



UNIVERSITATEA BABEȘ – BOLYAI, CLUJ – NAPOCA
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ



TEZĂ DE DOCTORAT

**METODE CROMATOGRAFICE UTILIZATE ÎN CONTROLUL
DE CALITATE AL ALIMENTELOR**

Student doctorand: Raluca – Ioana Rad

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Claudia Cimpoi (Universitatea Babeș – Bolyai,
Cluj – Napoca)

Cluj – Napoca

2025

Cuvinte cheie: monoglutamat de sodiu, aditivi alimentari, cromatografie pe strat subțire, reziduuri pesticide, pesticide sintetice, analiza LC – MS/MS, legume bio, agricultură ecologică

Cuprins

Cuvinte cheie	4
Listă de abrevieri	5
Mulțumiri	6
Rezumatul tezei de doctorat	7
PhD thesis summary	8
Scopul și obiectivele cercetării	9
1. Aditivi alimentari	11
1.1.Potențatori de arome	13
2. Pesticide	17
Contribuții personale	25
3. Calibrarea în matrice utilizată ca o nouă metodă de cuantificare a monoglutamatului de sodiu (MSG) din bazele de legume pentru mâncăruri folosind cromatografia pe strat subțire de înaltă performanță	25
3.1.Introducere	26
3.2.Parrea experimentală	29
3.2.1. Pregătirea probelor	29
3.2.2. Analiza cromatografică HPTLC	31
3.2.3. Analiza statistică	32
3.3.Rezultate și discuții	33
3.4.Concluzii	40
4. Metode validate de identificare și cuantificare a reziduurilor de pesticide din legume și baze de mâncăruri din legume	41
4.1.Analiza LC-MS/MS și validarea metodei pentru reziduurilor de pesticide din legumele presupuse organice	41
4.1.1. Introducere	42

4.1.2. Prepararea probelor și a soluțiilor standard	44
4.1.3. Analiza cromatografică LC – MS/MS	44
4.1.4. Validarea metodei	46
4.1.5. Scopul validării	47
4.1.6. Rezultate obținute pentru validarea metodei	48
4.1.7. Rezultate și discuții	64
4.1.8. Concluzii	75
4.2.Determinarea acidului 2,4 – diclorofenoxiacetic (2,4 – D) din roșii prin analiza LC – MS/MS	76
4.2.1. Introducere	77
4.2.2. Rezultate și discuții	79
4.2.3. Analiza cromatografică LC – MS/MS	83
4.2.4. Concluzii	87
4.3.Analiza reziduurilor de pesticide prin lichid-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă (LC – MS/MS) în legume uscate	88
4.3.1. Introducere	88
4.3.2. Prepararea probelor	90
4.3.3. Rezultate și discuții	92
4.3.4. Concluzii	96
Concluzii generale	98
Referințe bibliografice	100
Lista articolelor publicate	109
Lista conferințelor	110
Lista articolelor publicate in extenso	111

Scopul și obiectivele cercetării

Utilizarea aditivilor alimentari în industria alimentară este considerată o necesitate în contextul actual, însă anumite substanțe din această categorie au fost dovedite ca fiind toxice, generând diverse efecte secundare. Acestea pot varia de la simptome imediate, precum greața și amețelile, până la afecțiuni grave, care se manifestă pe termen lung, cum ar fi cancerul sau bolile hepatice, ca urmare a acumulării progresive în organism.

Deși legumele și fructele sunt percepute ca o opțiune sănătoasă, și sunt recomandate de nutriționiști ca fiind utilizate la orice masă, este important de avut în vedere faptul că, în procesul de cultivare, se utilizează tot mai frecvent pesticide, care se acumulează în acestea și, în cele din urmă, ajung în organismul uman. Utilizarea excesivă a pesticidelor în ultimii ani a dus la o acumulare substanțială în alimente, soluri, aer, ape, și, în final, în organism. Acest lucru prezintă un pericol crescut asupra sănătății, de aceea monitorizarea cantităților de pesticide folosite este extrem de importantă.

Lucrarea de față dorește să abordeze dezvoltarea de noi metode cromatografice în vederea determinării unor aditivi alimentari din preparate pe baza de legume și a reziduurilor de pesticide acumulate în diverse legume.

Scopul acestor studii este conștientizarea riscului utilizării excesive a aditivilor alimentari și a pesticidelor și, mai ales, a pericolului expunerii organismului la acestea.

Luând în considerare situația pe plan național din ultimii ani, în ceea ce privește utilizarea aditivilor alimentari, cât și a pesticidelor în agricultură, această lucrare are ca obiectiv principal elaborarea unor metode cromatografice aplicabile în controlul calității alimentelor pentru determinarea atât a aditivilor alimentari, cât și a reziduurilor de pesticide, accentul fiind pus pe legumele care provin din piețe agro-alimentare, magazine, și cele care sunt marcate cu etichetele BIO și ECO și produse pe bază de legume.

1. Aditivi alimentari

Aditivii alimentari sunt substanțe chimice adăugate intenționat în produsele alimentare pentru a îmbunătăți caracteristicile acestora, cum ar fi gustul, aspectul, textura, termenul de valabilitate sau stabilitatea. Clasificarea aditivilor alimentari include mai multe categorii, printre

care conservanții, coloranții, emulgatorii, îndulcitorii și potențatorii de aromă, fiecare având un rol specific în menținerea calității produselor alimentare. Scopul aditivilor alimentari poate fi de a îmbunătăți sau de a menține anumite caracteristici ale alimentelor cerute de consumatori, fie că este vorba de caracteristici fizice, chimice, biologice sau senzoriale (Velazquez, 2019). Multe gustări cu conținut scăzut de calorii și alimente convenabile gata de consum nu ar fi posibile fără utilizarea aditivilor alimentari.

Aditivii alimentari s-au dovedit utili pentru menținerea rețelei de distribuție a alimentelor și au adus un plus de confort prin produse sigure, sănătoase și atractive, gata de consum, pentru a ține pasul cu urbanizarea rapidă și cu cererea crescută de mâncare „rapidă” (Mwale, 2023).

Deși mulți aditivi sunt considerați siguri pentru consum, unele controverse persistă în legătură cu impactul lor asupra sănătății umane. Anumiți aditivi, mai ales cei utilizați în exces sau în combinație cu alte substanțe, pot avea efecte negative, cum ar fi reacții alergice, tulburări digestive sau chiar riscuri pe termen lung, cum ar fi afecțiuni cronice.

1.1.Potențatorii de arome

Potențatorii de arome sunt utilizați pentru a conferi un gust sau miros alimentelor și sunt folosiți într-o gamă largă de produse alimentare, de la produse de cofetărie și băuturi răcoritoare până la cereale, prăjituri și iaurturi, în cantități relativ mici. Un aditiv de aromă poate fi un singur compus chimic sau un amestec de compuși chimici, de origine sintetică sau naturală, care sunt adăugați în aliment pentru a le potența aroma naturală, a introduce o aromă nouă, sau pentru a înlocui arome care s-au pierdut în timpul procesării produsului alimentar.

Cel mai cunoscut aditiv din această categorie este monoglutamatul de sodiu (MSG) (**Figura 1**), inclus sub codul E621 și este considerat un aditiv sigur de către EFSA sau FDA, atunci când este consumat în doze moderate. Din punct de vedere chimic, acesta este sarea de sodiu a acidului glutamic, un aminoacid neesențial care se găsește în mod natural în numeroase alimente (brânzeturi, pește, unele legume).

Monoglutamatul de sodiu este utilizat frecvent pentru a intensifica aroma naturală a anumitor alimente, în special în supe, ciorbe, legume conservate și congelate, amestecuri de condimente, carne, pasăre, fructe de mare și diverse sosuri. În prezent, MSG este produs comercial prin fermentarea bacteriană a amidonului și melasei, urmată de reacția cu săruri de amoniu. În prezent, EFSA a stabilit doza zilnică admisibilă sigură pentru glutamați la 30 mg/kg/zi.

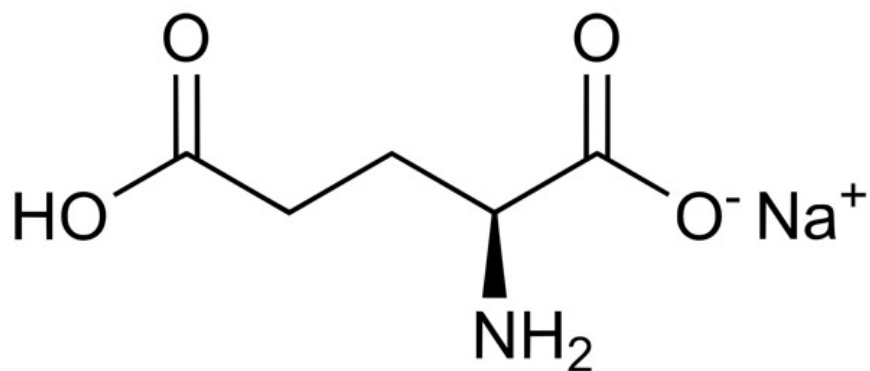


Figura 1. Structura chimică a monoglutamatului de sodiu (MSG)

De-a lungul timpului, consumul de MSG a fost subiectul unor controverse privind efectele sale asupra sănătății. În trecut, a fost asociat cu așa-numitul *sindrom al restaurantului chinezesc*, manifestat prin simptome precum dureri de cap, amețeli, greață și palpitații, însă studiile științifice nu au reușit să confirme o legătură directă între MSG și aceste reacții la persoanele sănătoase.

Reacțiile la monoglutamatul de sodiu (MSG) pot avea un caracter cumulativ, ceea ce sugerează că efectele negative nu se vor manifesta dacă consumul unui aliment care conține MSG este ocazional, cum ar fi o dată pe săptămână. Totuși, un consum repetat al aceluiași produs pe o perioadă mai lungă (de exemplu, consumul zilnic de alimente de tip fast-food, snacksuri, sos de soia), pe parcursul mai multor zile consecutive, poate crește probabilitatea apariției unor efecte adverse, amplificând astfel unele riscuri asociate acestui aditiv alimentar, cum ar fi disconfortul sau sensibilitatea, greața sau chiar obezitatea.

2. Pesticide

Pesticidele sunt utilizate în agricultură pentru a proteja culturile împotriva dăunătorilor, bolilor și buruienilor, contribuind astfel la creșterea producției și la siguranța alimentară. Cu toate acestea, utilizarea excesivă sau necorespunzătoare poate avea efecte negative asupra mediului, sănătății umane și biodiversității. Pesticidul ideal ar distruge dăunătorul țintă fără a produce efecte negative asupra oamenilor, plantelor și animalelor nețintite, precum și asupra mediului.

Pesticidele sunt clasificate în funcție de structura chimică, origine și organismul țintă. Ele pot fi fie pesticide anorganice sintetice (produse pe cale sintetică), fie pesticide biologice (bio-

pesticide). În esență, pesticidele anorganice sintetice sunt de origine sintetică și acționează prin distrugerea directă a dăunătorilor. Pesticidele pot avea efecte negative asupra sănătății și mediului. Niveluri mai ridicate de pesticide au fost detectate în fructe și legume, alimente esențiale în dieta populației. Consumul alimentar de pesticide (în special cantitatea ingerată) variază în funcție de grupele de vârstă, ceea ce poate duce la niveluri diferite de expunere la pesticide. Din neglijența utilizării corecte a pesticidelor în agricultură, pentru a spori cantitățile produse și pentru a fi cât mai frumoase și atrăgătoare, sau din aplicarea excesivă a lor, se acumulează din ce în ce mai multe reziduuri periculoase în alimente.

