

# Reporte nacional para el Plan de Monitoreo Global de Contaminantes Orgánicos Persistentes.

## Índice

1. Introducción
2. Arreglos Organizativos
3. Actividades nacionales
  - a) Monitoreo en muestras de Aire  
Coordinación, Metodología, Muestreo, Análisis, Resultados
  - b) Monitoreo en muestras de Agua  
Coordinación, Metodología, Muestreo, Análisis, Resultados
  - c) Monitoreo en muestras de leche humana  
Coordinación, Metodología, Muestreo, Análisis, Resultados
  - d) Monitoreo en muestras Nacionales  
Coordinación, Metodología, Muestreo, Análisis, Resultados
  - e) Argentina en la región
  - f) Participación en Interlaboratorios Internacionales
4. Capacitaciones
5. Participación en otros proyectos, redes internacionales de monitoreo
6. Plan de Sostenibilidad
7. Conclusiones y Recomendaciones
8. **ANEXOS**
  - ANEXO 1. Monitoreo en muestras de Aire
  - ANEXO 2. Monitoreo en muestras de Agua
  - ANEXO 3. Monitoreo en muestras de leche humana
  - ANEXO 4. Monitoreo en muestras Nacionales
  - ANEXO 5. Participación a interlaboratorios



## 1. Introducción

El Convenio de Estocolmo regula el tratamiento de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) que perduran por tiempos prolongados, con el objetivo de proteger la salud humana y el ambiente. El Convenio de Estocolmo entró en vigor el 17 de mayo del 2004, siendo aprobado por Argentina mediante la Ley 26.011, de diciembre de 2004.

El Convenio de Estocolmo plantea compatibilizar y articular elementos, tanto de política y economía, como de ciencia y tecnología. Para ello propone diferentes metas, como ser:

- Eliminar/minimizar las emisiones y liberaciones de los COPs intencionales, comprometiendo a la comunidad internacional a poner término a la fabricación, comercio y utilización de los mismos (Anexos A y B);
- Reducir o eliminar la producción no intencional de los COPS listados en el Anexo C;
- Promover y apoyar la transición hacia otras soluciones ambientalmente más seguras;
- Proponer la identificación e incorporación de nuevos COPs a la lista original;
- Eliminar las antiguas existencias acumuladas y los equipos que contengan COPs mediante estrategias de identificación y manejo ambientalmente racional;
- Promover el estudio del impacto a la salud y el ambiente de los COPs, fortaleciendo los esquemas de monitoreo ambiental y vigilancia de la salud.

Argentina aprobó el Convenio de Estocolmo mediante la Ley Nacional N°26.011 del 2004 y lo ratificó mediante instrumento el 25 de enero de 2005, convirtiéndose en Estado Parte el 25 de abril de ese mismo año.

El Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible ejerce el rol de Autoridad Nacional Ambiental velando por el cumplimiento de las previsiones del CE en el territorio argentino. El Ministerio de Relaciones Exteriores, Comercio Internacional y Culto (MREyC), a través de la Dirección General de Medio Ambiente (DIGMA) actúa como Punto Oficial de Contacto a través del cual se realizan las comunicaciones oficiales a los países y la Secretaría del Convenio. Además, se constituyó una





mesa interministerial coordinada por el MREyC y conformada por los distintos ministerios donde se consensúa la posición nacional frente a las acciones emanadas del acuerdo.

A su vez el país cuenta con el apoyo del Centro Regional del Convenio de Estocolmo para América Latina y el Caribe con sede en el Laboratorio Tecnológico de Uruguay (LATU) y el Centro Regional de capacitación y transferencia de tecnología del Convenio de Basilea para América del Sur (CRBAS) con sede en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). Este último funciona en el ámbito de la Dirección del Programa de Medio Ambiente de INTI, todo en el ámbito de un Acuerdo internacional entre la Secretaría del Convenio de Basilea y el Estado Argentino.

Este centro fue convalidado a través de la firma el 8 de julio de 2007 del Acuerdo Marco entre la Secretaría del Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de desechos y su eliminación, y la República Argentina, para el establecimiento de un Centro Regional del Convenio de Basilea, que tuviera por objetivo la capacitación y transferencia de tecnología en la región de América del Sur (Argentina, Bolivia, Brasil, Colombia, Chile, Ecuador, Paraguay, Perú, Venezuela y Uruguay).

Este Centro Regional ha participado activamente en todas y cada una de las actividades desarrolladas en el país y el exterior en el marco del Convenio de Estocolmo, asistiendo en el desarrollo del Proyecto "Actividades de Apoyo al Convenio de Estocolmo para la elaboración de un Plan Nacional de Aplicación-NIP" que permitió presentar a la Argentina el Primer NIP en el año 2007, y ejecutó el Proyecto "Actualización del Plan Nacional de Aplicación del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes", ambas iniciativas implementadas por el PNUMA con donación del FMAM.

El presente proyecto "Apoyo en la implementación del plan de monitoreo global de COPs en los países de América Latina y el Caribe" tiene el propósito de fortalecer la capacidad de monitoreo a nivel nacional y contribuir a la generación de datos para el plan de monitoreo global y apoyar el establecimiento de capacidades analíticas regionales y generación de datos de COPs en las matrices de referencia para el Plan de Monitoreo Global de COPs (GMP) posibilitando así que los países de América Latina y el Caribe contribuyan al reporte global a ser presentado en la Conferencia de las Partes del Convenio de Estocolmo.

## 2. Arreglos Organizativos

En agosto de 2016 se firmó un memorando de entendimiento entre el Centro Coordinador del Convenio de Basilea y Centro Regional del Convenio de Estocolmo para América Latina y el Caribe (BCCC-SCRC), Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU) y el Centro Regional de Basilea



para América del Sur (CRBAS), con sede en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) de Argentina, en el Marco del Programa de Capacitación y Transferencia de Tecnología en Materia de Residuos Peligrosos.

En dicho memorando se establecieron los términos y condiciones para la cooperación entre las partes para la ejecución de las actividades del proyecto "Apoyo en la implementación del plan de monitoreo global de Compuestos Orgánicos Persistentes (COP) en los países de América Latina y el Caribe".

Este proyecto tiene por objetivo fortalecer la capacidad de monitoreo y de las capacidades analíticas a nivel nacional en los países de América Latina y el Caribe, y contribuir a la generación de datos para el plan de monitoreo global, a ser presentados en la Conferencia de las Partes del Convenio de Estocolmo.

### 3. Actividades nacionales

#### 3. a) Monitoreo en aire (muestras de aire)

##### Coordinación

El muestreo se realizó dentro del parque tecnológico Migueletes, perteneciente al Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), ubicado en Avenida General Paz 5445, Partido de San Martín.

Ubicado en pleno cinturón suburbano de la ciudad de Buenos Aires. El territorio del partido se halla casi totalmente urbanizado, caracterizándose por tener una conformación altamente industrial, a expensas del desplazamiento de la producción agropecuaria.

Las coordenadas son: S: 34°30'27.0"; W: 58°30'53.5".

Ver imagen satelital del área de muestreo en *Anexo 1 figura 1*.

Se seleccionó el punto de muestreo de acuerdo a los criterios establecidos en el protocolo, cumpliendo con los siguientes requisitos:

- Representatividad regional: Una ubicación libre de influencias locales de COPs y otras fuentes de contaminación, de manera que el aire muestreado, sea representativo de una región mucho más grande alrededor del sitio;
- Influencias mínimas de la circulación meteorológica a mesoescala: Libre de fuertes variaciones diurnas sistemáticas en la circulación local impuestas por la topografía;
- Estabilidad a largo plazo: En muchos aspectos, se incluye la infraestructura, el compromiso institucional, el desarrollo de la tierra de las áreas circundantes;



- El terreno donde fueron instaladas las muestras no poseía obstáculos para la libre circulación de la corriente del aire;
- Apropiaada infraestructura y utilidades: Los muestreadores se colocaron en la terraza del edificio 50, perteneciente al Centro INTI - Ambiente.

## Metodología

Según el procedimiento para el monitoreo de aire proporcionado por la Universidad de Örebro (Suecia), usando muestreadores pasivos.

## Muestreo

Tipo de muestreo: Pasivo

Principio del método: La corriente de aire fluye libremente alrededor del medio de retención (espuma de poliuretano), que captura los contaminantes durante el muestreo pasivo de aire.

Materiales: Los muestreadores pasivos utilizados, consisten en dos domos de acero inoxidable de diámetro 30 y 40 cm posicionados en un eje común. Dentro de los mismos, se colocó el disco de espuma de poliuretano de 14 cm de diámetro y 1,35 cm de altura, siguiendo detalladamente el protocolo proporcionado por la Universidad Örebro.

Procedimiento de muestreo: Se colocaron los muestreadores pasivos de manera vertical, a 1,5-2,0 m por sobre la superficie de apoyo, a la altura de la zona de respiración. *Figura 2 Anexo 1.* El aire fluye sobre la superficie de muestreo a través de un espacio de 2,5 cm entre los dos domos. Las espumas de poliuretano fueron previamente tratadas de forma específica, de acuerdo al contaminante a evaluar.

Tiempo de exposición: trimestral. El retiro y recambio de las espumas se realizó 4 veces al año, durante el 2017 y 2018.

Fecha de inicio: 02/01/2017.

Fecha de finalización: 04/01/2019.

A cada trimestre le correspondía un número de campaña. Ver el detalle en las muestras correspondientes al muestreo de los años 2017 y 2018 la *Tabla 1 Anexo 1.*

Identificación de las muestras:

Para otorgar una apropiada identificación de los muestreadores y las espumas de poliuretano, la UNEP definió un código que consiste en una serie de letras y números que definía de manera inequívoca:



- El país donde las muestras fueron instaladas
- El año de muestreo
- El número de campaña dentro del año de muestreo
- El contaminante a ser determinado

A su vez, los contaminantes fueron identificados con el correspondiente código

En este sentido, el código UNEP siempre está compuesto por:

- Un primer set de tres letras que hacen referencia al país, seguidos de un guion y un número de muestra (relacionados a los compuestos a determinar), y seguido entre paréntesis de los cuatro dígitos del año de muestreo, juntos con el número de campaña en números romanos, tal como se indica a continuación:

ARG-1-( 2017-II)

### Análisis

- **PFAS**

Las muestras nacionales fueron enviadas a la universidad de Örebro para el análisis de PFAS por ser el laboratorio experto. Lamentablemente PFAS en aire no pudieron ser analizadas en el Laboratorio de Referencia de Argentina (INTI) dado que por el equipamiento existente no fue posible llegar a los bajos límites de concentración necesarios.

- **COP básicos, PCB, dl-PCB, PBDE, PBB, PCDD/PCDF,**

Las muestras nacionales se enviaron al Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona, España.

A raíz del avance en la puesta a punto de la metodología para la medición de PCB's en muestreadores pasivos de aire, y de la participación satisfactoria en el interlaboratorio 2018, se programó para el 2021 la medición de PCB's en las muestras nacionales. La comparación con los resultados enviados por el laboratorio experto (IDAEA, Barcelona) fortalecerá y terminará de afianzar los conocimientos para la implementación de la metodología, para poder medir en el país futuras muestras nacionales.

### Resultados

- **PFAS**

Los resultados obtenidos para las muestras nacionales se presentan en la *Tabla 2 Anexo 1*. Los mismos corresponden a los datos informados por el laboratorio experto de la Universidad de Örebro. Para las muestras nacionales correspondientes al año 2018 no se obtuvieron valores



para 3 de las 4 muestras, dado que éstas no cumplieron con la totalidad de los controles de calidad establecidos.

No hay estudios previos en el país acerca de mediciones de PFAS en aire y por lo tanto es difícil evaluar una evolución o tendencia. Sin embargo, es de suma importancia contar con los datos 2017 y 2018 como punto de partida para el seguimiento de futuras mediciones.

- **COP básicos, PCB, dl-PCB, PBDE, PBB, PCDD/PCDF**

Los resultados obtenidos para las muestras nacionales se presentan en la *Tabla 3, 4, 5 y 6 Anexo 1*, los mismos corresponden a los datos informados por el laboratorio experto (IDAEA, Barcelona). Se puede observar una disminución significativa en los valores de la mayoría de los COP básicos. Los valores de PCB se mantuvieron constantes entre los dos muestreos. En oposición a esto, se observa un incremento muy significativo de la concentración de BDE 183 (la concentración de los restantes PBDE se mantiene constante), en las muestras correspondientes a enero-abril de 2018. Este resultado desprende algunos interrogantes, podría tratarse de un dato aislado y no volver a repetirse o podría mantenerse en futuras mediciones dando indicios de cambios en la actividad antropogénica de la zona. Se prestará especial atención a este indicador en las próximas mediciones de forma a poder esbozar alguna tendencia.

### **3. b) Monitoreo en aguas superficiales (muestras de agua)**

#### **Coordinación**

El área de muestreo seleccionada es en el Río de la Plata, ubicada en la localidad de Quilmes, próxima a la costanera, calle Cervantes al 500.

Coordenadas medias de toma de muestra: S 34°42'26.1"; W 58°13'04.6".

Ver imagen satelital del área de muestreo en *Figura 1 Anexo 2*.

Se seleccionó el punto de acuerdo a los criterios establecidos en el protocolo, cumpliendo con los siguientes requisitos:

- I. Ubicado aguas abajo de zona poblada, en nuestro caso la ciudad de Buenos Aires. Si bien se encuentra aguas arriba de la salida del tubo colector de la planta de tratamientos de efluentes de Berazategui, se considera que el efecto urbano es lo suficientemente significativo como para cumplir el requisito establecido.
- II. Situado en una zona donde el agua superficial es de mezcla completa.



- III. Fácil acceso al sitio por medios terrestres (calle pavimentada accesible con vehículo) y disponibilidad de medios para el ingreso al cuerpo de agua. Existen dos opciones para la toma de muestras, por un lado, el sitio cuenta con un muelle con un ingreso al río de 50 m desde la costa, desde donde se puede tomar la muestra; y por el otro, es posible acceder a embarcaciones para ingresar al río y tomar la muestra desde la misma, lo que sería más sencillo y seguro.
- IV. La distancia a la costa garantiza que la columna de agua en el punto seleccionado sea lo suficientemente alta para la toma de muestra independientemente de los distintos regímenes de marea.

### Metodología

Según protocolo de toma de muestras "Water as a core matrix in the UNEP/GEF GMP2 Projects for the analysis of PFOS" proporcionado por Universidad de Örebro (Suecia).

### Muestreo

El muestreo se realizó con una frecuencia trimestral, coincidiendo con la estacionalidad climática de la zona, en los meses de diciembre, marzo, junio y septiembre durante un periodo de dos años (2017 y 2018).

Debido a la buena predisposición del área de Defensa Civil del Municipio de Quilmes, quienes se pusieron a disposición, se optó por realizar la toma de muestra desde una embarcación a una distancia aproximada de 1000 m de la costa. Se utilizó un GPS para geolocalizar el punto de muestreo, de modo de realizar la toma de muestra siempre en la misma área. Durante el muestreo se observó y registró una deriva del punto de muestreo debido a dificultades en el anclaje de la embarcación. Es por eso que se toma como ubicación del área de toma de muestra las coordenadas medias (centroide) calculadas a partir de todos los puntos muestreados. Ver mapa del área en las *Figura 2 Anexo 2*.

Se utilizó un balde de acero inoxidable, de 10 l, el mismo fue pre-lavado y acondicionado en el laboratorio, según procedimiento. Primero, se realizó un enjuague con agua destilada, luego con metanol, y por último con agua destilada nuevamente. Finalmente se cerró la boca del balde con papel aluminio y se conservó el balde limpio hasta el momento de su uso.

