesticide scoase din uz (DDT, Regent) de către o parte dintre persoanele intervievate.

Consumul de alcool și tutun prezent în comunitatea investigată poate crește vulnerabilitatea față de substanțe toxice (pesticide), cu atât mai mult cu cât patologia cronică respiratorie și cardiovasculară declarată este frecventă.

Cerealele, legumele și/sau fructele produse în fermele proprii sunt destinate în principal consumului în familie.

Aplicatoarele cel mai frecvent utilizate sunt cele sub formă de dispozitive de pulverizare, în special pentru insecticidele utilizate la culturi.

În timpul aplicării pesticidelor persoanele intervievate nu utilizează echipamente complete de protecție.

În ceea ce privește obiceiurile de igienă personală, majoritatea intervievaților (76%) se spală pe mâini și brațe imediat după aplicarea pesticidelor, numai o parte dintre aceștia (49,33%) fac baie sau duș complet.

90% dintre cei 75 respondenți care utilizează pesticide își schimbă hainele de lucru imediat după prepararea și aplicarea pesticidelor, chiar și în cazul în care o cantitate mică de pesticide ajunge pe haine. 8 persoane din 75 își schimbă hainele doar la sfârșitul zilei de lucru.

Cunoștințele populației investigate cu privire la manipularea pesticidelor este deficitară.

9. ASPECTE ALE MORBIDITĂȚII LA POPULAȚIA DIN LOCALITATEA SÂNCRAIU

Un risc deosebit de mare de expunere la substanțe chimice periculoase este asociat cu utilizarea pesticidelor în agricultură, în special utilizarea pesticidelor organofosfatice, care sunt insecticidele cele mai frecvent utilizate pe scară largă și în mod obișnuit la nivel mondial. Expunerea la pesticide a fost asociată cu o creștere a incidenței cazurilor de limfom non-Hodgkin, mielom multiplu, sarcom de țesuturi moi, sarcom pulmonar și cancer de pancreas, stomac, ficat, vezică urinară și vezică biliară, boala lui Parkinson, boala Alzheimer și afectarea funcției de reproducere. Alte afecțiuni cronice asociate expunerii la pesticide în general sunt astmul bronșic, boli cardiovasculare, bronhopneumopatie cronică obstructivă. Având în vedere aceste constatări, detectarea populațiilor la risc constituie o prioritate.

9.1. Antecedente patologice la lotul investigat

Materiale și metode

Din populația generală a localității Sâncraiu a fost selectat un eșantion de 100 de locuitori care au fost invitați să-și dea acordul și să participe la un studiu pe bază de chestionar. Prin acest chestionar au fost culese date privind o serie de îmbolnăviri cunoscute ca relaționate expunerii la pesticide. Bazele de date și prelucrarea acestora s-a făcut cu ajutorul programului Excel.

Rezultate și discuții

Antecedentele personale patologice raportate de către persoanele înrolate în această etapă a studiului au constat în boli cronice și acute, dintre care au predominat bolile cardiovasculare și respectiv pneumonia. Alte tipuri de patologii cronice întâlnite în ordinea frecvenței au fost: boli ale sistemului nervos, boli renale (exceptând litiaza renală), astm bronșic, BPOC, diabet, bronșită cronică, enfizem pulmonar, Limfom Hodgkin, cancer cu alte localizări și depresie.

În urma prelucrării chestionarului au fost identificați câțiva subiecți la care diverse simptome au fost relaționate afirmativ cu utilizarea pesticidelor. Dintre acești subiecți 5,33% semnalează uneori iritații cutanate, 4% semnalează iritații oculare și 1,33% dureri de cap și amețeli uneori. Alți subiecți asociază folosirea pesticidelor disconfortului toracic (4%), iritațiilor oculare (2,67%) și cutanate (1,33%). Greața, vărsăturile, durerile de cap, oboseala și nervozitatea, dar și depresia (1,3%) au fost deasemenea asociate cu utilizarea pesticidelor de către subiecți.

În studiul nostru 3 persoane au declarat afecțiuni cronice respiratorii însă niciuna dintre acestea nu a semnalat asocierea tusei cu expunerea la pesticide. Mai mult decât atât subiecții care au semnalat asocierea tusei cu expunerea la pesticide erau fumători și ca urmare asocierea acestei expuneri specifice cu simptomele respiratorii este greu de confirmat.

9.2. Caracterizarea sănătății populației generale din localitatea Sâncraiu

Materiale și metode

Pentru caracterizarea stării de sănătate a populației din localitatea Sâncraiu am cules din evidențele medicului de familie din localitate date referitoare la numărul de cazuri pe tipuri de afecțiuni (codificare ICD 10). Datele au fost extrase pentru perioada 2003-2013, perioadă în care asistența medicală în localitate a fost asigurată de același medic. S-au calculat morbiditatea specifică pe cauze și grupe de vârstă și prevalența bolilor cronice. Morbiditatea specifică pe cauze și grupe de vârstă arată frecvența cazurilor noi de o anumită boală, într-un anumit teritoriu și pe o perioadă de timp. În cazul prevalenței, boala cronică apare o singură dată ca și caz nou.

Morbiditatea specifică pe cauze și grupe de vârstă s-a calculat după formula:

$$\frac{\text{Nr. cazuri noi de boală "X" la vârsta "Y"}}{\text{Nr. locuitori de vârstă "Y"}} \times 100\ 000$$

Prevalența bolilor cronice, reprezentând totalitatea cazurilor noi și vechi de îmbolnăviri, s-a calculat cu formula de mai jos:

$$P_r = \frac{b_n + b_v}{L} \times 100$$

Unde:

P_r = indice de prevalență totală

b_n, b_v = boli noi depistate și boli cunoscute anterior

L = numărul mediu de locuitori

Rezultate și discuții

Morbiditatea specifică pe cauze și grupe de vârstă înregistrată la medicul de familie în anii 2004-2013 s-a calculat prin raportare numărului de îmbolnăviri la 100000 de locuitori.

În cazul copiilor afecțiunile cronice ale căilor respiratorii reflectă o morbiditate specifică de 4390,2 ‰ (morbidity specifică prin astm bronșic a fost de 487,8 ‰). Morbiditatea specifică prin anemii (2682,9 ‰) în principal nutriționale, este un fapt surprinzător pentru o localitate cu un standard de viață relativ crescut. Între afecțiunile cronice înregistrate la copii s-au numărat și cardiopatiile și hepatitele cronice.

Afecțiunile acute sunt dominate ca morbiditatea specifică pe cauze și grupe de vârstă de cele ale căilor respiratorii superioare ($257987,8 \pm 109534,3 \text{ }^0/_{0000}$), respectiv inferioare ($92012,2 \pm 63895,2 \text{ }^0/_{0000}$). Alte afecțiuni acute cu frecvență mult mai mică, dar înregistrate la copii din localitatea Sâncraiu sunt dermita alergică, urticaria și eritemul, conjunctivita, gastrita și duodenita.

Ierarhizarea bolilor cronice la adulți (valori medii 2004-2013) a arătat că grupul de afecțiuni care domină spectrul morbidității în localitatea Sâncraiu este cel al bolilor cardiovasculare ($5933,5 \text{ }^0/_{0000}$) și dintre acestea cardiopatiile ischemice și hipertensiunea sunt numeroase ($1451,0$ și $573,0 \text{ }^0/_{0000}$). La mare diferență se situează pe locul 2 afecțiunile respiratorii cronice ($1099,8 \text{ }^0/_{0000}$), acest grup de boli incluzând căile respiratorii superioare și inferioare și cordul pulmonar cronic. Urmează în ordine descrescătoare alte grupuri de afecțiuni, dintre care tumorile maligne se situează pe poziția 5-a ($360,4 \text{ }^0/_{0000}$).

În ceea ce privește afecțiunile acute, calculate pentru aceeași perioadă de timp, clasează pe primele două locuri, la fel ca și în cazul copiilor, afecțiunile acute ale căile respiartorii superioare și inferioare ($13123,8 \pm 3910,7 \text{ }^0/_{0000}$ respectiv $8539,7 \pm 4183,7 \text{ }^0/_{0000}$). Celelalte afecțiuni acute au reflectat morbidități specifice mult mai mici și în ansamblu incidența bolilor acute ca ierarhizare este cea comună în rândul populației adulte.

Prezentăm în continuare evoluția anuală pe perioada 2003-2013 a afecțiunilor înregistrate în rândul adulților și copiilor din localitatea Sâncraiu.

Graficele pentru copii și adulți au fost suprapuse, scara de raportare fiind în partea stânga pentru copii și în partea dreaptă pentru adulți. Datorită curbei neregulate a incidențelor, s-a aplicat o linie de trend polinomial de ordin 3. Trendul polinomial se utilizeaza pentru descrierea fenomenelor neliniare.

Anemiile prin carență alimentară întâlnite în special la copii, dar fără să fie excluse în rândul adulților, au avut morbidități specifice variabile: la copii valori crescătoare între anii 2006-2009 cu vârfuri în anii 2005, 2009, 2010 și 2012 și cele mai mici valori înregistrate în anul 2013, la adulți cele mai mari valori au fost înregistrate în anul 2008 și o curba descrescătoare între anii 2010-2013.

Morbiditatea specifică prin conjunctivită a avut o evoluție neregulată atât la copiii cât și la adulți, în anul 2010 constatându-se o valoare maximă la copii și minimă la adulți.

Infecțiile acute ale căilor respiratorii superioare și inferioare (morbiditate specifică), între anii 2004-2013, au înregistrat un trend descrescătoare în ambele cazuri.

Bolile cronice sunt caracterizate în general prin progresia lor lentă și durata pe termen lung, fiind considerate principala cauză a mortalității în prezent în întreaga lume. Există date, chiar dacă limitate, privind expunerea la pesticide și diferite tipuri de boli cronice umane,

inclusiv sindromul oboselii cronice, boli autoimune, cum ar fi lupus eritematos sistemic și artrita reumatoidă. (Mostafalou & Abdollahi, 2013)

În ceea ce privește bolile cronice ale căilor respiratorii superioare (Figura 21) se constată un trend polinomial la copii, cu aspect descrescător în anii 2004-2006 și 2010-2013. Spre deosebire de copii, variabilitatea incidenței a fost mai mică în azul adulților pentru acest tip de afecțiuni.

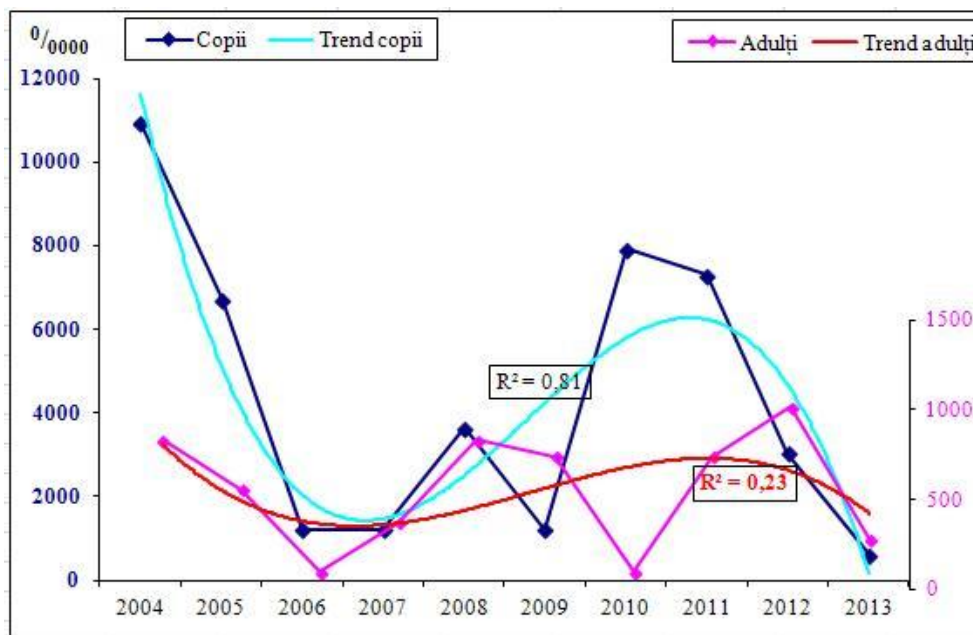


Figura 21: Morbiditatea specifică prin afecțiuni cronice ale căilor respiratorii superioare

Dintre afecțiunile pulmonare cronice astmul rămâne o afecțiune cu frecvență în creștere pe plan mondial și cu consecințe dintre cele mai severe. Urmărind incidențele astmului la copii în anii luați în studiu observăm doi ani cu valori maxime (2006 și 2012), dar și patru ani în care nu s-a înregistrat nici un caz de îmbolnăvire (2004, 2007, 2011 și 2013). La adulți evoluția incidențelor este mult mai oscilantă decât în cazul copiilor.

Afecțiunile pielii (dermita alergică de contact, urticaria și eritemul) au înregistrat o evoluție variabilă dar asemănătoare la adulți și copii, cu valori maxime în anii 2004, 2009 și valori minime în anii 2007, 2012.

Tumorile maligne au fost centralizate în evidența medicului de familie numai din anul 2005, având o prevalență cu trend crescător important din anul 2007 și cu un vârf înregistrat în anul 2013.

Din grupul bolilor metabolice s-a observat un trend net crescător în ceea ce privește prevalența diabetului zaharat, cu un număr de bolnavi nou intrați în evidență între 0,4 și 0,64 % din anul 2006. Creșterea prevalenței observabilă din anul 2008 (similar cu fenomenul la nivel național) este datorată în principal programelor naționale de sănătate desfășurate în perioada 2008-2009 care au permis diagnosticarea unor număr crescut de cazuri noi.

Dintre bolile cardiovasculare foarte frecvente în comunitatea investigată hipertensiunea arterială a înregistrat prevalențe mari (cu un număr de noi înregistrări peste 2 ‰) în anii 2009 și 2010. Trendul crescător s-a observat și în cazul cardiopatiei ischemice cu un aport de bolnavi nou intrați de peste 2 ‰ în anul 2007.

Prevalența afecțiunilor cerebro-vasculare existente este relativ constantă, între 20 și 24 ‰, cu înregistrări de noi îmbolnăviri, de peste 1 ‰, numai în anii 2006 și 2009.

În ceea ce privește bolile pulmonare cronice bronhopneumopatia obstructivă cronică (BPOC) a avut un trend crescător evident, numărul de cazuri noi fiind sub 1 ‰.

Afecțiune severă, cordul pulmonar cronic, a înregistrat un număr de bolnavi aflați în evidență medicului de familie cu un trend crescător în ultimii ani (2010-2013); O altă caracteristică este faptul că există ani în care nu s-a înregistrat nici o îmbolnăvire nouă (2003, 2009 și 2013). În cazul cirozei și hepatitei cronice s-a înregistrat același trend crescător, cazurile noi înregistrate fiind în toți anii mai puțin de 0,5 ‰, exceptând 2008 când s-a înregistrat o prevalență a noilor intrați de 0,56%. Referitor la prevalența insuficienței renale cronice acesta are un aspect crescător numai între anii 2003-2008, cu mulți ani în care nu s-a înregistrat nici o îmbolnăvire.

9.3. Frecvența pe trimestre a unor afecțiuni care ar putea fi asociate cu utilizarea pesticidelor (2004-2013)

Pentru a vedea în ce măsură expunerea la pesticide ar putea conduce la efecte imediate în rândul copiilor și adulților, am calculat frecvența trimestrială a unor îmbolnăviri specifice. Cumulat (adulți și copii), dermitele alergice de contact, exeme, urticaria și eritemul au avut cele mai crescute valori în trimestrele II și III, fiind posibil cauzate de factori naturali (polen).

Conjunctivitele calculate tot ca frecvențe trimestriale pentru adulți și copii s-au situat în jurul a 30 ‰ în trimestrul III și cu frecvență mai scăzută și egală în trimestrele I și II.

Evoluția distribuției trimestriale a conjunctivitei arată că în rândul copiilor frecvența scade din trimestrul I spre trim IV în timp ce în rândul adulților frecvența a fost distribuită relativ uniform cu un vârf în trimestrul III.

Spre deosebire de adulți frecvența cea mai mare a copiilor cu rinita alergică și vasomotorie apare pe perioada studiată (2004-2013) în trimestrul II și urmată de trimestrul III.

