



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

CIM
Centro de Investigaciones del Medio Ambiente
UNLP - CONICET
Boulevard 120 N° 1489, entre 61 y 64. 1900 - La Plata
E. Mail: cim@quimica.unlp.edu.ar



La Plata, 30 de Noviembre de 2020.-

INFORME DE LABORATORIO

Comitente: Juzgado Federal N°2 de San Nicolás, PBA, oficio de 15 de Julio 2020.

Trabajo requerido: cuantificación de plaguicidas e hidrocarburos totales de petróleo y parámetros generales en muestras sólidas y líquidas provenientes de la planta ATANOR- San Nicolás.

MUESTRAS.

En el marco de la causa ATANOR SCA s/inf Ley 24051, FRO 10525/2014 se reciben en el laboratorio CIM muestras sólidas y líquidas provenientes de suelos y freáticos obtenidas por el Departamento de delitos ambientales de la Policía Federal Argentina el día 16 de Julio del año 2020. Las muestras fueron recibidas en el laboratorio CIM-CONICET el día 17 de Julio donde fueron abiertas en presencia de personal de la Policía Federal Argentina, el perito de parte de la empresa ATANOR Dr. Mariano Gotelli y por el CIM el Dr. Damián Marino, verificando condiciones de traslado, estado y numeración de los precintos según consta en el acta de muestreo y traslado al laboratorio CIM. En el presente informe se mantiene la nomenclatura asignada por el personal interviniente en el muestreo como M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8, M9, M10, M11, M12, M13, M14 y BV, el detalle de estas se encuentra en las actas de muestreo.

METODOLOGÍA.

Muestras líquidas para plaguicidas: Las muestras acuosas son extraídas por extracción en fase sólida – SPE con cartuchos de C₁₈ y uso de metanol como solvente de desorción. Como sistema de calidad se utilizan estándares isotópicos de Atrazina (⁵D-Atrazina) y Cipermetrina (¹⁰D-CYP) que no existen en la naturaleza pero son químicamente equivalentes y permiten la trazabilidad analítica de todo el proceso de pretratamiento y análisis instrumental. Para el caso de Glifosato y su metabolito AMPA se aplica la técnica de derivatización precolumna a pH=9 con FMOC-Cl usando como trazador isotópico ¹³C-¹⁵N-Glifosato, seguido de limpieza con Diclorometano, centrifugación y análisis de fase superior (acuosa) mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas.



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

CIM

Centro de Investigaciones del Medio Ambiente

UNLP - CONICET

Boulevard 120 N° 1489, entre 61 y 64. 1900 - La Plata

E. Mail: cim@quimica.unlp.edu.ar



Muestras sólidas para plaguicidas: Las muestras de suelos son extraídas con la técnica de extracción en fase sólida dispersiva conocida como QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged & Safe) aplicada a análisis de multiresiduos de plaguicidas. Para la técnica se realiza una extracción del suelo en medio de solvente acetonitrilo/agua usando NaCl y MgSO₄.anh. Se centrifuga y el extracto orgánico se filtra y se analiza mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem. Como sistema de calidad se utilizan estándares isotópicos de Atrazina (⁵D-Atrazina) y Cipermetrina (¹⁰D-CYP). Para el análisis de Glifosato y AMPA, se realiza una extracción con un buffer a pH=9 por sonicación de una porción de suelo sobreagregado con ¹³C-¹⁵N-Glifosato. El extracto se centrifugó y se realizó una derivatización precolumna tal como la descrita para el caso de aguas.