En campo se procedió según protocolo de referencia, realizándose los enjuagues previos con agua de río, luego se llenaron las botellas de 1 l de PE, provistas por el laboratorio de referencia. Las mismas se introdujeron en sus respectivas bolsas de PE y se conservaron durante el traslado al laboratorio en conservadoras con hielo, a 4° C. (Ver fotos de muestreo *Figura 3 Anexo 2* y *Figura 4 Anexo 2*).



Se resumen el detalle de las muestras, con coordenadas, fechas y condiciones ambientales en *Tabla1 Anexo 2*.

### Análisis

- **PFAS**

Las muestras nacionales fueron enviadas al Laboratorio de la Universidad de Örebro para el análisis de PFAS. En octubre de 2019, como consecuencia del entrenamiento recibido en el Laboratorio de Referencia de Argentina (INTI), por parte de los profesionales especialistas de la Universidad de Örebro, INTI pudo realizar el análisis de las muestras nacionales de agua. Se adecuó la técnica de UNEP para la determinación de PFAS en muestras acuosas (*Protocol 1: The Analysis of Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS)*) a las instalaciones y el equipamiento del laboratorio de INTI.

### Resultados

- **PFAS**

Se logró realizar la curva de calibración y el correcto ensayo de las muestras nacionales de aguas cumpliendo con los controles de calidad recomendados por la técnica de referencia. Los resultados obtenidos se resumen en la *Tablas 2 Anexo 2*. Junto a los mismos se agregan los resultados recibidos de la Universidad de Örebro para las muestras equivalentes, *Tablas 3 Anexo 2*. Los resultados obtenidos en los laboratorios de INTI son acordes a los recibidos por el laboratorio experto. Sin embargo, no fue posible una comparación exhaustiva dado que en INTI no se alcanzó la sensibilidad del laboratorio experto y la mayoría de las muestras debieron ser informadas menores al límite de detección.

No hay estudios previos en el país acerca de mediciones de PFAS en muestras de agua y por lo tanto no se puede evaluar una evolución o tendencia en el tiempo. Sin embargo, es de suma importancia contar con los datos 2017 y 2018 como punto de partida para el seguimiento de futuras mediciones.

### 3. c) Monitoreo en leche humana

#### Coordinación

A partir de la coordinación nacional del proyecto en Argentina, se dispuso la identificación de actores que contasen con la infraestructura necesaria para la toma de muestras individuales de leche materna y su posterior envío al laboratorio de referencia para su análisis. Adicionalmente, se priorizaron los grupos de trabajo con experiencia en investigación clínica.



## Metodología

Las muestras de leche humana fueron obtenidas de acuerdo a los lineamientos y protocolos sugeridos por UNEP (*Referencia: Estudio coordinado por el PNUMA sobre contaminantes orgánicos persistentes en leche humana, Guía para la organización, el muestreo y el análisis, Enero de 2017*).

La toma de muestra representativa de zona urbana fue realizada en la Ciudad de Buenos Aires, en el Hospital Materno Infantil Ramón Sardá, por el grupo dirigido por la Dra. Susana Der Parseghian. Las donantes fueron entrevistadas por el personal de salud a fin de corroborar su voluntad y aptitud para participar del monitoreo, y respondieron al cuestionario/encuesta sobre hábitos de consumo relacionados a la potencial presencia de COPs en leche humana.

## Muestreo

Las muestras fueron tomadas entre octubre de 2017 y julio de 2018. Del total de muestras recibidas en el laboratorio, se determinaron aptas para el análisis a 49 de ellas. Estas 49 muestras componen el pool enviado al laboratorio experto, el cual realizó el análisis de COPs completo (*Laboratorio de Referencia OMS-PNUMA CVUA, Friburgo, Alemania*). El listado de muestras que componen el pool se encuentra en la *Tabla 1 Anexo 3*.

## Análisis

Los análisis de COPs iniciales fueron realizados en el Laboratorio de Cromatografía y Ensayos Especiales (LCyEE), perteneciente al Departamento de Red de Laboratorios Lácteos de INTI, utilizando cromatografía gas-líquida acoplada a detección de captura de electrones (GC- $\mu$ ECD).

El método de procesamiento de muestras aplicado para el análisis de COPs fue QuEChERS, adaptado por el laboratorio a la matriz leche humana. Las muestras utilizadas para la validación del mismo corresponden a donantes no incluidas en el estudio y a muestras dentro del estudio, que no cumplían con los requisitos para incluirse en el pool de muestras. Los parámetros de validación verificados para el método fueron: repetibilidad, veracidad, efecto matriz, límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), linealidad. La cuantificación de los analitos fue realizada por curva de calibración en matriz leche humana. Los COPs dentro del alcance de esta validación pueden encontrarse en la *Tabla 2 Anexo 3*.

El análisis del porcentaje de materia grasa en las muestras de leche humana fue realizado mediante espectrofotometría de infrarrojo, según norma ISO 9622 IDF 141:2013.



## Resultados

### Laboratorio de referencia de Argentina (INTI):

En la *Tabla 3 Anexo 3* pueden observarse los resultados de las 37 muestras analizadas. Las restantes 12 muestras de las 49 viables fueron tratadas por el método de QuEChERS en leche a fines de febrero de 2020. Debido al cierre parcial del instituto iniciado el 13 de marzo de 2020, no fue posible obtener los resultados de COPs presentes en las mismas. Al retornar al trabajo presencial en el laboratorio se verificó que no se cuenta con cantidad de muestra remanente para reprocesarlas. Las 12 muestras fueron identificadas como: M55, M57, M61, M62, M63, M64, M65, M66, M67, M68, M69 y M70 (ver *Tabla 1 Anexo 3*).

Los resultados se expresaron en mg de COP por kg de leche humana y por kg de grasa, de acuerdo al porcentaje de grasa determinado para cada muestra en particular.

De acuerdo a los resultados obtenidos sobre las 37 muestras analizadas por el LCyEE, sólo en el caso de la muestra identificada como M60, se detectó la presencia del COP p,p'-DDE en una concentración superior al LOQ (resultado: 0,7 mg/kg en base lipídica). Al revisar la encuesta de la donante, no se informa la utilización de DDT como elemento de fumigación en su hogar, tampoco se puede presumir una exposición específica por actividad laboral relacionada al uso de esta sustancia, por lo que el resultado positivo podría atribuirse a una exposición accidental de la donante.

### Laboratorios expertos:

Se llevaron a cabo las determinaciones de COPs iniciales y nuevos, PBDE, PCB, PCDD/F, PFAS, parafinas cloradas, por parte del laboratorio experto Chemisches and Veterinäruntersuchungsmat Freiburg. Los resultados recibidos por parte del laboratorio experto se presentan en las *Tablas 4, 5 y 6 Anexo 3*.

La *Figura 1 Anexo 3* ilustra la cantidad de COPs encontrados por encima de los LOD/LOQ de cada método analítico. No resulta posible hacer una correlación respecto a los resultados positivos de compuestos Organoclorados y PCBs entre el laboratorio de referencia de Argentina (INTI) y los laboratorios expertos, debido a la diferente tecnología analítica aplicada (niveles de LOD-LOQ muy disímiles).

La *Figura 2 Anexo 3* ilustra los COPs encontrados por encima de los LOD/LOQ, respecto del total de compuestos analizados en cada grupo, por los laboratorios expertos. Siendo este caso el primer monitoreo en leche humana de los realizados por el laboratorio de referencia en el cual

se cuenta con resultados de PFAS, PCDD/F, PCB, parafinas cloradas y PBDE, no es posible hacer una comparación con resultados históricos en esos COP's, a fin de observar la evolución de la contaminación en el país a través del biomarcador leche humana.

#### Rondas previas de monitoreo de COPs en leche humana

El laboratorio nacional de referencia de Argentina (INTI) ha realizado monitoreos junto a otras instituciones colaboradoras sobre COPs en leche materna durante los años 2000-2001, 2003-2004 y 2011-2012. Sin embargo, no es posible llevar a cabo un estudio histórico de la evolución de los niveles de estos compuestos en leche humana, ya que se han aplicado a través del tiempo distintas estrategias de muestreo, como así también han variado el alcance del listado de COPs y métodos analíticos aplicados.

### **3. d) Monitoreo de muestras Nacionales**

#### **Coordinación**

En el marco de los proyectos del FMMA ejecutados por PNUMA para crear capacidad y generar información de apoyo al Plan de Vigilancia Mundial del Convenio de Estocolmo, se definieron los tipos de muestras (matrices) y se realizó el muestreo de "muestras nacionales". Esta etapa tiene como objetivos: (a) comparar la capacidad analítica de los laboratorios participantes con la de los laboratorios de referencia y (b) generar datos de los COP a partir de las muestras relevantes elegidas por los países en desarrollo.

Las muestras y matrices a evaluarse pueden incluir los siguientes puntos de análisis relevantes:

1. Analizar/definir la exposición de la población humana general a través de alimentos o condiciones de vida.
2. Estudiar la situación ambiental mediante el análisis de matrices bióticas o abióticas (sedimentos, aire de interiores, cierta vegetación – césped, pinocha – pescados silvestres o cangrejos).

El tipo de muestras fueron seleccionadas de acuerdo a las directivas del Protocolo para el muestreo y el tratamiento previo de las muestras nacionales en los proyectos de PNUMA/FMMA de apoyo al Plan de Vigilancia Mundial de los COP 2016-2019. (Componente 4 - Muestras nacionales).

El tipo de muestras y el sitio de muestreo se seleccionaron con el objetivo de evaluar la situación ambiental mediante el análisis de matrices bióticas o abióticas y establecer posibles correlaciones con la matriz agua superficial.

Área de muestreo: Río de la Plata se encuentra ubicado en la localidad de Quilmes, sobre costanera, calle Cervantes al 500.



Matrices abióticas: Sedimento

Biota: Pescado, *Pimelodus albicans sp.*

Alimento: Manteca

### Metodología

Se implementó el Protocolo para el muestreo y el tratamiento previo de las muestras nacionales en los proyectos de PNUMA/FMMA de apoyo al Plan de Vigilancia Mundial de los COP 2016-2019. (Componente 4 - Muestras nacionales)

### Muestreo

**Matriz abiótica:** Los sedimentos se muestrearon con Draga "cube sampler".

Fecha de muestreo: 26/9/2017

Coordenadas de toma de muestra: 34°42'09.0"S; 58°13'48.6"W

Debido al tipo de sedimento del cauce, al instrumental disponible, las condiciones climáticas del día de muestreo y al tipo de embarcación, no se pudo tomar la muestra en el mismo sitio de la toma de agua, se tomó la muestra dentro de un canal para embarcaciones. Ver imagen satelital del área de muestreo en *Figura 1 y 2 Anexo 2*.

### Descripción de la muestra:

La muestra analizada está compuesta principalmente por agregados irregulares de tamaño inferior a 2 cm de material sedimentario de grano fino, mayormente limo arcilloso, con cantidades minoritarias de material carbonoso y restos de material plástico.

### Tratamiento previo y caracterización y fraccionamiento:

A partir de un tamizado (2mm), la muestra de sedimento se homogeniza en el cuenco de acero y se fracciona. Se deja secar a temperatura ambiente en campana, se vuelve a homogeneizar y se fracciona en 5 submuestras las cuales son enviadas a los laboratorios, la cantidad necesaria de acuerdo a la caracterización realizada y a los requerimientos de cada uno de los analitos a determinar. Ver *Tabla 1 Anexo 4*.

Se determinó, pH (mediante cinta indicadora), % humedad, % materia orgánica y % de materia inorgánica, según metodología estandarizada. Los resultados se resumen en la *Tabla 2 Anexo 4*.

**Biota:** Pescado, *Pimelodus albicans sp.*

Los peces (matriz biótica) se muestrearon con el método de espinel.

Fecha de muestreo: 24/09/2017



Coordenadas de toma de muestra: 34°42'25.8"S, 58°13'04.6"W

Descripción de la muestra:

Se muestrearon 4 (cuatro) individuos adultos, ver *Tabla 3 Anexo 4* con las características de las muestras.

Tratamiento previo y caracterización y fraccionamiento:

Los pescados fueron fileteados, con el objetivo de extraer el tejido muscular, se lavó la sangre con agua destilada, se homogeneizó, luego se fraccionó y se congeló. El tejido congelado se liofilizó y se volvió a homogeneizar.

Luego del liofilizado se caracterizó según el porcentaje de humedad y de lípidos.

El tejido liofilizado se fracciona en 4 submuestras y se envía a los laboratorios, la cantidad necesaria de acuerdo a la caracterización realizada y a los requerimientos de cada uno de los analitos a determinar según la *Tabla 4 Anexo 4*.

**Muestra de alimento (manteca):**

Cuatro muestras de manteca del mismo lote fueron seleccionadas de un mercado local, ver *Tabla 1 Anexo 4*. De las mismas, tres fueron enviadas a los laboratorios expertos en análisis de COPs de España (Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua), Holanda (Universidad Libre de Amsterdam, Departamento de Salud y Medio Ambiente), Suecia (Universidad de Örebro, Facultad de Ciencia y Tecnología Centro de Investigación MTM), ver *Tabla 4 Anexo 4*. La muestra restante de manteca se mantuvo en freezer hasta ser analizada por el LCyEE. Ver imagen de la muestra en *Figura 1 Anexo 4*.

**Análisis**

Las muestras fueron enviadas para su análisis al Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona. En INTI se comenzó el análisis en la matriz manteca, en el Laboratorio de Cromatografía y Ensayos Especiales (LCyEE) y no se pudo concluir por el cierre parcial del instituto en marzo 2020 como consecuencia de los protocolos sanitarios nacionales.

La extracción de la muestra de manteca fue llevada a cabo de acuerdo al método: "*Small scale clean up method for the determination of organochlorine pesticide residues in fats and oils. Deutsche Lebensmittel Rundschau/ 73 Jahrg/ Heft 2/ 1997. Modificado por INTI-Lácteos*".



## Resultados

Los resultados de las muestras nacionales para Compuestos Orgánicos Persistentes, enviados por el laboratorio de referencia del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) se adjuntan en las *Tablas 5, 6, 7 y 8 Anexo 4*, para los resultados referidos a las muestras de sedimentos; *Tablas 9, 10, 11 y 12 Anexo 4*, para los resultados referidos a las muestras de manteca; y *Tablas 13, 14, 15 y 16 Anexo 4*, para las muestras referidas a las muestras de pescado. Dado que no existen datos históricos sobre COPs en estas matrices ni regulaciones nacionales, no es posible realizar comparaciones respecto a resultados previos. Es por este motivo que se considera de especial importancia contar con estos datos como punto de partida para futuros muestreos y determinaciones.

### 3. e) Argentina en la región

La comparación de los resultados obtenidos con respecto a los niveles de la región es una herramienta fundamental para evaluar y comprender el estado del ambiente en el marco del área geográfica. Este tipo de análisis nos permite identificar diferencias, similitudes y tendencias en los indicadores ambientales. Un análisis integral y exhaustivo es crítico para ayudar a que los organismos responsables de ejecutar políticas públicas tomen decisiones informadas sobre conservación y desarrollo sostenible.

Es importante destacar que cada región tiene sus propias características ambientales. La decisión de la locación donde se toman las muestras, así como el desarrollo antropogénico e industrial del entorno son aspectos determinantes a la hora de comparar los resultados.

En todos los casos se decidió realizar los muestreos en sitios donde la calidad ambiental está comprometida por diversas y múltiples fuentes de contaminación.

La urbe de Buenos Aires es un extenso conglomerado urbano, se trata de una de las áreas metropolitanas más grandes y densamente pobladas de la región, con una población que supera los 15 millones de habitantes. Además, la actividad económica es intensa con una gran cantidad de industrias y centros de producción.