Evoluția trimestrială a frecvenței astmului bronșic arată în cazul adulților un aspect sezonier clar, cea mai mare frecvență identificându-se primăvara și sugerând o natură/componentă alergică predominantă a bolii. Prezența frecvențelor celor mai mari ale astmului în trim III și IV (sezon rece) sugerează natura/componenta infecțioasă la copii, în acest sezon circulația tulpinilor virale cu tropism respirator și reintrarea copiilor în colectivități fiind factori cauzali importanți ai bolii. (Figura 29)



Figura 29: Distribuția trimestrială (%) a astmului bronșic

În sezonul rece se observă că și frecvența bronșitei cronice și a BPOC la adulți este net superioară celorlalte perioade ale anului.

Dermita alergică de contact, urticarie și eritemul evoluează în paralel, aproape suprapuse ca frecvență (la adulți și copiii) în trimestrele II și III ale anului.

CONCLUZII

Afecțiunile raportate de către subiecții incluși în studiu, ca răspuns la întrebările formulate de noi în chestionar, au inclus afecțiuni ale sistemului nervos, aparatului cardiovascular și respirator, renal și cancere cu diferite localizări. Dintre bolile cronice declarate au predominat bolile cardiovasculare și dintre bolile acute a predominat pneumonia.

Un număr mic de subiecți au declarat simptome afirmativ asociate cu folosirea pesticidelor și anume iritații cutanate (uneori 5,33%, frecvent 1,33%), iritații oculare (uneori 1,33%, frecvent 2,67%), dureri de cap (1,33%), frecvent disconfort toracic (4%) și alte simptome ca greață, vărsături, dureri de cap și oboseală.

În cazul copiilor morbiditatea (media în perioada 2004-2013) este dominată de afecțiunile cronice ale căilor respiratorii (locul unu - 4390,2 ‰) și de astmul bronșic (locul trei - 487,8 ‰).

În ceea ce privește bolile cronice ale căilor respiratorii superioare s-a constatat o evoluție cu un trend descrescător la copii în anii 2004-2006 și 2010-2013. În mod particular, astmul bronșic în cazul copiilor a avut incidențe foarte variabile.

Afecțiunile acute au fost dominate ca morbiditate specifică de cele ale căilor respiratorii superioare ($257987,8 \pm 109534,3$ ‰), respectiv inferioare ($92012,2 \pm 63895,2$ ‰).

Grupul de afecțiuni care domină morbiditatea la adulți în localitatea Sâncraiu este cel al bolilor cardiovasculare ($5933,5$ ‰) morbiditate crescută în principal datorită cardiopatiilor ischemice și hipertensiuni arteriale.

Afecțiunile respiratorii cronice ($1099,8$ ‰) sunt a doua cauză de morbiditate la adulți, incluzând boli ale căilor respiratorii superioare și inferioare și cordul pulmonar cronic și care au avut o distribuție în perioada de timp studiată, mai puțin variabilă, comparativ cu ceea ce s-au observat în cazul copiilor (excepție cordul pulmonar cronic). Astmul bronșic a avut atât frecvențe cât și variabilitate în timp mai mici decât în cazul copiilor.

Tumorile maligne au avut valori medii a morbidității specifice în perioada 2005-2013 de $360,4$ ‰, având un trend crescător și un vârf înregistrat în anul 2013.

La fel ca și în cazul copiilor afecțiunile acute la adulți au fost dominate de cele ale căilor respiratorii superioare și inferioare cu trend descrescătoare la ambele grupe populaționale.

Alte afecțiuni acute cu frecvență mult mai mică, dar înregistrate la copii și adulți sunt dermita alergică, urticaria și eritemul, conjunctivita, gastrita și duodenita cu evoluții asemănătoare în perioada studiată.

În ceea ce privește prevalența afecțiunilor cronice tiroidiene, diabetul zaharat, bolile cardiovasculare, bronhopneumopatia obstructivă cronică, ciroza și hepatitele au avut cu trend crescător însă cu număr de bolnavi noi anual foarte diferit. Cele mai multe cazuri noi de îmbolnăvire (media 2003-2013) au avut ca și cauză hipertensiune arterială și cardiopatia ischemică. Bolile cerebrovasculare au avut o prevalență relativ constantă cu un aport mediu de cazuri noi anual de $0,70$ ‰.

Dermita alergică de contact, urticaria și eritemul au evoluat în paralel, aproape suprapuse ca frecvență la adulți și copii, în trimestrele II și III ale anului.

Distribuția trimestrială a frecvenței conjunctivitei atât la adulți cât și la copii este diferită, înregistrând un maxim pentru copii în trimestrul I și pentru adulți în trimestrul III.

Spre deosebire de adulți frecvența cea mai mare a copiilor cu rinita alergică și vasomotorie apare pentru perioada studiată (2004-2013) în trimestrul II și urmată de trimestrul III.

Evoluția trimestrială a frecvenței astmului bronșic arată în cazul adulților un aspect sezonier clar, cea mai mare frecvență identificându-se primăvara, iar la copii în sezonul rece (trim III și IV). Frecvența bronșitei cronice și a BPOC la adulți este net superioară în sezonul rece comparativ cu celelalte perioade ale anului.

10. STATUSUL RESPIRATOR ÎN RELAȚIE CU EXPUNEREA LA PESTICIDE ÎN LOCALITATEA SÂNCRAIU

În prezent, bolile respiratorii sunt o problemă de sănătate importantă pentru lucrătorii agricoli. Un risc crescut de apariție a afecțiunilor respiratorii, cum ar fi astmul și bronșita cronică în rândul lucrătorilor agricoli a fost raportat în studii (Mostafalou & Abdollahi, 2013, Hernandez et al., 2011; Kimbell-Dunn et al., 2001; Radon et al., 2001). Expunerea la pesticide în relație cu activitățile agricole a fost asociată cu un risc crescut de simptome respiratorii (Slager et al., 2009; Sprince et al., 2000). Lucrătorii agricoli sunt de obicei expuși la o gamă largă de substanțe chimice diferite. Contactul cu aceste substanțe apare în timpul preparării soluțiilor de stropit, manipulării furtunurilor, spălării hainelor contaminate și aplicării tratamentelor la animale și nu se limitează numai la aplicarea produsului (Neice et al., 2005).

Materiale și metode

În vederea determinării efectelor legate de utilizarea pesticidelor, a fost realizat un studiu asupra populației din zona rurală Sâncraiu, România, pe perioada anului 2011 (Lovász & Gurzău, 2011). Din lotul de 100 de subiecți investigați pe baza unui chestionar în studiul care a început în anul 2011, 39 subiecți au fost de acord să participe la evaluarea statusului respirator pe baza efectuării unor probe funcționale respiratorii.

Spirometria este metoda cea mai frecvent utilizată pentru testarea funcției pulmonare.

În această lucrare a fost utilizat spirometrul/peakflow-metrul portabil MicroLoop, produs de CareFusion, dispozitiv cu circuit închis (întregul ciclu al respirației, inspir/expir, se realizează prin piesa bucală) care poate măsura 41 de parametrii spirometrici și poate stoca datele și rezultatele a peste 2000 de subiecți.

Estimarea asociațiilor dintre expunerea la pesticide și funcția pulmonară s-a efectuat cu ajutorul programului Excel. În prelucrările statistice s-au utilizat testul t (Student) pentru diferențele dintre medii, „testul χ^2 ” (testul chi-pătrat Pearson) pentru frecvențe, valoarea $p \leq 0,05$ a fost determinată pentru nivelul de semnificație, iar testul Wilcoxon pentru a determina mărimea diferențelor dintre rezultate.

Rezultate și discuții

Din totalul de 39 de subiecți, 66,7 % au fost de gen feminin și respectiv 33,3 % de gen masculin, cu vârste cuprinse între 22 și 72 ani, media de vârstă fiind 44,94 ani cu o deviație standard de 13,44 ani.

Media pentru capacitatea vitală forțată (FVC) determinată în eșantionul investigat a fost de $3,63 \pm 0,97$ L, ceea ce reprezintă 101,64% din valorile teoretice calculate. Pentru subiecți examinați media volumului expirator forțat într-o secundă (FEV_1) a fost de $2,94 \pm 0,78$ L, adică 95,90% din valoarea teoretică.

Debitul expirator forțat în decursul unor intervale stabilite (FEF 25-75%) prezintă diferențe semnificative față de valorile teoretice. Pentru FEF 25% nu există diferențe semnificative între valorile determinate și cele teoretice, în schimb pentru FEF 50% și 75%, diferența este puternic semnificativă ($p=0,002$). Ceilalți parametri ai funcției respiratorii nu au prezentat diferențe semnificative între valorile determinate și valorile teoretice calculate.

Funcția respiratorie este influențată de mulți factori, de exemplu fumatul, încălzirea locuinței, expunere profesională și expunerea la alți poluanți. Aplicarea pesticidelor este un factor de risc în afectarea funcției respiratorii.

Etapă următoare a studiului a fost evaluarea diferențelor între funcțiile respiratorii la grupul care aplică pesticide în raport cu grupul care nu aplică pesticide.

Testul de semnificație "t" s-a efectuat între cei care nu aplică pesticide și cei care aplică pesticide în cazul valorilor procentuale medii realizate față de cele estimate, iar testul Wilcoxon între valorile realizate și cele estimate la fiecare lot în parte. Testul student "t" nu arată diferențe semnificative, iar testul Wilcoxon are o semnificație mai mare ($p<0,01$) în cazul FEV_1 la cei care aplică pesticide fără echipamente de protecție. ($T=10, p<0,01$)

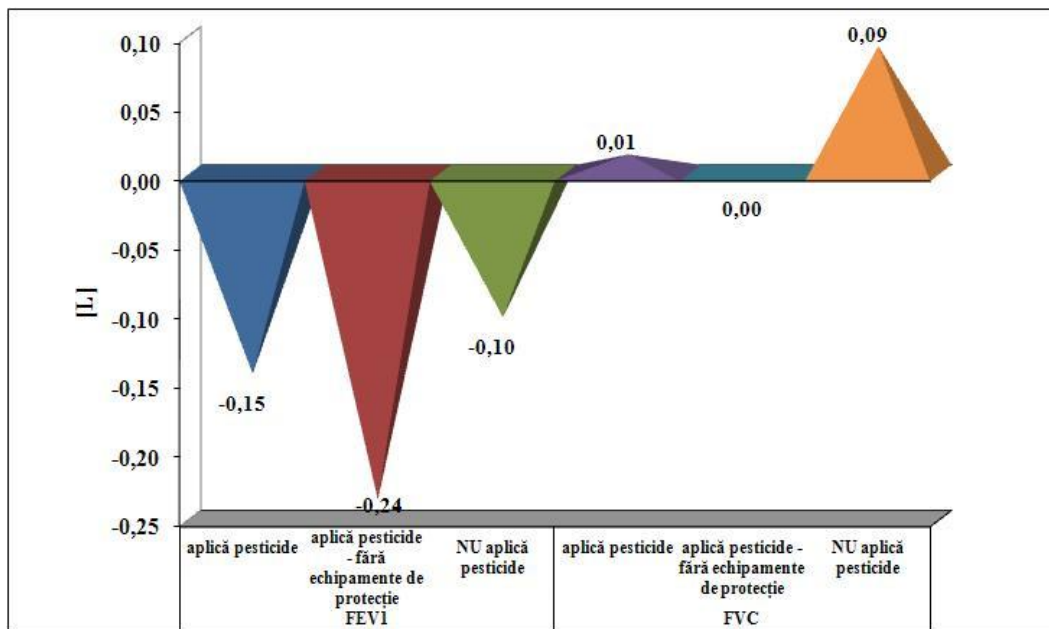


Figura 31: Diferențe în funcția respiratorie realizată față de cea estimată

După cum se observă în Figura 31, există diferențe între grupul expus la pesticide și cel neexpus, dar nu ating valoarea nivelului de semnificație pentru medii, de asemenea testele chi-pătrat (χ^2) nu prezintă diferențe semnificative în ceea ce privește procentul determinat din cel teoretic calculat.

De asemenea, ceilalți parametri nu prezintă diferențe semnificative nici ca medii și nici ca frecvențe.

Testul Wilcoxon arată diferențe semnificative în toate cazurile (PEF, FEF 25, FEF 50, FEF 75, FEF 25-75%) între valorile realizate și cele estimate. În toate cazurile $p < 0,01$, exceptând FEF 75 la cei care nu aplică pesticide, unde $p < 0,02$, dar observăm că T este mai mic în cazul celor care aplică pesticide fără echipamente de protecție, ceea ce ne arată că diferențele între valorile realizate și cele estimate este mai mare.

Debitul expirator maxim de vârf (PEF) la subiecții care aplică pesticide (subiecții care folosesc echipamente de protecție și cei care nu folosesc echipamente de protecție) a fost realizat în proporție de 93,96% din cel estimat, astfel că cei care aplică pesticidele fără echipamente de protecție au realizat 92,22% din cele estimat, iar cei care nu folosesc pesticide au avut cea mai mare procent la PEF din cele estimate (99,75%).

Testul student "t", al diferențelor dintre valorile medii a celor care nu aplică pesticide și cei care aplică pesticide fără echipamente de protecție este semnificativ ($p < 0,05$) în cazurile FEF 50, 75 și 25-75%

În figura de mai jos (Figura 35) putem observa că cei care aplică pesticidele fără echipament de protecție au în toate cazurile valori mai mici ale procentelor realizate din cele estimate.

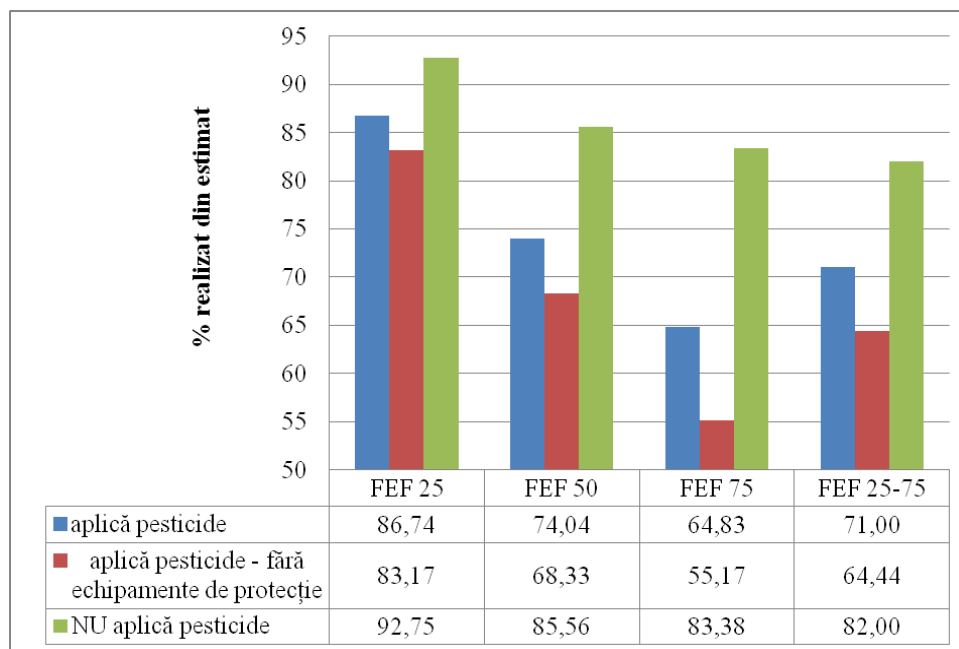


Figura 35: Valori procentuale medii (realizat din estimat) - debitul expirator forțat în decursul unor intervale stabilite (FEF25, FEF 50, FEF 75 și FEF 25-75) la grupul care aplică pesticide, aplică pesticide fără echipamente de protecție și grupul care nu aplică pesticide

Testul student "t" s-a efectuat pe diferențele dintre mediile realizate de cei care nu aplică pesticide și cei care aplică pesticide cu și fără echipamente de protecție. În cazul FEV₁/FVC diferența de medii este apropiată de limita de semnificație (p=0,06).

Testul Wilcoxon arată diferențe semnificative mai mari între valorile realizate și cele estimate în cazul celor care aplică pesticide fără echipamente de protecție (p < 0,01).

În cazul raportului FEV₁/FVC (care poate arăta existența unor probleme respiratorii) Testul χ^2 arată diferențe semnificative între cei care aplică pesticide și cei ce nu aplică pesticide, când acest raport este mai mic de 80%.

După cum se observă în figura de mai jos (Figura 37) la grupul care aplică pesticide fără echipamente de protecție există o diferență mare între vârsta reală și cea estimată de dispozitivul de spirometrie, adică vârsta pulmonară (-7,25 ani), aceasta diferență este semnificativă p=0,04. Dacă luăm tot grupul care aplică pesticide (cu echipamente de protecție și fără echipamente de protecție) diferența este aproape de limita de semnificație (p=0,08). La grupul neexpus există o diferență foarte mică între vârsta reală și vârsta pulmonară (-0,35 ani).