Equipamiento para plaguicidas: Los extractos son filtrados por membranas de 0,22 µm e inyectados en un cromatógrafo líquido acoplado a un espectrómetro de masas tándem, consistente en un sistema separativo HPLC, modelo Alliance 2695 acoplado a un espectrómetro de masas de cuadrupolos en tándem Quattro Premier XE (ambos marca Waters®) con Argón como gas de colisión y con fuente de ionización de electroespray en modo positivo y negativo, según condiciones de ionización de cada analito. Se utilizó para la separación una columna CSH C₁₈ (75mm*4,6 mm ID, marca Waters®) con gradiente Metanol/agua. Se optimizó el sistema de detección sobre estándares en modo MRM (Modo de reacción múltiple) para establecer una transición de cuantificación y transiciones de confirmación de identidad de cada molécula analizada conforme a lineamientos de aseguramiento de la calidad para análisis de plaguicidas descriptos en la normativa SANTE/11813/2017 de la Comunidad Europea. El análisis del contenido de Trifluralina en las muestras de suelos fueron analizadas por HPLC, marca Agilent modelo 1100 acoplado a detección UV-VIS (230nm) por un detector de arreglo de diodos Agilent, usando mismas condiciones separativas que las descriptas para los demás plaguicidas.

Hidrocarburos totales de petróleo (TPHs): tanto las muestras líquidas como sólidas fueron tratadas conforme a normativa USEPA-SW846 Método 8015B. Para ello las muestras acuosas son extraídas con diclorometano a pH ajustado y la fase orgánica se dispone en viales cromatográficos para posterior análisis instrumental (USEPA SW846-3510). Las muestras sólidas son extraídas por sonicación con diclorometano utilizando Na₂SO₄.anh como agente desecante de la fase orgánica (USEPA SW846-3550).



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

CIM
Centro de Investigaciones del Medio Ambiente
UNLP - CONICET
Boulevard 120 N° 1489, entre 61 y 64. 1900 - La Plata
E. Mail: cim@quimica.unlp.edu.ar



Posteriormente se centrifuga y del sobrenadante se transfiere una porción a un vial cromatográfico. En todos los casos los extractos se analizan por cromatografía gaseosa con detección por llama (CG-FID). Para ello se utiliza un cromatógrafo marca Agilent modelo 6890N, equipado con una columna DB-5 de 30 m*0.53 mm de diámetro, como Carrier se utiliza gas Hidrógeno, con puerto de inyección en modo splitless a 270°C. La detección se realiza mediante detector FID a 300°C y la cuantificación se realiza contra curva de calibración externa de perfiles de hidrocarburos lineales de C₆-C₃₂ conforme a los lineamientos de la norma citada. Para las muestras de aguas se determina la demanda química de oxígeno – DQO mediante la técnica estandarizada de digestión ácida del SM APHA.

RESULTADOS.

La lista de plaguicidas analizados por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS/MS) tanto para las matrices sólidas como líquidas se corresponden con: Imazapir, Imidacloprid, Acetamiprid, Imazetapir, Carbofuran, Pendimetalin, Thiodicarb, Saflufenacil, Sulfentrazone, Ametrina, Metribuzin, Diclosulam, Metsulfuron Me, Clorimuron, Clorpirifos Etil, Boscalid, Trifloxistrobin, Triticonazole, Piraclostrobin, Metconazole, Metalaxil, Difenconazole, Imazapic, Fluorocloridona, Abamectina, Lambdialotrina, Cipermetrina, Deltametrina, Permetrina, Diflubenzuron, Haloxifop metil, Paration, Malation, Azoxistrobina, Cyproconazol, Dimetoato, Acetocloro, Metolaclo, **Atrazina**, **Atrazina-desetil**, **Atrazina-OH**, **Atrazina-desisopropil**, Epoxiconazol, Tebuconazol, Piperonil butóxido, MCPA, 2,4-D, Dicamba, Sulfluramida, Fipronil y Trifluralina. Todos ellos con **límite de detección 0,05 µg/L para líquidos y de 0,2 µg/Kg para sólidos**, a excepción de Glifosato y AMPA que se informan en el apartado correspondiente, así como los casos particulares.

