**Pesticidas Obsoletos. Amostragem e Procedimentos Analíticos**

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

Traduzido e adaptado por Helena Carmo (helenacarmo@ff.up.pt) e Fernando Remião (remiao@ff.up.pt)

Lab. Toxicologia da Faculdade de Farmácia da U.Porto (Portugal)



**Pesticidas Obsoletos. Amostragem e Procedimentos Analíticos**

A primeira etapa para lidar com a poluição química em diferentes meios ambientais envolve tipicamente a amostragem e a análise para compreender a natureza da fonte de poluição, a sua extensão e os seus potenciais efeitos. Uma estratégia detalhada para a amostragem e para a análise é uma componente crucial desta primeira etapa, não só para assegurar que se obtêm dados de qualidade apropriada, mas também para obrigara a uma reflexão sobre as questões mais importantes a este respeito nomeadamente: o âmbito dos dados necessários e os objetivos esperados para as medidas de remediação. O plano deve especificar o(s) procedimento(s) através dos quais as amostras serão colhidas, os locais de colheita, bem como o número apropriado de amostras para colher. També deve descrever como as amostras deverão ser manuseadas, transportadas e analisadas. A reflexão adequada destes aspetos do plano de amostragem permitirá a obtenção de dados com fundamentação sólida onde se poderão basear todas as ações subsequentes.

Um plano bem concebido para a avaliação da presença e/ou extensão da poluição química é uma componente crítica dos esforços direcionados para a proteção e remediação ambiental. Os dados obtidos com o plano de amostragem e análise fornecem a base para todas as ações subsequentes incluindo: o reconhecimento da existência do problema, a avaliação da gravidade do problema e como será melhor remediado. Os problemas originados num desenho deficiente de um plano de amostragem e análise podem, por este motivo, ter repercussão em todas as fases subsequentes da remediação ambiental e na tomada de decisões.

Um plano de amostragem e análise bem pensado indica quais as amostras para colher, quando e como devem ser colhidas, e define os procedimentos para a sua análise após a colheita. Também ajuda a garantir que os dados obtidos têm qualidade apropriada. Deste modo, o plano de amostragem e análise serve como um manual de instruções para o pessoal de campo e de laboratório. No entanto, o plano de amostragem e análise tem ainda um outro propósito muito importante: o seu desenvolvimento obriga a colocar questões e a tentar obter respostas respeitantes ao local em questão. Estas questões são muito importantes e podem incluir:

Questões genéricas:

1. Que tipo de produtos químicos se acredita estarem envolvidos?

2. O que se sabe atualmente sobre o local em termos de contaminação ambiental e práticas anteriores de disposição dos contaminantes?

3. Existe preocupação relativamente a poluição ambiental com pesticidas já ocorrida ou no futuro?

4. Como se espera que a saúde humana ou do ecossistema sejam afetadas pelo problema?

5. O trabalho destina-se a estar conforme ou a atingir requisitos regulamentares?

6. Como serão os dados obtidos durante a amostragem usados para: suportar a avaliação de risco, definir limites para a contaminação, ajudar a desenvolver um plano de ação de remediação, ou para a combinação destes aspetos?

Tentar responder a estas questões pode parecer mais difícil e demorado do que simplesmente “partir para o terreno e obter alguns dados”. Contudo, as respostas obtidas irão não só ajudar a desenvolver um plano de amostragem e análise robusto, mas também irão assegurar que os resultados obtidos (geralmente com grande consumo de tempo e recursos) são da maior utilidade possível.

Questões acerca do local de amostragem:

Um outro elemento crítico no desenho do plano de amostragem e análise consiste em tirar partido da informação que já está disponível acerca do local de interesse. As questões que poderão ser colocadas incluem as seguintes:

1. Quais têm sido as utilizações do local no passado? Os proprietários anteriores contribuíram para o problema? Existe um histórico de descargas de resíduos no local ou em locais vizinhos?

2. Existe a possibilidade de existência de fontes de contaminação múltiplas (em termos de tempo e local)?

3. Com base no que é conhecido acerca das atividades anteriores, que tipo de compostos se esperam encontrar? Com base nos intervalos temporais envolvidos, é provável a presença de produtos de degradação em quantidades consideráveis?

4. Houve alterações no terreno (por exemplo, por nivelamento ou enchimento) que possam influenciar o movimento ou a transformação dos poluentes?

5. Quais os dados de amostragem e análise previamente coligidos? Esses dados podem permitir descartar a presença de certos produtos? Existiram, nos planos prévios de amostragem e análise, deficiências que possam ser resolvidas?

