**Pesticide învechite.**

**Prelevarea, pregătirea probelor și proceduri analitice**

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



**Pesticide învechite.**

**Prelevarea, pregătirea probelor și proceduri analitice**

Prima etapă în abordarea poluării chimice în diferite medii implică de obicei prelevarea de probe și analiza acestora, pentru a înțelege natura poluării, amploarea acesteia și efectele potențiale. Un plan detaliat de eșantionare și analiză este o componentă crucială a acestei prime etape; Nu numai că asigură obținerea unor date de o calitate adecvată, dar, de asemenea, îi obligă pe unii să adreseze și întrebări importante cu privire la gama de potențiale nevoi de date și obiectivele așteptate. Planul trebuie să specifice procedura (procedurile), prin care sunt colectate eșantioanele, locațiile eșantionului și numărul eșantionului corespunzător. De asemenea, trebuie să descrie modul în care eșantioanele trebuie manipulate, transportate și analizate. O examinare corectă a acestor elemente ale planului de eșantionare va furniza date care oferă o bază solidă, pe care se bazează toate activitățile ulterioare.

Un plan bine conceput pentru evaluarea prezenței și/sau extinderii poluării chimice este o componentă critică a eforturilor de protecție și de remediere a mediului. Datele obținute prin planul de eșantionare și analiză oferă baza pentru toate activitățile ulterioare, inclusiv determinarea dacă există o problemă, cât de semnificativă este problema și cum se poate remediere cel mai bine acea problemă. Problemele care decurg dintr-un plan de eșantionare și de analiză prost conceput pot, prin urmare, să se răspândească rapid în toate etapele ulterioare de remediere a mediului și de luare a deciziilor.

Un plan de eșantionare bine analizat va arată ce, unde, când și cum să colectați probe și definește procedurile de analiză a probelor odată ce au fost colectate. De asemenea, contribuie la asigurarea faptului că datele colectate sunt de o calitate corespunzătoare. Prin urmare, planul de eșantionare și de analiză servește drept manual de instrucțiuni pentru personalul de la fața locului și de laborator. Dar planul de eșantionare și analiză servește un alt scop foarte important - dezvoltarea planului de eșantionare și de analiză obligă pe cineva să întrebe și să încerce să răspundă la multe întrebări importante legate de problema în cauză.

Asemenea întrebări pot include:

Întrebari generale:

1. Ce tipuri de substanțe chimice sunt considerate a fi implicate?

2. Ce este cunoscut în prezent despre loc în ceea ce privește contaminarea de mediu și a practicilor de deșeuri din trecut? Este un loc rar unde într-adevăr anumite cunoștințe actuale nu conduc dorința de a investiga.

3. Există o preocupare privind poluarea cu pesticide din trecut sau viitoare?

4. Cum vă așteptați ca această problemă să afectezede sănătatea umană sau mediul?

5. Lucrarea are intenția de a se conforma sau de a îndeplini cerințele de reglementare?

6. Cum vor fi utilizate datele colectate în timpul activităților de eșantionare: să se sprijine evaluarea riscurilor, să se definească limitele de contaminare, să se ajute la elaborarea unui plan de acțiune de remediere sau o combinație a acestora?

Încercarea de a răspunde la aceste întrebări poate părea mai dificilă și mai consumatoare de timp decât simpla "ieșire și obținerea unor date", cu toate acestea, răspunsurile obținute nu numai că vor contribui la elaborarea unui plan robust de eșantionare și analiză, ci pot, de asemenea, să se asigure că datele obținute la timp și cheltuieli considerabile sunt de cea mai mare utilizare.

Întrebări despre proba care urmează să fie colectată:

Un alt element critic în proiectarea planului de eșantionare și de analiză este de a profita de informațiile deja disponibile despre locul în cauză. Întrebările care pot fi solicitate includ următoarele:

1. Care au fost utilizările anterioare ale locului? Au contribuit proprietarii din trecut la această problemă? Există o istorie a depozitării deșeurilor la amplasament sau în proprietățile din apropiere?