El Río de la Plata recibe aportes de varios afluentes importantes que tienen un impacto significativo en la contaminación del estuario. El Río Paraná, por ejemplo, recorre una extensa área en Brasil, Paraguay y Argentina, y recibe descargas de diferentes actividades humanas a lo largo de su curso. La agricultura intensiva de la región y el uso de pesticidas en las zonas agrícolas adyacentes al río, así como las descargas industriales son fuentes importantes de la contaminación química en el río Paraná. Otro afluente importante es el Río Uruguay que, al igual

que el Río Paraná, recibe aportes de actividades agrícolas, industriales y urbanas en su cuenca, lo que puede llevar contaminantes al Río de la Plata.

La contaminación del Río de la Plata no se limita únicamente a los afluentes. La contaminación proviene también de la actividad antropogénica. La ciudad de Buenos Aires, al ser una de las urbes más grandes de la región, contribuye a la contaminación antropogénica del Río de la Plata de diversas maneras. Algunos de los principales factores de contaminación pueden ser los vertidos de aguas residuales, actividades industriales y comerciales, generación de residuos sólidos y plásticos.

### **Muestras de aire**

Los análisis de la campaña de muestreo de aire arrojaron resultados comparables a los resultados obtenidos en las capitales y grandes ciudades de la región. Los resultados para PBDE, PFOS, PFAS, PFHxS y OCL, presentaron valores dentro del rango de GRULAC, en algunos casos muy por debajo de los niveles máximos de la región.

Como resultados a destacar están los valores obtenidos para PCB en aire que son los más altos de GRULAC, con resultados dentro del rango de 96 a 209  $\text{pg}/\text{m}^3$  para la suma de PCBs, con mediana en 115  $\text{pg}/\text{m}^3$ . Si bien estos valores son los más altos de la región en esta última campaña, están dentro de los rangos para PCB en aire de campañas de años anteriores, en la región, con medianas mayores a 300  $\text{pg}/\text{m}^3$ .

En los análisis de compuestos perfluorados vemos que la relación entre PFOS/PFAS/PFHxS se mantuvo estable en los diferentes muestreos observando una proporción aproximada del 60% para PFOS, 25% para PFAS y 15% para PFHxS

Respecto a los OCPs, se observan valores estables a lo largo de las estaciones climáticas muestreadas, a excepción del pentaclorofenol, que, para la segunda temporada del año 2017 duplicó su concentración respecto al resto de las temporadas. Este dato llama la atención y abre un interrogante. Posiblemente, pueda deberse a algún cambio en la actividad industrial de la zona. Queda pendiente hacer el seguimiento de los niveles del pentaclorofenol en aire en futuras campañas de muestreo.

En cuanto a los valores de HBCD se observó un incremento significativo entre los niveles de las muestras de la campaña 2018 respecto a las del 2017. Los resultados del 2018 dan valores elevados con un rango que va hasta los 35  $\text{pg}/\text{m}^3$ . Si bien estos resultados siguen la tendencia regional, son valores a los que estar alerta en una próxima etapa de seguimiento.

Dado que no existen normativas ni concentraciones de referencia, a nivel nacional, para estos compuestos, es difícil concluir respecto a la calidad del aire. Los valores obtenidos son



esperables dado el lugar en donde se emplazaron los muestreadores, en el centro de una de las urbes más pobladas de la región y particularmente en una localidad industrializada.

### **Muestras de agua**

Los resultados en agua dieron los valores más elevados de la región para sustancias perfluoradas. Se observaron relaciones entre PFOS/PFOA/PFHxS consistentes con los resultados de aire en donde la presencia de PFOS es predominante. En cuanto a PFOS se observó un amplio rango de valores obteniendo gran variabilidad entre los valores más altos y los más bajos dependiendo la estación climática de muestreo. Si bien, los valores obtenidos de perfluorados en agua son altos respecto al rango informado para la región, en general, son comparables y en el mismo orden de magnitud de los valores de las grandes ciudades de GRULAC.

### **Muestras nacionales**

Las muestras nacionales que se decidieron muestrear fueron pescados, sedimentos y manteca. Los dos primeros fueron tomados del mismo emplazamiento en donde se tomaron las muestras de agua. La manteca fue adquirida de un mercado local como alimento listo para el consumo.

Para el análisis de PCB en sedimentos se obtuvieron valores dentro del rango 1 ng/g muestra seca (PCB 28) y 7 ng/g muestra seca (PCB 153) dando una suma para los 6 PCB indicadores de 21 ng/g muestra seca. Estos resultados se encuentran por debajo de las concentraciones máximas permitidas en la regulación nacional (50 µg/g).

Para el análisis de sustancias perfluoradas se obtuvieron resultados de 1 ng/g para la suma de PFOS, PFAS y PFHxS. Estos resultados si bien son altos comparados a los resultados de la región, se encuentran dentro del rango de valores observados en GRULAC.

Los pescados muestreados fueron adquiridos del mismo sitio donde se partió para la toma de las muestras de agua y de sedimentos. Los mismos pertenecen a la familia *Pimelodidae*, especie de peces de agua dulce, endémica de la cuenca del Río de la Plata que suele encontrarse en las profundidades del cuerpo de agua interaccionando con los sedimentos del mismo.

Para las muestras de pescados se obtuvieron resultados muy elevados en todos los COPs estudiados, en algunos casos hasta 180 veces más elevados que las medianas de la región. Para PCBs la suma fue de 72 ng/g (Suma de los 6 PCB indicadores) mientras que la región presentó una mediana de 0,4 ng/g. La suma de PBDEs (suma de los 7 PBDE indicadores) fue de 7,1 ng/g cuando la mediana de la región fue de 0,15 ng/g. Por otro lado, los resultados obtenidos para los COPs básicos fue de 18 ng/g, cuando la mediana de la región fue inferior a 0,5 ng/g. Para dl-COP (WHO<sub>2005</sub>-TEQ total) los resultados fueron de 6,8 ng/g cuando la mediana fue de 0,8 ng/g.

Por último, los valores obtenidos para perfluorados fueron altos, de 1,3 ng/g (como suma de PFOS, PFOA y PFHxS).

A diferencia de los resultados obtenidos para la muestra de pescado, los ensayos en manteca dieron resultados bajos y, en algunos casos, concentraciones no detectadas. Para PCBs la suma fue de 0,2 ng/g (Suma de los 6 PCB indicadores).

### **Muestras de leche humana**

En las muestras de leche materna se encontraron niveles de contaminantes que se encuentran dentro de las tendencias de la región.

Los valores para los COPs básicos son bajos, siendo muchos de los mismos no detectados. Para PCB se encontró un nivel de 17 ng/g grasa (como suma de los 6 PCB indicadores) y para PBDE, 2 ng/g grasa (como suma de los 7 PBDE indicadores), que son niveles comprendidos dentro de los resultados informados para GRULAC. Sin embargo, el valor de concentración hallado para dl-PCB (suma de los 12 indicadores) fue de 6 ng/g grasa. Esta última concentración es el valor más elevado de dl-PCB en leche materna de la región.

En leche materna se encontraron niveles de compuestos perfluorados en una concentración de 24 pg/l (suma de PFOS y PFAS en una relación de 50:50). Son niveles relativamente bajos respecto a las mediciones de los otros países de la región.

### **3. f) Participación en interlaboratorios internacionales**

INTI participó en:

- **"Bi-ennial Global Interlaboratory Assessment on Persistent Organic Pollutants-Third Round 2016"**
- **"Bi-ennial Global Interlaboratory Assessment on Persistent Organic Pollutants-Fourth Round 2018"**

#### **Algunos aspectos a destacar:**

A lo largo de los años la visión y el objetivo de los laboratorios de INTI fue fortalecer las capacidades de medición con el fin de establecerse como laboratorios de referencia para la región. A la vez, se le da prioridad al avance en la capacitación e implementación de nuevas técnicas analíticas sumando así nuevos analitos y matrices a la oferta tecnológica. En este sentido, se destaca la utilidad de los entrenamientos realizados, sobre todo los recibidos en nuestro propio país, ya que permiten formar una mayor cantidad de personas.



En algunas ocasiones, y sobre todo a medida que la determinación (y la matriz) se va complejizando, el equipamiento existente no permite alcanzar los límites de sensibilidad y selectividad adecuados para poder informar.

### Resultados:

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para las participaciones a los interlaboratorios:

- **PCB's**

La *Figura 1 Anexo 5* presenta el gráfico con la evolución respecto al análisis de bifenilos policlorados en las distintas matrices ensayadas entre la 3ra (2016) y 4ta (2018) ronda interlaboratorio.

De la comparación de las participaciones en los interlaboratorios para PCB en las distintas matrices se pueden hacer algunas observaciones. Para el analito en solución se obtuvieron, tanto en 2016 como en 2018, resultados satisfactorios en la totalidad de los PCB's analizados, lo que indica un correcta calibración y exactitud del equipamiento y metodología. En cuanto a las matrices de sedimento y aire se observa una mejoría considerable entre los dos años, lo que da prueba de un avance en las técnicas de clean-up y el estudio de contaminantes en matrices ambientales. En cuanto a pescado no se lograron resultados satisfactorios, en parte por la inexperiencia de trabajar con esta matriz y en parte por los bajos niveles de contaminación en las muestras ensayadas (en 2018 las muestras contenían niveles de PCB's inferiores al límite de detección). Finalmente, respecto a la matriz leche humana, los resultados insatisfactorios obtenidos en la 3ra ronda se debieron a dificultades analíticas relacionadas al efecto matriz; mientras que, en la ronda siguiente, con la actualización del LOQ, sólo se halló un compuesto por encima del mismo, obteniéndose en este caso un resultado satisfactorio.

- **PBDE's**

La *Figura 2 Anexo 5* presenta el gráfico con la evolución respecto al análisis de PBDE's en las distintas matrices ensayadas entre la 3ra (2016) y 4ta (2018) ronda interlaboratorio.

En cuanto a PBDE, si bien no hubo una mejora significativa respecto a los resultados entre los interlaboratorios, se ve un aumento en la participación del ejercicio. Esto da idea del interés de los laboratorios en seguir aumentando las capacidades de medición y avanzando sobre nuevos analitos y matrices. A medida que se complejiza la medición ganan importancia factores instrumentales como la falta de equipamiento con la sensibilidad y selectividad necesaria.



- **OCL**

La *Figura 3 Anexo 5* indica la evolución respecto al análisis de compuestos organoclorados en las distintas matrices ensayadas entre la 3ra (2016) y 4ta (2018) ronda interlaboratorio.

A partir del análisis del gráfico se observa un aumento en la cantidad de resultados satisfactorios en la matriz aire, mientras que para el caso de sedimento y solución este indicador se mantuvo sin cambios. Esta performance además se ve mejorada entre ambas rondas con la disminución de resultados insatisfactorios en las tres matrices.

La presencia de compuestos organoclorados en matriz pescado no se determinó en ambas rondas por ser una matriz no incluida en el alcance de los métodos del laboratorio. Por el contrario, sobre la matriz leche humana se procedió al análisis en ambas rondas, pero debido a inconvenientes con el efecto matriz en la muestra de la 3ra ronda, y con la muestra de la 4ta ronda recibida parcialmente degradada, no fue posible obtener resultados confiables para reportar en dicha matriz.

Respecto a la cantidad de analitos considerados "blanco", esta clasificación es consecuencia de los LOD/LOQ de los métodos utilizados: muchos de los compuestos allí incluidos han sido analizados, pero su concentración hallada fue inferior a los límites obtenidos en la validación, por lo que el organizador de la ronda los clasificó como blanco.

Como análisis general de la medición de organoclorados en las diversas matrices podemos ver que la evolución en la capacidad analítica del laboratorio es consecuencia de la implementación de controles de calidad más exigentes en el equipamiento, mayor experiencia en el procesamiento de las matrices de sedimento y aire, el uso de estándares internos, entre otras.

#### **4. Capacitaciones**

Personal de INTI participó de las siguientes capacitaciones en el marco del proyecto:

"Final Workshop for the Third Round of the Biennial Global Interlaboratory Assessment of Persistent Organic Pollutants", organizado por UNEP en el marco de GMP2, en Beijing (China), desde el 06 al 07 de abril de 2017.

"Regional training course on harmonization sample preparation and analytical methods", en la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá (Colombia), desde el 28 de agosto al 8 de septiembre de 2017.



"Taller de Metrología en el Aseguramiento de la Calidad de las Mediciones en Redes de Monitoreo del Aire" y Taller intermedio del proyecto ONU Medio Ambiente/GEF "Continuación del apoyo regional de la implementación del Plan de Vigilancia Mundial de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) en los países de América Latina y el Caribe", en San José de Costa Rica (Costa Rica) y Medellín (Colombia), en octubre 2018.

"Entrenamiento en determinación de PFOS, hidrocarburos perfluorados en matrices ambientales", en INTI (Argentina), con una duración de 30 hs, dictado por los expertos Dra. Heidelore Fiedler, Sra. Alina Koch, Sr. Esteban Abad Holgado y la Dra. Ingrid Josten Ericson, donde se capacitó a los participantes en la metodología de análisis de muestras de agua a través de la técnica SPME y cuantificación por LC-MS/MS con dilución isotópica, en octubre de 2019.

"Final Workshop for the Fourth Round Biennial Interlaboratory Assessment of Persistent Organic Pollutants", modalidad virtual, desde el 21 al 22 de julio de 2021.

"Capacitación sobre el manejo e interpretación de datos sobre niveles de COPs", modalidad virtual, los días 3,4,5,10,11,12 de agosto de 2021.

"Inventario Nacional y Gestión Ambientalmente Racional de los nuevos Compuestos Orgánicos Persistentes y Mercurio", modalidad virtual, los días 18, 19 y 20 de enero de 2022.

"Apoyo en la implementación del Plan de Vigilancia Mundial de Contaminantes Orgánicos Persistentes en los países de América Latina y el Caribe" curso teórico-práctico presencial dictado en el CSIC de Barcelona entre los días 15 a 19 de mayo 2023.

## 5. Participación en otros proyectos, redes internacionales de monitoreo

El Laboratorio de Referencia de Argentina (INTI) participa en proyectos internacionales de la OIEA-ARCAL (Organismo Internacional de Energía Atómica - Acuerdo Regional de Cooperación para la Promoción de la Ciencia y la Tecnología Nucleares en América Latina y el Caribe). Los mismos persiguen el objetivo de estudiar el grado de exposición a los COPs de la población latinoamericana, utilizando como indicador la presencia de estos contaminantes en leche humana, suelos y agua. Además, se busca vincular dicha situación con factores ambientales, sociales, laborales y de residencia, de modo de establecer criterios que puedan ser utilizados por los distintos actores relacionados a la temática. Y como fin último, identificar los principales grupos de riesgo y establecer políticas de protección a dicha exposición.

La participación se ha completado en el proyecto RLA 5069, y actualmente se está desarrollando la colaboración en los proyectos RLA 5081 y RLA 5080, todos dependientes de la organización ARCAL. El proyecto RLA 5081 tiene por objetivo el estudio de la presencia de COPs, micotoxinas,

drogas veterinarias en alimentos y el fortalecimiento de los planes nacionales sistemáticos de control de residuos. Mientras que el proyecto RLA 5080 tiene como objetivo mejorar la inocuidad alimentaria a través de políticas efectivas, inclusivas, objetivas y transparentes, basadas en el riesgo para garantizar la salud pública, el comercio nacional e internacional y la protección del medio ambiente y reducir el impacto del cambio climático en la región de Latino América y el Caribe.

## 6. Plan de Sostenibilidad

La estrecha y permanente cooperación de INTI con el Centro Regional del Convenio de Estocolmo para América Latina y el Caribe con sede en el Laboratorio Tecnológico de Uruguay (LATU), el Centro Regional de capacitación y transferencia de tecnología del Convenio de Basilea para América del Sur (CRBAS) con sede en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), y UNEP permitió el desarrollo del proyecto a lo largo de toda su duración. Debido a esa cooperación se pudo alcanzar un alto grado de cumplimiento de los objetivos del proyecto.

