**Obsoletní Pesticidy. Odběry vzorků a analytické postupy.**

Lubomir Simeonov, Yordan Simeonov

Space Research and Technology Institute (SRTI)

Bulgarian Academy of Sciences (BAS)

Acad. G. Bonchev Str., Block 1

1113 Sofia, Bulharsko

lubomir.simeonov@gmail.com



První krok charakterizace chemického znečištění v různých částech životního prostředí představuje běžně odběr vzorku a jeho analýza z důvodu pochopení povahy znečištění, jeho rozsahu a možného vlivu. Důkladný odběr vzorku a analytický plán jsou základními složkami této první fáze, které nejenže zajistí odpovídající kvalitu, ale také nutí klást a řešit důležité otázky ohledně rozsahu potřebných dat a očekávaných asanačních cílů. Plán musí specifikovat postup, jakými jsou získávány vzorky, místa jejich odběru a jejich odpovídající počet. Musí také popisovat, jakým způsobem se bude se vzorky nakládat, jak budou transportovány a analyzovány. Náležitá úvaha ohledně těchto aspektů týkajících se vzorků povede k získání dat, které budou pevným základem pro všechny následující činnosti.

Dobře pojatý plán pro odhad přítomnosti a/nebo rozsahu chemického znečištění je kritickým článkem úsilí k ochraně životního prostředí a pro asanaci. Data získaná odběrem vzorku a plán analýzy poskytnou základ pro všechny následující činnosti zahrnující zjištění, zda vůbec problém existuje, jak je významný a jak je nejlépe řešitelný. Problémy, které by vznikly ze špatně naplánovaných odběrů a plánu analýzy by pak mohly negativně ovlivnit rozhodování a všechny další fáze asanace životního prostředí.

Dobře připravený plán odběru vzorků a analýzy určí, co, kde, kdy a jak odebrat a určí postupy pro analýzu získaných vzorků. Také pomůže zajistit, že získaná data jsou odpovídající kvality. Odběr vzorků a plán analýzy tedy slouží jako pracovní postup pro terénní a laboratorní pracovníky. Dále plán odběru vzorků a analýzy rovněž slouží k jednomu důležitému účelu – tlaku ptát se a snaze odpovědět na mnoho důležitých otázek ohledně zkoumaného místa. Takové otázky mohou zahrnovat:

Obecné otázky:

1. Jaké typy chemikálii jsou zapojeny do znečištění?

2. Co je v současné době známo ohledně místa z hlediska kontaminace životního prostředí a odpadových praktik v minulosti?

3. Jsou zde obavy ohledně znečištění pesticidy?

4. Jaký je očekávaný vliv na lidské zdraví a ekologické systémy?

5. Je zamýšlená činnost v souladu nebo získá povolení regulačních orgánů?

6. Jak budou využitá data získaná z odběrů vzorků: k podpoře odhadu rizika, k určení limitů kontaminace, k usnadnění vývoje plánu asanace nebo pro kombinaci výše uvedených?

Snaha odpovědět na tyto otázky se jeví jako obtížnější a vyžadující více času než jednoduché “vyrazit a získat nějaká data.” Avšak získané odpovědi pomohou nejen k přípravě kvalitního plánu odběrů vzorků a jejich analýzy, ale také zajistí, že získaná data (většinou při značných časových i finančních nákladech) budou mít co nejširší využití.

Otázky ohledně místa, kde má být proveden odběr vzorku:

Dalším kritickým prvkem při navrhování plánu odběru vzorků a jejich analýzy je výhoda znalosti již dostupných informací o zkoumaném místě.

Otázky, které mohou být položeny zahrnují následující:

1. Jaké bylo využití tohoto místa v minulosti? Přispěli předchozí vlastníci k tomuto problému? Bylo toto místo nebo přilehlé oblasti v minulosti využíváno ke skladování odpadu?