2. Există potențiale multiple surse de contaminare (atât din punct de vedere al timpului cât și al locului)?

3. Pe baza a ceea ce se știe despre activitățile anterioare, ce tipuri de compuși ar putea fi identificați? Pe baza timpilor implicați, sunt și produsele de descompunere a substanțelor chimice care prezintă motive de îngrijorare și care pot fi prezente în cantități semnificative?

4. A fost terenul modificat în moduri (de exemplu, regresat, umplut) care ar putea influența mișcarea sau transformarea poluanților?

5. Ce date de prelevare și analiză au fost deja colectate? Poate acestea să fie folosite pentru a exclude prezența anumitor produse chimice? Au fost probe prealabile și planul de analiză deficient într-o anumită măsură, care pot fi remediate?

În ceea ce privește prelevarea și analiza specifică pentru pesticidele învechite, sunt disponibile informații substanțiale privind proprietățile lor de mediu. Aceste informații pot fi utilizate pentru a ajuta la înțelegerea mișcării poluante în mediul înconjurător și a tipurilor de probe de mediu care ar trebui să fie prelevate (tabelul de pe următorul diapozitiv). De exemplu, dacă se suspectează contaminarea cu un pesticid relativ solubil în apă și degradat, cum ar fi 2,4-D, atunci istoricul poluării poate pune în evidență prezența poluantului numai urme reziduale în solurile de suprafață, dar probabil și că ar fi afectată apa subterană. Datorită potențialului său bio-cumulativ relativ scăzut (log BCF = 0,3), este puțin probabil ca 2,4-D să fie prezent la niveluri ridicate în biota (de exemplu pești, nevertebrate din sol). Datele sunt prezentate în tabelul următor.

Proprietățile de mediu ale unor pesticide învechite:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Pesticide** | **Timpul de înjumătățire în sol (zile)** | **Koc (L/kg)** | **Solubilitatea în apă (mg / L)** | **H**  **(atm-m3/mole)** | **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 |
| **Clordane** | 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 |
| **Dieldrin** | 1000 | 25,546 | 0.195 | 1.51 E-05 | 4.1 |
| **Heptaclor** | 250 | 30,200 | 0.18 | 1.09 E-03 | 4.08 |
| **Lindane** | 400 | 1,352 | 6.8 | 1.4 E-05 | 1.2 -3.2 |
| **Metoxiclor** | 350 | 51,310 | 0.056 | 4.86 E-05 | 4.4 |
| **Toxafen** | 120 | 80,000 | 0.045 | 1.58 E-05 | “low” |

Dimpotrivă, în timp ce se așteaptă ca pesticidele persistente și foarte lipofile cum ar fi clordanul și DDT să fie legate preferențial în sol și prezente în biota, se așteaptă ca acestea să aibă un impact relativ limitat asupra apei subterane. În ceea ce privește poluarea aerului, Legea Constantă a lui Henry (H) oferă o indicație a împărțirii între aer și apă (inclusiv apa din porii solului). Luarea în considerare a Legii lui Henry Constant sugerează că un pesticid relativ volatil, cum ar fi Heptaclor, poate fi mai probabil prezent în probele de gaz din sol decât un pesticid cum ar fi DDT care va tinde să rămână dizolvat în faza apoasă. Informațiile de acest fel trebuie utilizate și în interpretarea rezultatelor prelevării de probe din sol. De exemplu, constatarea concentrațiilor minime de Toxafen în probele de apă subterană afirmă puțin despre nivelurile globale de poluare la un loc, deoarece majoritatea substanțelor chimice ar trebui să rămână în matricea solului.

Scopul final al eșantionării este de a strânge informații fiabile despre poluarea cu pesticide a unei anumite regiuni sau zone afectate de mediu, pentru a furniza date suficiente pentru analiza chimică ulterioară și pentru luarea viitoarelor decizii în ceea ce privește scopul acțiunilor de remediere posibile.