Argentina está interesada en utilizar los datos generados por el Proyecto, como son el nivel de COP en matrices ambientales abióticas y bióticas, y aquellas capacidades desarrolladas mediante las diversas actividades del Proyecto para:

- Actualizar Políticas Nacionales, las disposiciones jurídicas y los mecanismos reglamentarios relacionados con la gestión racional de los COP;
- Establecer programas nacionales de vigilancia de los COP;
- En los futuros proyectos relacionados, identificar prioridades para los Planes Nacionales de Implementación y la presentación de informes de iniciativa;
- Desarrollar material de comunicación para los responsables de la formulación de políticas y otros actores clave como Industria, ONG's, trabajadores de la Salud;
- Ejecutar actividades de gestión racional sustentable de COP sobre prioridades regionales comunes.

En este camino INTI realizó en octubre de 2020 una presentación ante el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable sobre el Plan Global de Monitoreo de COP informando los avances del proyecto y exponiendo la información obtenida.

A su vez, los resultados obtenidos para las determinaciones de PFAS en agua fueron presentadas en el trabajo "Determinación de sustancias perfluoroalquiladas en el Río de la Plata", Anexo 6, en el marco de las jornadas TecnoINTI 2022. Las jornadas TecnoINTI son un espacio de divulgación en donde los laboratorios de INTI presentan los nuevos avances y desarrollos. Con el fin de formar y estrechar vínculos, las TecnoINTI están abiertas al sector industrial y productivo, al sector académico, diferentes instituciones gubernamentales y a la sociedad en su conjunto.



## 7. Conclusiones y Recomendaciones

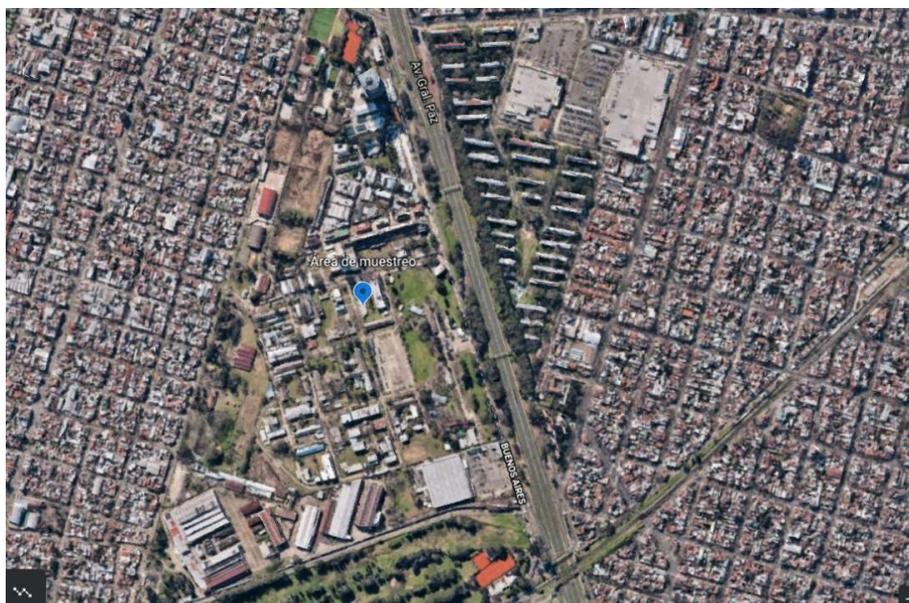
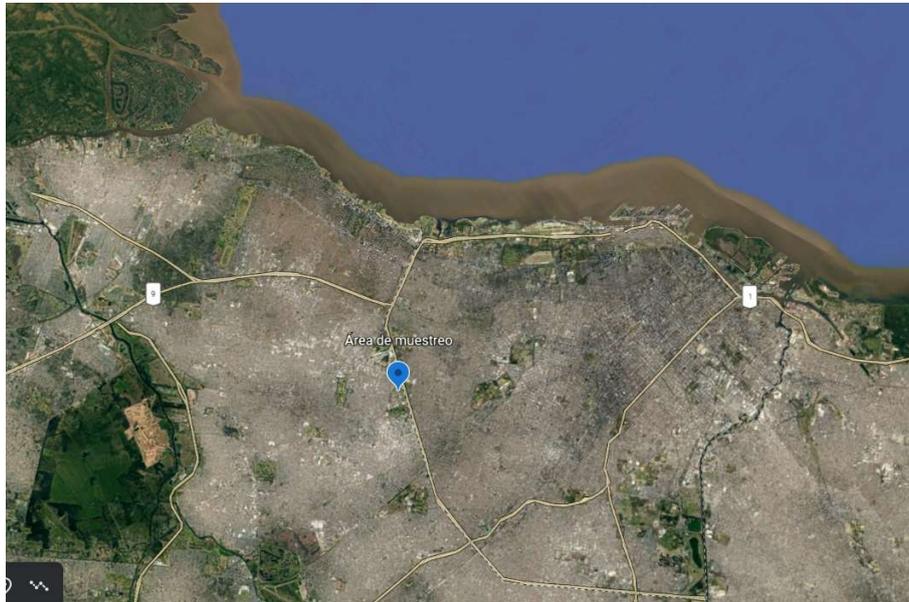
En primer lugar, se destaca el compromiso de la totalidad de los laboratorios involucrados en el Plan de Monitoreo Global. El INTI es el Instituto Nacional de Tecnología Industrial con presencia federal en todo el país. Las distintas unidades operativas de INTI, de todas las provincias, han contribuido en forma comprometida en el éxito del desarrollo de este proyecto. Pese a que muchas veces se hace difícil, en medio de la agenda y actividades rutinarias, la dedicación de personal y de insumos, los laboratorios hicieron el esfuerzo de poner a las actividades relacionadas con el GMP como prioritarias frente a otros compromisos.

Se destaca el cumplimiento con la toma de todas las muestras. Si bien muchas de las mismas fueron enviadas para su análisis a laboratorios expertos en el extranjero, se considera de suma utilidad e importancia la capacitación y experiencia en las metodologías de muestreo. Este es el primer paso para poder realizar una agenda de monitoreo a futuro, y que éste sea representativo de las condiciones ambientales de la región. En Argentina quedan desarrolladas e instaladas capacidades indispensables para el monitoreo ambiental de COPs.

En cuanto a las capacidades de medición, tanto las capacitaciones recibidas como la participación a los ejercicios interlaboratorios realizados por UNEP permitieron afianzar y fortalecer las metodologías de ensayo. Muchas determinaciones se dan ya por aprendidas mientras que se sigue trabajando en el avance sobre nuevos analitos y nuevas matrices. A medida que las determinaciones se van complejizando, se encontraron limitaciones considerables respecto a la sensibilidad y selectividad del equipamiento y las instalaciones del instituto. En algunos casos estas limitaciones fueron compensadas con el estudio de un clean-up más exhaustivo. En otros casos no se logró la precisión y exactitud requerida. Estas dificultades trazan los objetivos a futuro.



## ANEXO 1. Monitoreo en muestras de Aire



*Figura 1: Imagen de mapa Google Earth® ubicación del sitio de muestreo*



*Figura 2: muestreadores pasivos para muestras de aire*

*Tabla 1: identificación de las muestras nacionales de aire, muestreo 2017 y 2018*

PUF Code	Year Season	Country of origin	PAS site name	GPS coordinates of site	Sampler No.	Analytes	Actual exposure start date	Actual exposure end date	Effective days of exposure	Sample results name
ARG-2 (2017-I)	2017-I	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	2	OCPs	2-ene-17	31-mar-17	88	ARG 2017-I
ARG-4 (2017-I)	2017-I	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	4	PCB(6)	2-ene-17	31-mar-17	88	ARG 2017-I
ARG-10 (2017-I)	2017-I	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	10	PBDE, HBCD, HxBB	2-ene-17	31-mar-17	88	ARG 2017-I
ARG-12 (2017-I)	2017-I	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	12	PFOS	2-ene-17	31-mar-17	88	ARG 2017-I
ARG-2 (2017-II)	2017-II	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	2	OCPs	1-abr-17	3-jul-17	93	ARG 2017-II
ARG-4 (2017-II)	2017-II	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	4	PCB(6)	1-abr-17	3-jul-17	93	ARG 2017-II
ARG-10 (2017-II)	2017-II	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	10	PBDE, HBCD, HxBB	1-abr-17	3-jul-17	93	ARG 2017-II



ARG-12 (2017-II)	2017-II	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	12	PFOS	1-abr-17	3-jul-17	93	ARG 2017-II
ARG-2 (2017-III)	2017-III	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	2	OCPs	3-jul-17	2-oct-17	91	ARG 2017-III
ARG-4 (2017-III)	2017-III	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	4	PCB(6)	3-jul-17	2-oct-17	91	ARG 2017-III
ARG-10 (2017-III)	2017-III	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	10	PBDE, HBCD, HxBB	3-jul-17	2-oct-17	91	ARG 2017-III
ARG-12 (2017-III)	2017-III	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	12	PFOS	3-jul-17	2-oct-17	91	ARG 2017-III
ARG-2 (2017-IV)	2017-IV	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	2	OCPs	2-oct-17	5-ene-18	95	ARG 2017-IV
ARG-4 (2017-IV)	2017-IV	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	4	PCB(6)	2-oct-17	5-ene-18	95	ARG 2017-IV
ARG-10 (2017-IV)	2017-IV	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	10	PBDE, HBCD, HxBB	2-oct-17	5-ene-18	95	ARG 2017-IV
ARG-12 (2017-IV)	2017-IV	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	12	PFOS	2-oct-17	5-ene-18	95	ARG 2017-IV
ARG-2 (2018-I)	2018-I	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	2	OCPs	5-ene-18	4-abr-18	89	ARG 2018-I



ARG-4 (2018-I)	2018-I	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	4	PCB(6)	5-ene-18	4-abr-18	89	ARG 2018-I
ARG-10 (2018-I)	2018-I	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	10	PBDE, HBCD, HxBB	5-ene-18	4-abr-18	89	ARG 2018-I
ARG-12 (2018-I)	2018-I	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	12	PFOS	5-ene-18	4-abr-18	89	ARG 2018-I
ARG-2 (2018-II)	2018-II	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	2	OCPs	1-abr-18	4-jul-18	94	ARG 2017-II
ARG-4 (2018-II)	2018-II	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	4	PCB(6)	1-abr-18	4-jul-18	94	ARG 2017-II
ARG-10 (2018-II)	2018-II	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	10	PBDE, HBCD, HxBB	1-abr-18	4-jul-18	94	ARG 2017-II
ARG-12 (2018-II)	2018-II	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	12	PFOS	1-abr-18	4-jul-18	94	ARG 2017-II
ARG-2 (2018-III)	2018-III	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	2	OCPs	4-jul-18	8-oct-18	96	ARG 2017-III
ARG-4 (2018-III)	2018-III	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	4	PCB(6)	4-jul-18	8-oct-18	96	ARG 2017-III
ARG-10 (2018-III)	2018-III	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	10	PBDE, HBCD,	4-jul-18	8-oct-18	96	ARG 2017-III



						HxBB				
ARG-12 (2018-III)	2018-III	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	12	PFOS	4-jul-18	8-oct-18	96	ARG 2017-III
ARG-2 (2018-IV)	2018-VI	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	2	OCPs	8-oct-18	4-ene-19	88	ARG 2017-IV
ARG-4 (2018-IV)	2018-VI	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	4	PCB(6)	8-oct-18	4-ene-19	88	ARG 2017-IV
ARG-10 (2018-IV)	2018-VI	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58°30'53.5"	10	PBDE, HBCD, HxBB	9-oct-18	4-ene-19	87	ARG 2017-IV
ARG-12 (2018-IV)	2018-VI	ARG	INTI	S 34°30'27.0", W 58° 30'53.5"	12	PFOS	8-oct-18	4-ene-19	88	ARG 2017-IV



*Tabla 2: resultados recibidos de la Universidad de Örebro para PFOS, PFOA, PFHxS y precursores de PFOS en las muestras nacionales de aire.*

Sample ID	ARG 2017 (I)	ARG 2017 (II)	ARG 2017 (III)	ARG 2017 (IV)	ARG 2017 (I+II+III+IV)	ARG 2018 (I)	ARG 2018 (II)	ARG 2018 (III)	ARG 2018 (IV)	ARG 2018 (I+II+III+IV)
unit	pg/PUF	pg/PUF	pg/PUF	pg/PUF	pg/4PUF	pg/PUF	pg/PUF	pg/PUF	pg/PUF	pg/4PUF
L-PFOS	462	276	257	279	1281	NR	205	NR	NR	NR
br-PFOS	204	5	109	181	718	NR	125	NR	NR	NR
Sum PFOS LB	666	276	366	461	1999	NR	330	NR	NR	NR
PFOA	260	332	355	655	1225	512	216	197	576	1577
PFHxS	12	12	12	12	12	51	31	43	101	12
FOSA	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	1674,1
NMeFOSA	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	<200	NR
NEtFOSA	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	NR	<200	6118
NMeFOSE	NR	NR	NR	NR	NR	<200	<200	<200	<200	<200
NEtFOSE	NR	NR	NR	NR	NR	<200	<200	<200	<200	<200



*Tabla 3: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para COP básicos en las muestras nacionales de aire.*

Sample ID	ARG 2017 (I)	ARG 2017 (II)	ARG 2017 (III)	ARG 2017 (IV)	ARG 2018 (I)	ARG 2018 (II)	ARG 2018 (III)	ARG 2018 (IV)
unit	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF
Pentachlorobenzene	19,0	42,0	19,0	19,0	4,4	6,5	5,7	2,1
a-HCH	1,7	2,0	1,5	1,7	0,5	1,5	0,8	1,1
Hexachlorobenzene	19,0	6,9	17,0	21,0	1,2	17,0	4,0	3,0
g-HCH (lindane)	2,3	2,1	2,4	2,3	1,1	2,7	1,6	2,5
b-HCH	1,1	0,6	1,1	1,1	1,1	0,8	0,9	2,0
d-HCH	0,3	<0,2	0,3	0,3	0,3	<0,2	<0,2	n.q.
Heptachlor	2,0	1,7	1,7	2,1	0,8	2,2	1,1	1,7
Aldrin + unknown peak	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Oxychlorane	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
cis-Heptachlor Epoxide	2,1	1,7	1,8	1,9	0,7	2,3	1,2	2,2
trans- Heptachlor Epoxide	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
o,p'-DDE	0,5	0,3	0,5	0,5	0,2	0,5	0,3	0,7
p,p'-DDE	3,5	2,5	3,3	3,2	1,9	3,9	2,4	4,6
trans-Chlordane	4,2	3,7	4,5	4,5	2,2	5,6	3,2	5,7
cis-Chlordane	1,3	0,6	0,5	1,0	<0,4	0,9	0,5	0,9
a-Endosulfan	6,7	4,1	6,3	4,9	2,1	4,1	2,1	4,0
trans-Nonachlor	0,9	0,7	0,8	0,9	<0,4	1,1	0,6	1,2
Dieldrin	2,1	1,6	2,2	2,1	0,9	3,0	2,1	3,8
Endrin	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,6	<0,4	<0,4
o,p'-DDD	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2
o,p'-DDT	1,2	0,9	1,1	1,2	0,7	1,4	0,8	1,9
p,p'-DDD	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
p,p'-DDT	1,9	1,3	1,6	1,7	1,0	2,0	1,4	2,7
cis-Nonachlor + Chlordecone	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
b-Endosulfan	n.q.	1,8	n.q.	n.q.	<1,0	<1,0	<1,0	1,9
Endosulfan sulfate	n.q.	<0,20	n.q.	n.q.	<0,2	<0,2	<0,2	0,3
Mirex	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	0,4



*Tabla 4: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PBDEs y PBB#153 en las muestras nacionales de aire.*

