**Pesticidi obsoleti. Campionamento e procedure analitiche**

Lubomir Simeonov, Yordan Simeonov

Space Research and Technology Institute (SRTI)

Bulgarian Academy of Sciences (BAS)

Acad. G. Bonchev Str., Block 1

1113 Sofia, Bulgaria

lubomir.simeonov@gmail.com



**Pesticidi obsoleti. Campionamento e procedure analitiche**

La prima fase per affrontare l’inquinamento chimico in diversi comparti ambientali prevede solitamente il campionamento e l’analisi per capire la natura dell’inquinamento, la sua estensione e i possibili effetti.  Un campionamento e un piano d’analisi dettagliati sono componenti cruciali nella prima fase; non solo garantiscono l’acquisizione di dati attendibili ma porta anche a porsi e rivolgere questioni importanti sulla necessità di una serie di potenziali dati e degli obiettivi benefici sperati. Il piano deve specificare la/le procedura/e con cui raccogliere i campioni, il luogo d campionamenti e il numero adeguato di campioni. Deve anche descrivere come i campioni devono essere gestiti, trasportati e analizzati. Un’adeguata considerazione di questi elementi del piano di campionamento produce dati che forniscono una base solida su cui basare tutte le attività seguenti.

Un piano ben concepito per la valutazione della presenza e/o l’estensione dell’inquinamento chimico è un componente critico di sforzi mirati alla protezione e al risanamento ambientali. I dati ottenuti attraverso il piano di campionamento e analisi forniscono le basi per tutte le attività successive, tra cui la determinazione dell’esistenza del problema, la sua importanza e il rimedio migliore. I problemi derivanti da un piano di campionamento e analisi mal concepiti possono quindi diffondersi a macchia d’olio in tutti le fasi successive del risanamento ambientale e del processo decisionale.

Un piano di campionamento e analisi ben ponderato indica cosa, dove, quando e come raccogliere i campioni, e definisce le procedure per l’analisi dei campioni una volta raccolti. Aiuta inoltre ad assicurare che i dati raccolti siano di qualità adeguata. Il piano di campionamento e analisi serve perciò come un manuale di istruzioni per il personale sul campo e in laboratorio. Ma il piano di campionamento e analisi ha un ulteriore scopo fondamentale – lo sviluppo del piano di campionamento e analisi porta a porsi delle domande e a tentare di risponde a molte questioni importanti relative al sito in questione. Tali questioni possono comprendere:

Questioni generali:

1. Che tipo di sostanze chimiche si pensa di utilizzare?

2. Cosa si conosce al momento del sito in termini di contaminazione dei comparti ambientali e di rifiuti di pesticidi passati? Si parla di sito raro quando le conoscenze attuale non conducono al desiderio di indagare.

3. Ci sono preoccupazioni per l’inquinamento futuro o passato?

4. Come possono essere influenzati la salute umana e i sistemi ecologici da questo problema?

5. Il lavoro è volto a rispettare o raggiungere requisiti normativi?

6. Come vengono usati i dati raccolti durante le attività di campionamenti: per sostenere la valutazione del rischio, per definire i limiti di contaminazione, per aiutare a sviluppare un piano d’azione riparatore, o una combinazione di questi aspetti?

Cercare di rispondere a queste domande può sembrare più difficile e dispendioso in termini di tempo rispetto ad “andare direttamente a recuperare dei dati”, tuttavia, le risposte ottenute aiutano non solo a sviluppare un piano di campionamento e analisi robusto ma possono anche garantire che i dati ottenuti (solitamente dispendiosi in termini di tempo e soldi) siano utilizzabili al meglio.

Questioni sul sito da campionare:

Un altro elemento cruciale nella strutturazione del piano di campionamento e analisi è quello di sfruttare informazioni già disponibili sul sito in questione. Di seguito alcune possibili domande:

1. Quali sono stati gli ultimi utilizzi del sito? I precedenti proprietari hanno contribuito al problema? Esiste uno storico di scarico di rifiuti nel sito o nelle proprietà vicine?