No que respeita à amostragem e análise de pesticidas obsoletos, existe um volume considerável de informação relativamente às suas propriedades com impacto ambiental. Essa informação pode ser útil para compreender o percurso dos poluentes no ambiente e os tipos de amostras ambientais que devem ser selecionadas para amostragem (como se pode ver na tabela seguinte).

Se, por exemplo, existe uma suspeita de contaminação com um pesticida relativamente hidrossolúvel e rapidamente degradável, como o 2,4-D, é mais provável a contaminação dos cursos de água subterrâneos, esperando-se encontrar apenas quantidades residuais na superfície do solo. Uma vez que a sua potencial bioacumulação é relativamente baixa (log BCF=0.3), não é muito provável a presença de 2,4-D em níveis muito elevados na biota (por exemplo, peixes, invertebrados do solo). Os valores das propriedades do 2,4-D com impacto ambiental encontram-se na primeira linha da tabela apresentada em seguida.

PROPRIEDADES RELEVANTES AO NÍVEL AMBIENTAL DE ALGUNS PESTICIDAS OBSOLETOS:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Pesticida** | **Semivida no solo (dias)** | **Koc (L/kg)** | **Solubilidade na água (mg/L)** | **H****(atm-m3/mole)** | **Log BCF (dáfnia)** |
| **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 |
| **Heptacloro** | 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 |
| **Metoxicloro** | 350 | 51,310 | 0.056 | 4.86 E-05 | 4.4 |
| **Toxafeno** | 120 | 80,000 | 0.045 | 1.58 E-05 | “low” |

Koc, *Soil Organic Carbon-Water Partitioning Coefficient* (razão entre a massa de substância absorvida pelo solo por unidade de massa de carbono orgânico e a constante de equilíbrio da substância em solução); H, constante de Henry; Log BCF, cálculo logarítmico do fator de bioconcentração

Pelo contrário, para os pesticidas persistentes e altamente lipófilos, como o clordano ou o DDT, espera-se que estes se liguem preferencialmente ao solo e que estejam presentes na biota, tendo um impacto relativamente baixo ao nível das águas subterrâneas.

No que respeita à poluição atmosférica, a Constante de Henry (H), fornece uma indicação da partição entre o ar e a água (incluindo a água dos solos porosos). Atendendo à constante de Henry, sugere-se que um pesticida relativamente volátil, como o heptacloro, estará mais provavelmente presente na fase gasosa, no solo, do que um pesticida como o DDT, que tendencialmente permanecerá dissolvido na fase aquosa. Este tipo de informação tem também que ser usada para a interpretação dos resultados obtidos com a amostragem do solo. Por exemplo, a descoberta de concentrações muito baixas de Toxafeno em águas subterrâneas não informa muito acerca dos níveis globais de poluição no local, uma vez que se espera que a maior parte deste produto químico permaneça na matriz do solo.

O objetivo final da amostragem é reunir informação fiável acerca da poluição ambiental causada por pesticidas numa determinada região ou local para fornecer dados suficientes para a futura análise química e possíveis tomadas de decisão no âmbito de ações de remediação.

1.Quantas amostras se devem colher num local?

O objetivo ao determinar o número de amostras é encontrar um equilíbrio entre o grau de certeza requerido e as limitações associadas aos recursos disponíveis.

2. Decisão acerca da ordem e do posicionamento das amostras dentro da área de interesse, dependendo do grau de conhecimento e das características do local.

Resumidamente, as diferentes estratégias incluem: Amostragem para investigação preliminar (destinada à identificação da fonte de poluição por pesticidas e à estimativa das áreas limite da região ou local poluído); Amostragem por conveniência; Amostragem sistemática; Amostragem aleatória; Amostragem estratificada e desenho da grelha de amostragem, que depende do método de amostragem selecionado.

3. Manuseamento e transporte das amostras. O manuseamento e a rotulagem das amostras são assuntos importantes quando se realiza uma análise química laboratorial.

Amostragem por conveniência

Esta técnica tem por base o conhecimento e opinião pessoal na decisão da seleção de locais de amostragem. As amostras são colhidas nos locais considerados mais adequados com base no que se conhece acerca do local ou em interesses particulares para determinar a contaminação. As vantagens deste tipo de amostragem consistem em tirar partido do conhecimento específico do local e da experiência, sendo relativamente fácil e direta a sua implementação. É a estratégia de amostragem mais intuitiva. As desvantagens são a subjetividade inerente e a dependência da extensão e fiabilidade do conhecimento pré-existente. Por exemplo, como se pode saber se outra fonte de poluição, não tão evidente, está também envolvida? Esta seria muito provavelmente difícil de detetar com este tipo de amostragem.