Sample ID	ARG 2017 (I)	ARG 2017 (II)	ARG 2017 (III)	ARG 2017 (IV)	ARG 2018 (I)	ARG 2018 (II)	ARG 2018 (III)	ARG 2018 (IV)
unit	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF
BDE 17	0,17	0,09	0,08	0,1	0,07	0,06	0,09	0,06
BDE 28	0,37	0,19	0,2	0,23	0,21	0,23	0,19	0,16
BDE 47	2,56	0,93	1,,00	1,42	1,83	1,02	0,98	0,99
BDE 66	0,2	0,11	0,11	0,14	0,12	0,11	0,1	0,08
BDE 100	0,28	0,09	0,14	0,19	0,2	0,11	0,1	0,12
BDE 99	0,99	0,35	0,73	0,89	0,68	0,43	0,36	0,44
BDE 85	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
BDE 154	0,17	<0,16	<0,16	<0,16	0,29	<0,16	<0,16	<0,16
BDE 153	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	0,9	<0,50	<0,50	<0,50
BDE 183	1,73	<1,00	<1,00	<1,00	5,64	<1,00	<1,00	<1,00
Sum 10 PBDEs (LB)	6,5	1,8	2,3	3	9,9	1,9	1,8	1,9
Sum 8 PBDEs (LB)	6,3	1,7	2,2	2,8	9,8	1,8	1,7	1,8
PBB 153	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03



*Tabla 5: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PCBs en las muestras nacionales de aire.*

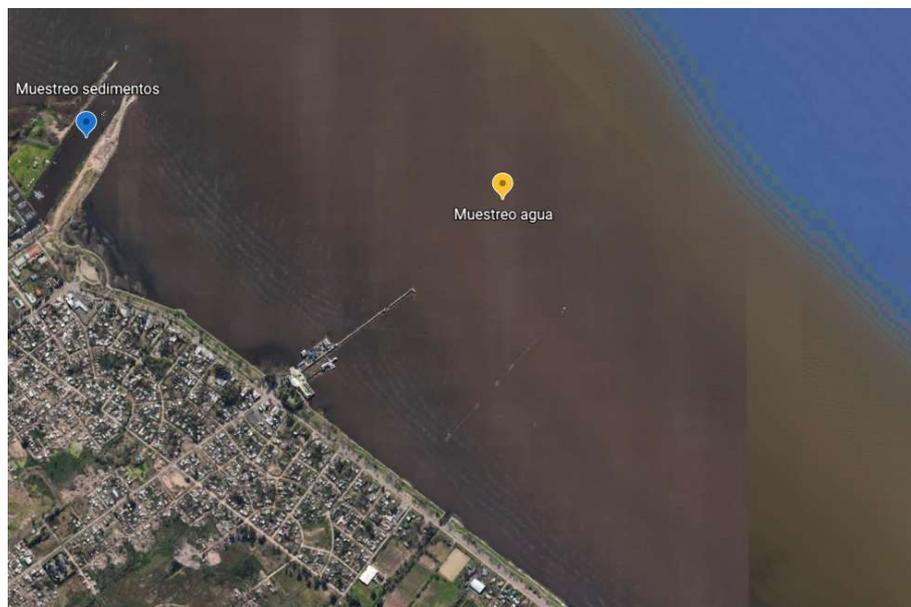
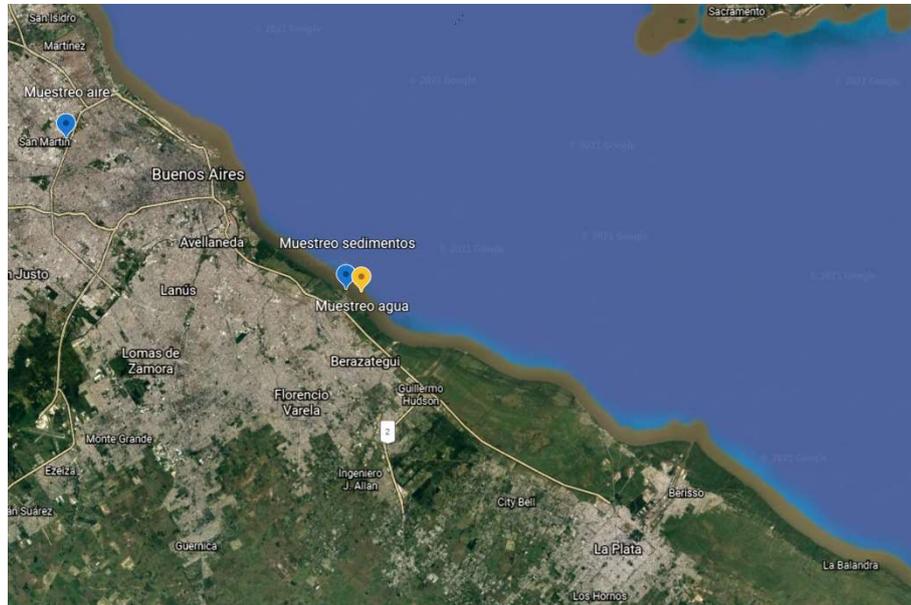
Sample ID	ARG (2017-I)	ARG (2017-II)	ARG (2017-III)	ARG (2017-IV)	ARG (2018-I)	ARG (2018-II)	ARG (2018-III)	ARG (2018-IV)
unit	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF	ng/PUF
PCB 28	5,9	4,5	2,7	2,7	4,9	4,7	4,4	3,6
PCB 52	14,0	9,7	9,3	11,0	14,0	9,7	7,8	9,9
PCB 101	16,0	8,3	8,4	12,0	13,0	7,4	7,4	9,4
PCB 153	5,7	3,1	3,1	4,9	5,9	3,3	2,7	4,1
PCB 138	5,6	2,9	3,3	5,0	5,4	3,4	2,6	3,8
PCB 180	1,0	0,7	0,6	1,0	0,9	0,6	0,7	0,9
Sum Ind PCB	48,0	29,0	27,0	36,0	44,0	29,0	26,0	32,0



*Tabla 6: Resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PCDD/PCDF en las muestras nacionales de aire*

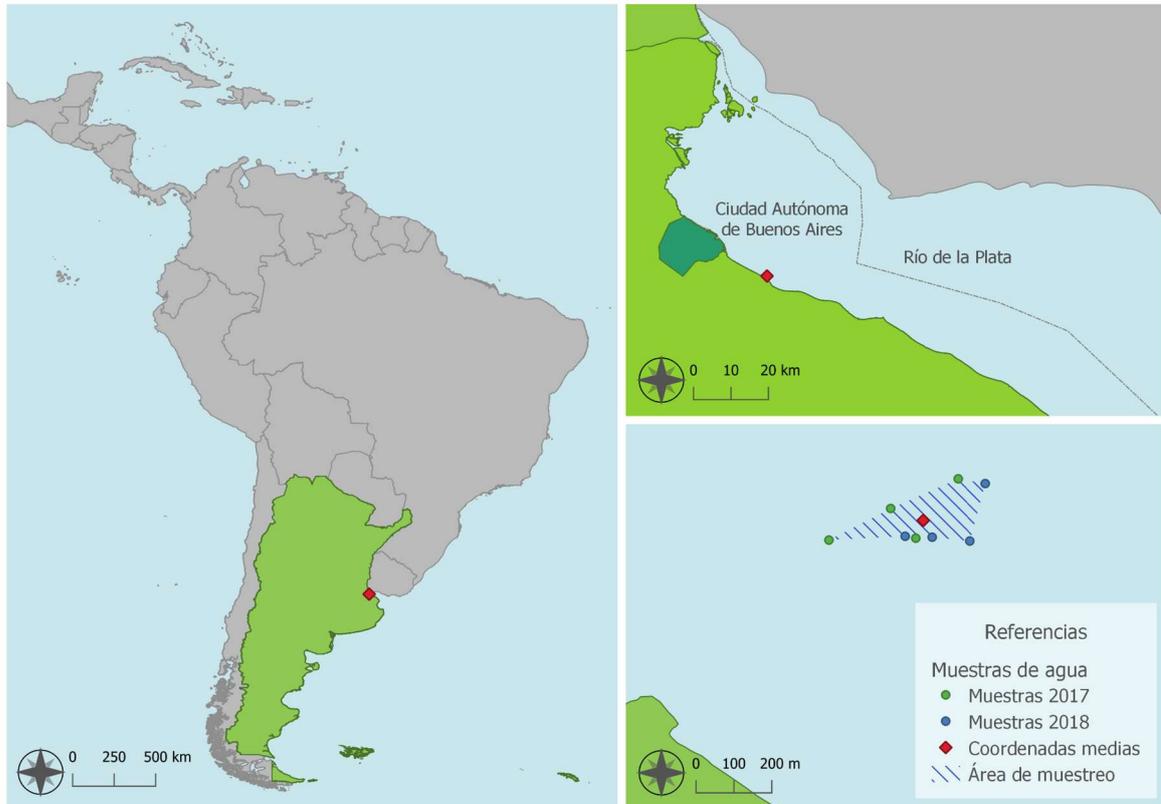
Sample ID	ARG 2017 (I+II+III+IV)	ARG 2018 (I+II+III+IV)
unit	pg/4PUF	pg/4PUF
2378-Cl <sub>4</sub> DD	<1,2	3,2
12378-Cl <sub>5</sub> DD	7,7	8,8
123478-Cl <sub>6</sub> DD	<1,8	3,2
123678-Cl <sub>6</sub> DD	5,6	14,5
123789-Cl <sub>6</sub> DD	5,9	8,6
1234678-Cl <sub>7</sub> DD	29,0	32,9
Cl <sub>8</sub> DD	42,6	66,0
2378-Cl <sub>4</sub> DF	16,9	15,6
12378-Cl <sub>5</sub> DF	11,9	12,1
23478-Cl <sub>5</sub> DF	10,7	12,2
123478-Cl <sub>6</sub> DF	9,6	10,8
123678-Cl <sub>6</sub> DF	7,2	9,3
123789-Cl <sub>6</sub> DF	<2,6	2,0
234678-Cl <sub>6</sub> DF	4,7	10,4
1234678-Cl <sub>7</sub> DF	25,1	29,7
1234789-Cl <sub>7</sub> DF	<1,8	3,6
Cl <sub>8</sub> DF	6,3	14,1
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>PCDD/PCDF</sub>	17,0	24,0
PCB 77	2094,7	2021,0
PCB 81	100,9	92,3
PCB 126	188,8	190,6
PCB 169	17,0	<27,6
PCB 105	10972,1	9912,8
PCB 114	637,5	606,9
PCB 118	25894,2	25306,7
PCB 123	547,0	266,3
PCB 156	1369,6	1191,7
PCB 157	326,3	289,4
PCB 167	711,0	579,7
PCB 189	52,7	50,9
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>PCB</sub>	21,0	20,0
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>Total</sub>	38,0	45,0

## ANEXO 2. Monitoreo en muestras de Agua



*Figura 1: Imagen satelital Google Earth® ubicación de sitio de muestreo en el Río de la Plata (amarillo). Abaja: Área ampliada.*

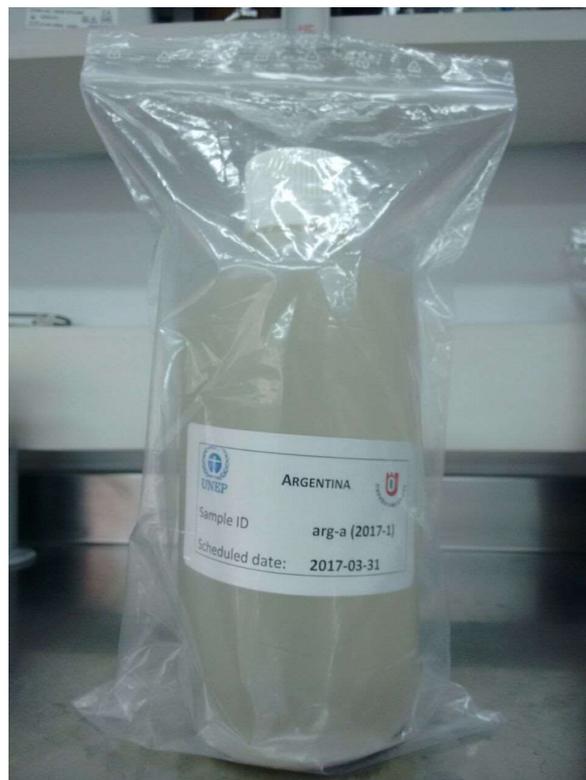




*Figura 2: Mapa de ubicación del sitio de muestreo en el Río de la Plata, vista ampliada (derecha). Ubicación geográfica de la toma de muestras y de las coordenadas medias (centroide). SRC WGS 84.*



*Figura 3: Fotografía del momento de muestreo.*



*Figura 4: Muestra en envase previo envío*

*Tabla 1: identificación de las muestras nacionales de agua. Información complementaria de condiciones ambientales.*

Sampling code	Site/Location	GPS coordinates of site (latitude/longitude)	Weather observation	Water temperature (°C)	Sampling date	Time - from:	Time – to:
ARG-A (2017-1)	Río de la Plata	34° 42' 18.3''S	cloudy, no rain	no determinado	30-mar-2017	10:55	11:20
ARG-B (2017-1)		58° 13' 02.3''W					
ARG-A (2017-2)	Río de la Plata	34° 42' 15''S	cloudy, no rain	15,5	30-jun-2017	10:25	10:47
ARG-B (2017-2)		58° 12' 55.9''W					
ARG-A (2017-3)	Río de la Plata	34°42'11.9"S	cloudy, no rain, south wind	no determinado	26-sep-2017	9:45	10:45
ARG-B (2017-3)		58°12'48.9"W					
ARG-A (2017-4)	Río de la Plata	34°42'18.1"S	Sunny southwest wind	no determinado	4-ene-2018	10:15	11:30
ARG-B (2017-4)		58°12'53.3"W					
ARG-A (2018-1)	Río de la Plata	34°42'18.4"S	Sunny	no determinado	4-abr-2018	14:30	15:30
ARG-B (2018-1)		58°12'47.7"W					
ARG-A (2018-2)	Río de la Plata	34°42'17.9"S	cloudy, no rain,	no determinado	4-jul-2018	11:15	12:30



ARG-B (2018-2)		58°12'54.4"W	Light winds				
ARG-A (2018-3)	Río de la Plata	34°42'18"S	Sunny	20,4°C	9-oct-2018	10:25	11:15
ARG-B (2018-3)		58°12'51.6"W					
ARG-A (2018-4)	Río de la Plata	34°42'12,4"S	partially cloudy, no rain	27,8°C	27-dic-2018	11:00	11:55
ARG-B (2018-4)		58°12'46,1"W					

Fecha	Temperatura [°C]			Humedad [%]	Viento			Lluvia
	Min	Max	Prom	Prom	Ráfaga Máxima [km/h]	Dirección Dominante	Recorrido [km]	[mm]
30-mar-17	20,4	25,3	22,8	92	41	Norte	98,5	0
30-jun-17	9,9	17,5	12,8	71	25	Sudoeste	115,4	0
26-sep-17	10	17,1	13,4	80	40	Este	221,2	8,4
4-ene-18	22,3	36	29,4	41	62	Calma	169,9	0
4-abr-18	15,8	26,2	20,8	79	18	Calma	33,6	0



4-jul-18	5,3	10,3	7,7	74	18	Calma	43,8	0,3
9-oct-18	15,1	23	18,8	56	55	Sur	164,2	7,7
27-dic-18	24,1	31,5	27,2	66	34	Norte	108,5	0

*Tabla 2: Resultados PFAS en muestras de agua nacionales 2017 y 2018. Resultados de INTI*