Pesticidele chimice de sinteză sunt considerate drept una dintre cele mai mari amenințări la adresa siguranței și calității alimentelor la nivel european. Din aceste cauze, au fost adoptate măsuri stricte cu privire la utilizarea pesticidelor sintetice, unele fiind deja interzise de către Uniunea Europeană. Restricționarea pesticidelor sintetice este o măsură adoptată pentru a reduce impactul negativ al acestora asupra mediului și sănătății umane.

Biopesticidele sunt compuși sau agenți care apar în mod natural și sunt obținuți din animale, plante, anumite minerale sau microorganisme precum bacterii, viruși, ciuperci, protozoare, microalge și nematode. De-a lungul timpului s-a raportat că biopesticidele controlează eficient anumiți dăunători și agenți patogeni ai plantelor, reducând în același timp efectele adverse asupra culturilor, mediului și sănătății umane (Cai, Dimopoulos, 2025). Pesticidele naturale par, fără îndoială, mai sănătoase, însă limita constă în cantitatea unei substanțe specifice care este ingerată. De exemplu, un derivat al cuprului este utilizat ca fungicid în agricultura ecologică. Dacă este ingerat în cantități neadekvate, poate fi toxic. Rotenona este cunoscută pentru toxicitatea sa ridicată asupra peștilor.

În acest context a fost gândită și introdusă agricultura „bio”, un sistem de producție sustenabil care exclude utilizarea pesticidelor și îngrășămintelor chimice sintetice, promovând practici ecologice pentru protejarea solului, apei și biodiversității. Agricultura ecologică utilizează biopesticide sau substanțe chimice pesticide care apar în mod natural și care au evoluat în plante. Aceasta se axează pe rotația culturilor, folosirea compostului și a îngrășămintelor naturale, precum și pe controlul biologic al dăunătorilor. Produsele obținute prin agricultura „bio” sunt considerate mai sănătoase, deoarece nu conțin reziduuri chimice și respectă standarde stricte de certificare.

Principiile agriculturii ecologice se bazează pe utilizarea resurselor naturale într-un mod responsabil, prin practici precum rotația culturilor, compostarea, utilizarea îngrășămintelor

organice și combaterea biologică a dăunătorilor. Aceste metode contribuie la menținerea fertilității solului, reducerea poluării apei și protejarea ecosistemelor locale.

Contribuții personale

3. Calibrarea în matrice utilizată ca o nouă metodă de cuantificare a monoglutamatului de sodiu (MSG) din bazele de legume pentru mâncăruri folosind cromatografia pe strat subțire de înaltă performanță (Rad et al., 2025)

3.1. Introducere

Monoglutamatul de sodiu (MSG) este sarea de sodiu a acidului L-glutamic, un aminoacid răspândit, întâlnit în mod natural în două forme: legat de alți aminoacizi în proteine și peptide, și liber ca glutamat în diverse produse alimentare, cum ar fi carnea, fructele de mare, legumele și fructele. Când acidul glutamic este legat, acesta este insipid; totuși, în forma liberă, amplifică aroma naturală a anumitor alimente, fiind responsabil pentru cel de-al cincilea gust, cunoscut sub numele de „umami..

Potențialele efecte nocive ale consumului de MSG asupra sănătății umane, precum și utilizarea pe scară largă a acestui potențator de gust, au impus dezvoltarea unor metode rapide și robuste pentru determinarea sa în diferite probe alimentare, cu scopul de a asigura siguranța alimentară, calitatea și autenticitatea produselor alimentare.

Scopul acestei cercetări a fost dezvoltarea unei metode HPTLC simple, sensibile și specifice pentru cuantificarea MSG în pudrele de condimente alimentare (FSP-uri), fără pretratarea probelor sau utilizarea echipamentelor avansate.

3.2. Partea experimentală

Pentru realizarea acestui studiu au fost folosite un amestec de legume preparat în casă, din morcovi, pătrunjel rădăcină, păstârnac, țelină, ardei roșu și galben, ceapă roșie și albă și pătrunjel verde. Pe lângă acest amestec, au fost utilizate și 6 tipuri diferite de baze pentru mâncăruri din comerț:

- Delikat Legume
- Maggi Secretul gustului – gust de găină

- Rollton – 12 legume și verdețuri
- Vigora
- Mirodenia (având eticheta marcată „fără monoglutamat de sodiu adăugat”)
- Vegeta Naturella (având eticheta marcată „fără monoglutamat de sodiu adăugat”)

Pentru prepararea probelor din amestecul făcut în casă, legumele au fost cântărite, spălate, curățate, recântărite și apoi uscate în cuptor. După uscare, acestea au fost mojarate cu o râșniță de cafea. Din acest amestec s-a cântărit 1 g și a fost dizolvat în 20 mL apă. Din cele de comerț s-a cântărit 1 g și a fost dizolvat în 50 mL apă. Soluțiile au fost ultrasonate timp de 15 minute și apoi filtrate. Probele astfel obținute, în urma filtrării, au fost ținute la rece, în frigider, până la analiză.

De asemenea, s-a preparat o soluție standard de MGS, prin dizolvarea a 0.01 g MSG în 20 mL apă, apoi s-a ținut timp de 15 min într-o baie de ultrasunete și apoi a fost filtrată.

Analiza cromatografică s-a realizat folosind plăcuțe cromatografice de sticlă, de tip HPTLC silicagel 60F₂₅₄. Eluția s-a realizat la temperatura camerei, într-o cuvă cromatografică normală, care a fost pre-saturată cu fază mobilă timp de 30 minute. Ca și fază mobilă s-a folosit un amestec de 1 – propanol: acid acetic: apă 6:2:1 (v/v/v). După developare și uscare, plăcuța cromatografică s-a imersată timp de 3 secunde într-o soluție de ninhidrină 1% preparată în acetonă, iar apoi a fost uscată timp de 5 minute în etuvă, la o temperatură de 60°C.

Analiza statistică

În cadrul acestui studiu s-au analizat următoarele ecuații pentru calibrare:

- Ecuația liniară: $y = ax + b$
- Ecuația pătratică: $y = ax^2 + bx + c$
- Ecuația logaritmică: $y = a/\ln x + b$
- Ecuația puterii: $y = ax^b$

Pentru evaluarea ecuațiilor de calibrare s-au folosit următoarele criterii:

- Coeficientul de determinare:

$$R^2 = 1 - \frac{SSR}{SST} \quad (1)$$

în care SSR - este suma pătratelor diferențelor dintre valorile prevăzute de model și valorile reale ale concentrației MSG și SST – este suma pătratelor diferențelor dintre valorile medii și valorile reale ale concentrației MSG.

- Eroarea standard a estimării:

$$s = \frac{\sqrt{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}}{n - 1} \quad (2)$$

unde y_i este variabila dependentă, $\hat{y}_i$ este valoarea prezisă pentru ecuația calibrării și n este numărul de date.

- Predicția sumei pătratelor:

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i(i)})^2 \quad (3)$$

unde y_i este variabila dependentă și $\hat{y}_{i(i)}$ este valoarea răspunsului omis prezisă pe baza ecuației de regresie folosind $n-1$ observații.

Metoda propusă în acest studiu a fost validată pe baza selectivității, limitei de cuantificare (LOQ) și limitei de detecție (LOD). Pentru calcularea celor două limite s-au folosit următoarele ecuații:

$$LOD = (3,3 \times sd)/a \quad (4)$$

$$LOQ = (10 \times sd)/a \quad (5)$$

în care sd este deviația standard și a este panta.

3.3. Rezultate și discuții

Determinarea cantitativă a MSG din legume s-a putut realiza folosind curba de calibrare standard obținută cu soluții de MSG de diferite concentrații. De asemenea, deoarece s-a constatat prezenta MSG-ului nativ în legume, s-a luat în considerare curba de calibrare în matrice pentru a studia efectul de matrice la obținerea de rezultate cât mai exacte în analiza bazelor de legume.

În ambele cazuri au fost testate diferite metode de calibrare: regresia liniară, pătratică și neliniară. Evaluarea ecuațiilor liniare, pătratice și neliniare în vederea utilizării în cromatografie a fost prezentată în literatură și a demonstrat că ecuațiile pătratice și neliniare determină potrivire mai bună decât ecuațiile liniare datorită curbelor de calibrare ușor curbate (Rodriguez et al., 1993; Huber, 1997; Chen and Chen, 2022).

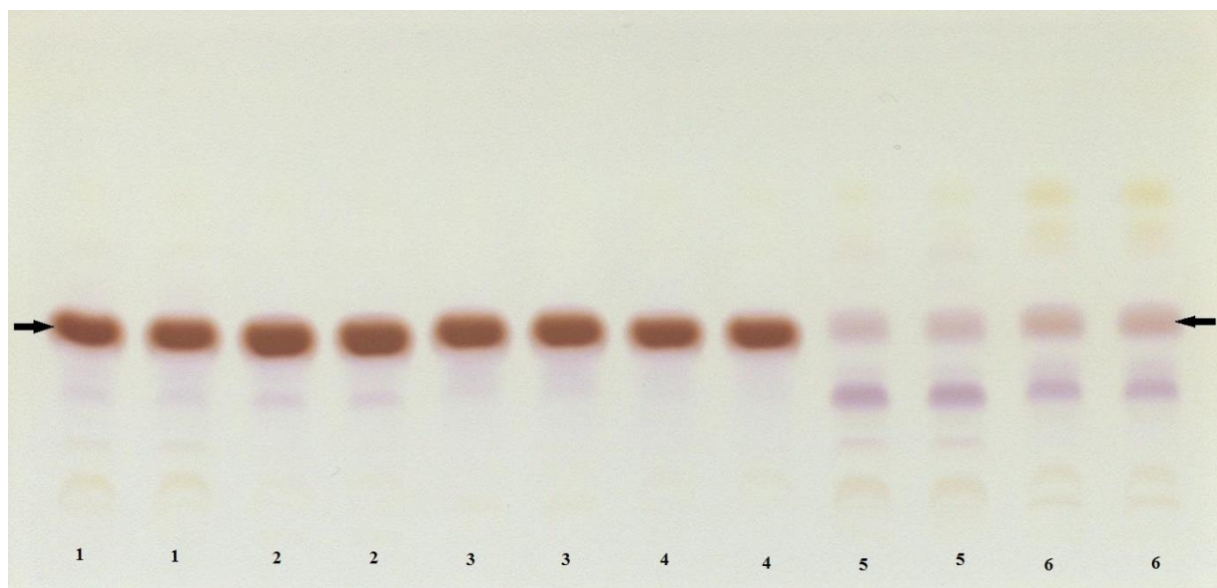


Figura 1. Separarea HPTLC a bazelor de legume comerciale, pe plăcuță de silica gel 60F254 cu fază mobilă 1-propanol – acid acetic – apă 6:2:1 (v/v/v); 1- Rollton, 2- Delikat, 3- Maggi, 4-Vigora, 5-Mirodenia, 6-Vegeta Naturella

Pentru evaluarea ecuațiilor de calibrare, parametri R^2 și s sunt utilizați ca criterii de fitare, iar parametru $PRESS$ se utilizează pentru compararea capacității de predicție pentru ecuațiile testate. Chiar dacă R^2 este adesea folosit ca criteriu de evaluare a ecuațiilor de calibrare, nu poate fi singurul criteriu deoarece s-a dovedit că nu există o valoare acceptabilă pentru R^2 și, în plus, acest criteriu poate fi viciat, valoarea sa numerică fiind ușor de manipulat. În majoritatea cazurilor, valorile lui R^2 utilizate ca criteriu acceptabil sunt mai mari de 0,99. Parametrul s este un criteriu util deoarece măsoară acuratețea predicțiilor făcute de un model de regresie și are aceeași unitate ca răspunsul pentru tehnicile de detecție. Se știe că, cu cât valoarea lui s este mai mică, cu atât linia de regresie descrie mai bine valorile unui set de date. $PRESS$ evaluează capacitatea predictivă a unui model, fiind o metodă de validare a acestuia. Acest criteriu poate fi utilizat pentru a compara modele de regresie deoarece, pentru diferite ecuații de calibrare, cu cât valoarea $PRESS$ este mai mică, cu atât capacitatea de predicție este mai bună.