Amostragem sistemática

Usando esta abordagem, as amostras são alocadas de acordo com um padrão consistente e pré-determinado, sendo colhidas amostras, em todas as direções, a cada 10 m, partindo de um ponto previamente selecionado (o intervalo de amostragem pode ser alargado para distâncias maiores ao local de partida, o fator mais importante é manter a sua consistência). As vantagens da amostragem sistemática são a diminuição de vieses e a sua objetividade (inteiramente objetiva exceto na seleção do ponto de partida), bem como a facilidade de explicar e realizar. As desvantagens são a necessidade de obter um número muito elevado de amostras (usando por exemplo cada m2 da grelha) ou, em alternativa, obrigar a limitar a cobertura da área de interesse. Locais com maior predominância de contaminação podem facilmente não ser detetados.



Amostragem aleatória

A amostragem aleatória é geralmente a técnica de amostragem preferida porque produz dados não enviesados que podem ser analisados através de parâmetros estatísticos convencionais. Na amostragem aleatória, inicia-se a amostragem num ponto escolhido arbitrariamente na grelha de amostragem, usando-se depois um sistema de geração aleatória de números que identifica os locais onde a amostragem deverá ser realizada (estes programas informáticos são facilmente acessíveis através da internet). Para além da vantagem de se poder realizar uma análise estatística fiável dos dados obtidos, a amostragem aleatória é reconhecida pelas agências reguladoras como sendo objetiva e não enviesada. No entanto, esta amostragem não é aplicável a números muito pequenos de amostras. A probabilidade de não detetar locais de poluição mais proeminente é tão elevada para um número pequeno de amostras obtidas por amostragem aleatória como com um número pequeno de amostras obtidas por amostragem sistemática.



Amostragem estratificada

A amostragem estratificada combina as melhores características dos três tipos de amostragem anteriormente descritos. Usando o conhecimento específico do local, pode dividir-se o local em questão em diferentes estratos e, dentro de cada um desses estratos, usar a estratégia de amostragem mais adequada. Deste modo, para identificar a extensão de contaminação, a amostragem sistemática poderá ser apropriada, enquanto que para determinar se uma área remanescente, muito mais vasta, também está afetada, será preferível usar uma amostragem aleatória. Amostras específicas, também podem ser selecionadas através de uma amostragem por conveniência, para resolver problemas mais específicos. Por exemplo, a exposição das crianças durante o recreio e a possível contaminação dos sedimentos. A amostragem estratificada tem a vantagem de refletir a informação especifica existente acerca do local (em termos de como o local está estratificado) ao mesmo tempo que fornece amostras não enviesadas quando apropriado. Requer um conhecimento específico do local e depende da fiabilidade dessa informação, sem a qual a correta seleção dos estratos pode estar comprometida.



Utensílios para amostragem



Análise das amostras

O último passo que deve ser especificado é o modo de análise das amostras. Não fará sentido especificar cuidadosamente os procedimentos para a localização e colheita das amostras se a ausência de diretrizes na análise laboratorial resultar em dados não satisfatórios. Estas diretrizes devem incluir não só o método analítico, como também qualquer tipo de digestão ou tratamento pré-analítico (por exemplo, extração). Os métodos analíticos (GC-MS, ICP, HPLC) devem idealmente referir os protocolos específicos exceto quando é solicitada uma análise especializada. Quando se consideram os procedimentos analíticos a adotar, deve também ser considerada a possibilidade de incluir na análise os produtos de degradação ou contaminantes (por exemplo, 2,4, 5-T, 2,4-D e dioxinas). É indispensável que o procedimento de amostragem e análise especifique os limites de deteção necessários para todas as análises que deverão ser conduzidas. Os dados reportados pelo laboratório como estando abaixo dos limites de deteção serão inúteis se o limite de deteção for mais alto do que os valores definidos pelos critérios reguladores. Por último, devem também ser especificados os requisitos de qualidade dos dados analíticos (taxas de recuperação, resultados aceitáveis para brancos de análise, etc.).

Resumo

Em resumo, um plano de amostragem e análise bem desenhado é uma componente crítica de qualquer estratégia de remediação. Este tipo de plano fornece os dados fundamentais nos quais se poderão suportar as avaliações adicionais e as decisões a tomar. O sucesso no desenho e na implementação desses planos requerem a participação e contribuição de todos os agentes envolvidos, na medida em que todas as partes interessadas podem ser identificadas no início do processo de remediação. Um plano de amostragem e análise sólido pode ser desenvolvido e executado, maximizando o uso de informação previamente existente, determinando qual o procedimento de amostragem que melhor satisfaz as necessidades do projeto, e dedicando uma cuidadosa atenção aos detalhes na colheita, manuseamento e análise das amostras,

Bibliografia

* 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