2. Esistono potenziali fonti multiple di contaminazione (sia in termini di tempo che di spazio)?

3. Conoscendo le attività precedenti, che tipi di composti bisogna aspettarsi? Considerando i tempi previsti, è possibile che i prodotti di degradazione delle sostanze chimiche preoccupanti siano presenti in quantità apprezzabili?

4. Il terreno è stato alterato in modi (ad esempio, modificata la pendenza, riempito) che potrebbero influenzare il movimento o la trasformazione dell’inquinante?

5. Quali dati di campionamento e di analisi sono già stati raccolti? Possono essere utilizzati per escludere la presenza di alcune sostanze chimiche? I piani di campionamento e analisi precedenti erano deficitari in alcuni aspetti che possono essere sistemati?

Rispetto al campionamento e all’analisi specifici di pesticidi obsoleti, sono disponibili informazioni cruciali che riguardano le loro proprietà ambientali. Queste informazioni possono essere utili per capire il movimento degli inquinanti nell’ambiente e i tipi di comparti ambientali che sarebbe necessario campionare (*tabella nella prossima slide*). Per esempio, se si sospetta la contaminazione con un pesticida relativamente idrosolubile e subito degradato, come il 2,4-D, allora gli inquinamenti passati possono aver lasciato solo tracce residuali sulla superficie del terreno ma le acque sotterranee saranno probabilmente contaminate. A causa del suo potenziale di bioaccumulo relativamente basso (log BCF=0,3), il 2,4-D difficilmente sarà presente ad alti livelli nei bioti (esempio, pesci, invertebrati terrestri). Si prega di guarda la riga 1 nella prossima tabella

Proprietà ambientali di alcuni pesticidi obsoleti:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Pesticida** | **Emivita nel suolo (giorni)** | **Koc (L/kg)** | **Idrosolubilità (mg/L)** | **H****(atm-m3/mol)** | **Log BCF (daphnia)** |
| **2,4-D** | 10 - 30 | 19,6 - 109,1 | 500 | 1,02 E-8 | 0,3 |
| **DDT** | 2000 | 677.934 | 0,025 | 8,10 E-06 | 4,2-4,4 |
| **Clordano** | 4300 | 10.811 | 0,25 | 7,52 E-06 | 3,13-4,0 |
| **Clorpirifos** | 600 | 95.816 | 0,74 | 6,00 E-06 | 3,49-4,84 |
| **Dieldrina** | 1000 | 25.546 | 0,195 | 1,51 E-05 | 4,1 |
| **Eptacloro** | 250 | 30.200 | 0,18 | 1,09 E-03 | 4,08 |
| **Lindano** | 400 | 1.352 | 6,8 | 1,4 E-05 | 1,2-3,2 |
| **Metossicloro** | 350 | 51.310 | 0,056 | 4,86 E-05 | 4,4 |
| **Toxafene** | 120 | 80.000 | 0,045 | 1,58 E-05 | “basso” |

Viceversa, i pesticidi persistenti e altamente lipofili, come il clordano e il DDT, è più facile che si trovino legati preferibilmente al terreno e presenti nel biota, mentre dovrebbero avere un impatto limitato sulle acque sotterranee. In termini di inquinamento atmosferico, la costante di Henry (H) fornisce un’indicazione della ripartizione tra aria e acqua (compresa l’acqua interstiziale). Una considerazione sulla costante di Henry suggerisce che i pesticidi relativamente volatili, come l’eptacoloro, possono avere una maggiore tendenza ad essere presenti nei campioni di gas interstiziali molto più dei pesticidi come il DDT che tende a rimanere disciolto nella fase acquosa. Devono essere usate anche informazioni di questo tipo per interpretare i risultati del campionamento del suolo. Per esempio, la scoperta di minime concentrazioni di toxafene nei campioni di acque sotterranee dice poco sui livelli generali di inquinamento di un sito, in quanto ci si aspetterebbe di trovare la maggior parte delle sostanze chimiche nella matrice del terreno.

L’obiettivo finale del campionamento è quello di raccogliere informazioni attendibili sull’inquinamento da pesticidi di un particolare comparto ambientale di una regione o di un sito, in modo da fornire dati sufficienti per ulteriori analisi chimiche e future decisioni per quanto riguarda i possibili interventi di risanamento successivi.