Tabelul 1. Ecuatiile curbelor de calibrare și parametrii de evaluare.

Tipul de calibrare	Ecuatia dreptei	R^2	s	$PRESS$
Standard	$y = -111,1 \pm 8,2x^2 + 1262 \pm 33x + 404,6 \pm 11,4$	0,9984	52,82	35980
	$y = 660,1 \pm 11,2x + 936,7 \pm 27,7$	0,9558	276,7	501609
	$y = 1328 \pm 14\ln x + 1736 \pm 8$	0,9883	142,4	304215
	$y = 1556 \pm 4x^{0,6172+0,0024}$	0,9930	160,4	61880
Matrice	$y = -68.4 \pm 4.1x^2 + 864.9 \pm 18.1x + 1300 \pm 2$	0,9998	18,13	4066
	$y = 522,7 \pm 2,2x + 1517 \pm 16$	0,9741	209,9	321902
	$y = 1131 \pm 10\ln x + 2062 \pm 2$	0,9931	68,9	79523
	$y = 2119 \pm 6x^{0,3879+0,0051}$	0,9992	29,66	7358

Dacă s-ar lua în considerare doar coeficientul de determinare R^2 , ar exista mai multe ecuații care ar trebui luate în calcul. Astfel, în cazul calibrării standard, atât ecuația de gradul al doilea ($R^2 = 0.9984$) cât și ecuația de tip putere ($R^2 = 0.9930$) ar descrie în mod similar ajustarea datelor. Analizând însă ceilalți parametri din cazul calibrării standard, se observă că atât eroarea standard (sss) cât și valoarea PRESS au cele mai mici valori pentru ecuația de gradul al doilea, ceea ce permite concluzia că aceasta oferă cea mai bună ajustare și predicție.

În schimb, în cazul calibrării ajustate pe matrice, deși trei ecuații pot descrie ajustarea datelor cu aceeași precizie – ecuația de gradul al doilea ($R^2 = 0.9998$), ecuația logaritmică ($R^2 = 0.9931$) și ecuația de tip putere ($R^2 = 0.9992$) – cea mai bună potrivire și predicție este, de asemenea, oferită de ecuația de gradul al doilea. Prin urmare, ecuația polinomială de gradul al doilea (ecuațiile evidențiate în **Tabelul 1**) va fi utilizată pentru ambele tipuri de curbe de calibrare (**Figura 3** și **Figura 4**), pe baza cărora s-a determinat MSG.

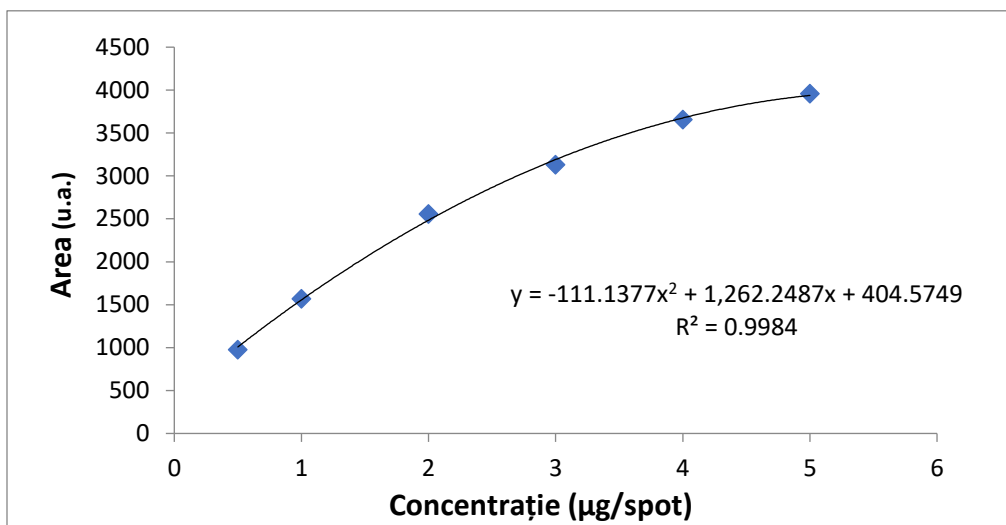


Figura 3. Curba de calibrare standard folosită pentru determinarea MSG din legume.

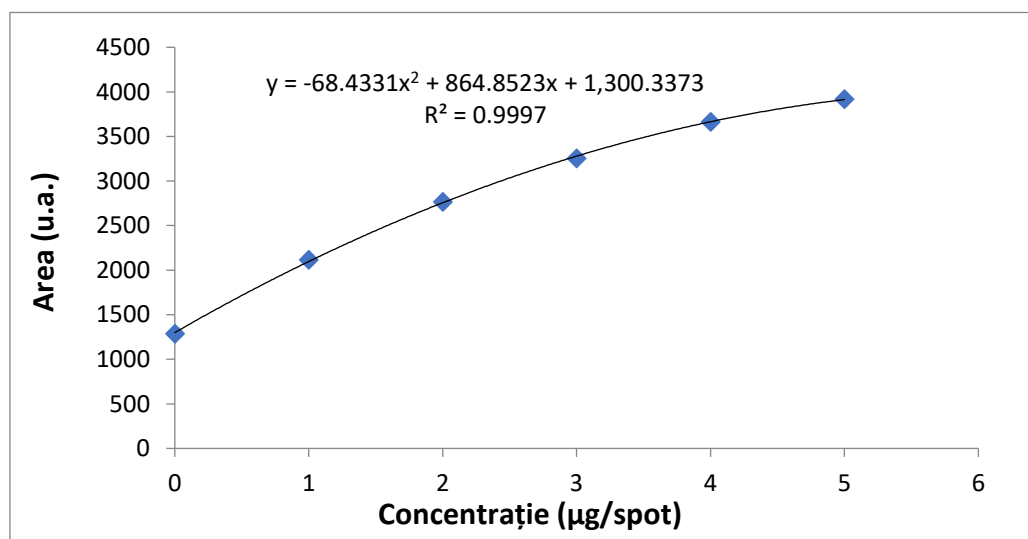


Figura 4. Curba de calibrare în matrice utilizată pentru determinarea MSG din bazele de legume pentru mâncăruri

Au fost obținute rezultatele următoare, prezentate în **Tabelul 2** și **Tabelul 3**.

Tabelul 2. Cantitatea de MSG din fiecare probă de legumă uscată (LOD = 136,3 µg/g, LOQ = 449,8 µg/g)

Legumă	Cantitate MSG (mg/g)
Morcov	5,749 ± 0.372
Păstârnac	2,597 ± 0.096
Țelină	4,093 ± 0.173
Pătrunjel rădăcină	1,331 ± 0.056
Pătrunjel frunze	2,665 ± 0.148
Ardei roșu	0,914 ± 0.060
Ardei galben	5,017 ± 0.211
Ceapă albă	2,510 ± 0.149
Ceapă roșie	0,623 ± 0.120
Amestec de legume preparat în casă	3,174 ± 0.032

Pentru a putea mima condițiile predominante în care MSG este determinat și pentru a urmări posibilele interacțiuni între MSG cu alți compuși prezenți în matrice, care ar putea schimba semnalul primit, a fost trasată și curba de calibrare în matrice (EM, %).

Dacă %EM este în intervalul 0% - 20%, atunci efectul de matrice este considerat scăzut; dacă este în intervalul 20% - 50%, este considerat mediu, iar valori ce depășesc 50% indică un efect puternic (Koloka et al., 2023).

În cazul de față, valoarea obținută a %EM este de -30%, ceea ce indică un efect de matrice mediu, MSG nativ din probe interferând cu cel adăugat. Valoarea negativă obținută relevă efecte negative ale matricei, ceea ce demonstrează că, compușii din matrice suprimă semnalele interferente (Dong et al., 2012). Rezultatul demonstrează că utilizarea curbei de calibrare în matrice va permite depășirea problemelor de exactitate ale cuantificării MSG în bazele de legume într-un singur pas.

Tabelul 3. Cantitatea de MSG din bazele de mâncăruri din comerț (LOD = 66.83 $\mu\text{g/g}$, LOQ = 220.5 $\mu\text{g/g}$)

Baza de legume	Cantitate MSG (mg/g)
Rollton – 12 legume și verdețuri	18,246 $\pm$ 0.207
Delikat Legume	25,013 $\pm$ 0.324
Maggi Secretul gustului – gust de găină	21,946 $\pm$ 0.288
Vigora	18,911 $\pm$ 0.048
Mirodenia	0,124 $\pm$ 0.012
Vegeta Naturella	0,461 $\pm$ 0.017

Rezultatele obținute la probele 1- 4 se pot compara cu cele obținute într-un alt studiu (Krishna et al. 2010), însă pentru acel studiu nu s-a ținut cont de conținutul nativ de MSG din legume. Conținutul de MSG din probele de la 1 – 4 diferă destul de mult de probele 5 și 6, motivul fiind că acestea conțin MSG adăugat. Cantitatea redusă din probele 5 și 6 ar putea însemna că, deși acestea nu conțin MSG adăugat, cum se precizează pe etichetele produselor, conținutul de legume din ele este relativ scăzut, având în compoziția lor o cantitate mare de clorură de sodiu (sare).

Faptul că în probele 5 și 6 au fost obținute valori mici de MSG poate fi un lucru pozitiv, însă luând în considerare că aceste cantități sunt mai mici decât cea obținută în amestecul de legume preparat în casă (3.174 mg/g), ar putea însemna că în compoziția acestor baze de mâncăruri a fost adăugată o cantitate mare de clorură de sodiu.

3.4. Concluzii

În cadrul acestui studiu a fost dezvoltată o metodă HPTLC, simplă de determinare a MSG din legume și din bazele de legume pentru gătit. Această metodă constă în pași simplificați în prepararea probelor, și poate fi utilizată în analizele de rutină pentru determinarea concentrației de MSG din diferite produse, întrucât în ultima perioadă a crescut folosirea sa de către companiile producătoare de condimente, baze de mâncăruri, și bineînțeles utilizarea sa în alimentele de tip fast-food.

Deși fitarea cu ecuații neliniare și pătratică poate fi o provocare, rezultatele indică faptul că ecuația pătratică se potrivește mai bine decât ecuația liniară la datele luate în considerare aici. De asemenea, calibrarea în matrice este mai eficientă pentru determinarea MSG în bazele de legume deoarece MSG poate exista nativ în legumele din care sunt acestea obținute.

Consumul MSG pe o perioadă îndelungată poate duce la diverse boli, de aceea trebuie aduse la cunoștință pericolele la care ne supunem prin consumarea acestui aditiv și căutarea de alternative naturale pentru înlocuirea lui.

4. Metode validate de identificare și cuantificare a reziduurilor de pesticide din legume și baze de mâncăruri din legume

4.1. Analiza LC-MS/MS și validarea metodei pentru reziduurilor de pesticide din legumele presupuse organice (Rad et al., 2025)

4.1.1. Introducere

Utilizarea excesivă a pesticidelor, fertilizatorilor sau a altor factori de producție a dus la intensificarea poluării mediului, apă, aer și sol, au pus în pericol ecosistemele agricole (Peng et al., 2025). Mai multe studii arată o creștere a interesului consumatorilor asupra problemelor de mediu și ce pot pune în pericol sănătatea, și o deschidere mai mare asupra procurării de alimente cu etichetă „curată”, legume și fructe „bio” (Morone et al., 2021).

În cadrul acestui studiu s-a urmărit determinarea conținutului de pesticide din mai multe probe de legume, care au fost analizate prin metoda multireziduală de analiză (MRM) cu un cromatograf de lichide cuplat cu spectrometru de masă triplu cuadrupol LC – QQQ – MS. Spectrometrul de masă a rulat în modul ESI – product ion pozitiv și negativ.