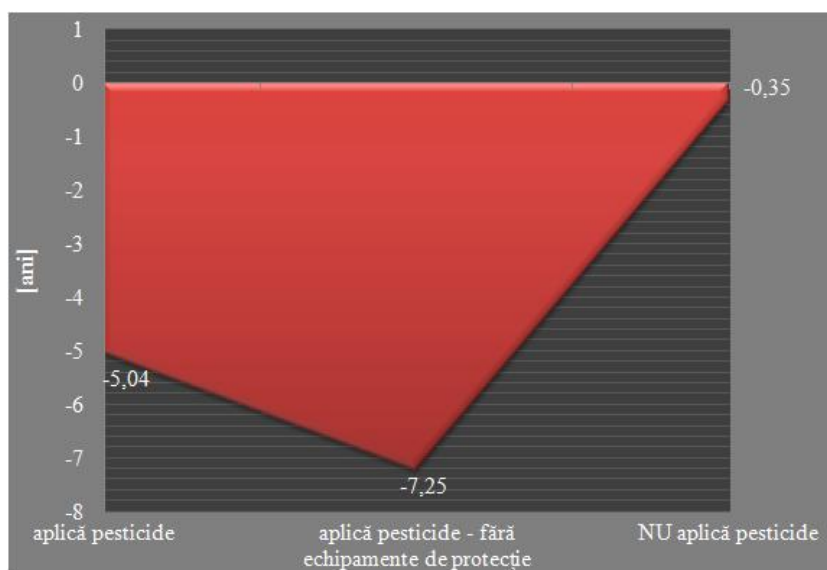


Figura 37: Diferența dintre vârsta reală și vârsta pulmonară estimată în funcție de expunerea la pesticide

Pesticidele sunt potențiali factori de risc pentru boli respiratorii în rândul fermierilor, cele mai multe cercetări sugerând asocierea cu astmul și simptomele asociate. Mai multe pesticide specifice au fost asociate cu respirația șuierătoare în rândul agricultorilor și aplicatorilor de pesticide artificiale în studiul de impact asupra sănătății în relație cu activitățile din agricultură (Hoppin et al. 2002; Hoppin, 2006). Pesticidele au fost asociate cu astmul în rândul agricultorilor. (Hernandez et al., 2011; Slager, et al., 2009; Senthilselvan et al., 1992). Bolile respiratorii, inclusiv bronșita cronică sunt o cauză importantă de morbiditate în rândul fermierilor și familiilor lor (Schenker, 2000).

CONCLUZII

În ansamblu, la grupul examinat nu există diferențe semnificative între valorile funcției respiratorii testate și cele prognozate în funcție de vârstă, sex, înălțime și greutate, cu excepția parametrilor FEV 50% și 75%, pentru care este posibil să se ia în considerare un grad de obstrucție bronșică.

Pentru toți parametrii funcționali respiratorii explorați s-au observat diferențe între grupul care aplică pesticide și grupul care nu aplică pesticide, dar acestea nu ating limita semnificației statistice.

Există o situație deosebită în cazul vârstei pulmonare estimate care este cu 4,59 ani mai mare pentru cei expuși la pesticide și fumat în raport cu cei care nu sunt expuși, la care nu există nici o diferență.

Având în vedere că aplicatorii cel mai frecvent utilizați sunt cei sub formă de dispozitive de pulverizare și în concordanță cu rezultatele testelor exploratorii pulmonare statusul respirator al subiecților care utilizează pesticide poate fi afectat.

11. DISPERSIA PESTICIDULUI CLORPIRIFOS-METIL ÎN AER – MODEL EXPERIMENTAL

Deoarece inhalarea poate constitui o cale importantă de expunere la pesticide, prezentul studiu a evaluat expunerea fermierilor la clorpirifos-metil în timpul unei sesiuni experimentale de pulverizare. Acest studiu s-a desfășurat în luna mai 2013, în extravilanul localității Sâncraiu pe un teren agricol necultivat, cu scopul de a evidenția în condiții de teren dispersia în aer a clorpirifos-metilului (O,O-dimetil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioat), un compus care aparține grupei de pesticide organofosfatice și calcularea dozei de expunere prin inhalare atât la adulți cât și la copii. Produsul comercial utilizat a fost RELDAN 22 EC, care are ca substanța activă clorpirifos-metil și acționează ca insecticid acaricid făcând parte din grupa III de toxicitate (puțin periculos conform WHO și moderat toxic conform US EPA) (HSDB).

Materiale și metode

Pentru măsurarea concentrațiilor de pesticide din aer în timpul pulverizării s-au efectuat 3 ședințe de pulverizare cu pompa manuală (Volpi) cu duza regalată la orificiile cele mai mici (pulverizări fin) a câte 20 de minute fiecare cu insecticidul RELDAN 22 EC, având ca substanța activă clorpirifos-metil 225g/l. Clorpirifos-metil este un pesticid organofosfatic cu spectru larg de combatere, acționând prin contact, ingestie și vapori în culturile de pomi fructiferi, legume, vița de vie precum și dăunătorii de depozit.

Soluția de pulverizare a fost preparată la fața locului din 10 l apă și 22 ml Reldan 22 EC înainte de fiecare ședință de stropire. Pulverizările cu pompa manuală s-au efectuat la o înălțime între 0,5 m și 1,5 m dintr-un punct fix pe direcția vântului. Probele de aer au fost colectate cu ajutorul pompelor de prelevare cu tuburi absorbante (tub OVS-2: filtru de cuarț de 13mm, XAD-2 140/270 mg). Pompa de prelevare a fost setată și calibrată la un debit de 1 L/min cu ajutorul unui rotametră înainte de fiecare set de prelevare a probelor. Tuburile absorbante au fost fixate la înălțimi de 0,9 (nivelul respirator la copii) și 1,5 m (nivelul respirator la adulți) și la distanțe de 0 m, 2 m și 5 m pe direcția vântului de la locul pulverizării. După fiecare set de stropire (pulverizare) au fost schimbate cartușele adsorbante.

Condițiile meteorologice (temperatura, umiditatea, presiunea, viteza și direcția vântului) au fost monitorizate în timpul fiecărui experiment cu ajutorul stației meteo Irox Pro X instalată la 1,5 m de sol.

Pulverizările au fost efectuate cu echipamente de protecție complete (măști de gaze, ochelari de protecție, mănuși de protecție antichimică, combinezon antichimic și cizme de cauciuc).

Probele au fost transportate la laborator în lăzi izoterme și apoi păstrate în frigider până la analiză.

Metoda de eșantionare pentru măsurarea concentrației de pesticid în aer a respectat manualul de metode analitice NIOSH, numărul 5600. (NIOSH 5600, 1994). Capacul din plastic și inelul de prindere din politetrafluoretilenă (PTPE) a tubului absorbant au fost înlăturate în timpul analizei. Filtrul de cuarț și secțiunea frontală XAD-2 au fost transferate într-un tub de 4 ml, iar mufa scurtă din spumă poliuretanică, împreună cu secțiunea de rezervă XAD-2 au fost transferate într-un tub separat de 4 ml. Solventul de desorbție (2 ml acetonă/soluție toluen: 1/9) a fost adăugat la fiecare flacon și lăsat să stea timp de 30 minute. Proba a fost apoi extrasă într-o baie ultrasonică timp de 30 minute. Cu o pipetă Pasteur se transferă faza lichidă în tuburi de probă de 1,5 ml și se analizează pe gaz cromatograf cuplat cu spectrometru de masă (GCMS-QP2010 Plus).

Controlul calității s-a efectuat prin metode specifice, pentru a evalua acuratețea analizelor noastre, în conformitate cu standardele și certificările Asociației de Acreditare din România.

În prelucrarea statistică ANOVA, s-au utilizat testul „t” (Student) și testul „r” (Pearson-Bravais).

Estimarea dozelor de expunere la clorpirifos-metil

Expunere prin inhalare

Pe baza concentrațiilor cele mai mici, cele mai mari și mediilor măsurate de clorpirifos-metil în timpul experimentului s-a calculat doza zilnică prin inhalare la copii (6-8 și 12-14 ani) și la adulți, folosind un program de utilitate publică, Exposure Dose Calculator, aparținând ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) din cadrul CDC (Center for Disease Control and Prevention), care este folosit în evaluarea expunerii în Statele Unite.

Factorul de expunere reprezintă cât de des și pentru cât timp o persoană este expusă unui factor de mediu contaminat și ia în considerare frecvența, durata și timpul de expunere (ATSDR, 2005). În cazul nostru factorul de expunere este egal cu 1, reprezentând o expunere zilnică. Greutatea corporală este utilizată în ecuația de calcul a dozei de expunere deoarece în cazul expunerii la aceeași cantitate dintr-o substanță, persoanele cu o greutate corporală mai mică vor primi o doză relativ mai mare din acea substanță comparativ cu persoanele cu o greutate corporală mai mare (ATSDR, 2005).

Rezultate și discuții

În timpul experimentului au fost colectate 18 probe pentru determinarea concentrațiilor de clorpirifos-metil în aer. Concentrațiile de clorpirifos-metil măsurate în aer în timpul celor trei serii de pulverizare au variat între 0,0003 mg/m³ și 0,0219 mg/m³. Concentrația maximă în timpul celor trei serii de pulverizare (0,0219 mg/m³) a fost măsurată la o înălțime de 1,5 m și la o

distanță de 2 m de la locul aplicării. Cea mai mică concentrație ($0,0003 \text{ mg/m}^3$) a fost înregistrată la o viteză a vântului de 1,6 m/s la locul aplicării (la 0 m), la înălțimile de 0,9 m și 1,5 m (Figura 40).

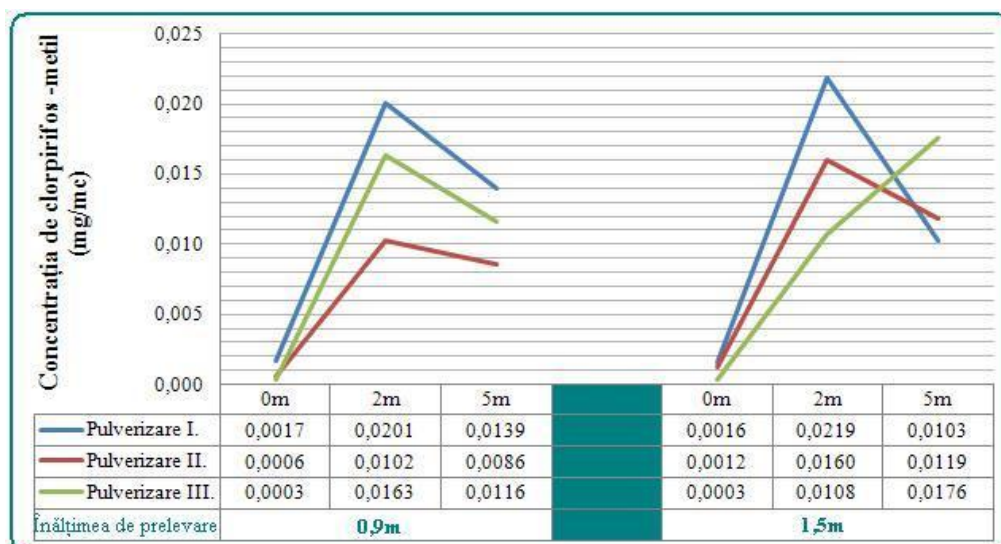


Figura 40: Concentrațiile de clorpirifos-metil în aer la cele trei serii de pulverizare

Odată cu creșterea vitezei vântului au scăzut concentrațiile de clorpirifos-metil măsurate în aer, atât la înălțimea de 0,9 m cât și de 1,5 m, în punctul de aplicare (0 m). La distanțele de 2 m și 5 m, concentrațiile s-au schimbat doar la înălțimea de 1,5 m, au scăzut în primul caz și au crescut la distanța de 5 m. Temperatura aerului, umiditatea și presiunea atmosferică au fost relativ constante în toate situațiile.

Testul ANOVA pentru un singur factor confirmă că nu există diferențe semnificative între pulverizări ($p=0,73$) referitor la concentrațiile măsurate de clorpirifos-metil în aer.

Testul de corelație "r" (Pearson-Bravais) demonstrează că nu există corelații între concentrația de clorpirifos-metil și înălțimea de prelevarea probei ($r=0,064$). Testul de corelație "r" - Pearson - Bravais- testul unilateral (one tail) (pentru un $p=0,05$ la 18 determinari "r" trebuie minim 0,4).

Testul „t” (Student) pentru concentrațiile medii medii măsurate la 0,9 m și 1,5 m arată că nu există diferențe semnificative ($p=0,8$) pe verticală. Pe de altă parte, Testul „t” (Student) pentru diferențe între concentrațiile medii arată că există diferențe foarte semnificative între probele colectate pe orizontală la 0 m, 2 m, respectiv 5 m ($p<0,001$) (Tabel 19). Același lucru este demonstrat prin aplicarea testului ANOVA pentru un singur factor ($f=33,6$ și $p<0,001$). Concentrațiile de clorpirifos-metil la 0 m și la 2 m scade în funcție de viteza vântului, în timp ce la distanța de 5 m concentrațiile cresc la 1,3 m/s respectiv 1,6 m/s.

Pornind de la concentrațiile cele mai mici, cele mai mari și medii măsurate de clorpirifos-metil timpul experimentului s-a calculat doza zilnică prin inhalare la copii (6-8 și 12-14 ani) și la adulți. Dozele zilnice obținute în fiecare situație au fost comparate cu doza zilnică acceptabilă (DZA) (WHO, 2009b).

Rezultatele au arătat că doza zilnică în raport cu diferite nivele de expunere (concentrații) scade odată cu vârsta, acest aspect fiind cel mai evident în cazul celor mai mari concentrații de pesticide luate în calcul. La concentrații similare de pesticide, doza zilnică la copii este mai mare în comparație cu adulții. În modelul nostru experimental, doza zilnică calculată nu atinge DZA, valorile calculate reprezentând un procent diferit din DZA (80,4% pentru copiii cu vârste cuprinse între 6-8 ani, 61,5% sau 49,2% pentru copiii cu vârste cuprinse între 12-14 ani și sub 50% pentru adulți).

În ceea ce privește genul, aceleași expuneri sunt asociate unor doze zilnice mai mari pentru bărbați față de femei, atât în cazul copiilor cât și adulților, fapt datorat ratei specifice de inhalare.

CONCLUZII

Concentrațiile de clorpirifos-metil măsurate în aer a fost cuprinse între 0,0003 mg/m³ și 0,0219 mg/m³.

Concentrațiile medii măsurate au arătat că nu au existat diferențe semnificative ale dispersiei pe verticală, în timp ce s-au evidențiat diferențe foarte semnificative între concentrațiile măsurate în probele colectate (dispersia) pe orizontală la 0m, 2m, respectiv 5m.

Factorul principal care a influențat concentrațiile de clorpirifos-metil în deviația pe orizontală a fost viteza vântului, observându-se o creștere a concentrațiilor la distanțe mai mari față de punctul de stropire.

Datele obținute au arătat ca dispersia pesticidului în funcție de viteza vântului conduce la pierderea unei cantități importante de substanță în afara ariei de stropire. Aceste pierderi se pot constitui în riscuri pentru sănătate cel puțin egale sau mai mari pentru populația situată în afara ariei de stropire, comparativ cu persoanele expuse pe aria de aplicare.

Doza zilnică calculată în raport cu diferite nivele de expunere umană scade odată cu vârsta; aceleași expuneri sunt asociate unor doze zilnice mai mari pentru bărbați față de femei, atât în cazul copiilor cât și adulților.

În modelul nostru experimental doza zilnică calculată a reprezentat între 50% și 80,4% din doza zilnică acceptabilă, situându-se astfel sub valorile protective pentru sănătatea umană.

12. DEGRADAREA ÎN SOL ȘI ABSORBȚIA DE CĂTRE PLANTE A PESTICIDULUI CLORPIRIFOS – METIL - MODEL EXPERIMENTAL

Comportamentul unui pesticid determină soarta acestuia în toate componentele mediului, inclusiv plantele. Pesticidele pot fi absorbite, acumulate, metabolizate în plante și/sau eliberate în mediul înconjurător. Aceste procese determină atât impactul pesticidelor asupra plantelor cât și caracteristicile reziduurilor de pesticide.

Cercetare noastră a avut ca scop monitorizarea degradării în sol și a absorbției de către plante a pesticidului clorpirifos-metil în condiții de teren și calcularea dozei de expunere la sol contaminat (prin contact dermic și ingestie) la adulți și copii.