Resultados de plaguicidas detectados y cuantificados en muestras de aguas

En la tabla siguiente se listan los compuestos detectados y cuantificados sobre las muestras analizadas, el pH y la conductividad de las muestras líquidas fueron realizadas *in situ* por el personal interviniente del Departamento de Delitos Ambientales de la Policía Federal Argentina. Todos los demás plaguicidas no listados en la tabla resultaron por debajo del límite de detección para muestras líquidas analizadas.



Muestra	pH (UpH)	Conductividad (mS/cm)	Atrazina (µg/L)	2-OH-Atrazina (µg/L)	Desestil-Atrazina (µg/L)	Desisopropil Atrazina (µg/L)	2,4-D (µg/L)
M -1	7,53	2,27	52,4	321,3	131,0	75,1	0,59
M -2	7,97	1,50	61,2	343,3	144,9	118,0	1,46
M -3	6,71	1,90	1,7	0,6	< 0,05	< 0,05	< 0,05
M -4	7,00	0,672	2,2	0,5	1,0	< 0,05	< 0,05
M -5	7,07	0,394	0,6	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
M -7	7,09	0,480	1,4	0,6	0,4	< 0,05	< 0,05
M -14	7,59	0,543	0,6	0,5	0,7	< 0,05	< 0,05
BV	--	--	46,8	2,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Conforme la falta de información en detalle, en las actas de muestreo, para la muestra rotulada como BV o MBV denominada “Blanco de Viaje” se solicitó al juzgado ampliación de información al respecto, que por nota del 4 de Noviembre de 2020, el Comisario Alberto Raúl Candia expresa que la misma corresponde a agua destilada del mismo laboratorio de la planta ATANOR, consecuentemente se identifica ello como origen de la presencia del herbicida atrazina. Es notorio el resultado de la M-5 denominada como Freatímetro N°7-BLANCO (en las actas de muestreo), el cual ha dado el menor registro de la presencia de plaguicidas tanto en cantidad como concentración y se recomienda utilizar ese dato como muestra de referencia de viaje y no considerar el agua del laboratorio ATANOR denominada BV (ó MBV).

En el documento DESARROLLOS DE NIVELES GUIA NACIONALES DE CALIDAD DE AGUA AMBIENTE CORRESPONDIENTES A ATRAZINA, de la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación Argentina (2003) se establece el nivel guía de calidad para atrazina correspondiente a protección de la biota acuática de 3 µg/L, no se encuentra información a sus metabolitos, ni regulación para efluentes industriales. Para el caso de metabolitos puede aplicarse el concepto de “equivalencia tóxica” y considerarlos en igual situación que la molécula parental (atrazina).

Resultados de plaguicidas detectados y cuantificados en muestras de suelos.

En la Tabla siguiente se presentan los resultados de plaguicidas detectados y cuantificados en las muestras de suelos provenientes de la planta ATANOR-San Nicolás.



Muestra	Atrazina ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	2-OH- Atrazina ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	Desestil- Atrazina ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Desisopropil Atrazina ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2,4-D ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	Cipermetrin a ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	Trifluralina (mg/Kg)
M -6	136,9	192,4	< 0,2	34,9	9,5	29,0	< 0,2
M -8	87,2	46,0	77,6	16,5	37,5	3,1	< 0,2
M -9 (**)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	12815,3	34,4
M -10 (**)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	22818,0	6090,6
M -11(*)	116,0	28,9	< 8	223,0	< 8	< 8	10,2
M -12 (*)	48,8	50,9	< 8	103,9	< 8	< 8	2,0
M -13	1508,4	265,9	245,7	1230,2	76,6	343,5	1,2

N/A se corresponde con NO ANALIZADO

En la imagen siguiente se presenta el color de los extractos generados a partir de las muestras de suelos:



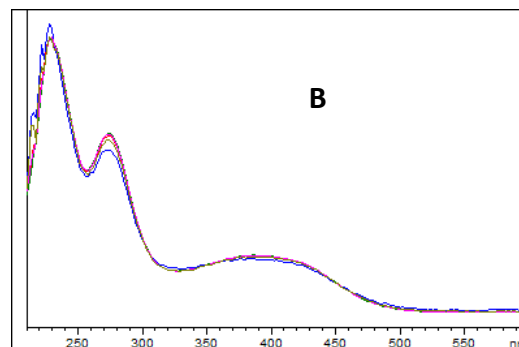
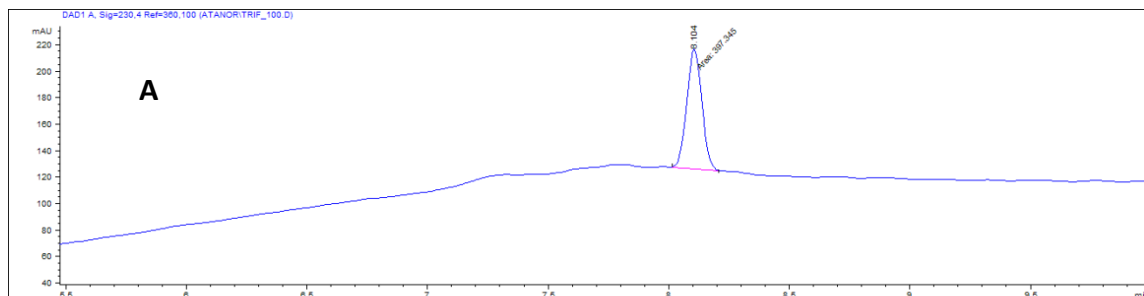
Tal como puede observarse en la figura, los extractos QuEChERS de M9 y M10 son de color amarillo/naranja intenso y el color se atenúa en las muestras M11 y M12. Esta coloración es un reflejo de lo observado en los frascos contenedores de la muestra que en su interior también mostraron tonalidad amarilla. Esta situación condicionó a que el análisis de Trifluralina, por las características de los extractos, se realizara mediante cromatografía líquida acoplada a detección por UV-VIS (detector de arreglo de diodos-DAD). Vale resaltar que las concentraciones de ese analito son reportadas en el informe como **miligramos por cada kilo de muestra (mg/Kg)**, mientras que los demás compuestos son reportados como microgramos por cada kilo de muestra ($\mu\text{g}/\text{Kg}$). Por la carga másica de plaguicidas, en las muestras sólidas, no se determinó el contenido de materia orgánica a fin de evitar riesgos de generación de vapores tóxicos en el laboratorio.



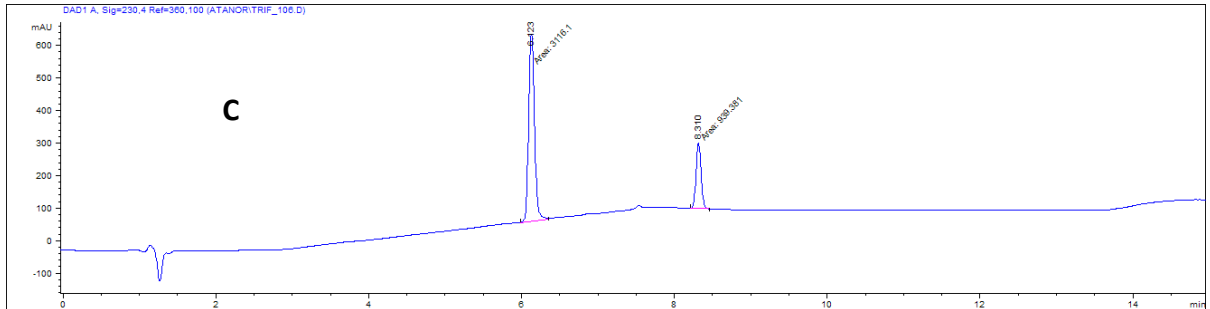
Las muestras M6, M8 y M13 fueron analizadas por HPLC-MS/MS con el perfil completo de plaguicidas, mientras que M11 y M12 con indicación de (*) en la tabla se inyectaron en el HPLC-MS/MS diluidas 1:10 para atenuar el color y protección del equipo de alta complejidad, los límites de detección fueron ajustados por dicho factor tal como lo reportado. Finalmente, M9 y M10 para su análisis por HPLC-MS/MS fueron diluidas 1:100 (indicados con ** en la tabla), detectándose en esa condición Cipermetrina. El conjunto de demás plaguicidas no fue analizado y se consignan con N/A en la tabla, siendo irrelevantes frente a la concentración de Trifluralina y Cipermetrina en M9 y M10.