Pe o perioadă de doi ani (2023 – 2024), au fost recoltate 160 probe, în perioadele în care anumite varietăți de legume sunt disponibile. Din sere și solarii, au fost cultivate în perioada ianuarie – aprilie salată, spanac, mărar, pătrunjel, și castraveți, ceapă, ardei în perioada septembrie – noiembrie. Pe toată durata verii (mai – octombrie), legumele au fost cultivate direct de pe câmp. Dintre aceste probe, 40% au fost determinate cu conținut de reziduuri de pesticide.

4.1.2. Partea experimentală

Analiza a fost efectuată prin metoda multireziduală de analiză (MRM) cu un cromatograf de lichide cuplat cu spectrometru de masă triplu cuadrupol LC – QQQ – MS. Spectrometrul de masă a rulat în modul ESI – product ion pozitiv și negativ.

Cromatograful de lichide HPLC utilizat a fost *Agilent 1260 Infinity Prime LC*, iar spectrometrul de masă *Agilent Hunter 6495*, cu temperatura sursei de ioni 200°C.

Au fost verificate următoarele criterii de validare pentru fiecare matrice reprezentativă și pentru fiecare analit, conform ghidului DG SANTE 11312/2021: liniaritate, repetabilitate, efectul de matrice, specificitate și timp de retenție, reproductibilitate. Metoda a fost validată pe o probă de ardei, obținându-se o bună liniaritate, cu coeficienți de corelație mai mari de 0,98.

4.1.3. Rezultate și discuții

Folosind metoda validată, au fost puse în analiză probele de legume recoltate pe o perioadă de doi ani (2023 – 2024) în vederea determinării cantitative a pesticidelor. În urma rezultatelor obținute, se remarcă mai multe depășiri de limite în cazul probelor analizate, în special la salata verde și spanac. Se poate observa că probele de salată verde conțin cele mai multe pesticide, în unele probe identificându-se 7, 9 pesticide, unele care și depășesc limita maximă admisă (**Tabelul 11**).

Tabel 11. Pesticidele din probele de legume analizate:

Produs agricol	Nr. reziduu pesticid	Data prelevării	Reziduu pesticid	Valoare obținută (mg/kg)	LMA (mg/kg)
ardei	2	04.06.2023	acetamiprid	0,022	0,3
			tiametoxam	0,021	0,7
ardei	1	01.07.2023	flonicamid	0,049	0,3
ardei	2	23.07.2024	difenoconazol	0,011	0,9
			flonicamid	0,021	0,3

ardei	2	30.07.2024	flonicamid	0,017	0,3
			metalaxil	0,048	0,5
ardei	2	05.11.2023	boscalid	0,033	3
			imidacloprid	0,047	0,9
ardei	2	05.11.2023	boscalid	0,029	3
			imidacloprid	0,035	0,9
ardei	3	11.11.2024	acetamiprid	0,017	0,3
			flonicamid	0,072	0,3
			imidacloprid	0,100	0,9
ardei	2	18.11.2024	acetamiprid	0,048	0,3
			flonicamid	0,080	0,3
castraveți	3	20.03.2023	acetamiprid	0,237	0,3
			propamocarb	0,126	5
			azoxistrobin	0,052	1
castraveți	1	26.03.2024	propamocarb	0,200	5
castraveți	2	26.03.2024	propamocarb	0,125	5
			dimetomorf	0,161	0,5
castraveți	3	03.04.2023	propamocarb	0,353	5
			fludioxonil	0,012	0,5
			ciprodinil	0,011	0,4
castraveți	2	16.04.2024	boscalid	0,014	4
			imidacloprid	0,151	0,5
castraveți	2	13.05.2023	metalaxil	0,025	0,01
			acetamiprid	0,029	0,6
castraveți	1	21.05.2024	metalaxil	0,012	0,5
castraveți	1	08.11.2023	Flonicamid	0,022	0,5

castraveți	2	12.11.2024	propamocarb	0,014	5
			Flonicamid	0,017	0,5
ceapă verde	2	18.03.2023	azoxistrobin	0,253	10
			difenoconazol	0,112	9
ceapă verde	3	16.04.2024	fluopicolid	0,050	10
			difenoconazol	0,023	9
			azoxistrobin	0,071	10
ceapă verde	3	02.04.2023	azoxistrobin	0,034	10
			difenoconazol	0,038	9
			famoxadonă	0,046	0,01
ceapă verde	2	02.04.2024	tiametoxam	0,078	0,01
			linuron	0,033	0,01
mărar	2	16.04.2023	azoxistrobin	0,253	70
			difenoconazol	0,462	10
mărar	2	23.04.2024	pendimetalin	0,034	0,6
			difenoconazol	0,316	10
mărar	3	07.05.2023	azoxistrobin	0,049	70
			tebuconazol	3,748	2
			difenoconazol	0,056	10
mărar	2	21.05.2024	azoxistrobin	0,088	70
			difenoconazol	0,069	10
morcovi	2	23.04.2023	boscalid	0,013	2
			tebuconazol	0,019	0,6
morcovi	3	02.04.2024	mandipropamid	0,045	0,01
			boscalid	0,148	2

			fenhexamid	0,038	0,01
morcovi	2	30.07.2023	azoxistrobin	0,017	1
			difenoconazol	0,012	0,4
morcovi	1	28.10.2024	fludioxonil	0,040	1
păstârnac	2	15.05.2024	boscalid	0,016	2
			tebuconazol	0,015	0,4
Păstârnac	2	15.10.2024	azoxistrobin	0,030	1
			difenoconazol	0,014	0,4
pătrunjel frunze	3	20.03.2023	azoxistrobin	0,074	70
			tebuconazol	0,164	2
			piraclostrobin	0,111	2
pătrunjel frunze	6	02.04.2024	propamocarb	0,383	30
			difenoconazol	0,116	10
			fluopicolide	0,821	9
			flonicamid	0,105	6
			piraclostrobin	0,089	2
			epoxiconazol	0,241	0,02
pătrunjel frunze	5	07.05.2023	penconazol	0,087	0,02
			azoxistrobin	0,290	70
			piraclostrobin	0,037	2
			pendimetalin	0,024	2
			difenoconazol	0,478	10
pătrunjel frunze	3	08.05.2024	pendimetalin	0,019	2
			difenoconazol	0,393	10
			azoxistrobin	0,270	70

pătrunjel frunze	3	23.09.2023	acetamiprid	0,080	3
			difenoconazol	0,672	10
			azoxistrobin	0,348	70
pătrunjel frunze	5	15.10.2024	azoxistrobin	0,274	70
			dimetomorf	0,338	10
			tebuconazol	0,227	2
			difenoconazol	0,365	10
			piraclostrobin	0,084	2
salată	3	29.01.2023	mandipropamid	0,140	25
			boscalid	29,9	50
			difenoconazol	0,173	4
salată	6	20.03.2023	carbendazim	0,686	0,1
			spinosad	0,047	4
			azoxistrobin	0,133	10
			fenhexamid	11,4	50
			piraclostrobin	1,3	2
			tiofanat-metil	0,967	0,1
salată	4	12.03.2024	boscalid	0,015	50
			acetamiprid	0,42	1,5
			azoxistrobin	4,24	10
			difenoconazol	0,476	4

Dintr-un total de 8 probe prelevate de salată verde, s-au identificat 22 reziduuri de pesticide, în fiecare probă regăsindu-se boscalidul (Figura 6 și Figura 7).

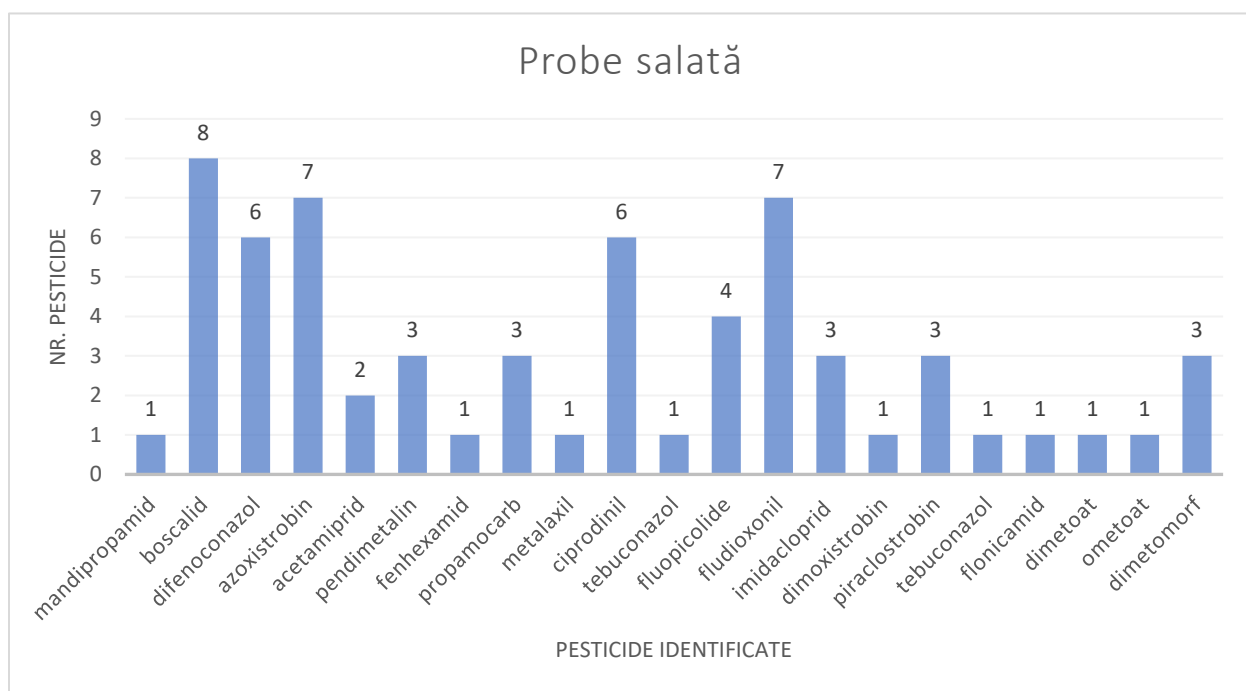


Figura 6. Totalul probelor de salată verde, cu numărul de pesticide identificate

În cazul frunzelor de pătrunjel, s-a înregistrat o valoare mare peste LMA pentru epoxiconazol (fungicid) (0,241 față de 0,02 mg/kg corp), iar pentru spanac s-au găsit valori peste LMA pentru penconazol (fungicid) și clothianidin (insecticid).