Materiale și metode

Modelul experimental privind degradarea pesticidului clorpirifos-metil și absorbția de către plante a fost realizat în perioada 05.10.2013 - 27.04.2014 și a constat în:

(05.10.2013) Alegerea ariei de studiu (225 m^2), teren necultivat într-o zonă agricolă rurală, în extravilanul localității Sâncraiu și care nu a fost lucrat în ultimii 10 ani.

Alegerea a 10 zone de prelevare, din care 5 zone (A-E) în care solul era acoperit cu vegetație (marcate în verde) și 5 zone (F-J) în care am îndepărtat vegetația și am pregătit solul cu hârlețul până la aproximativ 20 cm adâncime (marcate cu maro), fiecare zonă având o suprafață de 1 m^2 . Pentru prevenirea păscutului accidental pe teren a fost pus un anunț cu informații privind stropirea recentă a terenului cu pesticidul.

(06.10.2013) Prelevarea primului set de probe de sol din cele 10 zone de prelevare, considerat ca momentul zero, înainte de stropire cu clorpirifos metil; probele s-au recoltat de la două adâncimi 0-5 cm și 30 cm. Pregătirea soluției de stropire cu RELDAN 22 EC având ca substanța activă clorpirifos-metil 225g/l (100 ml RELDAN 22 EC cu 10 l apă).

Pentru pulverizarea soluției s-a folosit o pompă de stropire manuală cu duza reglată la orificiile cele mai mici (pulverizare fină), stropirea făcându-se la înălțimea de cca. 50 de cm față de sol (duza orientată în jos). Pulverizarea s-a efectuat, timp de 15 minute, fără echipamente de protecție respiratorie și fără mănuși, dar cu purtarea cizmelor de cauciuc, pantaloni lungi și halat cu mânecă lungă. În acest fel am simulat modul de echipare descris de marea majoritatea a persoanelor participante în studiul pe bază de chestionar (Lovász & Gurzău, 2013). Condițiile meteorologice (temperatura, umiditatea, presiunea, viteza și direcția vântului) au fost monitorizate în timpul pulverizării cu ajutorul stației meteo Irox Pro X.

La 30 de minute după stropire s-au prelevat probe de sol din cele 10 zone de prelevare menționate de la adâncimile de 0-5 cm și 30 cm.

(13.10.2013) Prelevarea probelor de sol la 7 zile de la efectuarea pulverizării: s-au recoltat în total 20 de probe de sol din cele 10 zone de prelevare de la adâncimile stabilite. (Ca observație menționăm că în intervalul de după efectuarea pulverizării a urmat o săptămână în care a plouat două zile și temperatura nu a coborât nici noaptea sub 0 °C).

(20.10.2013) Prelevarea probelor de sol la 14 zile de la efectuarea pulverizării: s-au recoltat în total 20 de probe de sol din cele 10 zone de prelevare de la adâncimile stabilite.

(27.10.2013) Prelevarea probelor de sol la 21 zile de la efectuarea pulverizării: s-au recoltat în total 10 probe de sol, numai din cele 5 zone de prelevare fără vegetație, din cele două adâncimi stabilite (0-5 cm și 30 cm) (pentru că în probele prelevate din data de 20.10.2013 nu s-a mai găsit pesticidul clorpirifos-metil). Prelevarea unei probe mixte de vegetație (numai frunze verzi fără rădăcini) din cele 5 zone de recoltare cu vegetație.

(24.11.2013) Repetarea recoltării de probe de sol din zonele de prelevare fără vegetație, în total 10 probe (4 săptămâni de la ultimă prelevare, respectiv 49 de zile de la pulverizare), în condiții de scădere a temperaturii. Prelevarea unei probe mixte de vegetație (numai frunze verzi) din cele 5 zone de recoltare.

(16.02.2014) Recoltarea de probe de sol la 133 zile de la pulverizare atât din cele 5 zone de prelevare fără vegetație cât și din 2 zone unde vegetația nu a fost îndepărtată, în total 14 probe. S-au prelevat din nou probe vegetale (numai frunze uscate, fără rădăcini) din cele cinci zone de prelevare.

(27.04.2014) Prelevare de probe de vegetație de primăvară (203 zile de la efectuarea pulverizării) din cele 5 zone de prelevare de unde vegetația nu a fost îndepărtată încă de la începutul experimentului.

De fiecare dată au fost recoltate câte 500 grame de sol din fiecare zone de prelevare menționate anterior, în pungi de plastic, etichetate și transportate la laborator în lăzi izoterme și păstrate în frigider până la analiză (maxim 24 de ore).

Din cele 5 zone cu vegetație au fost prelevate câte cca. 100 grame amestec de plante fără rădăcini într-o pungă de plastic, etichetate și transportate la laborator în lăzi izoterme și păstrate în frigider până la analiză (maxim 24 de ore). În laborator au fost identificate următoarele plantele în probele prelevate: *Alopecurus pratensis*, *Festuca pratensis*, *Poa pratensis*, *Plantago lanceolata*, *Ranunculus acris*, *Taraxacum officinali*, *Achillea millefolium*, *Trifolium pratense*. Plantele recoltate sunt necomestibile pentru oameni, în schimb pot fi consumate de către animale (important pentru aportul de toxice și intrarea în lanțul alimentar).

Eșantionarea probelor de sol și vegetale în laborator

Vegetația prelevată din cele cinci zone, în aceeași zi, a fost omogenizată și eşantionată după metoda cuartării.

Solul a fost omogenizat și eșantionat după metoda cuartării. Probele de sol din diferite zone de prelevare nu au fost amestecate, ci analizate separat.

Din probele de sol prelevate au fost determinate următoarele: pH, umiditate (substanța uscată), N total, materii organice, densitate, granulozitate, capacitate de adsorbție, humus și clorpirifos-metil.

Din probele de vegetație a fost determinat numai conținutul de pesticid clorpirifos-metil.

Metode de determinarea pesticidului organofosfatic - Clorpirifos-metil- din sol și vegetație

Analiza probelor de sol și vegetale s-au efectuat prin adaptarea metodei folosite de Sánchez-Brunete și colaboratorii (Sánchez-Brunete et al., 2004).

Materialul vegetal a fost analizat în două situații: după spălare de trei ori cu apă distilată și fără spălare.

Pentru probele de sol s-au pregătit coloanele de extracție de polipropilenă (seringi) prin plasarea a două cercuri din hârtie de filtru la bază, s-a obturat orificiului inferior și s-au adăugat 5 g din proba de sol cernută prin sita de 2 mm.

Probele de vegetație, a câte 5 grame fiecare (spălate și nespălate), a fost introduse în coloanele de extracție de polipropilenă (flacoane cu fund conic).

Probele de sol și vegetale au fost extrase cu 4 ml de acetat de etil timp de 15 minute într-o baie de apă cu ultrasunete la temperatura camerei. Acetatul de etil a fost selectat ca solvent de extracție datorită rezultatelor bune obținute de Sánchez-Brunete și colaboratorii (Sánchez-Brunete et al., 2004). Nivelul apei din baie a fost ajustat pentru a egala nivelul solventului de extracție din interiorul coloanelor, care erau sprijinite în poziție verticală.

După extracție, solventul a fost filtrat și colectat în tuburi. Probe de sol și vegetale au fost extrase din nou cu încă 4 ml de acetate de etil (15 min). Solventul de extracție a fost filtrat și probe de sol s-au spălat cu 1 ml de solvent suplimentar.

Extractele totale colectate în tuburi au fost concentrate cu un curent slab de azot la un volum de 1 ml și depozitate la 4°C până la analiză prin GC - MS.

Analiza GC - MS a fost realizată cu un cromatograf de gaz echipat cu un injector automat split/splitless și cu spectrometru de masă ca detector Shimadzu GC-MS QP 2010 Plus NCI. Separarea compușilor s-a efectuat pe o coloană capilară din silice topită (TG - 5MS), 5% fenil polisiloxan ca fază staționară nepolară (30 m, 0,25 mm diametru intern și 0,25 μm grosime de film. Condițiile de funcționare au fost după cum urmează: temperatura portului de injecție 240°C; heliu ca gaz purtător la un debit de 1,49 ml/min ; injecție la presiune înaltă (310 kPa timp de 1 min). Temperatura coloanei a fost setată la 80 °C, apoi programată cu 10 °C/min până la 260 °C și se menține timp de 1 min. Timpul total de analiză a fost de 19 minute și timpul echilibrare de 2 minute . Volumul de injecție a fost 8 μl. Detectorul MS a fost operat în modul de

ionizare cu impact electroni. Temperatura sursei de ionizare a fost setată la 250 °C, iar temperatura interfeței GC - MS la 280 °C. În figura 45 este prezentat spectrul de masă pentru clorpirifos-meti.

Analiza a fost realizată cu monitorizarea ionului selectat (SIM) folosind un ion țintă (m/z 125) și doi ioni de calificare (m/z 286 și 109). Ionii de interes au fost determinați prin injectarea de soluție standard de pesticid în aceleași condiții cromatografice folosind scanarea completă cu raportul de masă / încărcare de la 60 m/z la 500 m/z . Cuantificarea s-a bazat pe reprezentarea grafică a concentrațiilor soluțiilor standard în raport cu aria picului ionului țintă. Standardele au fost preparate în solventul de extracție în intervalul 1,0 - 5,0 $\mu\text{g/ml}$. Răspunsul MS a fost liniar, curba de calibrare având un coeficient de corelare $R=0,9999$.

Controlul de calitate s-a efectuat prin analiza de probe martor și prin analiză de probe de control de concentrație cunoscută pentru fiecare set de analize. Probele martor au fost sub limita de determinare a metodei (0,005 $\mu\text{g/ml}$), iar probele de control s-au încadrat în intervalul $X_0 \pm 2*s$, unde X_0 este media determinărilor soluției standard de 3,0 $\mu\text{g/ml}$ efectuate în zile, iar s este deviația standard a acestora.

Calculul dozei de expunere prin ingestie și contact dermic (măini) la clorpirifos metil din sol

Expunere prin ingestie - sol

Aportul zilnic și dozele de expunere la clorpirifos-metil pe cale orală au fost calculate cu programul Exposure Dose Calculator, dezvoltat de ATSDR din cadrul CDC, pentru o populație de referință: sugar sub un an cu o greutate corporală de 10 kg, copil cu vârsta cuprinsă între 1 și 6 ani și cu o greutate corporală de 16 kg, adult cu vârsta cuprinsă între 19 și 65 ani și o greutate de 70 kg, și copil cu vârsta între 1 și 6 ani și cu o greutate corporală de 16 kg, care manifestă comportament *pica* (de a mânca sol).

Concentrațiile de clorpirifos-metil luate în considerare la estimarea dozelor de expunere au fost concentrația cea mai mare, cea mai mică și media, obținute în urma experimentului (la 30 de minute, 7 zile, 14 zile, 21 de zile 49 de zile și 133 de zile după aplicarea pesticidului) din cele 5 zone fără vegetație, de la dâncimea de 0-5 cm și 30 cm.

Factorul de expunere reprezintă cât de des și pentru cât timp este expusă populația la solul contaminat și ia în considerare frecvența, durata și timpul de expunere (ATSDR, 2005). În cazul nostru factorul de expunere este egal cu 1, reprezentând o expunere zilnică.

Greutatea corporală este utilizată în ecuația de calcul a dozei de expunere deoarece în cazul expunerii la aceeași cantitate dintr-o substanță, persoanele cu o greutate corporală mai mică vor primi o doză relativ mai mare din acea substanță comparativ cu persoanele cu o greutate corporală mai mare.

Expunere prin contact dermic – sol

Cu scopul de a estima dozele de expunere și aportul zilnic de clorpirifos-metil datorită expunerii prin contact dermic, am utilizat programul Exposure Dose Calculator, aparținând ATSDR din cadrul CDC.

Solul total aderat depinde de suprafața de piele expusă, care este diferită la fiecare grup de vârstă. În studiul de față am considerat mâinile ca fiind singura suprafață de piele care poate veni în contact cu clorpirifos-metil.

Factorul de biodisponibilitate reprezintă cantitatea de substanță care este absorbită în corpul unei persoane și este un procent din cantitatea totală de substanță care pătrunde de fapt în sânge și este disponibil pentru a afecta o persoană. În cazul nostru factorul de biodisponibilitate este egal cu 1, ceea ce reprezintă 100% din cantitatea totală.

Factorul de expunere depinde de frecvența și durata expunerii, iar în cazul nostru am estimat că populația este expusă la clorpirifos-metil timp de 20 zile/an.

Greutatea corporală influențează mărimea dozei de expunere, astfel persoanele cu o greutate corporală mai mică vor primi o doză relativ mai mare dintr-o substanță comparativ cu persoanele cu o greutate corporală mai mare. Scenariile de calcul folosite pentru a estima dozele de expunere și aportul zilnic sunt următoarele: copii de 1-11 ani cu o greutate corporală de 30 kg, adolescenți de 12-17 ani cu o greutate corporală de 50 kg și adulți de 18-70 ani cu o greutate corporală de 70 kg.

Rezultate și discuții

1. Concentrațiile de clorpirifos-metil în probele de sol și vegetație

1a. Sol

Starea inițială a terenului din punct de vedere al prezenței pesticidului clorpirifos-metil în sol s-a caracterizat la momentul începerii experimentului prin concentrații ale substanței implicate în experiment situate sub limita de detecție a metodei de analiză (<0,02 mg/kg s.u.) atât în solurile fără vegetație cât și în solurile pregătite în prealabil.

În solurile acoperite cu vegetație densă, pesticidul nu a reușit să se disperseze în sol, cu excepția unor cantități foarte mici. La 30 de minute după aplicarea pesticidului RELDAN 22 EC (cu substanță activă clorpirifos-metil), acesta a fost identificat numai în zona G atât la suprafață (0,0525 mg/kg s.u.) cât și la adâncime (0,0395 mg/kg s.u.) și în alte două zone (I și J) fiind identificat numai la adâncimea de 30 cm. La 7 zile după aplicarea pesticidului clorpirifos-metil concentrația acestuia a ajuns în zona G sub limita de detecție a metodei, în timp ce în zonele I și J concentrația a crescut față de probele prelevate după 30 de minute după aplicare; mai mult decât atât în această etapă de prelevare pesticidul a fost identificat în concentrație de 0,0738 mg/kg s.u. în zona F la suprafață. La 14 zile după aplicarea pesticidului în toate zonele de

prelevare concentrația de clorpirifos-metil a fost sub limita de detecție a metodei (< 0,02 mg/kg s.u.).

Atât la suprafață cât și la adâncime în zona de prelevare, solul acoperit cu vegetație a fost de tip argilă cu densități relativ omogene și cu o capacitate de adsorbție în majoritate cuprinsă între 80 și 100%. Capacitatea de adsorbție a solurilor a variat și în funcție de procentul de humus prezent.

Având în vedere că pesticidul aplicat a fost identificat în puține probe de sol acoperite cu vegetație (15% în probe de suprafață și 25% în probe de adâncime) în continuare prezentăm și discutăm numai despre prezența clorpirifos-metilului în solurile din zonele de prelevare fără vegetație.

În figurile de mai jos (Figura 51) sunt prezentate concentrațiile de clorpirifos-metil din solurile prelevate din cele 5 zone de prelevare fără vegetație, cu două adâncimi (0-5 și 30 cm), după aplicarea pesticidului clorpirifos-metil. Ceea ce se observă, mai mult decât evident, este scăderea extrem de marcată a concentrației pesticidului în primele 7 zile după aplicare și ulterior la 14 zile de la aplicare. Detaliind evoluția concentrațiilor pesticidului în sol începând cu 7 zile de la aplicare până la finalul duratei experimentului (133 de zile de la aplicare) se observă o altă scădere bruscă a concentrației pesticidului în perioada 14 - 21 de zile de la aplicare pentru ca ulterior scăderea să fie progresivă și relativ uniformă.