1.Cum se colectează mai multe probe de pe un site?

Scopul de determinare a numărului eșantionului este un echilibru b / n nivelul certitudinii cerut cu limitările impuse resurselor disponibile.

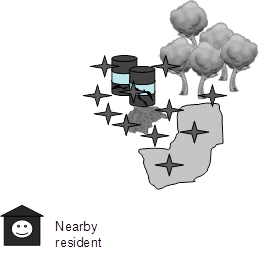
2. Decizia privind ordinea și prelevarea probelor în zona de interes, în funcție de nivelul cunoștințelor și caracteristicilor locului.

Diferitele abordări cuprind pe scurt: prelevarea preliminară de căutare pentru identificarea sursei de poluare cu pesticide și estimarea granițelor regiunii sau locului poluat, prelevarea judiciară, prelevarea sistematică, prelevarea aleatorie, prelevarea stratificată și definirea grilei de prelevare, care depinde de abordarea aleasă pentru prelevare probelor pentru analiză.

3. Manipularea și transportul probelor. Manipularea probei, etichetarea sunt aspecte importante atunci când analiza chimică este efectuată în condiții de laborator.

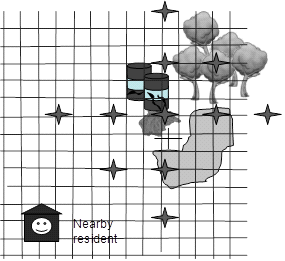
Sotarea de probe

Această tehnică se bazează pe folosirea unei judecăți și a unei opinii personale pentru a selecta locațiile prelevării probei. Probele sunt prelevate de acolo de unde se crede că ar trebui să existe contaminărea locului. Avantajele prelevării judiciare sunt că ea folosește cunoștințele și experiența specifice locului și este destul de ușor și direct de implementat. Este cea mai intuitivă abordare a eșantionării. Dezavantaj, această metodă este subiectivă și depinde de numai de cunoștințele fiecăruia fiind incompletă. Ce se întâmplă dacă este implicată și o altă sursă de poluare, care nu este evidentă? Acest lucru ar fi probabil ratat prin prelevarea judecătorească.



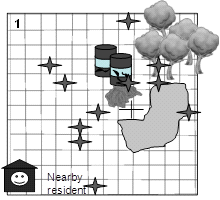
Prelevarea sistematică

În cadrul acestei abordări, se distribuie probele într-un model coerent și predeterminat. probele sunt localizate la fiecare 10 metri de la un punct de pornire preselectat în toate direcțiile (intervalul de prelevare poate fi extins în timp ce unul se mișcă mai departe, factorul important fiind acela de a fi consecvent). Avantajele prelevării sistematice sunt că aceasta este în mare măsură imparțială și obiectivă (în întregime obiectivă, în afară de alegerea punctului de plecare), iar strategia este ușor de explicat. dezavantajele sunt că fie necesită un număr substanțial de probe (de exemplu, să se eșanțeze fiecare pătrat din rețea), fie furnizează doar o acoperire limitată a zonei în cauză. Punctele fierbinți de potențială contaminare pot fi ușor de pierdut.



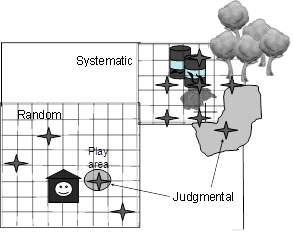
Prelevarea aleatorie

Prelevarea aleatorie este în general preferată ca tehnică de prelevare a probelor deoarece produce un set de date imparțial care poate fi analizat utilizând tehnici statistice standard. În prelevarea aleatorie, se pornește la un punct selectat aleatoriu în rețeaua de prelevare și apoi se utilizează un generator de numere aleatorii pentru a identifica locațiile care urmează să fie prelevate (generatoarele de numere aleatorii se găsesc cu ușurință pe internet). Pe lângă avantajul de a putea efectua în mod fiabil operațiuni statistice asupra datelor colectate, prelevarea aleatorie este, de asemenea, recunoscută de autoritățile de reglementare ca fiind obiectivă și imparțială. Cu toate acestea, utilizarea prelevării aleatorii nu poate compensa faptul că există numere de probe foarte mici. Este probabil să pierdeți un punct important, cu un număr mic de probe aleatorii ca și cu un număr mic de probe sistematice.