2. Je možné, že existuje vice zdrojů kontaminace (týká se jak časových tak místních aspektů)?

3. V závislosti na znalostech o předchozích činnostech, jaké typy sloučenin se dají očekávat? V závislosti na časových aspektech, jaké rozkladné produkty chemikálií mohou být pravděpodobně přítomny ve významném množství?

4. Byla půda nějakým způsobem upravena (např. snížena nebo zasypána) ?, což může ovlivnit pohyb nebo transformaci škodliviny.

5. Jaké odběry vzorků a jaké analýzy byly již provedeny? Mohou být tyto údaje využity k vyloučení přítomnosti určitých chemikálií? Byly předchozí odběry a analýzy v nějakém ohledu nedostatečné ?, což lze napravit.

Zvláště u obsoletních pesticidů ve vztahu k odběru vzorků a analýze, jsou dostupné podstatné informace o jejich environmentálních vlastnostech. Tyto informace mohou být využity k pochopení pohybu těchto škodlivin v životním prostředí a taky růžných složkách životního prostředí, které by měly být odebrány (*viz tabulka na další straně*). Např.: pokud se předpokládá kontaminace relativně ve vodě rozpustným a ochotně degradovatelným pesticidem jako je 2,4-D, tak staré znečištění tímto pesticidem zanechá jen zbytkové stopy v povrchové půdě ale bude pravděpodobně znečištěna spodní voda. Díky nízkému bioakumulačnímu potenciálu (log BCF=0.3), 2,4,-D nebude pravděpodobně přítomen ve vysokých hladinách bioty (např. ryby, půdní bezobratlí). Více viz řada 1 v tabulce 1 na následující straně.

Vlastnosti některých obsoletních pesticidů v životním prostředí:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Pesticid** | **Poločas v půdě (dny)** | **Koc (L/kg)\*** | **Rozpustnost ve vodě (mg/L)** | **H**  **(atm-m3/mole)** | **log BCF**# |
| **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 |
| **Chlordan** | 4300 | 10,811 | 0.25 | 7.52 E-06 | 3.13-4.0 |
| **Chlorpyrifos** | 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 |
| **Heptachlor** | 250 | 30,200 | 0.18 | 1.09 E-03 | 4.08 |
| **Lindan** | 400 | 1,352 | 6.8 | 1.4 E-05 | 1.2 -3.2 |
| **Methoxychlor** | 350 | 51,310 | 0.056 | 4.86 E-05 | 4.4 |
| **Toxafen** | 120 | 80,000 | 0.045 | 1.58 E-05 | “nízký” |

\*Koc je koeficient absorpce do půdy, který charakterizuje schopnost pesticidů se vázat na půdní částice.

#BCF je bioakumulační potenciál pesticidu ve vodním prostředí hodnocený v laboratoři za použití hrotnatky (plankton). Používá se jako ukazatel účinku toxinů na ekosystémy

Naopak, u persistentních a silně lipofilních pesticidů jako chordanu a DDT se očekává, že budou vázat především v půdě a budou součástí bioty, avšak na spodní vodu budou mít omezený vliv. Co se týká znečištění vzduchu, tak konstanta Henryho zákona (H) podává informaci o rovnovážném rozdělení látky mezi vzduchem a vodou (zahrnuje i vodu v pórech půdy). V závislosti na této konstantě lze odhadnout, že relativně prchavé pesticidy jako heptachlor budou pravděpodobněji přítomny více ve vzorcích plynu z půdy než pesticidy jako DDT, které mají tendenci zůstat rozpuštěné ve vodné fázi. Informace tohoto typu by také měly být používány pro interpretaci výsledků při odběru půdních vzorků. Např. nález minimální koncentrace toxafenu v podzemní vodě říká velmi málo o celkovém znečištění místa, protože u většiny chemikálií se očekává, že zůstávají v půdní matrici.

Posledním cílem odběrů vzorků je získat spolehlivé informace o znečištění pesticidy u konkrétní složky životního prostředí, aby bylo možné poskytnout dostatek dat pro další chemickou analýzu a následné rozhodování z důvodu možných asanačních akcí.