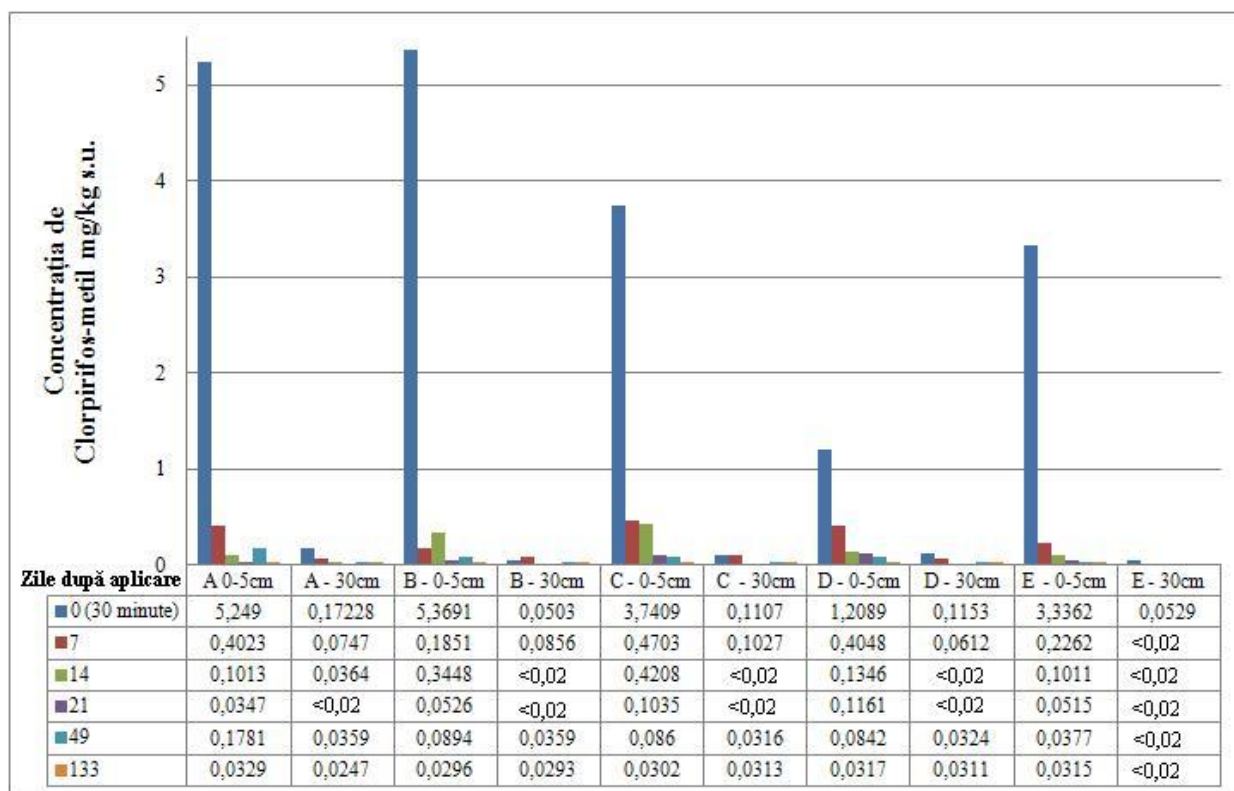


Figura 51: Concentrația de clorpirifos-metil din sol neacoperit cu vegetație (perioada de prelevare 0-133 de zile după aplicare)

În figura 53 sunt prezentate valorile medii și deviația standard a concentrației clorpirifos-metil în sol la diferite intervale de timp după aplicarea pesticidului, remarcându-se

scăderea progresivă în primele 3 săptămâni de la aplicare, urmată de o ușoară creștere la 49 de zile și apoi scădere. Scăderea în perioada 49-133 de zile în solul de 30 cm a fost mai puțin importantă semnificând un grad de retenție a pesticidului în sol.

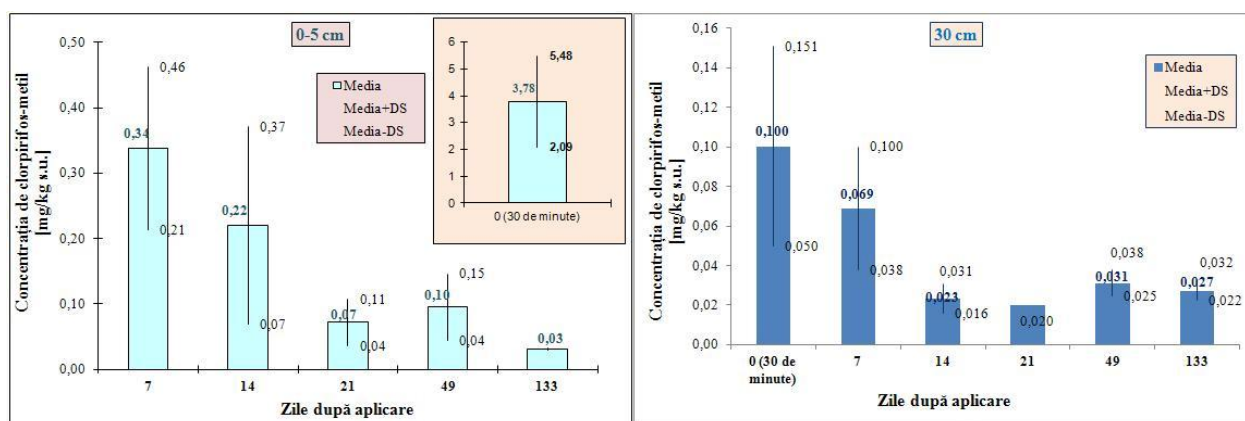


Figura 53: Concentrațiile medii +/- SD de clorpirifos-metil din sol (0-5 cm și 30 cm) după pulverizarea pesticidului

Reprezentând grafic evoluția în timp a concentrațiilor medii de clorpirifos-metil în solurile de suprafață și adâncime se observă evoluția relativ paralelă a concentrațiilor din solul de suprafață și cel de profunzime în principal după 14 zile de la aplicare. Revenind la perioada de 0-14 zile de la aplicare, merită menționat faptul că scăderea masivă a concentrațiilor pesticidului în solul de suprafață este mai puțin reflectată în solul la 30 de cm, structura solului (pământ argilos de diferite tipuri) încetinind migrația în sol a pesticidului (retenție).

În consecință, diferențele între concentrațiile de clorpirifos-metil la 0-5 cm și 30 cm au fost semnificative statistic ($p < 0,05$) până la 49 de zile după aplicarea pesticidului, la suprafață identificându-se concentrații mai mari, decât la adâncime. La 133 de zile aceste diferențe nu au mai fost semnificative statistic ($p = 0,14$), marcând tendința de egalizare a concentrațiilor pesticidului la cele două adâncimi.

Marea majoritate a cantității de clorpirifos-metil din solurile prelevate la 0-5 cm s-a degradat în primele 7 zile de la aplicare, de la concentrația medie de 3,781 mg/kg s.u. la 0,338 mg/kg s.u. (o concentrație de 11 ori mai mică față de cea măsurată la 30 de minute după aplicare) ($t = 4,53$, $p = 0,01$); la 133 de zile concentrația medie a de clorpirifos-metil a fost de 120 de ori mai mică față de cea măsurată la 30 de minute după aplicare ($t = 4,95$, $p = 0,008$).

Media concentrațiilor de clorpirifos-metil în probele de sol prelevate la adâncimea de 30 cm după 30 de minute (ziua 0) de la aplicarea pesticidului a fost de 0,10 mg/kg s.u. și a ajuns la o concentrație de 1,6 ori mai mică (0,07 mg/kg s.u.) în 7 zile după aplicarea pesticidului și de 3,3 ori mai mică la 133 de zile.

În figura 55 este reprezentată rata de degradare a pesticidului clorpirifos-metil în funcție de timpul de prelevare. Valoarea zero este considerată concentrația de pornire (adică concentrația de pesticid în sol la 30 minute). Se observă că în cazul concentrațiilor maxime măsurate scăderea

concentrației în perioada studiului a fost mai pronunțată decât în cazul valorii medii și a celor minime.

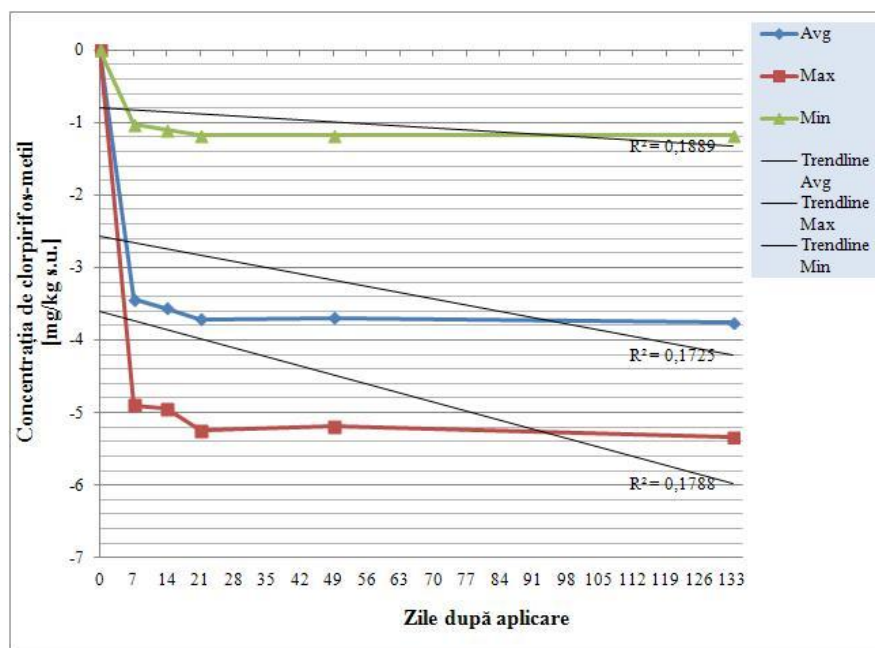


Figura 55: Rata de degradare a pesticidului clorpirifos-metil în 133 de zile

Conform FAO, 2000 pesticidul clorpirifos – metil este clasificat ca pesticid foarte ușor degradabil ($DT_{50} < 20$ zile) (FAO 2000). În studiul nostru, deși prima măsurătoare s-a făcut după o săptămână, timpul de înjumătățire estimat este sub 7 zile, mai probabil în jur de 3 zile.

1b. Vegetația

Prelevarea probelor de vegetație s-au făcut începând din ziua 21 a experimentului până la 203 zile. Precizăm faptul că recoltarea probelor de vegetație la 21 de zile a fost dictată de încadrarea pesticidului clorpirifos-metil ca foarte ușor degradabil ($DT_{50} < 20$ zile) (FAO 2000). Ultima recoltare de vegetație s-a efectuat în luna aprilie, recoltare care corespunde momentului zero de aplicare a pesticidului pentru recolta următoare. Rezultatele au arătat că există diferențe între concentrațiile de clorpirifos-metil măsurate în țesutul vegetalelor nespălate față de cele spălate, concentrațiile în cazul celor din urmă fiind mai mici, ceea ce înseamnă că cea mai mare parte a pesticidului aplicat a rămas în țesutul vegetal. Diferențele statistice între vegetalele nespălate și spălate este nesemnificativă statistic ($p=0,07$) din punct de vedere al concentrației pesticidului, ceea ce confirmă retenția în țesutul vegetal. Ca o particularitate observăm că vegetația recoltată la 21 de zile de la aplicare are încă o cantitate importantă de clorpirifos-metil pe suprafață (+0,08 mg/kg s.u.) față de următoarele perioade de recoltare când aceste diferențe sunt extrem de mici. O altă particularitate constă în faptul că la 133 de zile am găsit clorpirifos-metil numai pe suprafața vegetalelor, acest fapt fiind explicat de faptul că la data respectivă vegetația era complet uscată.

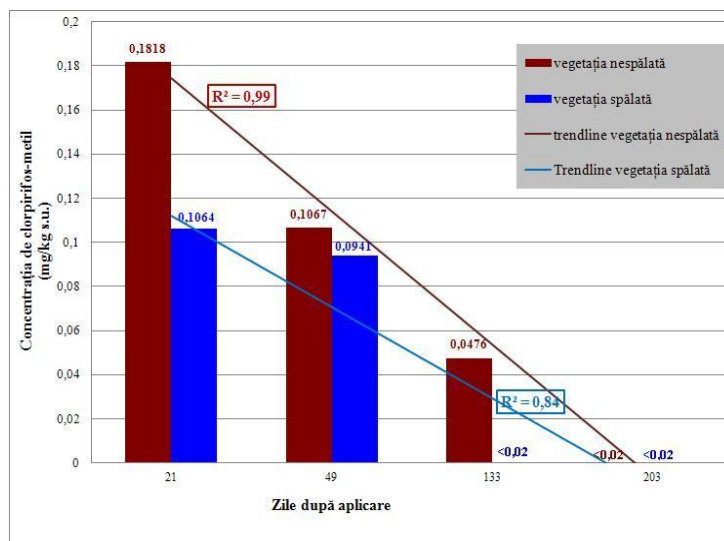


Figura 56: Concentrația de clorpirifos-metil în vegetația nespălată și spălată (perioada de prelevare 21-203 de zile după aplicare)

Din Figura 56 se observă modul de scădere al concentrației de clorpirifos-metil pe și în vegetație, la fel ca și cum se remarcă faptul că la 203 zile de la aplicarea pesticidului acesta a fost sub limita de detecție a metodei.

2. Factori care influențează concentrațiile de clorpirifos-metil în sol

Concentrațiile de clorpirifos-metil depind și de proprietățile solului (pH, umiditate, structură, etc.).

Probele de sol prelevate de la 0-5 cm au avut o densitate mai mică (0-1,08 g/cm³) față de probele de sol prelevate de la 30 cm (1,08-1,12 g/cm³).

În figura 57 putem observa o scădere a concentrațiilor de clorpirifos-metil corelată cu creșterea densității solului în probele recoltate de la 0-5 cm numai pentru momentul recoltării la 7, 14 și 21 de zile. În cazul probelor recoltate de la 30 cm această relație este evidentă numai la 30 de minute după aplicare.

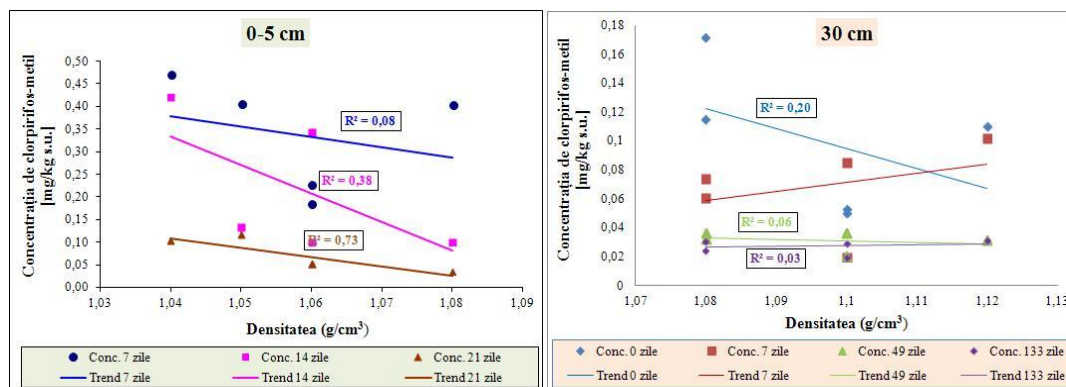


Figura 57: Linie de regresie între concentrația de clorpirifos-metil și densitatea solului prelevate de la adâncimile de 0-5 cm și 30 cm

În acest experiment pe o suprafață destul de mică (225 m²) am întâlnit patru tipuri de sol argilos diferite: argilă silțică, argilă, argilă nisipoasă și argilă silțică cu nisip.

Concentrația de clorpirifos-metil variază în funcție de tipurile solului (argilă, nisip și silt).

Solurile cu un conținut mai mare de argilă au o concentrație mai mare de pesticid, în timp ce solurile cu conținut mai mare de nisip au concentrații mai mici de clorpirifos-metil în cazul solurilor de suprafață prelevate la 7, 14 și 21 de zile după aplicarea pesticidului. Iar în cazul solurilor de suprafață prelevate la 0, 49 și 133 de zile după aplicarea pesticidului la un conținut mai mare de argilă au o concentrație mai mică de pesticid, în timp ce solurile cu conținut mai mare de nisip au concentrații mai mari de clorpirifos-metil. La 30 de minute de la aplicare concentrațiile în sol cresc relaționat creșterii procentului de nisip în sol. Relația începe să se inverseze cu trecerea timpului astfel că la 133 de zile putem vorbi de un echilibru al concentrațiilor de pesticid în solurile cu diferite procente de argilă și nisip.

La 30 de minute după aplicare pesticidul intră mai repede în solurile nisipoase de aceea crește concentrația în solurile cu conținut mai mare de nisip, în solurile cu conținut mai mare de argilă avem concentrații mai mici, acestea fiind mai greu de străbătut de substanța aplicată.