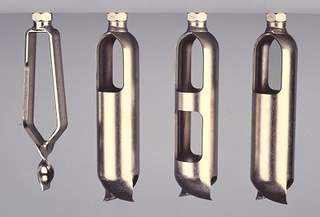


Prelevare stratificată

Prelevarea stratificată combină câteva din cele mai bune caracteristici ale celor trei abordări anterioare. Folosind cunoștințe specifice site-ului, se poate împărți locul în cauză în diferite straturi și apoi se pot utiliza diferite strategii de prelevare, după caz. Astfel, pentru a identifica amploarea contaminării, prelevarea sistematică ar putea fi adecvată, în timp ce pentru a determina dacă este afectată zona mult mai mare a locului rămas, ar putea fi preferată o abordare aleatorie. Probele specifice ar putea fi localizate, de asemenea, prin eșantionare judicioasă pentru a aborda preocupările specifice, în acest caz expunerea copiilor în timpul jocului și eventuală contaminare a sedimentelor. Prelevarea stratificată are avantajul de a reflecta informațiile specifice locului (în ceea ce privește modul în care locul este stratificat), oferind totodată probe imparțiale acolo unde este cazul. Acestea necesită cunoștințe specifice locului și depinde de faptul că cunoștințele sunt corecte; În caz contrar straturile selectate pot fi necorespunzătoare.



Dispozitiv manual de prelevare de probe



Analiza probelor

Ultimul pas pentru a specifica gradul de poluare este modul în care probele urmează să fie analizate. Trebuie întâi să se precizeze cu atenție procedurile de localizare și colectare a probelor în cazul în care instrucțiunile sunt neclare la laboratorul analitic și au rezultat date nesatisfăcătoare. Instrucțiunile trebuie să includă nu numai metoda analitică, ci și dacă este necesar un fel de digestare prealabilă sau tratament (de exemplu, compoziție, extracție). Metodele de analiză (GC-MS, ICP, HPLC) ar trebui să facă referire în mod ideal la protocoalele specifice, cu excepția cazului în care se solicită o analiză specializată. Atunci când se specifică procedurile analitice care trebuie urmate, trebuie să se ia în considerare dacă trebuie incluse și produsele de degradare sau alți contaminanți (de exemplu, 2,4, 5-T, 2,4-D și dioxine). Este esențial ca procedura de prelevare și analiză să specifice limitele de detectare necesare pentru toate analizele care trebuie efectuate. Datele raportate de laborator ca fiind sub limita de detecție vor fi inutile dacă limita de detecție este mai mare decât criteriul relevant de reglementare sau de risc. În cele din urmă, ar trebui să se precizeze obiectivele de calitate a datelor analitice (procente de recuperare, rezultate acceptabile pentru blank-uri etc.).

Rezumat

În concluzie, un plan de prelevare și analiză bine conceput este o componentă critică a oricărei strategii de remediere. Un astfel de plan oferă datele fundamentale pe care se pot face evaluări și decizii suplimentare. Proiectarea și implementarea cu succes a unui astfel de plan necesită participarea și contribuția tuturor părților interesate implicate, în măsura în care aceste părți pot fi identificate mai devreme în procesul de remediere. Prin maximizarea utilizării informațiilor preexistente, determinarea strategiei de localizare a mostrelor care se potrivește cel mai bine cu necesitățile proiectului și acordarea unei atenții deosebite detaliilor cu privire la colectarea, manipularea și analiza probelor, se poate dezvolta și realiza un plan de prelevare și analiză.

Bibliografie

* 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