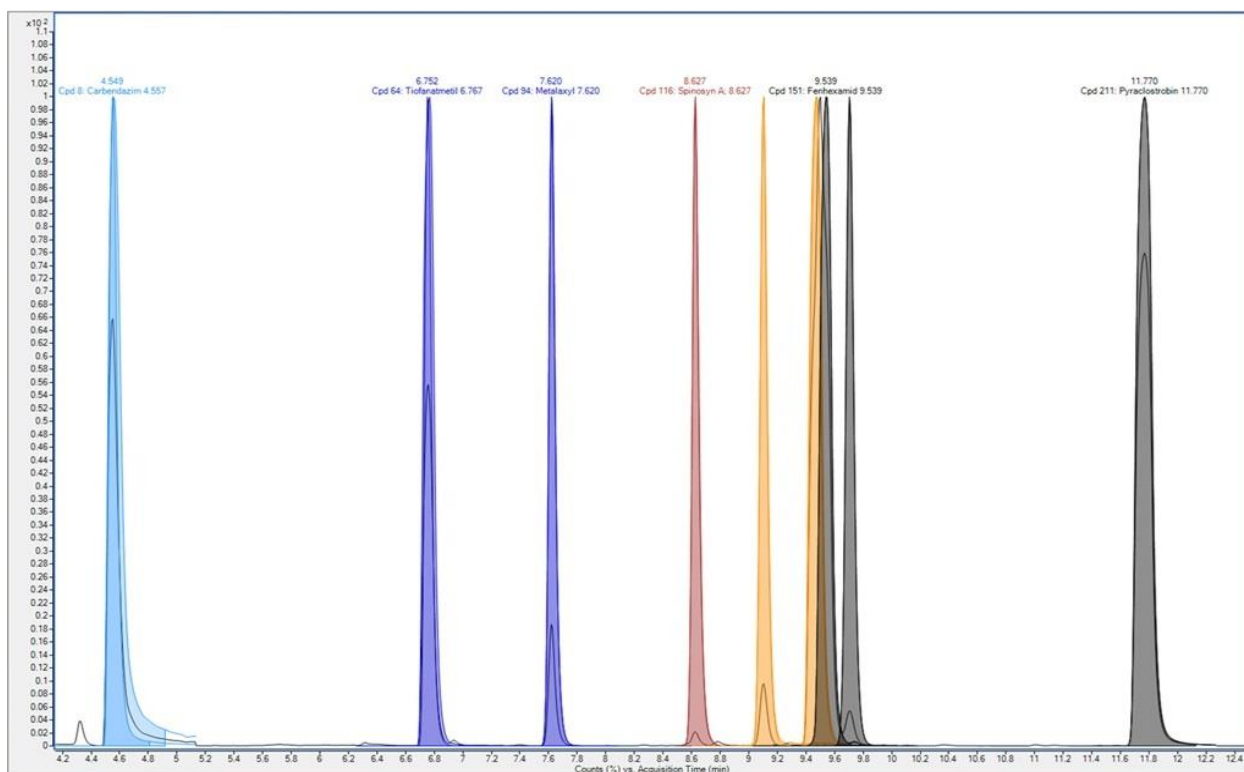


Figura 7. Cromatograma probei de salată prelevată în 20.03.2023

Pesticidele cele mai întâlnite în probele analizate sunt acetamiprid, azoxistrobin, boscalid, difenoconazol, flonicamid, imidacloprid (**Figura 8**).

Acetamiprid, flonicamid și imidacloprid – insecticide din clasa neonicotinoidelor, folosite cel mai des pe legumele cu frunze, citrice, sau struguri. Acestea au un potențial ridicat de bioacumulare și sunt extrem de toxice pentru păsări și organismele acvatice, dar reprezintă și un risc de toxicitate pentru albinele melifere. Metaboliții produși după absorbția acetamipridului în albină sunt, totuși, mai puțin toxici decât cei ai altor neonicotinoide, cum e imidaclopridul. Din cauza toxicității extrem de ridicate pe care o prezintă, imidaclopridul a fost interzis de către Uniunea Europeană din 2018.

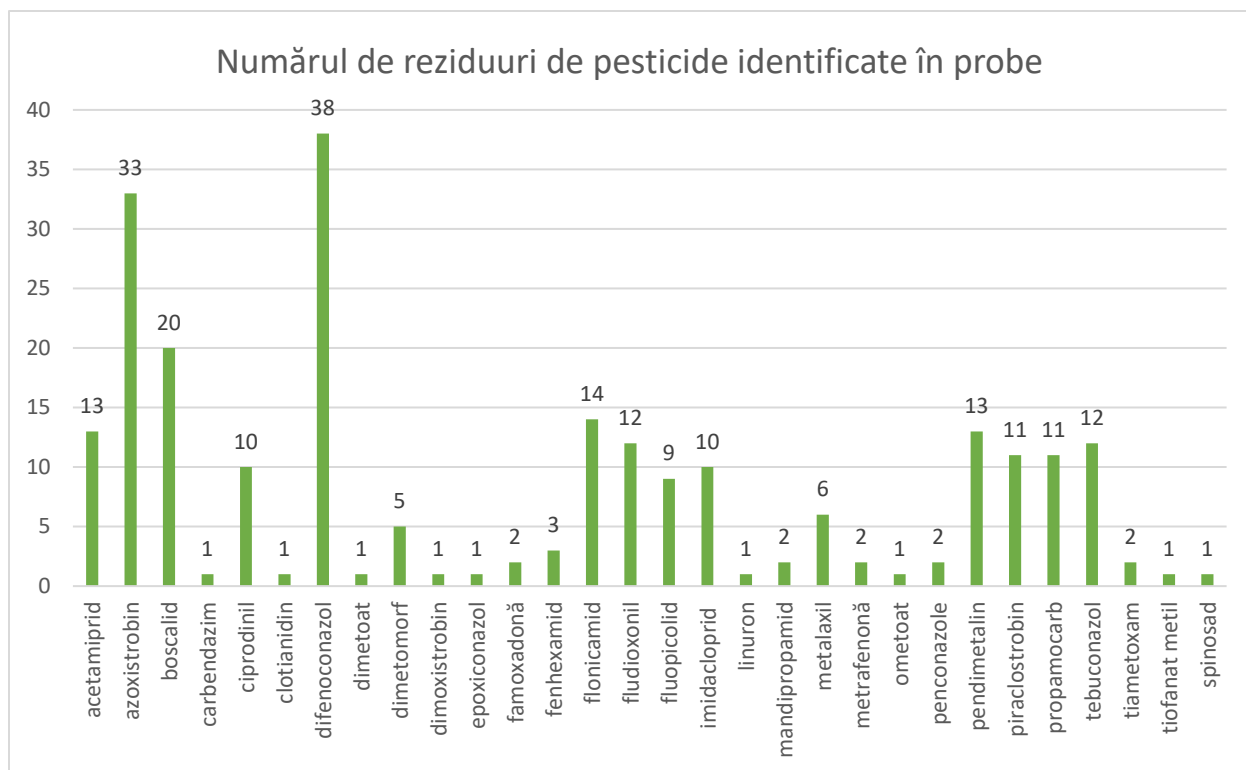


Figura 8. Numărul de reziduuri de pesticide detectate în probele analizate.

Totuși, în probele analizate se observă că în cazul salatei s-au găsit 3 probe în care cantitatea de imidacloprid a depășit cu mult LMA, ceea ce ar putea proveni de la faptul că, deși a fost interzisă utilizarea acestuia, mulți agricultori nu au renunțat la pesticidele care conțin această substanță, cel mai probabil pe motive economice. La probele de salată cu depășiri se mai remarcă și dimoxistrobinul (fungicid), dimetoatul și ometoatul (insecticide).

Azoxistrobinul, boscalidul și difenoconazolul fac parte din categoria fungicidelor, cu o scară largă de utilizare, versatile, care pot fi aplicate pe foarte multe soiuri de legume și fructe, și sunt clasificate ca fiind pesticide cu nivel mediu de risc de toxicitate pentru insecte, albine. Într-o probă de salată a fost identificat și spinosadul, care este un pesticid organic. Acesta este un insecticid ecologic, alcătuit din doi compuși macrolidici tetraciclici Spinosyn A și Spinosyn D, sintetizați prin fermentația aerobă a actinomicetului din sol *Saccharopolysporaspinososa* (Mertz, Yao, 1990). Este utilizat pe scară largă în agricultură pentru combaterea eficientă a unui spectru larg de dăunători (Cao et al., 2024). Cu toate acestea, odată cu extinderea terenurilor agricole, utilizarea acestuia pentru creșterea eficacității și folosirea tot mai frecventă de-a lungul anilor, s-a

ajuns la o potențială creștere a concentrației de spinosine în ecosistemele solului, ceea ce duce la contaminarea în timp a solului și, implicit, a microorganismele din sol (Moreira et al., 2025).

4.1.4. Concluzii

Consumatorii devin din ce în ce mai conștienți de degradarea mediului și a sănătății și manifestă o deschidere sporită către achiziționarea produselor ecologice, etichetate ca fiind „verzi”. Această tendință determină fermierii să înlocuiască pesticidele sintetice cu pesticide organice, ceea ce se traduce prin niveluri mai scăzute de reziduuri sintetice care se acumulează în organism. Totuși, „organic” nu înseamnă „fără pesticide.” Termenul se referă la tipuri specializate de pesticide care apar în mod natural și care sunt utilizate în locul pesticidelor sintetice. De asemenea, faptul că un produs este natural nu implică automat non-toxicitatea acestuia, deoarece pesticidele organice pot fi la fel de nocive sau chiar mai dăunătoare pentru mediu și societate decât cele sintetice.

În acest studiu a fost dezvoltată și validată o metodă de identificare și cuantificare a reziduurilor de pesticide din legume, prin cromatografia de înaltă performanță cuplată cu spectrometrul de masă.

Deși pesticidele „bio” reprezintă o alternativă mai sustenabilă, utilizarea lor trebuie făcută cu precauție, respectând dozele și reglementările specifice pentru a minimiza riscurile asupra mediului și sănătății umane.

Pentru practici agricole sustenabile este esențial să se echilibreze beneficiile combaterii dăunătorilor cu impactul potențial asupra sănătății solului și a organismelor non-țintă, subliniind necesitatea ca autoritățile de reglementare să extindă protocoalele de testare pentru a reflecta condițiile reale și a reduce riscurile asupra mediului.

4.2.Determinarea acidului 2,4 – diclorofenoxiacetic (2,4 – D) din roșii prin analiza LC – MS/MS (Costea et al., 2022)

4.2.1. Introducere

Acidul 2,4-diclorofenoxiacetic (2,4-D) reprezintă componenta activă din diverse formulări de erbicide utilizate pentru combaterea speciilor de buruieni cu frunză lată. De asemenea, acest compus este utilizat în controlul vegetației acvatică, al unor specii lemnoase, precum și în lucrările de pregătire a terenului și eliberare a coniferelor în ecosistemele forestiere (Menn, 1978).

2,4-D a fost utilizat ca și erbicid în compoziția *Agentului Orange*, un amestec în proporție de 1:1 (v:v) de 2,4-D și acid 2,4,5-triclorofenoxiacetic (2,4,5-T). Agentul Orange a fost utilizat pe scară largă în timpul războiului din Vietnam și a fost frecvent contaminat cu 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxină (2,3,7,8-TCDD), substanță rezultată din procesul de fabricație al 2,4,5-T și prezintă un potențial ridicat de a fi carcinogen, teratogen și fetotoxic (Lilienfeld, Gallo, 1989).

Roșiile sunt considerate una dintre cele mai sensibile culturi la acțiunea 2,4-D și a derivaților săi. Ca stimulator de creștere, acesta este aplicat în doze subletale cuprinse între 0.42 și 13.44 g s.a./ha, direct pe plante, în diferite stadii de dezvoltare, începând cu faza de înflorire. Pentru această cultură, toleranța la 2,4-D crește semnificativ odată cu vârsta plantei.

În urma apariției pe piața din România a unor tomate cu forme anormale (aspect de ciucure) și semne de fitotoxicitate cauzate de expunerea la doze excesive de erbicid 2,4-D utilizat ca regulator de creștere, produsele de stimulare a creșterii pe bază de 2,4-D au fost retrase de pe piață.

4.2.2. Partea experimentală

Pentru această analiză LC-MS, a fost utilizat un cromatograf lichid Agilent, echipat cu o pompă cuaternară model 1200, autosampler și un spectrometru de masă triplu cuadrupol Agilent 6410A, sursă de ionizare de tip Multi Mode Ionization (MMI), cu ionizare electrospray (ESI) în modul negativ. Faza mobilă A: apă, faza mobilă B: acetonitril + 0.1% acid formic, cu un debit de .35 mL/min.

Metoda de extracție utilizată este o combinație a două metode cunoscute, și anume, în primul pas se realizează o hidroliză alcalină a probei, urmată, la 30 de minute după etapa de

neutralizare, de o metodă MiniLuke ușor modificată. Acest pas este efectuat cu scopul de a desface orice legături covalente dintre pesticidele acide și componentele matricei.