Și la adâncimea de 30 de cm relația dintre concentrația de clorpirifos-metil și tipul solului este similară cu cea descrisă pentru solul de suprafață pe perioada 7-21 de zile după aplicare. La 14 și 21 de zile concentrațiile de clorpirifos - metil au fost sub limita de detecție a metodei ($< 0,02$ mg/kg s.u.) substanța fiind din nou măsurată la 49 și 133 de zile după aplicare, chiar dacă la concentrații foarte apropiată de limită de detecție.

La probele de sol prelevate de la adâncimea de 30 cm s-a găsit o corelație negativă între concentrațiile de clorpirifos-metil și procentul de argilă, dar există o corelație pozitivă cu procentul de silt conținut în sol, adică la solurile cu un procent mai mare de argilă avem concentrații mai mici de clorpirifos-metil și la un procent mai mare de silt avem concentrații mai mari de pesticid, datorită permeabilității mai mari a siltului.

Un alt factor care intervine în mobilitatea și degradarea substanțelor este pH-ul. În tabelul 28 este prezentate pH-ul probelor de sol pe terenul pe care am desfășurat experimentul. În urma măsurătorilor făcute înainte de aplicarea pesticidului putem caracteriza solurile analizate ca ușor acide având un pH între 5,87 la suprafață și 5,8 la profunzime. Pe parcursul experimentului pH-ul solului a avut o tendință de scădere, astfel că la 133 de zile pH în solul de suprafață a avut o valoare medie de 5,01 și la adâncimea de 30 cm 5,07, solurile menținându-s caracteristici ușor acid. Creșterea pH –ul solurilor la 21 de zile comparativ cu 14 zile considăram că se datorează unor factori externi (ex. precipitații) și nu se datorează pesticidului în sine având în vedere tendința în ansamblu de scădere pe parcursul experimentului.

În experimentul de față se arată că prezența pesticidul în sol modifică pH-ul acestora.

Conținutul de apă (W_{H_2O}) raportat la masă din solurile prelevate a fost între 6,91 și 32,47%. Corelație Pearson-Bravais pozitivă între umiditate și concentrație de clorpirifos-metil s-

a găsit numai la probele de sol recoltate la 133 de zile atât la 0,5 cm cât și la 30 cm adâncime ($r=0,52$, $r=0,85$).

Solurile analizate au avut un conținut de azot între 0,11-0,15%, astfel, putând fi clasificate cu conținut de azot mic și mijlociu conform lui Lăcătușu R., 2000. În experimentul efectuat nu am observat variații ale concentrațiilor pesticidului în funcție de N total (0,11-0,15%), capacitatea de adsorbție (60-90%) și substanțele organice (2-5%) din sol, fiindcă nu am avut diferențe mari ale acestor indicatori în probele de sol analizate.

3. Calculul expunerii la clorpirifos-metil din sol

Clorpirifos-metilul este clasificat ca o substanță organofosforică non-cancerigenă, care inhibă activitatea acetilcolinesterazei. Doza zilnică acceptabilă (DZA) de clorpirifos-metil este de 0-0,01 mg/kg greutate corporală (bw), stabilită la Conferința reunită FAO/WHO privind reziduurile de pesticide (JMPR), unde compusul a fost evaluat în 1975, 1991 și 1992. (WHO, 2009b).

Pe baza concentrațiilor cele mai mici, cele mai mari și medii măsurate de clorpirifos-metil în solul de la 0-5 cm și 30 de cm în timpul experimentului, s-a calculat doza zilnică prin ingestie și contact dermic la copii și la adulți. Pentru copii s-a selectat grupa de vârstă 1-6 ani pentru expunerea orală și cea de 1-11 ani pentru expunerea dermică, cunoscut fiind faptul până la debutul adolescenței aceste grupuri populaționale au o susceptibilitate crescută la toxice. Boala Pica (ingestie datorată unui apetit pentru substanțe nenutritive cum ar fi argilă, gheață, nisip, pământ, vopsea de pereți, etc.) este specifică copiilor mici, motiv pentru care în calculul dozei de expunere pe această cale am ales grupa de vârstă 1-6 ani. În cazul expunerii dermice am ales ca durata de expunere 20 de zile/an atât în cazul copiilor cât și în cazul adulților.

Expunere sol suprafață (0-5 cm)

Doza de expunere pe cale orală a fost calculată pentru aportul de sol prestabilit prin ingestie și pentru fiecare moment de recoltare pe durata efectuării experimentului, la 30 de minute, 7, 14, 21, 49 și 133 de zile. În cazul expunerii orale la concentrații în sol măsurate la 30 de minute de la aplicare, care reprezintă cele mai mari concentrații, doza orală estimată a variat la copii între $1,51E-05$ mg/kg/zi și $6,71E-05$ mg/kg/zi și între $1,73E-06$ mg/kg/zi și $7,67E-06$ mg/kg/zi în cazul adulților. În cazul în care copiii cu boala Pica sunt expuși concentrațiilor din sol menționate (la 30 de minute de la aplicare) doza de expunere orală variază între $3,78E-04$ mg/kg/zi și $1,68E-03$ mg/kg/zi. Fiecare expunere luată în calcul a condus la o doză de expunere zilnică mult mai mică decât DZA. În cazul copiilor cu boala Pica s-au calculat cele mai mari doze de expunere care au variat între 3,78% și 16,8% din DZA, care încep să devină semnificative din punct de vedere a riscurilor pentru sănătate.

În aceleași condiții de expunere, doza de expunere dermică variază între $2,01E-07$ mg/kg/zi și $8,93E-07$ mg/kg/zi în cazul copiilor și $6,68E-08$ mg/kg/zi și $2,97E-07$ mg/kg/zi la adulți.

Expunerea cumulată (orală și dermică) este mai mare în cazul copiilor decât în cazul adulților, ea reprezentând din DZA procente între $1,53E-01$ mg/kg/zi și $6,80E-01$ mg/kg/zi și între $1,80E-02$ mg/kg/zi la $7,97E02$ mg/kg/zi, contribuția acestor căi de expunere fiind practic ne semnificativă în scenariul de calcul prezentat.

Dozele de expunere calculate atât pe cale orală, dermică și cumulată au scăzut la adulți și copii conform concentrațiilor luate în calcul la 7, 14, 21, 49 și 133 de zile de la aplicarea pesticidului. Astfel în cazul copiilor, la concentrațiile de pesticid măsurate în sol în ultima etapă a experimentului (133 de zile), doza de expunere pe cale orală este între $3,70E-07$ mg/kg/zi și $4,11E-07$ mg/kg/zi, spre deosebire de adulți unde aceeași doza zilnică a oscilat între $4,23E-08$ mg/kg/zi și $4,70E-08$ mg/kg/zi. Și de această dată copiii cu boală Pica au înregistrat cele mai mari doze de expunere cuprinse între $1,03E-05$ mg/kg/zi și $9,25E-06$ mg/kg/zi, ceea ce reprezintă 0,09% și 0,1% din DZA și scade extrem de mult riscurile pentru sănătate. În ceea ce privește expunerea dermică, ea a fost în limita aceluși ordin de mărime, atât pentru copii cât și la adulți (E-09) diferențele fiind cuprinse între $3,28$ mg/kg/zi și $3,65$ mg/kg/zi.

Expunere sol de profunzime (30 cm)

Doza de expunere pe cale orală s-a calculat și la concentrații de pesticid ajunse în organism prin aportul de sol cu concentrații echivalente de la 30 cm adâncime. Referindu-ne la expunerea orală la concentrații de pesticid măsurate la 30 de minute de la aplicare doza orală estimată a variat la copii între $6,29E-07$ mg/kg/zi și $2,15E-05$ mg/kg/zi și între $7,19E-08$ mg/kg/zi și $2,46E-06$ mg/kg/zi în cazul adulților. La fel ca și în cazul concentrațiilor măsurate în sol de suprafață, doza de expunere pe cale dermică a fost mai mică decât pe cea pe cale orală, cuprinsă între $8,37E-09$ mg/kg/zi și $2,87E-07$ mg/kg/zi în cazul copiilor și $2,78E-09$ mg/kg/zi și $9,52E-08$ mg/kg/zi în cazul adulților. În cazul în care copiii cu boala Pica sunt expuși concentrațiilor din sol menționate (la 30 de minute de la aplicare) doza de expunere orală variază între $1,57E-05$ mg/kg/zi și $5,38E-04$ mg/kg/zi. Fiecare expunere luată în calcul a condus la o doză de expunere zilnică mult mai mică decât DZA, dar și de această dată copii cu boala Pica primesc cea mai mare doză zilnică care se află între 0,15% și 5,38% din DZA.

Doza de expunere pe cale dermică variază între $8,37E-09$ mg/kg/zi și $2,87E-07$ mg/kg/zi la copii, față de $2,78E-09$ mg/kg/zi și $9,52E-08$ mg/kg/zi în cazul adulților.

Expunerea cumulată (orală și dermică) este mai mare în cazul copiilor decât în cazul adulților și în cazul concentrațiilor măsurate la 30 de cm, ea reprezentând procente din DZA între 0,006% și 0,2% la copii și între 0,0007% și 0,03% la adulți.

Dozele de expunere zilnice calculate pe ambele căi de expunere din scenariu și cea cumulată au scăzut la adulți și copii conform concentrațiilor luate în calcul la 7, 14, 21, 49 și 133 de zile de la aplicarea pesticidului. Astfel, în cazul copiilor, la concentrațiile de pesticid măsurate în sol în ultima etapă a experimentului (133 de zile), doza de expunere pe cale orală a fost între $2,50E-07$ mg/kg/zi și $3,91E-07$ mg/kg/zi, spre deosebire de adulți unde aceeași doza zilnică a oscilat între $2,86E-08$ mg/kg/zi și $4,47E-08$ mg/kg/zi. Copii cu boala Pica au înregistrat cele mai mari doze de expunere cuprinse între $6,25E-06$ mg/kg/zi și $9,78E-06$ mg/kg/zi, ceea ce reprezintă 0,06% și 0,1% din DZA, riscul pentru sănătate fiind extrem de mic.

În ceea ce privește expunerea dermică ea a fost în limita aceluiași ordin de mărime, atât pentru copii cât și la adulți (E-09), diferențele fiind cuprinse între 2,22 mg/kg/zi și 3,48 mg/kg/zi. Aportul la DZA a acestei căi de expunere reprezintă concentrațiile măsurate la 133 de zile, adică 0,0000049% și 0,000054%, ceea ce devine ne semnificativ din punct de vedere a riscului pentru sănătatea umană.

Cumularea expunerii orale și dermice conduce la doze de expunere ce reprezintă ca procentaj aceeași magnitudine ca și expunerea orală (E-04).

La probele de sol recoltate de la adâncimea de 30 cm putem observa diferențe mai mari între doza zilnică estimată și DZA față de probele de sol recoltate de la adâncimea de 0-5 cm. Dozele zilnice de expunere orală și dermică la 21 de zile au prezentat o scădere accentuată pentru că la acel moment concentrațiile de clorpirifos-metil în probele de sol s-au situat sub limita de detecție a metodei. Cunoscut fiind faptul că pesticidele pot intra în fluxul sanguin mai ușor prin stomac decât prin piele (Nesheim et al, 2008) și în cazul nostru observăm că la aceeași concentrații de pesticid în sol avem o doză de expunere mai mare pe cale orală decât pe cale dermică.

Rezumând ceea ce am prezentat mai sus putem afirma că evidiențierea soartei pesticidelor este esențială pentru luarea unor decizii privind folosirea lor. În studiul nostru, așa cum citează și literatura de specialitate, am arătat că tipul solului argilos (cu patru varietăți) a influențat retenția respectiv transportul pesticidului în sol și a condus la posibilitatea identificării acestuia pe o durată mare de timp, 133 de zile, chiar dacă timpul de înjumătățire (DT50) în studiul nostru a fost extrem de mic. Deasemenea persistența în sol a clorpirifos-metilului pe durata de 133 de zile a fost favorizată de pH-ului ușor acid a solurilor cu care am lucrat, fapt de altfel specificat și în literatura de specialitate. Literatura de specialitate estimează un mare potențial de a dezvolta pesticide noi, din derivate microbiene, care sunt eficiente, sigure și au un risc scăzut asupra mediului asociat acestea utilizarea unor tehnici de aplicare precise pot reduce doza, generând astfel un mod eficient de diminuare a transportului și emisiilor și de a evita o rezistență de acumulare la organismele țintă. (Lopez-Periago et al., 2008), ceea ce reprezintă

inclusiv o modalitate eficientă de scădere a riscurilor pentru sănătate a persoanelor expuse la locul și în timpul aplicării la fel ca și cei expuși la derivă.

În ceea ce privește identificarea pesticidului în vegetale, studiul nostru a arătat persistența îndelungată atât pe suprafață cât și în țesutul vegetal a plantelor. Absorbția pesticidelor în frunzele plantelor variază în funcție de plante și substanțele chimice și poate fi foarte mult influențată de adjuvanți și de condițiile de mediu. Pentru o anumită substanță chimică, absorbția variază foarte mult în funcție de specia plantei și în prezent nu există o metodă simplă pentru a evalua rapid permeabilitatea suprafeței frunzei unei plante (Wang & Liu, 2007). Referitor la tipul de vegetație investigat de noi, acesta a fost de tip mixt, scopul studiului nostru nefiind de a arăta diferențieri între speciile de vegetale de pe terenul unde s-a efectuat experimentul. Chiar dacă probele au fost mixte gradul de retenție pe suprafața vegetală și în țesutul vegetal a fost identificat și a putut fi urmărit pe o perioadă lungă de timp, de aproximativ 6 luni de la aplicare.

CONCLUZII

Experimentul condus pe teren neutilizat agricol anterior prin pulverizarea insecticidului Reldan 22 EC (clorpirifos-metil) a evidențiat comportamente diferite ale acestuia în sol în funcție de acoperirea cu vegetație.

Prezența pesticidului în solul decopertat de vegetație a fost detectabilă și la 133 de zile de la momentul aplicării. În această situație perioada de înjumătățire (DT50) a fost mai puțin de 7 zile. Concentrația de clorpirifos-metil la 7 zile a fost de 11 ori mai mică în cazul solului de suprafață și de numai 1,6 ori mai mică în solul de profunzime.

Concentrațiile de clorpirifos-metil în solul decopertat au înregistrat diferențe semnificative ($p < 0,05$) între 0-5 și 30 de cm adâncime de prelevare, până la 49 de zile de la aplicarea pesticidului, ceea ce sugerează gradul crescut de retenție de la suprafața solurilor în cauză, apărând ulterior acestei perioade de timp tendința de egalizare a concentrațiilor (suprafață-profunzime).

La 133 de zile între concentrațiile de clorpirifos – metil la adâncimea de prelevare 0-5 cm și 30 cm nu s-au găsit diferențe semnificative.

Pesticidul aplicat a fost identificat în relativ puține probe de sol acoperite cu vegetație (15% în probe de suprafață și 25% în probe de adâncime). Concentrațiile măsurate au fost cuprinse între 0,035 – 0,0738 mg/kg s.u. în solul de suprafață și 0,036-0,062 mg/kg s.u. în solul de profunzime, ceea ce evidențiază retenția la nivelul vegetației și a stratului superficial a solului.

În acest experiment persistența îndelungată a clorpirifos – metilului este datorată tipului de sol argilos (densitate crescută), ușor acid (pH), care favorizează retenția (adsorbția) încetinind procesul de degradare în special în solul de profunzime.

Diferențele măsurate între clorpirifos-metil în cazul plantelor nespălate și a celor spălate pe care le-am analizat evidențiază o concentrare a pesticidului în țesutul vegetal.

În perioada 21-133 de zile de la aplicarea pesticidului diferența dintre concentrația pesticidului măsurată la vegetația nespălată față de cea spălată a scăzut progresiv; cea mai importantă diferență s-a observat în ziua 21. Prezența clorpirifos-metilului în concentrații detectabile a fost semnalată inclusiv la 133 de zile pe vegetația uscată de pe terenul unde s-a efectuat experimentul.

La 203 zile de efectuarea stropirii, vegetația nouă apărută nu a mai conținut cantități detectabile de pesticid, ceea ce înseamnă că probabilitatea de a exista încă pesticid în sol este mică.

Luând în considerare aportul de sol prestabilit prin ingestie, doza de expunere orală calculată cu modelul toxicologic ATSDR, este cu 1-2 ordine de mărime mai ridicată decât doza de expunere pe cale dermică, indiferent de concentrația considerată a pesticidului în sol.

Doza de expunere calculată pe cale orală și/sau dermică scade corespunzător concentrațiilor luate în calcul.