1.Quanti campioni prelevare da un sito?

L’obiettivo nella determinazione del numero di campioni è quello di creare un equilibrio tra il livello di certezza richiesto e le limitazioni imposte sulle risorse disponibili.

2. La decisione per l’ordine e il posizionamento dei campioni sulla zona di interesse, a seconda del livello di conoscenza e delle caratteristiche del sito.

I diversi approcci prevedono, in breve: campionamento di ricerca preliminare per identificare la fonte dell’inquinamento da pesticidi e per stimare i confini delle regioni o del sito inquinati, campionamento critico, campionamento sistematico, campionamento casuale, campionamento stratificato, e definizione della griglia di campionamento, che dipende dall’approccio scelto per il campionamento.

3. Manipolazione e trasporto del campione. La manipolazione del campione e l’etichettatura sono questioni importanti quando l’analisi chimica viene svolta in condizioni di laboratorio.

Campionamento critico

Questa tecnica prevede l’utilizzo del giudizio e dell’opinione personale per selezionare il luogo di campionamento. I campioni sono posti dove si pensa debbano essere posizionati, in base a ciò che si conosce del sito e dei particolari interessi per definire la contaminazione. I vantaggi del campionamento critico sono che sfrutta la conoscenza specifica e l’esperienza del sito ed è piuttosto facile e diretto da implementare. É l’approccio più intuitivo per il campionamento. L’aspetto negativo di questo metodo è che è soggettivo e dipende dall’accuratezza e completezza della conoscenza che si possiede. Cosa succede se è coinvolta un’altra fonte di inquinamento, difficilmente evidente? Questo fonte probabilmente sfuggirebbe al campionamento critico.



Campionamento sistematico

Con questo approccio, si ripartiscono i campioni seguendo uno schema coerente e predeterminato. I campioni vengono posizionati ogni 10 metri da un punto di partenza prestabilito in tutte le direzioni (la distanza di campionamento potrebbe essere espansa se ci si sposta verso l'esterno, il fattore principale però è che sia omogenea). I vantaggi del campionamento sistematico sono che è fortemente imparziale e oggettivo (totalmente oggettivo se si esclude la selezione del punto di partenza) e la strategia è semplice da illustrare. Gli aspetti negativi sono che richiede o un numero consistente di campioni (ad esempio, campionare ogni quadrato della griglia) o fornisce solo una copertura parziale dell’area di interesse. Le zone critiche della potenziale contaminazione sfuggono facilmente.



Campionamento casuale

Il campionamento casuale vene solitamente preferito come tecnica di campionamento perché fornisce un insieme imparziale di dati che possono essere analizzati utilizzando le tecniche statistiche standard. Nel campionamento casuale, si inizia da un punto selezionato casualmente nella griglia di campionamento e poi si usa un generatore casuale di numeri per scegliere i luoghi da campionare (i generatori casuali di numeri sono disponibile anche su internet). In aggiunta al vantaggio di poter analizzare i dati raccolti tramite operazioni statistiche affidabili, il campionamento casuale è considerato imparziale e oggettivo anche dagli organismi normativi. L’utilizzo del campionamento casuale non può, tuttavia, compensare il fatto di avere un ridotto numero di campioni. La facilità di farsi sfuggire una zona critica con pochi campioni casuali è la stessa che con pochi campioni sistematici.



Campionamento stratificato

Il campionamento stratificato combina alcune delle migliori caratteristiche dei tre approcci precedenti. Attraverso una conoscenza specifica del sito, si divide il sito in questione in diversi strati e poi si usano diverse strategie di campionamento, a seconda della più appropriata per ogni strato. Perciò per identificare l’estensione della contaminazione, il campionamento sistematico potrebbe essere appropriato, mentre per determinare se la parte rimanente del sito è contaminata, sarebbe da preferire un approccio casuale. Campioni specifici potrebbero essere localizzati attraverso il campionamento critico per fronteggiare problemi specifici, in questo caso l’esposizione dei bambini durante il gioco e la possibile contaminazione dei sedimenti. Il campionamento stratificato ha il vantaggio di rispecchiare le informazioni specifiche di quel sito (in termini di come il sito viene stratificato) mentre continua a fornire campioni imparziali dove serve. Ha bisogno di una conoscenza specifica del sito e dipende dalla correttezza di questa conoscenza; altrimenti gli strati selezionati potrebbero essere non idonei.