Procedura de extracție este prezentată schematic în **Figura 14**.

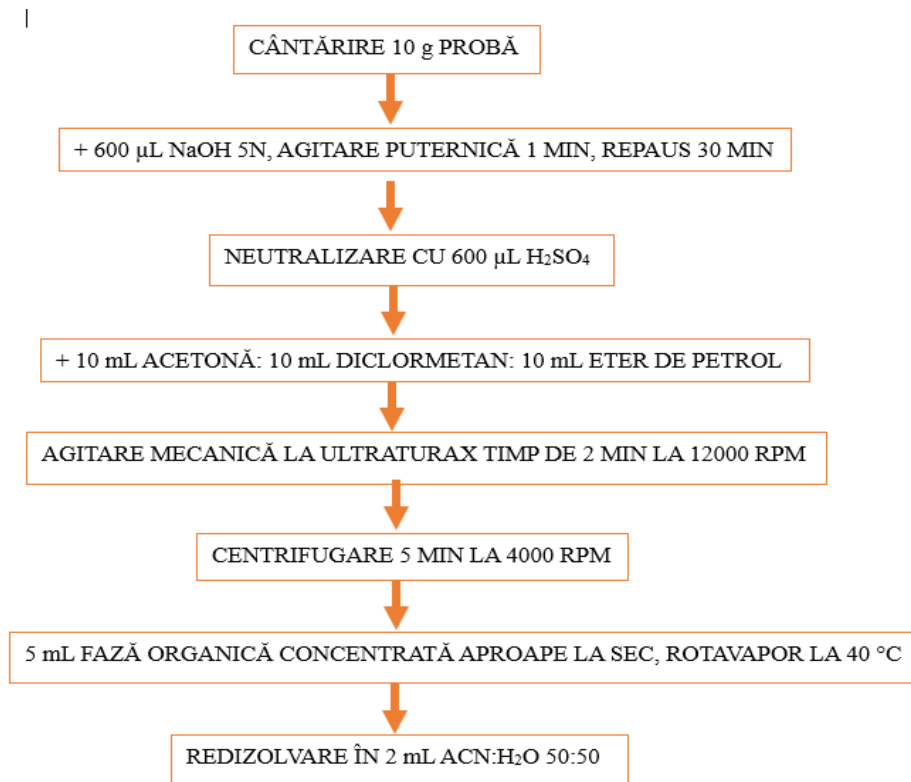


Figura 14. Procedura de extracție a 2,4-D din roșii

4.2.3. Rezultate și discuții

Din cauza polarității, 2,4-D este dificil de analizat. Acesta este parțial legat de compușii din matrice și o creștere semnificativă a extractabilității poate fi obținută prin hidroliză alcalină (de exemplu, NaOH, K₂CO₃), dar chiar și în această situație ratele de recuperare sunt de până la 65%. O metodă europeană (Hidroliza alcalină precedând metoda QuEChERS pentru desfacerea conjugatelor înainte de adăugarea acetonitrilului) a fost dezvoltată pentru determinarea pesticidelor de tip acid fenoxic în făină, inclusiv 2,4-D, care folosește hidroliza alcalină în metoda de extracție, iar această metodă are multe elemente în comun cu cea propusă în prezentul studiu, diferența semnificativă fiind în metoda de extracție (Anastassiades M., 2007, EURL – SRM). De asemenea, metoda de analiză prin LC – MS/MS a prezentat o provocare, deoarece în matricile de

origine vegetală și animală, 2,4-D conține suma compusului, a sării acestuia, esterilor și conjugăților săi.

Pentru a stabili cea mai eficientă metodă de extracție a 2,4-D din roșii, au fost comparate metoda QuEChERS și metoda MiniLuke, ambele având hidroliza alcalină aplicată anterior. Rezultatele atât calitative (cromatografice), cât și cantitative au fost defavorabile metodei QuEChERS. În **Figurile 12** și **13** au fost prezentate diferențele dintre forma, amplitudinea și suprafețele picurilor cromatografice obținute prin cele două metode de extracție (HA QuEChERS - hidroliză alcalină și HA MiniLuke - hidroliză alcalină), metoda de analiză LC – MS fiind aceeași.

LOQ (0.025 mg/kg) a fost mult mai mic decât LMA-urile stabilite de legislația UE pentru roșii (0.05 mg/kg). Rezultatele obținute pentru timpul de retenție, coeficienții de regresie (R^2), LOQ, recuperările, coeficientul de variație RSD, efectele matricei și MRL pentru 2,4-D în roșii sunt prezentate în **Tabelul 12**.

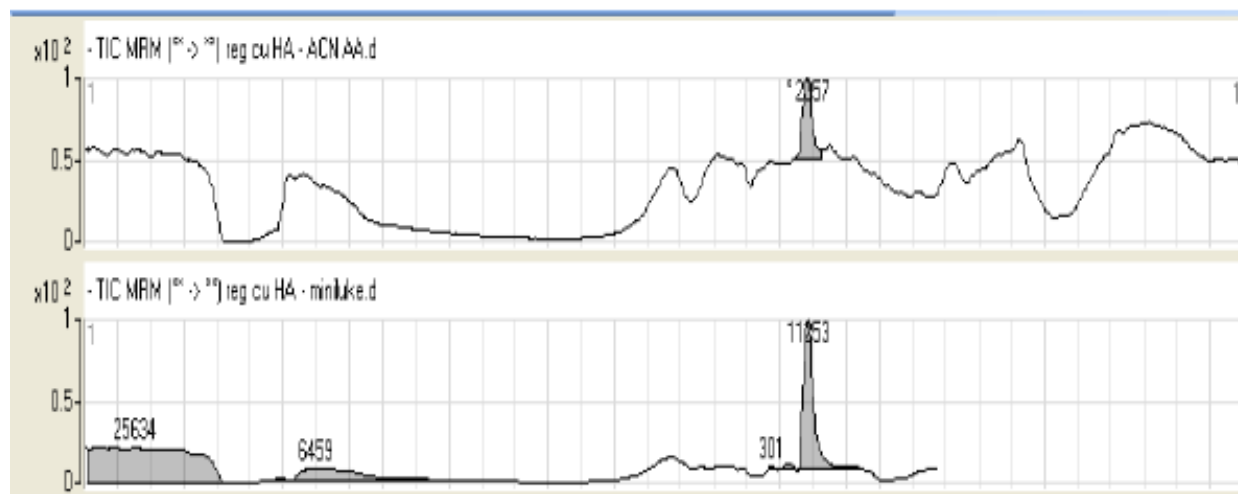


Figura 12. Cromatogramele TIC pentru metoda HA QuEChERS (ACN AA) și metoda de extracție HA Miniluke

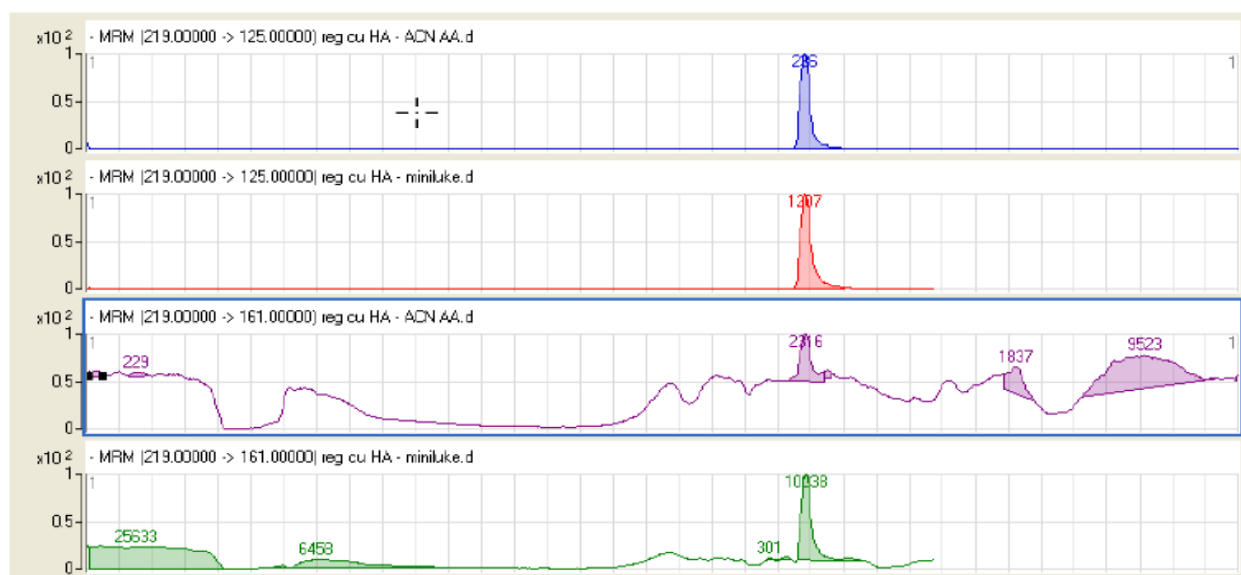


Figura 13. Ariile peak-urilor cromatografice pentru tranzițiile 219 → 125 și 219 → 161 cu metoda HA QuEChERS (ACN AA) metoda de extracție HA Miniluke.

Tabelul 12. Timpul de retenție, R^2 , LOQ, regăsirea, coeficientul de variație RSD (n=5), efectul matrice și LMA pentru roșii

RT (min)	R^2	LOQ	Adaos de standard la nivel de 0.05 mg/kg			Adaos de standard la nivel de 0.15 mg/kg			LMA (mg/kg)
			Regăsire (%)	RSD (%)	Efect matrice	Regăsire (%)	RSD (%)	Efect matrice	
4,311	0,99068	0,025	110,5	5,60	- 4,5	95,8	3,29	- 5,5	0,05

4.2.4. Concluzii

Metoda de analiză a fost validată pe matricea de roșii (matrice cu un conținut ridicat de apă) și căpșuni (matrice cu un conținut ridicat de aciditate), iar eficiența sa a fost demonstrată prin participarea la teste interlaboratoare europene organizate de Laboratorul de Referință European pentru Analiza Reziduurilor de Pesticide din Almeria, Spania.

Metodele de analiză și extracție a 2,4-D s-au dovedit eficiente pentru matricele cu conținut ridicat de apă (roșii) și cele cu aciditate ridicată (căpșuni), dar pentru probele cu conținut ridicat de amidon (cereale), metoda de extracție trebuie modificată și adaptată prin introducerea unei

anumite cantități de apă rece înainte de procesul de extracție cu solvent. Cantitatea de apă variază în funcție de tipul probei (tipul cerealelor) și granulara acestora după măcinare.

4.3. Analiza reziduurilor de pesticide prin lichid-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă (LC – MS/MS) în legume uscate

4.3.1. Introducere

Culturile tratate cu pesticide conțin o cantitate imprevizibilă din aceste substanțe chimice, prin urmare, devine imperativ să se găsească alternative pentru decontaminarea alimentelor. Nivelul pesticidelor poate fi redus prin supunerea produselor vegetale la diverse procese tehnologice. Un proces tehnologic reprezintă un set de activități care modifică proprietățile chimice și fizice ale unui produs vegetal, transformându-l într-un aliment sigur pentru consum. Reducerea concentrației reziduurilor de pesticide în produsele vegetale poate fi realizată, printre altele, prin tratament termic, expunând fructele și legumele la diferite temperaturi (Hrynko et al., 2023).