Dozele de expunere orală și dermică la fel ca și cea cumulată calculate sunt semnificativ mai mici decât doza zilnică acceptabilă la adulți și copii.

Indiferent de concentrația pesticidului în sol copii ajung la o doză de expunere exprimată procentual din doza zilnică acceptabilă cu un ordin de mărime mai mare decât adulții.

Cele mai mari doze de expunere zilnică s-au calculat în cazul copiilor cu boala Pica, în cazul lor numai expunerea pe această cale reprezentând până la 16,8% din doza zilnică acceptabilă.

Grupul cel mai expus sunt copii cu boala Pica, cei care ingerează cantitatea cea mai mare de sol (aport standard de 5000 mg/zi).

13. BIOMONITORIZARE ȘI BIOMARKERI DE EXPUNERE - PESTICIDE ORGANOFOSFATICE

În studiile observaționale umane urina este principalul fluid corporal ales pentru biomonitorizare, avantajele utilizării acesteia în comparație cu sângele se datorează faptului că este non-invazivă, se colectează ușor și este accesibilă cantitativ (Wessels et al., 2003). Pe de altă parte dezavantajele constau în faptul că biomarkerii din urină sunt relativ de scurtă durată și foarte variabili ca și concentrație.

Biomonitorizarea expunerii la pesticide implică măsurarea unui biomarker de expunere, care poate fi pesticid(e), metabolitul(ții) său(i) sau produs(e) de reacție în medii biologice cum ar fi urină, sânge sau componente sanguine, aer expirat, păr sau unghii și țesuturi (Barr et al., 2006, Ngo et al., 2010). Metaboliții organofosfaticelor au perioada de înjumătățire relativ scurtă și se elimină în principal prin urină. (Adgate et al., 2001)

În cadrul modelelor noastre experimentale în care am studiat dispersia de clorpirifosmetil în aer și degradarea acestuia în sol relaționate procedurii de stropire, ne-am propus și măsurarea concentrației de 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) în urină (metabolit al clorpirifosmetilului) ca biomarker de expunere la persoane cu și fără echipament de protecție.

Materiale și metode

Probele de urină au fost recoltate de la trei persoane care au participat la ambele experimente: de la cea care a efectuat pulverizarea, și încă două persoane care au stat în afara perimetrului terenului stropit. Persoanele participante au fost echipate diferit în cele două experimente, astfel:

- Dispersia pesticidului în aer în procesul de stropire: cele trei persoane au purtat echipamente complete de protecție (mască, ochelari de protecție, mănuși, salopetă cu glugă și cizme). Probele de urină de dimineață s-au recoltat la 12, 36 și 60 de ore după pulverizarea pesticidului.
- Degradarea pesticidului în sol după procesul de stropire: cele trei persoane nu au purtat echipamente de protecție tip mască, ochelari, mănuși și glugă. Probele de urină s-au recoltat dimineața înaintea efectuării pulverizării și după 12 ore, 36 de ore și 60 de ore de la pulverizare (probe de urină de dimineață)

Probele de urină au fost recoltate dimineața în recipiente speciale, de unică folosință, prevăzute cu capac etanș, pentru a preveni vărsarea, evaporarea și contaminarea specimenului urinar și au fost transportate în ladă izotermă la laborator imediat după prelevare. Probele de urină au fost congelate până la momentul analizei.

Probele de urină au fost analizate după metoda lui Phung și colaboratorii săi, urmărind determinarea calitativă a metabolitului 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) (Phung et al., 2012) și care constă în: peste 2 ml urină s-au adăugat 1,5 ml enzimă (β – glucuronidaza 8000 unități dizolvate în tampon acetat de concentrație 0,2 M). Probele au fost incubate timp de 3 h pe baia de apă la 37 °C. S-au adăugat 6,5 ml apă ultrapură, 1 ml soluție saturată de sulfat de sodiu și s-au agitat probele după fiecare etapă pe agitatorul tip vortex, iar pH-ul s-a ajustat la 2 prin adăugarea a 4 picături de HCl concentrat. Probele au fost extrase cu 2 ml 30% MTBE/hexan prin agitare timp de 2 minute și centrifugare timp de 10 min la 3000 rpm. Extracția s-a repetat de 3 ori. Faza organică s-a îndepărtat cu o pipetă Pasteur, s-au adăugat 3 ml NaOH 0,25 M și 1 ml soluție saturată de sulfat de sodiu. Probele s-au agitat timp de 2 minute. Faza apoasă s-a îndepărtat cu o pipetă Pasteur, s-a ajustat pH-ul la 2 prin adăugarea a 4 ml HCl 0,5 M și s-a repetat extracția de 3 ori fără etapa de centrifugare. Faza organică din toate etapele s-a uscat cu sulfat de sodiu anhidru, s-a concentrat cu un curent slab de azot la un volum de 1 ml și s-a depozitat la 4 °C până la analiza prin GC - MS .

Analiza pe GC-MS (determinare calitativă/identificare compus) s-a făcut utilizând aceiași parametri ca și în cazul probelor de sol. Analiza a fost realizată cu monitorizarea ionului selectat (SIM) folosind m/z 169 ca ionul țintă și doi ioni de calificare (m/z 197 și 171).

Rezultate și discuții

Analiza probelor de urină a celor trei subiecți care au efectuat experimentul de dispersia de clorpirifos-metil în aer nu a evidențiat prezența de metabolit TCP în nici un caz (12, 36 și 60 de ore de la expunere) cu mențiunea că aceștia au purtat echipamente de protecție.

Spre deosebire de această situație, în cazul persoanelor care au efectuat experimentul de degradare a pesticidului în sol și care nu au purtat echipamente complete de protecție, a fost identificat metabolitul TCP.

Persoana care a efectuat stropirea (bărbat 65 ani) a prezentat particularități ale prezenței TCP în urină vizibilă în cromatograma de mai jos. Eliminarea maximă s-a făcut în primele 12 ore de la expunere și a scăzut în continuare până la 36 de ore, urmată de a doua etapă de eliminare la 60 de ore, concentrația TCP fiind mai mare decât cea de la 36 de ore.

Celelalte două persoane care au participat la efectuarea experimentului au fost expuse la pesticid în condiții similare. Cu toate acestea au prezentat modalități diferite de eliminare urinară a compusului.

Pentru a doua persoană (bărbat 34 ani) cromatograma evidențiază o eliminare maximă la 12 ore de la expunere urmată de o scădere mai puțin marcată între 36 și 60 de ore când nivelul de eliminare al TCP era încă crescut.

Pentru a treia persoană participantă la experiment eliminarea a crescut de 12 la 36 de ore când s-a înregistrat concentrația maximă de TCP și a scăzut ulterior la 60 de ore de la expunere.

Durata de timp până la excreția maximă de metaboliți urinari ai pesticidelor organofosfatice depinde de calea de absorbție (Meuling et al., 2005; Garfitt et al., 2002). S-a observat că excreția maximă apare de la 6 la 24 de ore mai târziu atunci când expunerea este pe cale cutanată, comparativ cu expunerea pe cale orală, în mare parte din cauza diferențelor de absorbție specifice fiecărei rute ulterior expunerii.

Apariția maximului de eliminare mai tardiv în cazul persoanelor participante la experimentele noastre este asociată expunerii cutanate așa cum de altfel s-a observat printre voluntarii care desfășoară activități care permit contactul extins ca timp cu o suprafață tratată (Krieger et al., 2000) de până la 48 de ore ulterior expunerii cutanate. Timpii mari de excreție maximă sugerează că clorpirifosul poate fi reținut de către piele și poate rămâne disponibil sistemic pentru perioade lungi de timp (Meuling et al., 2005). Considerăm că în cazul persoanelor care au avut vârful de eliminare la 36 și 60 de ore de la expunere în experimentul nostru acest fapt se poate datora retenției cutanate a compusului aplicat. Pentru a treia persoană participantă la experiment în cazul căreia eliminarea s-a făcut gradual cu un vârf de 12 de ore, această posibilitate este mai puțin probabilă.

CONCLUZII

Nivelul de eliminare al TCP a fost crescut la persoana expusă direct la procesul de stropire.

Prezența metabolitului în urina celor trei persoane participante a putut fi identificată inclusiv la 60 de ore de la expunere.

Maximul de eliminare a TCP a diferit ca moment în timp față de expunere sugerând atât diferențe în calea principală de expunere (inhalatorie și dermică), cât și particularități individuale legate de absorbția, metabolizarea și eliminarea pesticidului.

TCP ca biomarker constituie o modalitate bună de evaluare a expunerii chiar și în lipsa măsurărilor directe a concentrației substanței mamă (clorpirifos-metil) în aer în timpul procesului de stropire.

14. CONȘTIENTIZAREA POPULAȚIEI PRIVIND FOLOSIREA PESTICIDELOR CORECT ȘI ÎN SIGURANȚĂ ȘI PRIVIND METODE ALTERNATIVE DE PROTECȚIA PLANTELOR

Utilizarea necorespunzătoare a pesticidelor este adesea rezultatul ignoranței, care poate fi combătută doar prin educație și instruire. Este important ca întregul personal, până și cel din lanțul de distribuție să fie conștient de pericolele, precum și de utilizările produselor pe care le vând. Ei ar trebui să transmită instrucțiuni corespunzătoare pericolului cu accent asupra faptului că pesticidele nu pot fi utilizate fără luare unor măsuri de precauție atât pentru mediu cât și pentru populație. Cu cât este mai toxic un pesticid, cu atât utilizatorul are mai multă nevoie de a primi instrucțiuni adecvate și este mai mare responsabilitatea distribuitorului de a le furniza. Dacă persoanele din zonele rurale care utilizează pesticide ar cunoaște riscurile acestor pesticide, ar fi mult mai atente la modul în care păstrează, prepară și aplică pesticidele, la echipamentele de protecție, dar și la evacuarea rezidurilor de spălare și ambalajelor. O altă modalitate este aceea de a adopta un program de management integrat al pesticidelor, care să pună accentul pe strategiile non-chimice de combatere a dăunătorilor de cultură, cum ar fi îndepărtarea părților vegetale bolnave, rotația culturilor care poate perturba ciclul de viață a dăunătorilor și controlul biologic, cum ar fi utilizarea prădătorilor de insecte.

O atenție deosebită, în plus, trebuie să se acorde mediului rural deoarece starea de sănătate a populației în această zonă este mai precară și o face mai vulnerabilă față de toxice, cu atât mai mult cu cât este de obicei dependentă de agricultură ca principală sursă de trai și venit.

În scopul conștientizării populației au fost elaborate și distribuite în localitatea Sâncraiu pliante cu informații de bază (formulate într-un limbaj accesibil, în limba română și limba maghiară) privind folosirea corectă și în siguranță a pesticidului și cu metode alternative de protecția plantelor care să înlocuiască compusii chimici în limba română și maghiară.

15. CONCLUZII GENERALE

Protecția culturilor prin utilizarea largă și intensă a pesticidelor a devenit comună în condițiile creșterii nevoilor de hrană și a producției agricole, cu efecte mai severe pentru societate ca întreg, decât pentru sectorul agricol în care operează.

În vederea identificării problemelor referitoare la utilizarea pesticidelor, a fost realizat un studiu la un grup populațional în zona rurală Sâncraiu, România.

Studiul pe bază de chestionar a evidențiat că eșantionul populațional, reprezentativ pentru localitatea Sâncraiu are expunere la pesticide datorată în principal activității agricole nemecanizate, de 30 până la 100 zile pe an, această perioadă incluzând prepararea, aplicarea și întreținerea echipamentelor de pulverizare.

Pesticidele cele mai frecvent utilizate sunt din grupa de pesticide cu toxicitate moderată. În decursul vieții o parte dintre persoanele intervievate au utilizat pesticide în prezent scoase din uz (DDT, Regent).

În timpul aplicării pesticidelor persoanele intervievate nu utilizează echipamente complete de protecție, măsurile de igienă personală și a echipamentului fiind limitate și insuficiente.

Un număr mic de subiecți au declarat simptome afirmativ asociate cu folosirea pesticidelor și anume iritații cutanate, iritații oculare, dureri de cap, frecvent disconfort toracic și alte simptome ca greață, vărsături, dureri de cap și oboseală. Fumatul constituie un factor de eroare în asocierea acuzelor respiratorii cu expunerea la pesticide.

Modelul experimental privind dispersia pesticidului clorpirifos-metilul în timpul procesului de pulverizare a arătat că nu au existat diferențe semnificative în dispersia pe verticală a concentrațiilor, dar s-au evidențiat diferențe importante în dispersia concentrațiilor pe orizontală la 0 m, 2 m, respectiv 5 m, fiind influențată și de viteza vântului.

Ca urmare a acestei expuneri experimentale doza zilnică de clorpirifos-metil calculată prin inhalare a reprezentat până la 80,4% din doza zilnică acceptabilă, situându-se astfel sub valorile protective pentru sănătatea umană.

Datorită devierii, doza de expunere și implicit riscul pentru sănătate pot fi mai mari la extremitățile ariei de stropire, persoanele aflate pe terenuri apropiate putând fi expuse involuntar la concentrații din aer chiar mai mari decât persoana care pulverizează; pe de altă parte, devierea pulverizării contribuie la contaminarea solului în afara ariei țintă.

Experimentul condus pe teren neutilizat agricol anterior prin pulverizarea insecticidului Reldan 22 EC (cu substanța activă clorpirifos-metil) a evidențiat comportamente diferite ale acestuia în sol în funcție de acoperirea cu vegetație.

Prezența pesticidului în solul decopertat de vegetație a fost detectabilă și la 133 de zile de la momentul aplicării, perioada de înjumătățire (DT50) fiind de mai puțin de 7 zile.

Concentrațiile de clorpirifos-metil în solul decopertat au înregistrat diferențe semnificative ($p < 0,05$) între 0-5 și 30 de cm până la 49 de zile de la aplicarea pesticidului, ceea ce sugerează gradul de retenție crescut la suprafața solurilor în cauză, apărând ulterior acestei perioade de timp tendința de egalizare a concentrațiilor (suprafață-profuzime).

Pesticidul aplicat a fost identificat în relativ puține probe de sol acoperite cu vegetație, concentrațiile măsurate evidențiind retenția la nivelul vegetației și a stratului superficial a solului.

În acest experiment persistența îndelungată a clorpirifos – metilului este datorată tipului de sol argilos (densitate crescută), ușor acid (pH), care favorizează retenția (adsorbția) încetinind procesul de degradare în special în solul de profunzime.

Pesticidul clorpirifos-metil s-a concentrat în țesutul vegetal și s-a menținut până la 49 de zile; la 133 de zile în țesutul vegetal (vegetație spălată) nu s-a mai identificat prezența pesticidului.

În perioada 21-133 de zile de la aplicarea pesticidului diferența dintre concentrația pesticidului măsurată în vegetația nespălată față de cea spălată a scăzut progresiv. Prezența clorpirifos-metilului în concentrații detectabile a fost semnalată inclusiv la 133 de zile pe vegetația uscată de pe terenul unde s-a efectuat experimentul.

Expunerea umană la clorpirifos-metil, chiar și la concentrații mici, poate fi prezentă pe o perioadă îndelungată de timp datorită contaminării solului și vegetației.

Solul de suprafață este o sursă semnificativă de expunere comparativ cu solul de adâncime, cea mai plauzibilă în expunerea umană.

La 203 zile de la efectuarea stropirii vegetația nouă apărută nu a mai conținut cantități detectabile de pesticid, ceea ce înseamnă că probabilitatea de a exista încă pesticid în sol este mică.

Luând în considerare aportul de sol prestabilit prin ingestie doza de expunere orală calculată cu model toxicologic ATSDR este cu 1-2 ordine de mărime mai crescută decât doza de expunere pe cale dermică, indiferent de concentrația considerată a pesticidului în sol.

Indiferent de concentrația pesticidului în sol copiii ajung la o doză de expunere exprimată procentual din doza zilnică acceptabilă cu un ordin de mărime mai crescută decât adulții. Dozele de expunere orală și dermică la fel ca și cea cumulată calculate sunt semnificativ mai mici decât doza zilnică acceptabilă la adulți și copii.

Cele mai mari doze de expunere zilnică s-au calculat în cazul copiilor cu boala Pica, în cazul lor numai expunerea pe această cale reprezentând până la 16,8% din doza zilnică acceptabilă.

Prezența biomarkerului de expunere la clorpirifos-metil (3,5,6-triclor-2-piridinol - TCP) a fost urmărită la persoanele care au fost implicate voluntar în cursul experimentelor noastre.