Sample ID	ARG B (2017-I)	ARG B (2017-II)	ARG B (2017-III)	ARG B (2017-IV)	ARG B (2018-I)	ARG B (2018-II)	ARG B (2018-III)	ARG B (2018-IV)
unit	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
L-PFOS	<2,1	<2,1	2,50	<2,1	2,60	3,00	2,60	<2,1
br-PFOS	0,50	0,90	1,40	1,10	1,70	1,90	1,20	<0,5
Sum PFOS LB	0,50	0,90	3,90	1,10	4,30	4,90	3,80	0,00
Sum PFOS UB	2,60	3,00	3,90	3,20	4,30	4,90	3,80	2,60
PFOA	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2
PFHxS	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2	<2,2



*Tabla 3: Resultados PFAS en muestras de agua nacionales 2017 y 2018. Resultados de la Univ. de Örebro*

Sample ID	ARG A (2017-I)	ARG A (2017-II)	ARG A (2017-III)	ARG A (2017-IV)	ARG A (2018-I)	ARG A (2018-II)	ARG A (2018-III)	ARG A (2018-IV)
unit	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
L-PFOS	1,98	1,48	1,74	2,64	2,18	0,95	3,35	1,57
br-PFOS	0,35	0,41	0,91	0,93	0,81	0,55	0,94	0,79
Sum PFOS LB	2,33	1,90	2,65	3,57	2,99	1,50	4,29	2,36
Sum PFOS UB	2,33	1,90	2,65	3,57	2,99	1,50	4,29	2,36
PFOA	0,96	0,54	0,72	1,08	0,89	0,53	1,16	0,64
PFHxS	0,52	0,38	0,61	0,77	0,52	0,35	0,71	0,52



### ANEXO 3. Monitoreo en leche humana

*Tabla 1: Detalle de muestras de leche humana aptas para análisis de COPs que componen el pool.*

Sample identification	Sample Analyzed (A) or Not Analyzed (N/A)	Included in sample pool (YES/NO)
M1	A	Y
M3	A	Y
M4	A	Y
M5	A	Y
M7	A	Y
M12	A	Y
M16	A	Y
M21	A	Y
M23	A	Y
M27	A	Y
M28	A	Y
M29	A	Y
M30	A	Y
M31	A	Y
M32	A	Y
M33	A	Y
M34	A	Y
M35	A	Y
M26	A	Y
M36	A	Y
M37	A	Y
M38	A	Y
M39	A	Y
M40	A	Y
M42	A	Y
M43	A	Y
M41	A	Y
M46	A	Y
M48	A	Y
M49	A	Y
M51	A	Y
M52	A	Y
M53	A	Y
M54	A	Y



M56	A	Y
M58	A	Y
M60	A	Y
M55	N/A	Y
M57	N/A	Y
M61	N/A	Y
M62	N/A	Y
M63	N/A	Y
M64	N/A	Y
M65	N/A	Y
M66	N/A	Y
M67	N/A	Y
M68	N/A	Y
M69	N/A	Y
M70	N/A	Y



*Tabla 2: Detalle de COPs incluidos en la validación del método analítico*

Compound*	CAS N°
Aldrin	309-00-2
trans-chlordane	5103-74-2
cis-chlordane	5103-71-9
Dieldrin	60-57-1
Alpha-Endosulfan	959-98-8
Beta-Endosulfan	33213-65-9
Endosulfan sulfate	1031-07-8
Hexachlorobenzene	118-74-1
Alpha-hexachlorocyclohexane	319-84-6
Beta- hexachlorocyclohexane	319-85-7
Lindane	58-89-9
Delta- hexachlorocyclohexane	319-86-8
Trans-heptachlor epoxide	28044-83-9
Cis- heptachlor epoxide	1024-57-3
Mirex	2385-85-5
2,4'-DDD	53-19-0
4,4'-DDD	72-54-8
2,4'-DDE	3424-82-6
4,4'DDE	72-55-9
2,4,4'-Trichlorobiphenyl (PCB 28)	7012-37-5
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 52)	35693-99-3
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl (PCB 101)	37680-73-2
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 118)	31508-00-6
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 138)	35065-28-2
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 153)	35065-27-1
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (PCB 180)	35065-29-3

\*-Limit of detection for Organochlorine pesticides and PCB's: 0,005 mg/kg milk.

\*-Limit of quantification for Organochlorine pesticides and PCB's: 0,009 mg/kg milk.

*Tabla 3: Resultado para muestras de leche humana analizadas por el laboratorio nacional INTI-LCyEE*

Sample identification	Result [mg/kg human milk] *	Fat content [g fat/100g human milk]	Result [mg/kg fat]
M1	<0,005	2,09	<0,2
M3	<0,005	2,34	<0,2
M4	<0,005	4,28	<0,1
M5	<0,005	4,2	<0,1
M7	<0,005	2,83	<0,2
M12	<0,005	4,35	<0,1
M16	<0,005	3,14	<0,2
M21	<0,005	2,33	<0,2
M23	<0,005	2,78	<0,2
M27	<0,005	5,08	<0,1
M28	<0,005	4,99	<0,1
M29	<0,005	3,94	<0,1
M30	<0,005	3,26	<0,2
M31	<0,005	1,95	<0,3
M32	<0,005	5,87	<0,1
M33	<0,005	2,25	<0,2
M34	<0,005	0,6	<0,8
M35	<0,005	3,14	<0,2
M26	<0,005	4,55	<0,1



M36	<0,005	1,32	<0,4
M37	<0,005	1,36	<0,4
M38	<0,005	0,93	<0,5
M39	<0,005	4,9	<0,1
M40	<0,005	3,16	<0,2
M42	<0,005	5,59	<0,1
M43	<0,005	1,57	<0,3
M41	<0,005	3,2	<0,2
M46	<0,005	4,3	<0,1
M48	<0,005	2,0	<0,2
M49	<0,005	2,6	<0,2
M51	<0,005	3,5	<0,1
M52	<0,005	6,0	<0,1
M53	<0,005	2,6	<0,2
M54	<0,005	1,9	<0,3
M56	<0,005	4,5	<0,1
M58	<0,005	2,5	<0,2
M60	-ppDDE=0,013	2,1	-ppDDE=0,7

\*-Limit of detection for Organochlorine pesticides and PCB's: 0,005 mg/kg milk.

\*-Limit of quantification for Organochlorine pesticides and PCB's: 0,009 mg/kg milk.

*Tabla 4: resultados recibidos del Instituto Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg para iniciales y nuevos COPs en las muestras nacionales de leche humana.*

Sample ID	ARG (2018) Leche humana	Sample ID	ARG (2018) Leche humana
unit	ng/g grasa	unit	ng/g grasa
Aldrin	<0,5	beta-HCH	8,47
Sum Chlordane group	1,84	gamma-HCH	<0,5
alpha-chlordane	<0,5	alpha-endosulfan	<0,5
gamma-chlordane	<0,5	beta-endosulfan	<0,5
oxy-chlordane	1,9	Endosulfan sulfat	<0,5
Dieldrin	0,71	Sum Parlar group	<0,5
Sum DDT group	154,78	Parlar 26	<0,5
Sum Endrin group	<0,5	Parlar 50	<0,5
Endrin	<0,5	Parlar 62	<0,5
Endrin ketone	<0,5	Mirex	2260
o,p'-DDD	<0,5	PBB 153	<0,5
p,p'-DDD	<0,5	Pentachlorobenzene	<0,5
o,p'-DDE	<0,5	Pentachlorophenol	<0,5
p,p'-DDE	134,79	Pentachloroanisole	<1
o,p'-DDT	<0,5	Hexachlorobutadiene	<1
p,p'-DDT	4,49	p,p-Dicofol	<1
Sum Heptachlor group	0,93	Chlorodecone	<0,5
Heptachlor	<0,5	Sum HBCD gruop	<0,1
Heptachlor-epoxide cis	0,97	alpha-HBCD	0,3
Heptachlor-epoxide trans	<0,5	beta-HBCD	0,1
Hexachlorobenzene	6,53	gamma-HBCD	0,1
alpha-HCH	<0,5		

*Tabla 5: resultados recibidos del Instituto Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg para PBDE en las muestras nacionales de leche humana.*

Sample ID	ARG (2018) Leche humana
unit	ng/g grasa
BDE 15	0,02
BDE 17	<0,002
BDE28	0,02
BDE 47	0,32
BDE 49	0,01
BDE 66	0,01
BDE 75	<0,0004
BDE 77	<0,0007
BDE 85	0,01
BDE 99	0,1
BDE 100	0,1
BDE 119	0,01
BDE 126	<0,005
BDE 138	<0,002
BDE 153	0,17
BDE 154	0,02
BDE 183	0,03
BDE 190	0,003
BDE 196	0,01
BDE 197	0,11
BDE 203	0,01
BDE 206	0,07
BDE 207	0,16
BDE 208	<0,06
BDE 209	-
Sum PBDE	1,17



*Tabla 6: resultados recibidos del Instituto Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Freiburg para PCDD/PCDF en las muestras nacionales de leche humana.*

Sample ID	ARG (2018) Leche humana
unit	pg/g grasa
2, 3, 7, 8-TeCDF	0,36
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0,29
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	2,45
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	1,18
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	1,13
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0,63
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0,062
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	1,52
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0,086
OCDF	0,081
2, 3, 7, 8-TeCDD	0,29
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	1,1
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0,36
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	5,07
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0,66
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	2,79
OCDD	6,32
WHO-PCDD/PCDF-TEQ	3,13



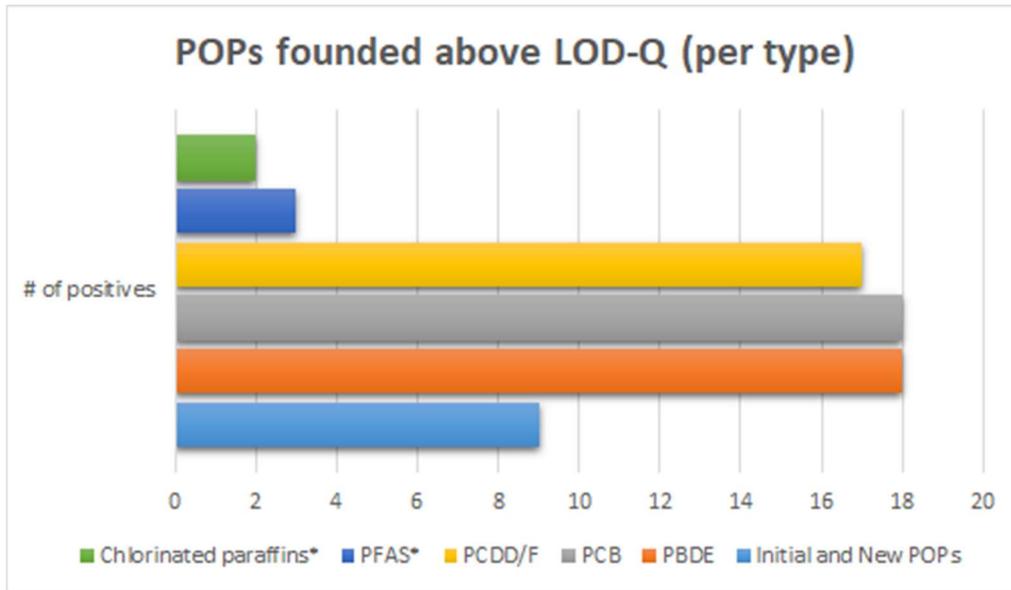


Figura 1: Gráfico que ilustra la cantidad de COPs encontrados por encima de los LOD/LOQ de cada método analítico.

\*Nota: Parafinas cloradas y PFAS incluyen grupos de compuestos

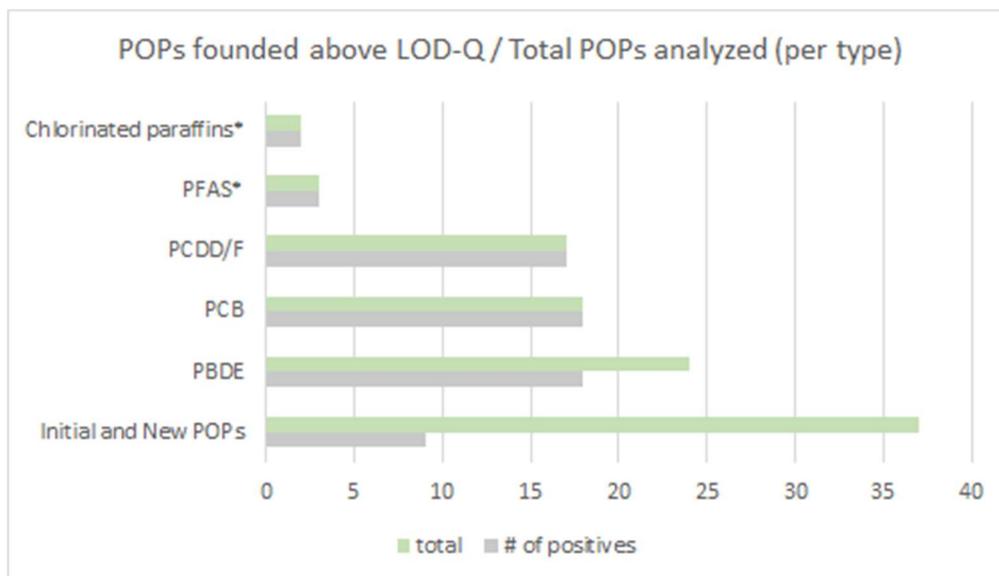


Figura 2: Gráfico que ilustra los COPs encontrados por encima de los LOD/LOQ, respecto del total de compuestos analizados en cada grupo, por los laboratorios expertos.

\*Nota: Parafinas cloradas y PFAS incluyen grupos de compuesto



#### ANEXO 4. Monitoreo en muestras Nacionales

*Tabla 1: Detalle de las muestras nacionales.*

Matriz	Origen	Parámetros	Cantidad de muestra	Envase	Transporte
Sedimento	Río de la Plata (Quilmes)	PFOS	25g sedimento (mínimo)	Frasco de vidrio color ámbar.	Sin refrigerar
		POCs y PCBs	1g TOC (mínimo) - aprox. 50g sedimento		
		HBCD	50g sedimento		
Pescado	Río de la Plata (Quilmes)	PFOS	50g músculo (mínimo)	Frasco de vidrio color ámbar.	Congelada liofilizada
		POCs y PCBs	1g Lípidos (mínimo) - aprox. 100g músculo		
		HBCD	100g músculo		
Manteca (Marca La Serenísima Lote 01/02/18 Hr 12:51)	Mercado local	PFOS	200 g	Original del producto	Congelada
		POCs y PCBs	200 g		
		HBCD	200 g		



*Tabla 2: Características de las muestras nacionales de sedimentos y de pescado.*

<b>Sedimentos</b>	pH (cinta)	7
	% Humedad	74,37
	% MO	9,92
	% Inorgánico	90,08
<b>Pescado</b>	Humedad %	64,65
	Lípidos (g/100g) *	11,8

MO: Materia Orgánica. \* AQ-MA-02 basado en AOAC 960.39,2016.