Perfiles observados sobre las muestras de suelos.

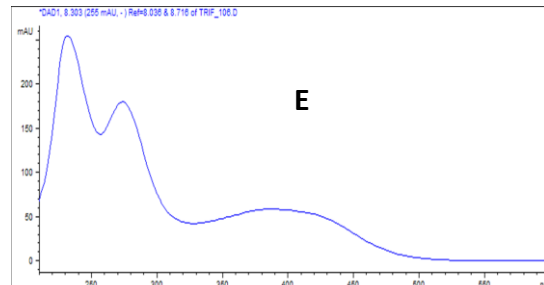
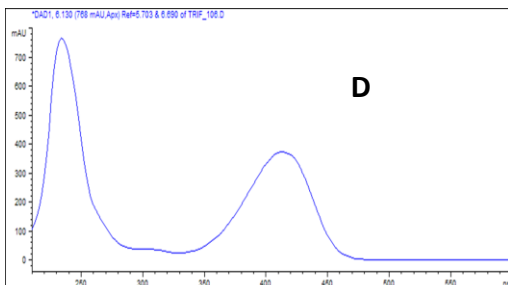
A continuación, se muestran una serie de cromatogramas obtenidos por cromatografía líquida acoplada a detección por arreglo de diodos-DAD.



Cromatograma correspondiente a estándar de Trifluralina (A) y espectro UV-VIS entre 190-600 nm del estándar de referencia (B).



En la figura **C** se muestra un cromatograma de la muestra M10 de suelo analizada por HPLC-UV-VIS. Se observan dos picos cromatográficos dominantes, uno de ellos con tiempo de retención de 8,3 minutos compatible con Trifluralina y confirmada la identidad por espectro equivalente al estándar de referencia (**E versus B**). Se destaca que al tiempo de 6,1 minutos eluye un pico con un cromóforo base similar a la Trifluralina según espectro UV-VIS (**D**) y de mayor intensidad. Se recomienda conducir estudios futuros para identificar la identidad de dicho compuesto, a fin de poder relacionar su origen o no con Trifluralina y en caso positivo, estimar aspectos como tiempo de ingreso al suelo según tasa de conversión del activo a su metabolito. Caso contrario, poder caracterizar la identidad de dicho compuesto dada la relevancia que presenta en la muestra en comparación a la Trifluralina cuantificada. Este patrón cromatográfico se presenta en todas las muestras donde se identificó al herbicida.





Resultados de Hidrocarburos totales de petróleo para aguas y suelos.

Muestra	Agregación	Concentración HTP (mg/L)	DQO (mg/l O ₂)
M -1	Agua	< 0,5	31,0
M -2	Agua	< 0,5	< 10
M -3	Agua	< 0,5	< 10
M -4	Agua	< 0,5	< 10
M -5	Agua	< 0,5	< 10
M -7	Agua	< 0,5	< 10
M -14	Agua	< 0,5	< 10
BV	Agua	< 0,5	< 10
		Concentración HTP (mg/Kg)	Materia Orgánica
M -6	Suelo	< 0,5	N/A
M -8	Suelo	< 0,5	N/A
M -9	Suelo	(**)	N/A
M -10	Suelo	(**)	N/A
M -11	Suelo	< 0,5	N/A
M -12	Suelo	< 0,5	N/A
M -13	Suelo	< 0,5	N/A

(µg/L equivalen a microgramos por litro de muestra; µg/Kg, equivale a microgramos por el kilo de muestra). N/A se corresponde con NO ANALIZADO

Según normativa del ADA citada en la Resolución 336-03 para descargas líquidas que vuelcan sobre cuerpos de aguas superficiales, fija los máximos para Hidrocarburos totales en 30 mg/L y para DQO en 700 mg/L de O₂. Todas las muestras cumplen para ambos parámetros.