Teste di trivella per il campionamento manuale



Analisi del campione

L’ultima fase da precisare riguarda come i campioni devono essere analizzati.  Non ha senso precisare accuratamente le procedure per la localizzazione e la raccolta dei campioni se le indicazioni poco chiare per il laboratorio analitico producono dati insoddisfacenti. Le indicazioni dovrebbero comprendere non solo il metodo analitico, ma anche se è necessaria una preparazione o trattamento (*esempio*, composizione, estrazione) prima dell’analisi.  I metodi d'analisi (GC-MS, ICP, HPLC) dovrebbero idealmente fare riferimento a degli specifici protocolli a meno che non vengano richieste delle analisi speciali.  Nella precisazione delle procedure analitiche da seguire, dovrebbe essere considerato se includere i prodotti di degradazione o gli agenti contaminanti (ad esempio, 2,4,5-T, 2,4-D e le diossine).  È fondamentale che la procedura di campionamento e analisi specifichi la necessaria individuazione dei limiti per tutte le analisi da eseguire.  I dati forniti dal laboratorio al di sotto del limite di rivelazione sono inutili se il limite di rivelazione è superiore al criterio normativo o di rischio pertinenti.  Infine; sono da definire gli obiettivi per la qualità dei dati (percentuale di recupero, risultati accettabili per le lacune, *ecc.*).

Sommario

In sintesi, un piano di campionamento e analisi ben strutturato è un componente fondamentale di ogni strategia di risanamento. Un piano di questo tipo fornisce i dati fondamentali su cui poter basare successive valutazioni e decisioni. Una buona progettazione e un miglioramento di un piano di questo tipo ha bisogno della partecipazione e del contributo di tutte le parti interessate, se queste parti possono essere identificate prima nel processo di risanamento. Massimizzando l’utilizzo delle informazioni preesistenti, definendo la strategia di localizzazione dei campioni che meglio si addice alle necessità del progetto, e attraverso un’attenzione ai dettagli della raccolta, maneggiamento e analisi dei campioni, si può sviluppare e realizzare un piano di campionamento e analisi efficace

* 1. Chemicals as Intentional and Accidental Global Environmental Threats, 2006, Lubomir Simeonov and Elisabeta Chirila (eds), NATO Science for Peace and Security, Series C: Environmental Security, Springer Science+Business Media, Dordrecht, ISBN 1-4020-5096-8.
* 2. Soil Chemical Pollution, Risk Assessment, Remediation and Security, 2008, Lubomir Simeonov and Vardan Sargsyan (eds), NATO Science for Peace and Security, Series C: Environmental Security, Springer Science+Business Media, Dordrecht, ISBN 978-1-4020-8255-9.
* 3. Exposure and Risk Assessment of Chemical Pollution - Contemporary Methodology, 2009, Lubomir I. Simeonov and Mahmoud A. Hassanien (eds), NATO Science for Peace and Security, Series C: Environmental Security, Springer Science+Business Media, Dordrecht, ISBN 978-90-481-2333-9.
* 4. Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, 2011, Lubomir I. Simeonov, Mihail V. Kochubovsky, Biana G. Simeonova (eds), NATO Science for Peace and Security, Series C: Environmental Security, Springer Science+Business Media, Dordrecht, ISBN 978-94-007-0252-3.
* 5. Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, 2013, L.I.Simeonov, F.Z.Makaev, B.G.Simeonova (eds), NATO Science for Peace and Security, Series C: Environmental Security, Springer Science+Business Media, Dordrecht, ISBN 978-94-007-6460.



<https://toxoer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales

Headquarters office in Salamanca.

Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.

Contact Phone: +34 663 056 665