*Tabla 3: Características de las muestras nacionales de pescado.*

Individuo	longitud estándar (cm)	Peso (mg)
1	37,4	847,4
2	35,5	755
3	34	713,2
4	32,9	595,7

*Tabla 4: Registro de fraccionamiento y envío de muestras a laboratorios expertos.*

Frasco	muestra	destino	masa (g)
1	sedimento	Suecia	69,9485
2	sedimento	Holanda	63,6112
3	sedimento	España	114,9495
4	sedimento	España	123,1866
5	sedimento	INTI	96,3282
6	pescado	España	42,1212
7	pescado	Suecia	42,7715
8	pescado	Holanda	26,5764
9	pescado	INTI	43,3146
10	manteca	INTI	200
11	manteca	España	200
12	manteca	Suecia	200
13	manteca	Holanda	200



*Figura 1: Fotografía de la muestra manteca.*



*Figura 2: Fotografía de la muestra pescado.*

*Tabla 5: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PCDD/PCDF en las muestras nacionales de sedimentos.*

Sample ID	ARG (2018) Sed F3*	ARG (2018) Sed F4*	*misma muestra recipientes diferentes
unit	pg/g mtra seca	pg/g mtra seca	
2378-Cl <sub>4</sub> DD	0,1	0,2	
12378-Cl <sub>5</sub> DD	2,4	2,4	
123478-Cl <sub>6</sub> DD	1,5	1,6	
123678-Cl <sub>6</sub> DD	35,9	46,1	
123789-Cl <sub>6</sub> DD	7,3	8,8	
1234678-Cl <sub>7</sub> DD	256,5	368,9	
Cl <sub>8</sub> DD	725,6	1221,8	
2378-Cl <sub>4</sub> DF	3,4	3,5	
12378-Cl <sub>5</sub> DF	2,2	2,5	
23478-Cl <sub>5</sub> DF	3,6	2,7	
123478-Cl <sub>6</sub> DF	6,9	8,5	
123678-Cl <sub>6</sub> DF	7,7	8,6	
123789-Cl <sub>6</sub> DF	0,4	0,4	
234678-Cl <sub>6</sub> DF	6,8	7,7	
1234678-Cl <sub>7</sub> DF	253,7	310,4	
1234789-Cl <sub>7</sub> DF	6,4	8,2	
Cl <sub>8</sub> DF	409,7	574,2	
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>PCDD/PCDF</sub>	16,1	19,4	
PCB 77	203,7	224,0	
PCB 81	6,9	7,5	
PCB 126	34,1	36,0	
PCB 169	5,1	6,2	
PCB 105	2066,8	2506,6	
PCB 114	92,1	112,6	
PCB 118	4547,3	4998,3	
PCB 123	49,6	148,1	
PCB 156	773,4	812,4	
PCB 157	174,6	196,2	
PCB 167	302,1	324,4	
PCB 189	80,0	63,0	
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>PCB</sub>	3,8	4,1	
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>Total</sub>	20,0	23,5	

*Tabla 6: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PCB en las muestras nacionales de sedimentos.*

Sample ID	ARG (2018) Sedimento F3*	ARG (2018) Sedimento F4*
unit	pg/g mtra seca	pg/g mtra seca
PCB 28	1217	964
PCB 52	2697	2748
PCB 101	3817	4194
PCB 153	3152	3405
PCB 138	5122	6537
PCB 180	2637	2914
Sum Ind PCB	18641	20762

\*misma muestra  
recipientes diferentes

*Tabla 7: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PBDE en las muestras nacionales de sedimentos.*

Sample ID	ARG (2018) Sedimento F3*	ARG (2018) Sedimento F4*
unit	pg/g mtra seca	pg/g mtra seca
BDE 28	56	47
BDE 47	1170	974
BDE 99	1070	823
BDE 100	326	246
BDE 153	206	140
BDE 154	318	122
BDE 183	552	238
Sum PBDE	3697	2589
PBB 153	<30	<30

\*misma muestra  
recipientes diferentes

*Tabla 8: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para OCPs en las muestras nacionales de sedimentos.*

Sample ID	ARG (2018) Sedimento
unit	pg/g mtra seca
Pentachlorobenzene	564
a-HCH	109
Hexachlorobenzene	403
g-HCH (lindane)	119
b-HCH	572
d-HCH	109
Heptachlor	159
Aldrin + unknown peak	319
Oxychlordane	<182
cis-Heptachlor Epoxide	303
trans-Heptachlor Epoxide	<455
o,p'-DDE	109
p,p'-DDE	1942
trans-Chlordane	1283
cis-Chlordane	502
a-Endosulfan	8718
trans-Nonachlor	461
o,p'-DDD	400
o,p'-DDT	69
p,p'-DDD	1555
p,p'-DDT	889
Mirex	1282



*Tabla 9: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PCDD/PCDF en las muestras nacionales de manteca.*

Sample ID	ARG (2018) Manteca	ARG (2018) Manteca
unit	pg/g mtra	pg/g grasa
2378-Cl <sub>4</sub> DD	0,021	0,021
12378-Cl <sub>5</sub> DD	0,053	0,053
123478-Cl <sub>6</sub> DD	0,023	0,023
123678-Cl <sub>6</sub> DD	0,089	0,089
123789-Cl <sub>6</sub> DD	0,028	0,028
1234678-Cl <sub>7</sub> DD	0,053	0,053
Cl <sub>8</sub> DD	0,089	0,089
2378-Cl <sub>4</sub> DF	0,010	0,010
12378-Cl <sub>5</sub> DF	0,019	0,019
23478-Cl <sub>5</sub> DF	0,065	0,065
123478-Cl <sub>6</sub> DF	0,036	0,036
123678-Cl <sub>6</sub> DF	0,035	0,035
123789-Cl <sub>6</sub> DF	0,021	0,021
234678-Cl <sub>6</sub> DF	0,031	0,031
1234678-Cl <sub>7</sub> DF	0,037	0,037
1234789-Cl <sub>7</sub> DF	0,022	0,022
Cl <sub>8</sub> DF	0,037	0,037
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>PCDD/PCDF</sub>	0,120	0,120
PCB 77	0,569	0,569
PCB 81	0,081	0,081
PCB 126	0,796	0,796
PCB 169	0,150	0,150
PCB 105	14,307	14,307
PCB 114	1,332	1,332
PCB 118	49,290	49,290
PCB 123	0,897	0,897
PCB 156	4,643	4,643
PCB 157	1,400	1,400
PCB 167	2,678	2,678
PCB 189	0,363	0,363
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>PCB</sub>	0,090	0,090
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>Total</sub>	0,210	0,210

*Tabla 10: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PCB en las muestras nacionales de manteca.*

Sample ID	ARG (2018) Manteca	ARG (2018) Manteca
unit	pg/g mtra	pg/g grasa
PCB 28	8	8
PCB 52	9	9
PCB 101	10	10
PCB 153	59	59
PCB 138	66	66
PCB 180	27	27
Sum Ind PCB	179	179

*Tabla 11: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PBDE en las muestras nacionales de manteca.*

Sample ID	ARG (2018) Manteca	ARG (2018) Manteca
unit	pg/g mtra	pg/g grasa
BDE 28	2	2
BDE 47	79	79
BDE 99	51	51
BDE 100	15	15
BDE 153	11	11
BDE 154	6	6
BDE 183	39	39
Sum PBDE	202	202
PBB 153	<30	<30

*Tabla 12: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para OCPs en las muestras nacionales de manteca.*

Sample ID	ARG (2018) Manteca	ARG (2018) Manteca
unit	pg/g mtra húmeda	pg/g mtra húmeda
Pentachlorobenzene	<704	<704
a-HCH	<141	<141
Hexachlorobenzene	657	657
Heptachlor	<141	<141
Aldrin + unknown peak	<141	<141
Oxychlordane	<282	<282
o,p'-DDE	<56	<56
p,p'-DDE	9956	9956
trans-Chlordane	<282	<282
cis-Chlordane	<282	<282
trans-Nonachlor	<282	<282
o,p'-DDD	<56	<56
o,p'-DDT	<56	<56
p,p'-DDD	155	155
p,p'-DDT	284	284
cis-Nonachlor + Chlordecone	<282	<282
Mirex	<56	<56

*Tabla 13: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PCDD/PCDF en las muestras nacionales de pez.*

Sample ID	ARG (2018) Pez	ARG (2018) Pez
unit	pg/g mtra	pg/g grasa
2378-Cl <sub>4</sub> DD	0,18	1,10
12378-Cl <sub>5</sub> DD	0,70	4,40
123478-Cl <sub>6</sub> DD	0,13	0,80
123678-Cl <sub>6</sub> DD	1,94	12,20
123789-Cl <sub>6</sub> DD	0,24	1,50
1234678-Cl <sub>7</sub> DD	0,92	5,80
Cl <sub>8</sub> DD	1,31	8,20
2378-Cl <sub>4</sub> DF	1,62	10,20
12378-Cl <sub>5</sub> DF	0,47	2,90
23478-Cl <sub>5</sub> DF	0,96	6,10
123478-Cl <sub>6</sub> DF	0,18	1,10
123678-Cl <sub>6</sub> DF	0,24	1,50
123789-Cl <sub>6</sub> DF	0,04	0,30
234678-Cl <sub>6</sub> DF	0,22	1,40
1234678-Cl <sub>7</sub> DF	0,26	1,60
1234789-Cl <sub>7</sub> DF	0,02	0,10
Cl <sub>8</sub> DF	0,07	0,40
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>PCDD/PCDF</sub>	1,66	10,40
PCB 77	164,40	1032,70
PCB 81	6,93	43,50
PCB 126	45,20	283,90
PCB 169	5,40	33,90
PCB 105	338,08	21251,50
PCB 114	165,92	1042,30
PCB 118	8758,07	55015,50
PCB 123	13,93	860,10
PCB 156	1556,95	9780,30
PCB 157	345,52	2170,40
PCB 167	1016,19	6383,40
PCB 189	154,99	973,60
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>PCB</sub>	5,17	32,50
WHO <sub>2005</sub> -TEQ <sub>Total</sub>	6,82	42,90

*Tabla 14: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PCB en las muestras nacionales de pez.*

Sample ID	ARG (2018) Pez	ARG (2018) Pez
unit	pg/g mtra	pg/g grasa
PCB 28	2598	16320
PCB 52	3838	24111
PCB 101	9843	61830
PCB 153	22847	143519
PCB 138	19791	124319
PCB 180	13197	82898
Sum Ind PCB	72114	452997

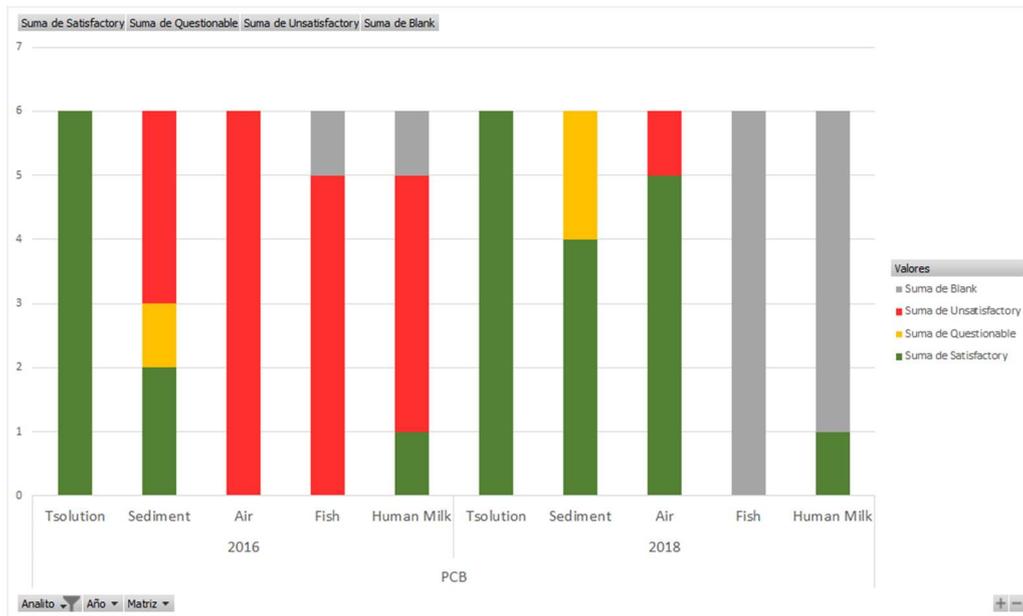
*Tabla 15: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para PBDE en las muestras nacionales de pez.*

Sample ID	ARG (2018) Pez	ARG (2018) Pez
unit	pg/g mtra	pg/g grasa
BDE 28	135	848
BDE 47	3668	23041
BDE 99	1513	9504
BDE 100	1022	6420
BDE 153	249	1564
BDE 154	364	2287
BDE 183	166	1043
Sum PBDE	7118	44713
PBB 153	8	50

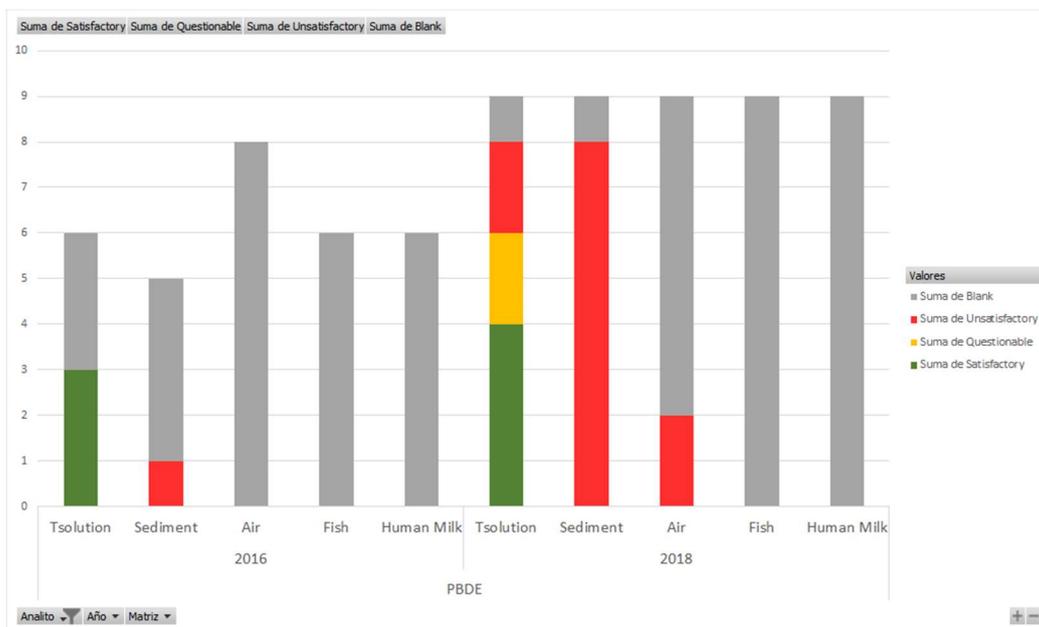
*Tabla 16: resultados recibidos del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) sito en Barcelona para OCPs en las muestras nacionales de pez.*

Sample ID	ARG (2018) Pez	ARG (2018) Pez
unit	pg/g mtra	pg/g grasa
Pentachlorobenzene	<256	<1608
a-HCH	402	2525
Hexachlorobenzene	822	5163
g-HCH (lindane)	230	1445
b-HCH	597	3750
d-HCH	95	597
Heptachlor	67	421
Aldrin	<51	<320
Oxychlordane	202	1269
cis-Heptachlor Epoxide	445	2795
trans-Heptachlor Epoxide	<256	<1608
o,p'-DDE	114	716
p,p'-DDE	13425	84331
trans-Chlordane	1958	12299
cis-Chlordane	694	4359
a-Endosulfan	20412	128220
trans-Nonachlor	870	5465
o,p'-DDD	67	421
o,p'-DDT	118	741
p,p'-DDD	3006	18883
p,p'-DDT	1219	7657
cis-Nonachlor + Chlordecone	497	3122
Mirex	1706	10716

**ANEXO 5: Participación a interlaboratorios**

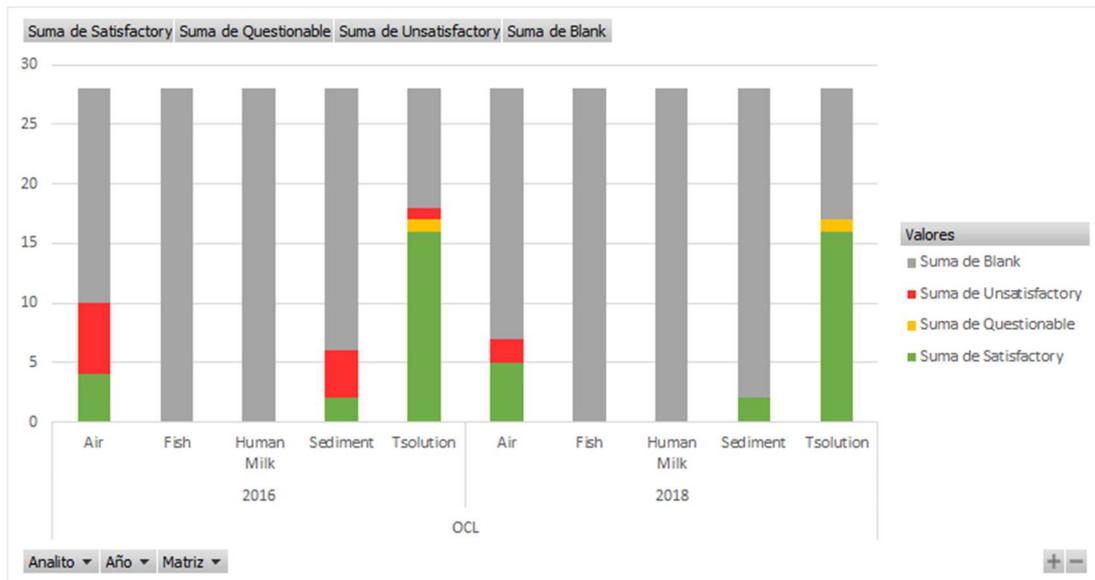


*Figura 1: Evolución de los resultados obtenidos respecto al análisis de bifenilos policlorados en las distintas matrices ensayadas entre la 3ra (2016) y 4ta (2018) ronda interlaboratorio.*



*Figura 2: Evolución de los resultados obtenidos respecto al análisis de PBDEs en las distintas matrices ensayadas entre la 3ra (2016) y 4ta (2018) ronda interlaboratorio.*





*Figura 3: Evolución de los resultados obtenidos respecto al análisis de compuestos organoclorados en las distintas matrices ensayadas entre la 3ra (2016) y 4ta (2018) ronda interlaboratorio.*



## ANEXO 6: Presentación trabajo "Determinación de sustancias perfluoroalquiladas en el Río de la Plata" en las Jornadas TecnoINTI 2022.