Resultados de Glifosato y su metabolito AMPA para aguas y suelos.

Muestra	Agregación	Glifosato ($\mu\text{g/L}$)	AMPA ($\mu\text{g/L}$)
M -1	Agua	< 0,1	< 0,1
M -2	Agua	< 0,1	< 0,1
M -3	Agua	< 0,1	< 0,1
M -4	Agua	< 0,1	< 0,1
M -5	Agua	< 0,1	< 0,1
M -7	Agua	< 0,1	< 0,1
M -14	Agua	< 0,1	< 0,1
BV	Agua	< 0,1	< 0,1
Muestra	Agregación	Glifosato ($\mu\text{g/Kg}$)	AMPA ($\mu\text{g/Kg}$)
M -6	Suelo	< 0,5	< 0,5
M -8	Suelo	< 0,5	< 0,5
M -9	Suelo	(**)	(**)
M -10	Suelo	(**)	(**)
M -11	Suelo	< 0,5	7,5
M -12	Suelo	< 0,5	2,5
Muestra 13	Suelo	5,3	691,3

($\mu\text{g/L}$ equivalen a microgramos en el litro de muestra $\mu\text{g/Kg}$, equivale a microgramos en el kilo de muestra)

CONSIDERACIONES GENERALES

De los resultados obtenidos a partir de la medición de distintas familias de contaminantes sobre muestras sólidas y líquidas, provenientes de la planta ATANOR, de la ciudad de San Nicolás emerge que:

- Los niveles de hidrocarburos totales de petróleo (ambas matrices ambientales) y valores como DQO de aguas, se encuentran dentro de valores permitidos para industrias.
- Para la concentración de Atrazina, en las muestras líquidas relacionadas a efluentes, no se ha encontrado niveles permitidos para "vuelcos" sobre aguas superficiales, sin embargo las concentraciones cuantificadas superan niveles guías para protección de biota acuática en aguas superficiales y deberían realizarse estudios sobre el cuerpo de agua receptor a fin de evaluar el grado de impacto, de este efluente líquido, tanto para el compuesto parental como sus metabolitos de transformación ambiental (mayoritarios), que también son detectados en las



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

CIM

Centro de Investigaciones del Medio Ambiente

UNLP - CONICET

Boulevard 120 N° 1489, entre 61 y 64. 1900 - La Plata

E. Mail: cim@quimica.unlp.edu.ar



muestras analizadas. La concentración de estas moléculas baja considerablemente en los freáticos respecto al efluente.

- Plaguicidas como Glifosato y su metabolito AMPA o 2,4-D aparecen eventualmente en niveles ambientales muy por debajo de otros compuestos cuantificados.
- Los suelos presentan como contaminantes mayoritarios a: Atrazina (y metabolitos), Trifluralina y Cipermetrina. De ellas, la M13 es la de mayor contenido del primero y las muestras M9 y M10 son las que deben ser atendidas con especial atención por las concentraciones del herbicida Trifluralina y el insecticida Cipermetrina. En ellas debe investigarse también posibles metabolitos de transformación de estos activos a fin de identificar temporalidad del ingreso y estimar niveles iniciales.
- En todos los casos se recomienda evaluar estos resultados en función de su distribución espacial para relacionarlos con la topología de la industria y diagnosticar el posible alcance hacia otros compartimentos ambientales fuera del perímetro de la planta, para futuros estudios.

Dr. Damián J. Marino

CIM-CONICET

Facultad Ciencias Exactas-UNLP

Dr. ANDRES PORTA
Prof. Química Analítica
Director CIM