1. Jak hodně vzorků odebrat z místa?

Cílem určení počtu vzorků je rovnováha mezi stupněm získané jistoty a omezením daným dostupnými zdroji.

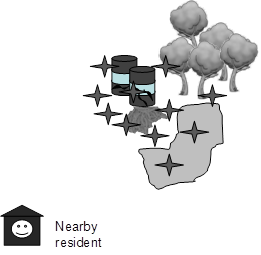
1. Rozhodnutí o typu a rozmístění odběru vzorků uvnitř oblasti zájmu závisí na stupni znalostí lokality a jejího charakteru.

Rozdílné postupy zahrnují ve stručnosti: předběžný výzkum pro identifikaci zdroje znečištění pesticidy a odhad hranic znečištěné oblasti nebo místa, diskriminační odběr vzorku, systematický odběr vzorku, náhodný odběr vzorku, víceúrovňové odběry vzorku a definování vzorkovací sítě, které závisí na zvoleném přístupu k odběru vzorku.

3. Zpracování vzorku a jeho transport. Zpracování vzorku a jeho označení jsou důležitými body v chemické analýze provedené za laboratorních podmínek.

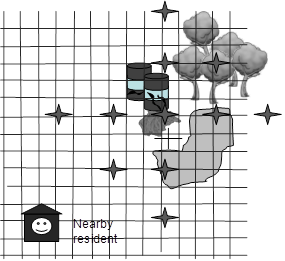
Diskriminační odběr vzorku (volně přeloženo z angl. judgmental sampling)

Tato technika je založena na použití osobního úsudku a názoru k výběru místa pro odběr vzorku. Vzorky jsou odebrány v místech podle toho, co se dá usoudit o sledovaném místě pro posouzení kontaminace. Výhodami tohoto postupu je, že využívá výhod předchozích znalostí a zkušeností s místem a je docela snadné a přímo realizovatelné. Jde o nejvíce intuitivní postup při odběrech vzorků. Nevýhodou je, že tato metoda je subjektivní a závisí, zda je daná osobní znalost přesná a kompletní. Co když je zapojen i jiný zdroj znečištění, který není hned zjevný? Tento zdroj nebude pravděpodobně odhalen při tomto způsobu odběru vzorku.



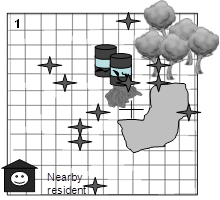
Systematický odběr vzorku

Tímto způsobem se alokují vzorky konsistentním a předem definovaným schématem. Vzorky jsou odebírány každých 10 metrů od vybraného počátečního bodu ve všech směrech. Interval vzorkování může být rozšířen, jakmile se vzdalujeme více od počátečního bodu (rozhodující je, aby byl tento postup konsistentní). Výhodou je, že jde o nezaujatý a objektivní postup (kromě výběru počátečního bodu) a strategie je jasná. K negativům patří, že buď vyžaduje značné množství vzorků (např. vzorek na každý čtverec v síti) nebo získáme jen limitované pokrytí oblasti zájmu. Hlavní místa potenciální kontaminace mohou být lehce minuta.



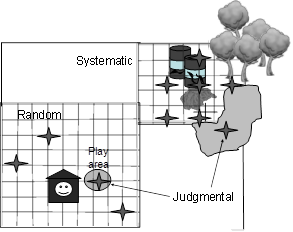
Náhodný odběr vzorku

Náhodný odběr vzorku je obecně preferován jako vzorkovací technika, protože vede k nezaujatému souboru dat, která mohou být analyzována standardními technikami. Při tomto postupu se začíná u náhodně zvoleného bodu ve vzorkovací síti a pak se používá náhodný generátor čísel (např. lehce získatelný z internetu) k určení lokalit pro odběr. Kromě výhody spolehlivého provedení statistických operací získaných dat, je náhodný odběr vzorku uznáván regulačními autoritami jako objektivní a nezaujatý. Tento postup ale nemůže být proveden jen s velmi malým počtem vzorků. Při malém počtu vzorků by se totiž mohla lehce minout místa kontaminace, stejně tomu tak ale je u systematicky odebraných vzorků.