Spălarea cu apă sau înmuierea în soluții de sare și anumite substanțe chimice, cum ar fi clorul, dioxidul de clor, peroxidul de hidrogen, ozonul, acidul acetic și detergenții, s-au dovedit a fi foarte eficiente în reducerea nivelului de pesticide. Etapele pregătitoare, precum decojirea, curățarea marginilor, scoaterea sâmburilor ajută la îndepărtarea reziduurilor de pe suprafețele exterioare. Diverse tratamente termice, precum pasteurizarea, opărirea, fierberea, gătitul la abur, prăjirea sau uscarea s-au dovedit valoroase în degradarea diferitelor pesticide, în funcție de tipul de pesticid și durata tratamentului (Bajwa, Sandhu, 2014).

Diferitele metode de uscare au efecte diferite asupra pesticidelor. În producția de stafide, procesul de uscare la soare a determinat o creștere de 4 ori a concentrației reziduurilor, în timp ce uscarea în cuptor, precedată de spălare, a dus la o scădere a acestora.

În acest studiu, au fost determinate reziduurile de pesticide din probe de legume care au fost supuse tratamentului termic, și anume uscării (deshidratării). Legumele utilizate în acest experiment au fost ardei roșii, galbeni, verzi, ceapă roșie, albă, morcovi, țelină rădăcină, pătrunjel rădăcină. Acestea au fost cumpărate din diferite supermarketuri și piețe locale, în perioada mai – august 2024.

4.3.2. Partea experimentală

A analiza a fost efectuată prin MRM, cu cromatograf de lichide HPLC *Agilent 1260 Infinity Prime LC* și spectrometrul de masă *Agilent Hunter 6495*, cu temperatura sursei de ioni 200°C. Fazele mobile au fost A: apa ultrapură + 0.1% acid formic și B: : acetonitril + 0.1% acid formic, debit de 0.45 mL/min, gazul de ionizare azot, volumul de injecție 2 µL și timpul de analiză 29 minute.

4.3.3. Rezultate și discuții

În **Tabelul 14** sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizei cromatografice, pentru 7 din cele mai uzuale pesticide. În urma analizei s-a constatat faptul că în cazul unor pesticide, în urma deshidratării, concentrația din probă a scăzut aproape în procente de 100%, fiind sub LOQ.

Tabel 14. Pesticide identificate în urma analizei.

Probă	Pesticid	LOQ	Conc. (mg/kg)	LMA (mg/kg)
Ardei verde (AV)	acetamiprid	0,01	0.200	0,09
	azoxistrobin	0,01	0.011	3,0
	boscalid	0,01	< LOQ	3,0
	difenoconazol	0,01	0.480	0.9
	fenhexamid	0,01	0.013	3,0
	imidacloprid	0,01	0.069	0,9
	penconazol	0,01	< LOQ	0,2
Ardei roșu (AR)	acetamiprid	0,01	0.095	0,09
	azoxistrobin	0,01	0.099	3,0
	boscalid	0,01	0.020	3,0
	difenoconazol	0,01	0.092	0.9
	fenhexamid	0,01	< LOQ	3,0
	imidacloprid	0,01	0.071	0,9
	penconazol	0,01	0.053	0,2
Ardei galben (AG)	acetamiprid	0,01	< LOQ	0,09

	azoxistrobin	0,01	< LOQ	3,0
	boscalid	0,01	< LOQ	3,0
	difenoconazol	0,01	< LOQ	0,9
	fenhexamid	0,01	< LOQ	3,0
	imidacloprid	0,01	< LOQ	0,9
	penconazol	0,01	< LOQ	0,2
Țelină	acetamiprid	0,01	< LOQ	0,01
	azoxistrobin	0,01	< LOQ	1,0
	boscalid	0,01	< LOQ	2,0
	difenoconazol	0,01	< LOQ	2,0
	fenhexamid	0,01	< LOQ	0,01
	imidacloprid	0,01	< LOQ	0,01
	penconazol	0,01	< LOQ	0,01
Pătrunjel	acetamiprid	0,01	< LOQ	0,01
	azoxistrobin	0,01	< LOQ	1,0
	boscalid	0,01	< LOQ	2,0
	difenoconazol	0,01	< LOQ	0,4
	fenhexamid	0,01	< LOQ	0,01
	imidacloprid	0,01	< LOQ	0,01
	penconazol	0,01	< LOQ	0,01
Ceapă	acetamiprid	0,01	< LOQ	0,02
	azoxistrobin	0,01	< LOQ	10
	boscalid	0,01	0.027	5,0
	difenoconazol	0,01	< LOQ	0,5
	fenhexamid	0,01	< LOQ	3,0
	imidacloprid	0,01	< LOQ	0,01
	penconazol	0,01	< LOQ	0,01
Morcov	acetamiprid	0,01	< LOQ	0,01
	azoxistrobin	0,01	< LOQ	1,0
	boscalid	0,01	< LOQ	2,0

	difenoconazol	0,01	0.011	0,4
	fenhexamid	0,01	< LOQ	0,01
	imidacloprid	0,01	< LOQ	0,01
	penconazol	0,01	< LOQ	0,01
Ardei verde bio	acetamiprid	0,01	< LOQ	0,09
	azoxistrobin	0,01	< LOQ	3,0
	boscalid	0,01	< LOQ	3,0
	difenoconazol	0,01	< LOQ	0,9
	fenhexamid	0,01	< LOQ	3,0
	imidacloprid	0,01	< LOQ	0,9
	penconazol	0,01	< LOQ	0,2
Ardei galben bio	acetamiprid	0,01	< LOQ	0,09
	azoxistrobin	0,01	< LOQ	3,0
	boscalid	0,01	< LOQ	3,0
	difenoconazol	0,01	< LOQ	0,9
	fenhexamid	0,01	< LOQ	3,0
	imidacloprid	0,01	< LOQ	0,9
	penconazol	0,01	< LOQ	0,2
Ardei roșu bio	acetamiprid	0,01	< LOQ	0,09
	azoxistrobin	0,01	< LOQ	3,0
	boscalid	0,01	< LOQ	3,0
	difenoconazol	0,01	< LOQ	0,9
	fenhexamid	0,01	< LOQ	3,0
	imidacloprid	0,01	< LOQ	0,9
	penconazol	0,01	< LOQ	0,2
Amestec crud	acetamiprid	0,01	0,604	N.A
	azoxistrobin	0,01	0,048	N.A
	boscalid	0,01	0,028	N.A
	difenoconazol	0,01	0,066	N.A
	fenhexamid	0,01	< LOQ	N.A

	imidacloprid	0,01	< LOQ	N.A
	penconazol	0,01	< LOQ	N.A
Mix legume uscate (după o zi)	acetamiprid	0,01	< LOQ	N.A
	azoxistrobin	0,01	< LOQ	N.A
	boscalid	0,01	< LOQ	N.A
	difenoconazol	0,01	0,035	N.A
	fenhexamid	0,01	< LOQ	N.A
	imidacloprid	0,01	< LOQ	N.A
	penconazol	0,01	< LOQ	N.A
Mix legume uscate (după 5 zile)	acetamiprid	0,01	< LOQ	N.A
	azoxistrobin	0,01	< LOQ	N.A
	boscalid	0,01	< LOQ	N.A
	difenoconazol	0,01	0,011	N.A
	fenhexamid	0,01	0,014	N.A
	imidacloprid	0,01	< LOQ	N.A
	penconazol	0,01	< LOQ	N.A

În urma rezultatelor obținute s-a constatat că majoritatea legumelor analizate au o concentrație de reziduuri de pesticide sub limita LOQ, având o singură depășire pentru ardeiul verde, iar la cele două probe de mixuri de legume uscate se remarcă doar difenoconazolul și fenhexamida, dar și acestea cu valori foarte mici, sub LMA. Pentru legumele care sunt cu etichetă „BIO” nu s-a identificat niciun pesticid peste LOQ, ceea ce ar putea confirma faptul că aceste legume provin, într-adevăr, din culturi agricole ecologice, în care consumul de pesticide sintetice este mult diminuat și înlocuit cu pesticidele naturale.

În cazul amestecului de legume crude s-au identificat cele mai multe pesticide care sunt peste LOQ, dar și aici nu este atinsă LMA.

De remarcat este faptul că, în momentul extracțiilor, probele de legume bio au avut o colorație mai puternică decât restul (**Figura 18**), ceea ce ar putea însemna că legumele bio ar putea avea în compoziția lor alte substanțe care să favorizeze extracția pigmentilor, coloranților în amestecul de extracție folosit pentru extracția de pesticide.

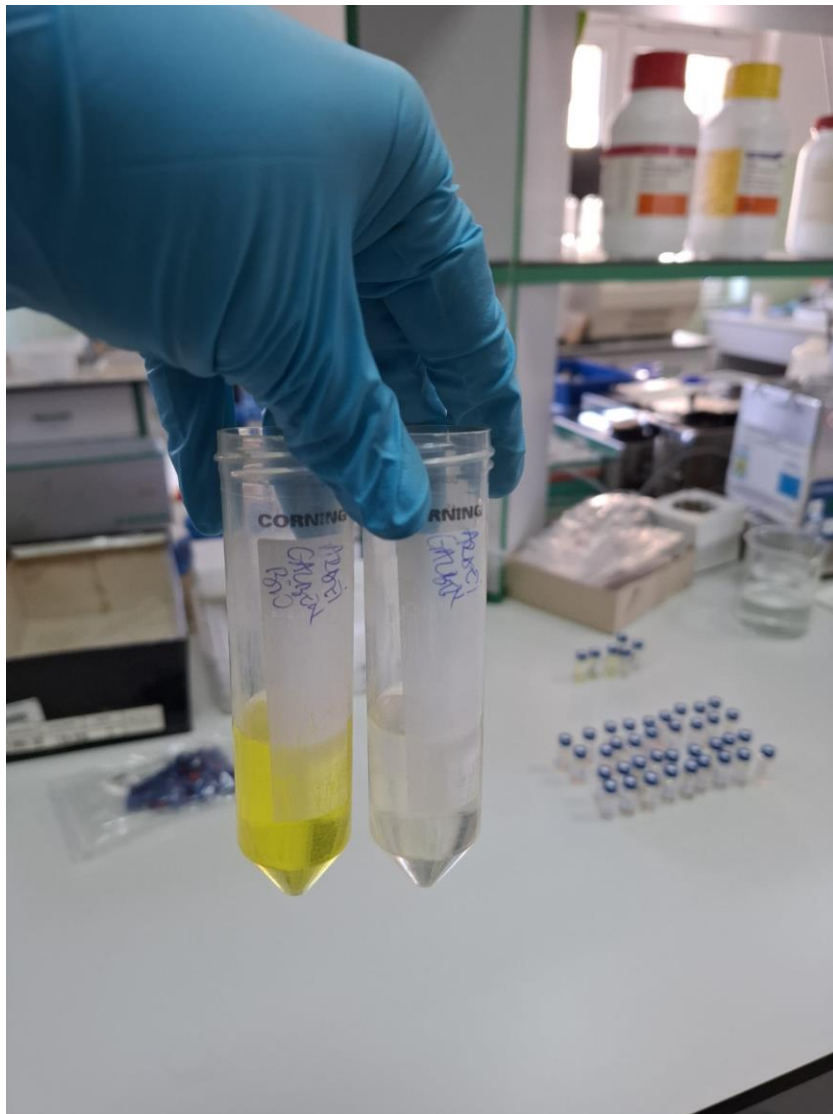


Figura 18. Cele două probe de ardei galben, proba din stânga fiind cea cu eticheta bio.

4.3.4. Concluzii

În cadrul acestui studiu, s-a urmărit dacă tratamentul termic, și anume uscarea (deshidratarea) aplicat legumelor scade numărul de reziduuri de pesticide. În urma rezultatelor obținute, s-a demonstrat faptul că în probele analizate reziduul de pesticide a dispărut în proporție de 80 – 90 %, ceea ce reprezintă un lucru extrem de favorabil, mai ales pentru faptul că, în cadrul

experimentului, probele nu au fost supuse anterior asupra altor tratamente fizice, cum ar fi spălarea, sau îndepărtarea cojilor, sâmburilor, etc.