Nivelul de eliminare urinară al 3,5,6-triclor-2-piridinol (TCP) a fost crescut la persoana expusă direct în procesul de stropire, comparativ cu celelalte două persoane, la

toate trei însă prezența metabolitului în urină a putut fi identificată inclusiv la 60 de ore de la expunere.

Maximul de eliminare a 3,5,6-triclor-2-piridinol (TCP) a diferit ca moment în timp față de momentul expunerii sugerând atât diferențe în calea principală de expunere (inhalatorie și dermică) cât și particularități individuale legate de absorbția, metabolizarea și eliminarea pesticidului.

3,5,6-triclor-2-piridinol (TCP) ca biomarker constituie o modalitate bună de evaluare a expunerii chiar și în lipsa măsurărilor directe a concentrației substanței mamă (clorpirifos-metil) în aer în timpul procesului de stropire.

Evoluția morbidității cronice la adulți și copii în localitatea Sâncraiu arată că expunerea la pesticide organofosfatice poate contribui la un plus de îmbolnăviri sau la agravarea celor deja existente.

Patologia existentă în cazul copiilor este dominată de afecțiunile cronice ale căilor respiratorii și de astmul bronșic, acesta din urmă în mod particular a avut incidențe oscilante de la valori mari la lipsa înregistrării de cazuri. Aspectul sezonier al morbidității prin astm bronșic (trimestrul III și IV) sugerează natura/componenta infecțioasă la copii, în acest sezon circulația tulpinilor virale cu tropism respirator și reintrarea copiilor în colectivități fiind factori cauzali importanți ai bolii.

Atât în cazul copiilor cât și în cazul adulților afecțiunile acute au fost dominate ca incidență de cele ale căilor respiratorii superioare, respectiv inferioare, cu tenduri semnificativ descrescătoare la ambele grupe populaționale.

Grupul de afecțiuni care domină morbiditatea la adulți este cel al bolilor cardiovasculare, urmat de afecțiunile respiratorii cronice. Astmul bronșic a avut incidențe mult mai mici și o evoluție mai oscilantă decât în cazul copiilor, componenta alergică putând fi incriminată, datorită evoluției sezoniere.

Tendința crescătoare a incidenței/frecvenței afecțiunilor cronice a tuturor organelor și sistemelor în cazul adulților, inclusiv tumorale, se încadrează în spectrul specific vârstei a III-a și se datorează în principal îmbătrânirii populației.

Afecțiunile specifice cu componentă alergică (rinita, dermita, urticaria și eritemul) au evoluat în paralel, aproape suprapuse ca frecvență la adulți și copii, în trimestrele II și III ale anului.

Consumul de alcool și tutun, prezent relativ moderat în comunitatea investigată poate crește vulnerabilitatea față de substanțe toxice (pesticide), cu atât mai mult cu cât patologia cronică respiratorie și cardiovasculară declarată este frecventă.

Explorarea funcției respiratorii a arătat că statusul respirator al subiecților incluși în studiu, care utilizează pesticide, poate fi afectat cu atât mai mult cu cât aplicatorii cel mai frecvent utilizați sunt cei sub formă de dispozitive de pulverizare; vârsta pulmonară estimată (variabilă specifică) a fost mai mare la cei expuși la pesticide și fumători în raport cu cei care nu sunt expuși, la care nu există nici o diferență.

Pentru luarea unor decizii raționale privind autorizarea și utilizarea pesticidelor este esențială cunoașterea comportamentului lor.

Persistența pesticidelor, sau a metaboliților dăunători în sol și vegetale constituie un risc permanent și cumulativ pentru mediu și, în cele din urmă, pentru sănătatea umană.

Cunoașterea comportamentului pesticidelor în mediu, a efectelor asupra sănătății și mai ales a mijloacelor de protecție, inclusiv individuală, trebuie să facă subiectul unor acțiuni educative în rândul comunităților rurale, care se constituie progresiv în furnizori importanți de alimente la nivel local și regional.

16. ORIGINALITATEA ȘI CONTRIBUȚIILE INOVATIVE ALE TEZEI

- Studiul reprezintă o **noutate la nivel național** pentru că reunește **date complexe de evaluare a expunerii la pesticide, în exploatații agricole familiale**, în vederea estimării efectelor pentru sănătate.
- Studiul a investigat **sănătatea comunității rurale** luată în studiu atât pe baza datelor privind **structura și evoluția morbidității** cât și a **declarațiilor personale și examinărilor active** (explorarea funcțională a aparatului respirator).
- Este **noutate națională** (din cunoștințele noastre nu există date publicate) în **studiul devierii pulverizării unui pesticid** cu toxicitate moderată (**organofosfatic**), **în condiții de teren**.
- Studiul este deasemenea **noutate naționale** (din cunoștințele noastre nu există date publicate) privind elaborarea modelului experimental pentru **studiul degradării/transferului în sol și vegetale a unui pesticid organofosfatic, în condiții de teren**.
- Este **primul studiu la nivel național** (din cunoștințele noastre nu există date publicate a unor studii similare) care măsoară **biomarkerul de expunere la clorpirifos-metil** (metabolitul 3,5,6-trichloro-2-pyridinol -TCP) în **urina subiecților umani**.
- Este **primul studiu la nivel național** (din cunoștințele noastre nu există date publicate a unor studii similare) care a calculat **doza de expunere** pe baza datelor obținute în modele experimentale privind concentrații ale clorpirifos-metil în aer și sol și estimarea efectelor pe baza **dozei de referință**.

17. BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Adgate J.L., Barr D.B., Clazton A.C., Eberly L.E., Freeman N.C.G., Liroy P. J., Needham L.L., Pellizzari E.D., Queckenboss J.J., Roy A., Sexton, K., 2001, Measurement of children's exposure to pesticides: analysis of urinary metabolite levels in a probability-based sample. *Environmental Health Perspective*, 109, (6):583-590.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry), 2005, Public Health Assessment Guidance Manual, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Atlanta, Georgia 357, <http://www.atsdr.cdc.gov/hac/PHAManual/appg.html>.
- Barr D.B., Thomas K., Curwin B., Landsittel D., Raymer J., Lu C., Donnelly K.C., Acquavella J., 2006, Biomonitoring of exposure in farmworker studies. *Environ. Health Perspect.*, 114, 936-42.
- Cioroiu, M., Tarcau, D., Mocanu, R., Cucu-Man, S., Nechita, B., Luca, M., 2010, Organochlorine pesticides in colostrums in case of normal and preterm labor (Iasi, Romania). *Sci Total Environ*. 408(13):2639-45. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.02.026.
- Covaci, A., Gheorghe, A., Hulea, O., Schepens, P., 2006, Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania. *Environ Pollut*. 140(1):136-49.
- Covaci, A., Hura, C., Gheorghe, A., Neels, H., Dirtu, A.C., 2008, Organochlorine contaminants in hair of adolescents from Iassy, Romania. *Chemosphere*. 72(1):16-20. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.058.
- Culea, M., Fenesan, I., Cobzac, S., Gocan, S., Chiriac, M., Palibroda, N., 1996, Trace analysis of triazines and organophosphorus pesticides in water. *Anal Bioanal Chem*. 355(5-6):748-9.
- Dirtu, A.C., Cernat, R., Dragan, D., Mocanu, R., Van Grieken, R., Neels, H., Covaci, A., 2006, Organohalogenated pollutants in human serum from Iassy, Romania and their relation with age and gender. *Environ Int*. 32(6):797-803.
- Dirtu, A.C., Ali, N., Van den Eede, N., Neels, H., Covaci, A., 2012, Country specific comparison for profile of chlorinated, brominated and phosphate organic contaminants in indoor dust. Case study for Eastern Romania, 2010. *Environ Int*. 2012 Nov 15;49:1-8. doi: 10.1016/j.envint.2012.08.002.
- Ene, A., Bogdevich, O., Sion, A., 2012, Levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoils from SE Romania. *Sci Total Environ*. 439:76-86. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.09.004.
- EPA, 2006. U.S. EPA. A Framework for Assessing Health Risk of Environmental Exposures to Children (Final). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-05/093F. http://www.epa.gov/risk_assessment/health-risk.htm
- FAO, 2000, Assessing soil contamination, a reference manual, FAO Pesticide disposal series 8, Rome. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Obsolete/Assessing_g_contamination_-_A_reference_manual.pdf.
- Ferencz, L. & Balog, A., 2010, A pesticide survey in soil, water and food stuffs from Central Romania, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 5(1), 111-118.
- Garfitt S.J., Jones K., Mason H.J., Cocker J., 2002, Exposure to the organophosphate diazinon: Data from a human volunteer study with oral and dermal doses. *Toxicol. Lett.*, 134, 105-113.
- Gurzău A. E., Coman A., Gurzău E. S., Penes M., Dumitrescu D., Marchean D., Chera I., 2008, Pesticides Use in Rural Settings in Romania. *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*, 44, 94-96.
- Hernandez A.F., Parron T., Alarcon, R., 2011, Pesticides and asthma. *Curr. Opin. Allergy Clin. Immunol.*, 11, (2): 90-96.
- Hoppin J.A., Umbach D.M., London S.J., Alavanja M.C., Sandler D.P., 2002, Chemical predictors of wheeze among farmer pesticide applicators in the Agricultural Health Study. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 165, 683-689.

- Hoppin J.A.U.D., London S.J., Lynch C.F., Alavanja M.C.R., Sandler D.P., 2006, Pesticides associated with wheeze among commercial pesticide applicators in the Agricultural Health Study. *Am. J. Epidemiol.*
- HSDB - Hazardous Substances Data Bank [Internet]. CHLORPYRIFOS-METHYL, U.S. National Library of Medicine, Toxicology Data Network (TOXNET), <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6981>.
- Kimbell-Dunn MR., Fishwick RD., Bradshaw L., Erkinjuntti-Pekkanen R., Pearce N., 2001, Work-related respiratory symptoms in New Zealand farmers. *Am. J. Ind. Med.*, 39, (3):292-300.
- Köhler, H.-R., Triebskorn, R., 2013, Wildlife ecotoxicology of pesticides: can we track effects to the population level and beyond? *Science*. 16;341(6147):759-765. doi: 10.1126/science.1237591
- Krieger R.I., Bernard C.E., Dinoff T.M., Fel L., Osimitz T.G., Ross J.H., Ongsinthusak T., 2000, Biomonitoring and whole body cotton dosimetry to estimate potential human dermal exposure to semivolatile chemicals. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 10, 50-57.
- Lăcătușu R., 2000, Mineralogia și chimia solului, Ed. Universității „Al. I. Cuza” Iași.
- LeVan T.D., Von Essen S., Romberger D.J., Lambert G.P., Martinez F.D., Vasquez M.M., Merchant J.A., 2005, Polymorphisms in the CD14 gene associated with pulmonary function in farmers. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 171, 773–779.
- Lopez-Periago M., Martınez-Carballo E., Simal-Gańdara J., Mejuto J.C., Garcı L., 2008, The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Manuel Arias-Estevez a, ´a-Rıo d Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123, 247–260.
- Lovász M. E. & Gurzău E. S., 2011, Preliminary data regarding the study on pesticides application in a rural community. *STUDIA UBB AMBIENTUM, LVI*, 1, 81-91.
- Lovász M.-E., Gurzău E. S., 2013, Case Study on Habits of Pesticides Use on Small Farms, *PARIPEX - INDIAN JOURNAL OF RESEARCH*, 2, (11):106-108.
- Meuling W.J., Ravensberg L.C., Roza L., van Hemmen J.J., 2005, Dermal absorption of chlorpyrifos in human volunteers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 78, 44-50.
- Mircioiu, C., Voicu, V.A., Ionescu, M., Miron, D.S., Radulescu, F.S., Nicolescu, A.C., 2013, Evaluation of in vitro absorption, decontamination and desorption of organophosphorous compounds from skin and synthetic membranes. *Toxicol Lett.* 219(2):99-106. doi: 10.1016/j.toxlet.2013.03.005.
- Mostafalou S. & Abdollahi M., 2013, Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 268(2),157–177.
- Neamtu, M., Ciomasu, I.M., Costica, N., Costica, M., Bobu, M., Nicoara, M.N., Catrinescu, C., Becker van Slooten, K., De Alencastro, L.F., 2009, Chemical, biological, and ecotoxicological assessment of pesticides and persistent organic pollutants in the Bahlui River, Romania. *Environ Sci Pollut Res* 16 (Suppl 1):S76–S85, doi 10.1007/s11356-009-0101-0
- Neice M. X. F., Luiz A. F., Anaclaudia G. F., Elaine T., 2005, Pesticides and respiratory symptoms among farmers. *Rev. Saúde Pública São Paulo*, 39-6.
- Nesheim O.N.; Fishel F.M.; Mossler M., 2008, Toxicity of Pesticides; Pesticide Information Office, Food Science and Human Nutrition Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida: Gainesville, FL, USA, p. 7.
- Ngo, M.A., O'Malley, M., Maibach, H.I., 2010, Percutaneous absorption and exposure assessment of pesticides. *J. Appl Toxicol.*, 30, 91-114.
- NIOSH 5600, 1994, National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) 5600: Organophosphorus Pesticides, NIOSH, 4th edition, (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5600.pdf>).
- Phung D.T., Connell D., Miller G., Hodge M., Patel R., Cheng R., Abeyewardene M., Chu C., 2012, Biological Monitoring of Chlorpyrifos Exposure to Rice Farmers in Vietnam. *Chemosphere*, 87, (4):294-300.
- Radon K., Danuser B., Iversen M., Jorres R., Monso E., Opravil, U., 2001, Respiratory symptoms in european animal farmers. *Eur. Respir. J.*, 17, (4):747-54.

- Ray DK, Mueller ND, West PC, Foley JA, 2013, Yield Trends Are Insufficient to Double Global Crop Production by 2050. *PLoS ONE* 8(6): e66428., doi:10.1371/journal.pone.0066428
- Sánchez-Brunete C., Albero B., Tadeo J.L., 2004, Multiresidue determination of pesticides in soil by gas chromatography-mass spectrometry detection. *J Agric Food Chem.*, 24, 52(6):1445-51.
- Schenker M., 2000, Exposures and health effects from inorganic agricultural dusts. *Environ. Health Perspect.*, 108, (4):661–664.
- Senthilselvan A., McDuffie H.H., Dosman J.A., 1992, Association of Asthma With Use of Pesticides - Results of a Cross-Sectional Survey of Farmers. *American Review of Respiratory Disease*, 146, 884–887.
- Slager R.E., Poole J.A., LeVan T.D., Sandler D.P., Alavanja M.C., Hoppi, J.A., 2009, Rhinitis associated with pesticide exposure among commercial pesticide applicators in the Agricultural Health Study. *Occup. Environ. Med.*, 66, (11):718–724.
- Sprince NL., Lewis MQ., Whitten PS., Reynolds SJ., Zwerling C., 2000, Respiratory symptoms: associations with pesticides, silos, and animal confinement in the Iowa farm family health and hazard surveillance projec. *Am. J. Ind. Med.*, 38, (4):455-62.
- Tarcau, D., Cucu-Man, S., Boruvkova, J., Klanova, J., Covaci, A., 2013, Organochlorine pesticides in soil, moss and tree-bark from North-Eastern Romania. *Sci Total Environ.* 2013 Jul 1;456-457:317-24. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.03.103.
- University of Hertfordshire, 2013, The Pesticide Properties DataBase (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, 2006-2013. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>.
- Varga, E.A., 2007, „Recensământul Populației și al Locuințelor 1850-2002 - populația unităților administrative pe etnii”. Fundația Culturală pentru Inovație, <http://www.kia.hu/konyvtar/erdely/erd2002/cjetn02.pdf>).
- Wang ,C.J. & Liu, Z.Q., 2007, Foliar uptake of pesticides-Present status and future challenge. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 87, 1:1-8.
- Wessels D., Barr D.B., Mendola P., 2003, Use of biomarkers to indicate exposure of children to organophosphate pesticides: Implications for a longitudinal study of children’s environmental health. *Environ. Health Perspect.*, 111, 1939-1946.
- WHO (World Health Organization), 2009a, The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification, Switzerland. http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf?ua=1
- WHO (World Health Organization), 2009b, Inventory of evaluations performed by the Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR) CHLORPYRIFOS-METHYL, 155–202, <http://apps.who.int/pesticide-residues-jmpr-database/pesticide?name=CHLORPYRIFOS-METHYL>.
- Wilkins J.R., Engelhardt H.L., Rublaitus S.M., Crawford J.M., Fisher J.L., Bean T.L., 1999, Prevalence of chronic respiratory symptoms among Ohio cash grain farmers. *Am. J. Ind. Med.*, 35, 150–163.