Salud

### DETERMINACIÓN DE SUSTANCIAS PERFLUOROALQUILADAS EN EL RÍO DE LA PLATA

T. Castañeda<sup>(1)</sup>, M. Fernández<sup>(1)</sup>, J. A. Filippetto<sup>(1)</sup>, J. Gigena<sup>(1)</sup>, M. J. Etcheverry<sup>(2)</sup>

tcastaneda@inti.gob.ar

(1) Dto. Compuestos y Productos Orgánicos-DT Servicios Tecnológicos y Analíticos-SOQyA-GOSI-INTI.

(2) DT Servicios Tecnológicos y Analíticos-SOQyA-GOSI-INTI.

Palabras Clave: PFOS; PFAS; COPs; GMP; UNEP; LC-MS/MS

#### INTRODUCCIÓN

El Plan de Monitoreo Global (GMP, por sus siglas en inglés), en el marco del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, promueve la participación de los estados miembro en la toma de muestras nacionales y análisis de las mismas en 30 compuestos considerados por el convenio como Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs).

El INTI, comprometido con el GMP, participa activamente de las actividades organizadas por el programa desde 2009 demostrando y fortaleciendo capacidades de medición de algunos de los analitos en diferentes matrices y aportando a la base de datos regional del programa.

Para la mejora continua y en pos de avanzar sobre nuevas capacidades de medición, el Departamento de Compuestos y Productos Orgánicos recibió en 2019 una capacitación por parte de referentes de la Universidad de Örebro (Suecia) para la determinación de compuestos perfluoroalquilados en muestras de cuerpos acuosos naturales.

Las sustancias perfluoroalquiladas (PFAS) son compuestos de cadenas de carbonos perfluoradas con un grupo final hidrofílico. Esta propiedad les confiere una elevada estabilidad química y térmica. Estas sustancias sintéticas tienen usos diversos como, por ejemplo, en la industria textil, pinturas y barnices, muebles, productos de limpieza, productos aislantes y tensioactivos en pozos petroleros, entre otros [1].

Debido a la estabilidad y resistencia a la degradación se han acumulado a lo largo del tiempo y son causa de un posible riesgo tanto a nivel medioambiental como para los seres humanos. Son contaminantes globales, persistentes y acumulativos. La Agencia Internacional de Investigación contra el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) clasifica estos compuestos Clase 2B (posibles carcinógenos) [1].

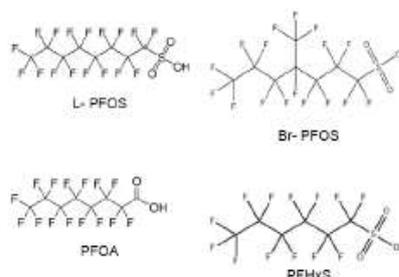


Figura 1: Estructuras moleculares de las distintas familias de sustancias perfluoroalquiladas estudiadas.

#### OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo fueron determinar la concentración de compuestos perfluoroalquilados en las muestras nacionales de aguas superficiales tomadas en el marco del Programa Mundial de Vigilancia e incluir estos resultados al Reporte Nacional aportando así a la base de datos mundial del GMP.

#### DESARROLLO

Las muestras de agua fueron obtenidas de campañas realizadas en el Río de La Plata durante el 2017 y 2018 por el Departamento de Manejo y Gestión de Sustancias Químicas. La frecuencia de toma de muestra fue trimestral, coincidiendo con la estacionalidad climática de la zona. Se obtuvieron 8 muestras identificadas como "ARG Año-Trimestre".

Para la determinación de PFAS en muestras de aguas naturales se utilizó el método de dilución isotópica tomando como referencia el Protocolo 1 del plan GMP del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP, por sus siglas en inglés) [2].

La determinación se llevó a cabo por cromatografía líquida con detector de masas en tandem (LC-MS/MS) en modo de operación MRM (Multiple Reaction Monitoring) en donde

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución – No Comercial – Sin Obra Derivada 4.0 Internacional (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)



## Salud

se monitorearon los m/z para iones precursores, así como los m/z de iones hijos.

Previo al análisis cromatográfico, se realizó una extracción en fase sólida y el clean up de los analitos. Esto se llevó a cabo con cartuchos SPE Oasis WAX, polímero de modo mixto, de fase reversa, intercambio débil aniónico humectable con agua.

Los estándares utilizados para la cuantificación fueron donados por la Universidad de Örebro (Suecia). Se utilizaron patrones marcados isotópicamente con  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$ .



Figura 2: Extracción SPE en fase sólida.

Se analizaron 4 familias de compuestos perfluorados:

- L-PFOS: ácido perfluorooctanosulfónico de cadena lineal.
- Br-PFOS: ácido perfluorooctanosulfónico de cadena ramificada.
- PFOA: ácido perfluorooctanoico.
- PFHxS: ácido perfluorohexanosulfónico.

La cuantificación se realizó con curvas de calibración:

Para L-PFOS, PFHxS, PFOA: se prepararon patrones entre 0,5 ng/ml y 90 ng/ml alcanzando límites de cuantificación en muestra de 2,1 ng/l.

Para Br-PFOS: se prepararon patrones entre 0,1 ng/ml y 20 ng/ml alcanzando límites de cuantificación en muestra de 0,5 ng/l.

### RESULTADOS

De las 4 familias de compuestos perfluorados analizadas, sólo se encontraron niveles cuantificables de L-PFOS en 4 muestras y de Br-PFOS en 7 muestras analizadas.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

	L-PFOS	Br-PFOS	PFOA	PFHxS
ARG 2017-1	<2,1	0,5	<2,2	<2,2
ARG 2017-2	<2,1	0,9	<2,2	<2,2
ARG 2017-3	2,5	1,4	<2,2	<2,2
ARG 2017-4	<2,1	1,1	<2,2	<2,2
ARG 2018-1	2,6	1,7	<2,2	<2,2
ARG 2018-2	3,0	1,9	<2,2	<2,2
ARG 2018-3	2,6	1,2	<2,2	<2,2
ARG 2018-4	<2,1	<0,5	<2,2	<2,2

Tabla 1: Concentración obtenida para las familias de PFAS expresadas en ng/l, medidas en las muestras.

### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La capacitación recibida por parte de referentes de la Universidad de Örebro (Suecia) y la experiencia del Departamento en la determinación de COPs, permitieron adquirir la capacidad de medición en la determinación de PFAS en muestras de aguas naturales. Las mediciones se realizaron cumpliendo con los controles de calidad recomendados por el protocolo 1 de referencia de UNEP [2].

Contar con esta capacidad de medición es importante a nivel nacional debido al riesgo, tanto para el medio ambiente, como para los seres humanos.

A nivel ambiental no hay estudios previos en el país acerca de mediciones de PFAS en muestras de agua y, por lo tanto, no se puede evaluar una evolución o tendencia en el tiempo. Por este motivo es de suma importancia contar con los datos obtenidos de las campañas de los años 2017 y 2018 como punto de partida para el seguimiento de futuras mediciones. Es la visión del laboratorio seguir fortaleciendo la capacidad de medición a fin de participar de las próximas campañas de muestreo.

### AGRADECIMIENTOS

- DMYGSQ-SOQyA-GOSI-INTI.
- Universidad de Örebro (Suecia).

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IARC Working Group on the evaluation of the carcinogenic risks to humans, "Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans, Volume 110: Perfluorooctanoic Acid, Tetrafluoroethylene, Dichloromethane, 1,2-Dichloropropane, and 1,3-Propane Sultone", Julio, 2016.
- [2] Instituto de Estudios Ambientales Universidad UV, "Protocolo 1: Análisis de ácido sulfónico de perfluorooctano (PFOS) en agua y perfluorooctanosulfonamida (FOSA) en leche materna, sangre humana y aire, y análisis de algunas sulfonamidas de perfluorooctano (FOSAS) y etanoles de sulfonamida de perfluorooctano (FOSES) en aire", UNEP, Holanda, Abril, 2015.



## DETERMINACIÓN DE SUSTANCIAS PERFLUOROALQUILADAS EN EL RÍO DE LA PLATA

T. Castañeda<sup>(1)</sup>, M. Fernández<sup>(1)</sup>, J. A. Filippetto<sup>(1)</sup>, J. Gigena<sup>(1)</sup>, M. J. Etohevery<sup>(2)</sup>

[tcastaneda@inti.gov.ar](mailto:tcastaneda@inti.gov.ar)

(1) Dto de Compuestos y Productos Orgánicos – DT Servicios Tecnológicos y Analíticos – SOQyA – GOSI – INTI.

(2) DT Servicios Tecnológicos y Analíticos – SOQyA – GOSI – INTI.

### Descripción general

Las sustancias perfluoroalquiladas (PFAS) son compuestos de cadenas de carbonos perfluoradas con un grupo final hidrofílico (Figura 1). Esta propiedad les confiere una elevada estabilidad química y térmica. Estas sustancias sintéticas tienen usos diversos como, por ejemplo, en la industria textil, en pinturas y barnices, muebles, productos de limpieza, productos aislantes y tensioactivos, entre otros. Debido a la estabilidad y resistencia a la degradación se han acumulado a lo largo del tiempo y son causa de un posible riesgo a nivel ambiental. Son contaminantes globales, persistentes y acumulativos. La Agencia Internacional de Investigación contra el Cáncer (IARC) clasifica estos compuestos Clase 2B (posibles carcinogénicos).

El Plan de Monitoreo Global (GMP), en el marco del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y en concordancia con el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, considera a las PFAS una de las 30 familias de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs). El presente proyecto "Apoyo en la implementación del plan de monitoreo global de COPs en los países de América Latina y el Caribe" tiene el propósito de fortalecer la capacidad de monitoreo a nivel nacional y contribuir a la generación de datos de COPs para el GMP y apoyar el establecimiento de capacidades analíticas regionales.

Argentina, a través de la participación del INTI en el Proyecto GMP2, obtuvo muestras de campañas de monitoreo realizadas en el Río de La Plata durante 2017 y 2018, tarea desarrollada por el Departamento de Manejo y Gestión de Sustancias Químicas (Figura 2).

La determinación de PFAS en las distintas muestras ambientales fue llevada a cabo por Departamento de Compuestos y Productos Orgánicos con la metodología analítica de cromatografía líquida acoplada a un detector de masas en tandem (LC-MS/MS), en modo de operación MRM, usando la técnica de dilución isotópica con estándares de PFAS marcados con <sup>13</sup>C <sup>18</sup>O y <sup>2</sup>H.

La técnica analítica se puso a punto para 4 familias de compuestos perfluorados:

- L-PFOS: ácido perfluorooctanosulfónico de cadena lineal.
  - Br-PFOS: ácido perfluorooctanosulfónico de cadena ramificada.
  - PFOA: ácido perfluorooctanoico.
  - PFHxS: ácido perfluorohexanosulfónico.
- con alcances en el rango de concentraciones de 2 ng/l a 90 ng/l (L-PFOS; PFOA; PFHxS) y 0,5 ng/l a 20 ng/l (Br-PFOS).

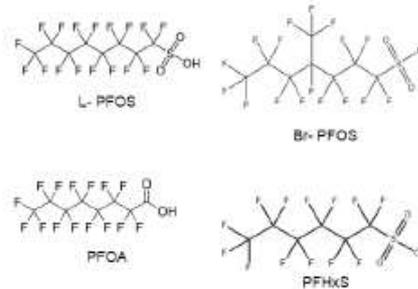


Figura 1. Estructuras moleculares de las distintas familias de sustancias perfluoroalquiladas estudiadas.

### Uso / Aplicación

La determinación de concentraciones de compuestos perfluoroalquilados en las muestras nacionales de aguas superficiales tomadas en el marco del GMP2 se incluyen en el Reporte Nacional aportando así tanto a la base de datos nacionales como al reporte global a ser presentado en la Conferencia de Partes del Convenio de Estocolmo.

### Problemáticas que resuelve

Contar con esta capacidad de medición es importante a nivel nacional debido al riesgo que implican altas concentraciones de PFAS para el ambiente.

A nivel ambiental no hay estudios previos en el país acerca de mediciones de PFAS en muestras de agua y, por lo tanto, no se puede evaluar una evolución o tendencia en el tiempo.

### Destinatarios

El trabajo está dirigido a la sociedad en su conjunto con el objetivo de asegurar que pueda gozar de un ambiente sano y equilibrado. La capacidad de medición permite describir las condiciones ambientales actuales así como detectar posibles aumentos en los niveles de contaminación.

### Resultados

Los resultados obtenidos de las campañas 2017 y 2018 son los primeros datos de PFAS en muestras nacionales. Contar con estos valores es de suma importancia para tener un punto de partida para el seguimiento de futuras mediciones.

Se resumen los resultados en la siguiente tabla:

	L-PFOS	Br-PFOS	PFOA	PFHxS
ARG 2017-1	<2,1	0,5	<2,2	<2,2
ARG 2017-2	<2,1	0,9	<2,2	<2,2
ARG 2017-3	2,5	1,4	<2,2	<2,2
ARG 2017-4	<2,1	1,1	<2,2	<2,2
ARG 2018-1	2,8	1,7	<2,2	<2,2
ARG 2018-2	3,0	1,9	<2,2	<2,2
ARG 2018-3	2,8	1,2	<2,2	<2,2
ARG 2018-4	<2,1	<0,5	<2,2	<2,2

Tabla 1. Concentración obtenida para las familias de PFAS expresadas en ng/l, medidas en las muestras nacionales (ARG año-trimestre).



Figura 2. Mapa de ubicación del sitio de muestreo en el Río de la Plata.