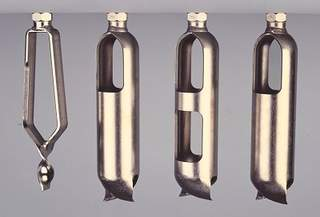


Víceúrovňový odběr vzorku (volně přeloženo z ang. stratified sampling)

Víceúrovňové vzorkování kombinuje několik z nejlepších aspektů přechozích tří technik. Využitím specifických znalostí lze místo zájmu rozdělit na různé třídy (strata) a pak využít různé vzorkovací strategie, vhodnou pro každou z nich. Tady pro identifikaci rozsahu kontaminace může být vhodný systematický odběr vzorku, zatímco k určení zda je postižena mnohem rozsáhlejší oblast, je vhodný náhodný přístup. Specifické vzorky mohou být také odebrány za pomocí diskriminačního způsobu, aby byly prověřeny specifické cíle, např. expozice u dětí při hraní a možná kontaminace usazenin. Víceúrovňový odběr vzorku má výhodu v tom, že odráží specifické informace o daném místě (ve smyslu, jak má místo být rozděleno), zatímco stále poskytuje nezaujatý přístup k odběru vzorku tam, kde je to vhodné. Vyžaduje ale specifické znalosti o místě a záleží, zda jsou tyto znalosti správné, jinak může být rozdělení oblasti nevhodné.



Vrtací ruční vzorkovací hlavy



Analýzy vzorku

Posledním krokem je určit, jak mají být vzorky analyzovány. Pečlivě specifikovaný postup k lokalizaci a sběru vzoru by nebyl příliš racionální a vedl by k nedostatečným výsledkům, pokud by také nebyly definovány pokyny k analytickému laboratornímu hodnocení. Pokyny by neměly zahrnovat jen analytickou metodiku, ale také zda je nutné provést nějakou přípravu vzorku (preanalytická fáze, např. extrakce, derivatizace). Vlastní analytická metoda (GC-MS, ICP, HPLC) by měla ideálně odkazovat na referenční protokoly, pokud není vyžadována nějaká speciální analýza. Při upřesnění analytické procedury, která má být provedena, by se mělo také zvážit, zda se do ní zahrnou i rozkladné produkty nebo kontamitanty (např. 2,4, 5-T, 2,4-D a dioxiny). Je nezbytné, aby odběr vzorků a analytická procedura upřesňovala nutný detekční limit pro všechny stanovované látky. Udávané výsledky z laboratoře pod limit detekce jsou zbytečné, pokud je detekční limit vyšší než odpovídající regulační hodnoty nebo hladiny spojované s rizikem. Na závěr by měla být také upřesněna kvalita analytických dat (procento znovu získaného analytu /recovery/, přijatelné hodnoty pro slepé vzorky, apod.).

Souhrn

Souhrnně lze říci, že dobře navržený plán odběru vzorku a analýzy je kritickým článkem v každé asanační strategii. Takovýto plán poskytuje základní data, na kterých mohou být založeny další hodnocení a rozhodnutí. Úspěšný plán a jeho provedení vyžaduje účast a vstupní údaje všech zainteresovaných osob. Maximální využití známých informací před zahájením procesu, určení strategie pro odběry vzorku nejlépe odrážejí potřeby projektu. Spolehlivý plán odběrů vzorku a jeho analýzy může být vytvořen a proveden na základě dostatečné péče k detailům při odběrech vzorků, jejich zpracování i vlastní analýzy.

Použitá literatura

* 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>

Koordinátor projektu: Ana I. Morales

Adresa pracoviště: Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007 Salamanca, Španělsko.

Telefon: +34 663 056 665