Spălarea legumelor reprezintă o etapă esențială în siguranța alimentară, contribuind la îndepărtarea reziduurilor de pesticide, microorganismelor patogene și impurităților de pe suprafața acestora. Folosirea atât a apei, cât și a soluțiilor saline sau a dezinfectanților naturali poate reduce considerabil nivelul de contaminanți chimici și biologici de pe legume, sporind astfel siguranța consumului acestora. Procesul termic aplicat legumelor ajută la distrugerea microorganismelor patogene și a eventualelor toxine, reducând riscul de toxiinfecții alimentare. În funcție de metoda utilizată, gătitul legumelor poate contribui la reducerea nivelului unor contaminanți, precum pesticidele, prin evaporare, co-distilare sau degradare termică.

Diferitele metode de uscare, cum ar fi uscarea la soare, în cuptor sau prin deshidratare industrială, influențează atât valoarea nutritivă a legumelor, cât și stabilitatea acestora pe termen lung. Procesul de uscare poate concentra anumiți nutrienți, dar poate duce și la pierderea unor vitamine sensibile la căldură și oxigen, precum vitamina C sau anumite vitamine din complexul B.

Alegerea unei metode optime de uscare este esențială pentru păstrarea proprietăților organoleptice și nutriționale ale legumelor, menținând astfel beneficiile acestora pentru sănătate. Este importantă aplicarea unor tehnici adecvate de spălare, decojire și gătit al legumelor. Aceste tehnici pot contribui semnificativ la diminuarea nivelului reziduurilor de pesticide, reducând astfel riscurile asupra sănătății consumatorilor.

Concluzii generale

În această lucrare s-au urmărit determinarea cantitativă a aditivilor alimentari din bazele de legume și a reziduurilor de pesticide din legumele comercializate în piețele și supermarketurile din România, care au ulterior repercusiuni asupra sănătății organismelor, a omului, dar și asupra mediului înconjurător.

Studiul realizat asupra bazelor de legume utilizate în preparatele culinare evidențiază faptul că acestea pot conține cantități semnificative de monoglutamat de sodiu (MSG), a cărui consum constant și pe termen lung poate fi asociat cu diverse probleme de sănătate și afecțiuni cronice. De asemenea, cercetarea subliniază că expunerea la MSG poate avea efecte adverse imediate asupra unor consumatori sensibili, manifestate prin simptome precum dureri de cap, amețeli sau disconfort gastrointestinal. Pe de altă parte, studiul a demonstrat că bazele de legume comerciale pot fi înlocuite cu un amestec preparat în casă, obținut exclusiv din legume, care conține doar acid glutamic în mod natural, în cantități reduse. Această alternativă nu doar că elimină riscurile asociate consumului excesiv de MSG, dar contribuie și la o alimentație mai sănătoasă, fără aditivi sintetici. În acest context, este necesară o mai bună informare a consumatorilor cu privire la impactul ingredientelor adăugate în produsele procesate și promovarea unor soluții naturale pentru îmbunătățirea calității nutriționale a alimentației.

Pentru determinarea MSG a fost utilizată o metodă HPTLC simplă, rapidă, ce constă în pași simplificați în prepararea probelor, și poate fi utilizată în analizele de rutină pentru determinarea concentrației de MSG din diferite produse, în cazul de față din legume și din bazele de legume pentru mâncăruri.

Pentru determinarea reziduurilor din pesticide a fost folosită o metodă validată HPLC cuplată cu spectrometru de masă, metodă prin care s-a reușit identificarea a peste 200 pesticide aplicate pe fructe și legume. În studiul prezentat au fost determinate cele mai des utilizate pesticide în cultivarea legumelor, urmărite pe o perioadă de doi ani. Probele de legume cultivate în perioade diferite au fost supuse analizei și au fost identificate multe pesticide care depășesc LMA.

Deși analiza comparativă a datelor indică o reducere a numărului de probe care conțin pesticide în 2024 față de 2023, această tendință nu permite concluzia certă că utilizarea pesticidelor de către agricultori a scăzut. O posibilă explicație ar putea fi tranziția de la pesticide sintetice la pesticide organice, pentru care cadrul legislativ nu este încă bine definit, iar limitele maxime admise (LMA) nu sunt impuse pentru toate substanțele utilizate. Lipsa unor reglementări clare în

ceea ce privește pesticidele organice poate conduce la subraportarea prezenței acestora în alimente, ceea ce ar putea distorsiona percepția asupra nivelului real de contaminare. În plus, metodele actuale de testare sunt mai bine adaptate pentru detectarea pesticidelor sintetice, ceea ce poate influența rezultatele analizelor și poate crea impresia unei reduceri artificiale a utilizării pesticidelor în agricultură. Tranziția către pesticide organice ridică, totodată, provocări legate de stabilirea unor standarde de siguranță adecvate și de evaluarea impactului acestora asupra sănătății consumatorilor și a mediului. Prin urmare, este necesară o actualizare a legislației și o extindere a metodelor de monitorizare pentru a reflecta cât mai fidel utilizarea tuturor tipurilor de pesticide și pentru a asigura protecția consumatorilor.

Ultima parte a tezei o reprezintă analiza legumelor uscate și a amestecului de legume preparat în casă, realizată pentru determinarea prezenței reziduurilor de pesticide. Aceasta a evidențiat o reducere semnificativă a lor în urma aplicării tratamentelor termice, precum uscarea. Rezultatele experimentului au arătat că, prin acest proces, nivelul de pesticide poate scădea semnificativ, ceea ce subliniază importanța tratamentelor preliminare aplicate produselor vegetale înainte de consum.

Această constatare confirmă faptul că metodele de prelucrare, cum ar fi uscarea, fierberea sau blanșarea, pot contribui la diminuarea expunerii consumatorilor la substanțe chimice dăunătoare. În acest context, implementarea unor tehnici adecvate de pre-tratare a legumelor și fructelor devine esențială pentru siguranța alimentară, reducând riscurile asociate cu ingestia de pesticide și contribuind la promovarea unei alimentații mai sănătoase. Totodată, aceste rezultate susțin necesitatea aprofundării cercetărilor privind impactul diverselor metode de procesare asupra contaminanților chimici din produsele alimentare.

Referințe bibliografice

- Anastassiades M., CRL for Single Residue Methods, **2007**.
- Bajwa U., Sandhu K.S., Effect of handling and processing on pesticide residues in food- a review, *Journal of Food Science and Technology*, **2014**, 51, 201-220.
- Cai P., Dimopoulos G., Microbial biopesticides: A one health perspective on benefits and risks, *One Health*, **2025**, 20, 100962.
- Cao L., Liu Y., Sun L., Zhu Z., Yang D., Xia Z., Jin D., Dai Z., Rang J., Xia L., Enhanced triacylglycerol metabolism contributes to the efficient biosynthesis of spinosad in *Saccharopolyspora spinosa*, *Synthetic and Systems Biotechnology*, **2024**, 9, 809-819.
- Chen H.-Y., Chen C., Evaluation of calibration equations by using regression analysis: an example of chemical analysis, *Sensors*, **2022**, 22, 447.
- Costea L.M., Rad R.I., Cimpoiu C., Meghesan A., Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-d) from tomatoes by lc-ms/ms analysis, *Studia UBB Chemia*, **2022**, 67, 249-259
- Dong F., Chen X., Liu X., Xu J., Li Y., Shan W., Zheng Y., Simultaneous determination of five pyrazole fungicides in cereals, vegetables and fruits using liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **2012**, 1262, 98–106.
- Hrynko I., Kaczynski P., Pietruszynska M., Łozowicka B., The effect of food thermal processes on the residue concentration of systemic and non-systemic pesticides in apples, *Food Control*, **2023**, 143, 109267.
- Huber M.K.W., Improved calibration for wide measuring ranges and low contents, *Accreditation and Quality Assurance*, **1997**, 2, 367–374.
- Koloka O., Boti V., Albanis T., Konstantinou, I., Accurate determination of pesticide residues in milk by sonication-quechers extraction and LC-LTQ/Orbitrap mass spectrometry, *Separations*, **2023**, 10 (3), 146.
- Lilienfeld D. E., Gallo M. A., 2,4-D, 2,4,5-T, and 2,3,7,8-TCDD: an overview., *Epidemiologic Reviews*, **1989**, 11, 28-58.
- Menn J.J., Comparative aspects of pesticide metabolism in plants and animals, *Environmental Health Perspectives*, **1978**, 27, 113-124.
- Mertz F. P., Yao R. C., *Saccharopolyspora spinosa* sp. nov. Isolated from Soil Collected in a Sugar Mill Rum Still, *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **1990**, 40, 34-39.

- Moreira A., Nogueira V., Bouguerra S., S.C., Rodrigues S., Ecotoxicity of bioinsecticide spinosad to soil organisms: Commercial formulation versus active ingredient, *Comparative Biochemistry and Physiology*, Part C, **2025**, 287, 110056.
- Morone P., Caferra R., D’Adamo I., Falcone P.M., Imbert E., Morone A., Consumer willingness to pay for bio-based products: Do certifications matter?, *International Journal of Production Economics*, **2021**, 240, 108248.
- Mwale M. M., in Health Risk of Food Additives: Recent Developments and Trends in the Food Sector, (eds.) Arshad M. S., Khalid W., London, Intech Open, United Kindgom, **2023**.
- Peng S., Wang L., Xu L., Does farmland transfer promote green agricultural production? An empirical analysis of fertilizer and pesticide reduction, *Journal of Cleaner Production*, **2025**, 489, 144631.
- Rad R., Costea L.M., A. Megheșan A., Cimpoiu C., LC- MS/MS analysis and validation of pesticides residue in vegetables asserted to be organic, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **2025**.
- Rad R., Hosu A., Cimpoiu C., Matrix-matching calibration as a new approach for quantitation of monosodium glutamate in food seasoning powders using high performance thin layer chromatography, *Journal of Food Composition and Analysis*, **2025**, 139, 107153.
- Rodríguez L.C., García-Campana A.M., Jimenez Linares, C., Ceba, M.R., Estimation of performance characteristics of an analytical method using the data set of the calibration experiment, *Analytical Letters*, **1993**, 26, 1243–1258.
- Velázquez-Sámano G., Collado-Chagoya R., Cruz-Pantoja R., Velasco-Medina A, Rosales-Guevara J., Hypersensitivity reactions to foodadditives, *Allergy*, **2019**, 66, 329-339.

Lista articolelor publicate

1. **Raluca Rad**, Anamaria Hosu, Claudia Cimpoiu, Matrix-matching calibration as a new approach for quantitation of monosodium glutamate in food seasoning powders using high performance thin layer chromatography, *Journal of Food Composition and Analysis*, **2025**, 139, 107153.
2. **Raluca Rad**, Liana Maria Costea, Claudia Cimpoiu, Adela Megheșan, LC- MS/MS analysis and validation of pesticides residue in vegetables asserted to be organic, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **2025**.
3. Liana Maria Costea, **Raluca Rad**, Claudia Cimpoiu, Adela Megheșan, Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from tomatoes by LC-MS/MS analysis, *STUDIA UBB CHEMIA*, **2022**, 67, 249-259.

Lista conferințelor

1. **Raluca Rad**, Claudia Cimpoiu, Anamaria Hosu, Quantitative analysis of Monosodium Glutamate from food seasoning powders using high performance thin layer chromatography, Conferința Națională de Chimie, Călimanești – Căciulata, 04-07 Octombrie 2022.
2. **Raluca Rad**, Claudia Cimpoiu, Liana Costea, Adela Megheșan, Determination of the number and content of pesticides residues found in the vegetables harvested from Transylvanian area, 4th Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE IV), Debrecen, Ungaria, 01-03 Iunie 2023.