

Guía para el plan de vigilancia mundial de contaminantes orgánicos persistentes

Febrero de 2007

Enmendado mayo de 2007



NACIONES UNIDAS



PNUMA



AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos

Se agradece la valiosa colaboración de los siguientes expertos a la elaboración de esta guía: el Dr. Anders Bignert, Museo de Historia Natural de Suecia, Estocolmo, Suecia, el Prof. Hindrik Bouwman, Escuela de Ciencias Ambientales y del Desarrollo, Potchefstroom, Sudáfrica, el Prof. Juan Carlos Colombo, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Argentina, la Dra. Heidi Fiedler, Div. de Productos Químicos del PNUMA, el Prof. Bo Jansson, Universidad de Estocolmo, Estocolmo, Suecia, el Dr. Tom Harner, Servicio Meteorológico de Canadá, Toronto, Canadá, el Prof. Oladele Osibanjo, Centro de Coordinación para África del Convenio de Basilea, Nigeria, el Dr. Lars-Otto Reiersen, Programa de Supervisión y Evaluación del Ártico, Oslo, Noruega, el Dr. Jørgen Schlundt, SIMUVIMA-Alimentos, Organización Mundial de la Salud, la Prof. Janneche Utne Skaare, Escuela de Ciencias Veterinarias de Noruega, Oslo, Noruega, y el Dr. Bo Wahlström, Dirección de Productos Químicos de Suecia, Estocolmo, Suecia.

Aportaron asimismo información los siguientes miembros del Grupo de trabajo técnico especial provisional para Plan de Vigilancia Mundial de COP del Convenio de Estocolmo: Peter Weiss (Austria), Therese Yarde (Barbados), el Prof. Mansourou Moudachirou (Benin), Tsvetanka Dimcheva (Bulgaria), el Dr. Tom Harner (Canadá), Lorenzo Caballero (Chile), el Prof. Minghui Zheng (China), el Prof. Ivan Holoubek (Rep. Checa), el Dr. Indrani Chandrasekharan (la India), el Dr. Yasuyuki Shibata (Japón), el Dr. Demba Sidibe (Mali), el Dr. Nee Sun Choong Kwet Yive (Islas Mauricio), Ana Patricia Martínez Bolívar (México), Anna Cumanova (Rep. Moldova), y Tor Johannessen (Noruega).

Se agradece asimismo el apoyo del personal técnico de la Secretaría del Convenio de Estocolmo, y de su consultor, el Dr. David Stone, y la contribución de la División de Productos Químicos del PNUMA para la redacción del primer borrador, así como las contribuciones del Dr. Frank Wania, la Dra. Pierrette Blanchard, y el Dr. Len Barrie, de la OMM, Ginebra, Suiza, del Dr. José Sericano, de la Texas A&M University, College Station, Texas, EE.UU.

Cláusula de exención de responsabilidad

Las designaciones empleadas y las informaciones contenidas en este volumen constituyen opciones posibles, a criterio de los expertos, que tienen como finalidad ofrecer datos comparables para la vigilancia de COP que sirvan para realizar una evaluación de la eficacia del Convenio de Estocolmo. Ni el PNUMA ni las entidades que han contribuido a esta publicación pueden hacerse responsables del uso que se haga de la información contenida en ella.



LISTA DE ABREVIATURAS Y GLOSARIO

Lista de abreviaturas

AMAP	Programa de Evaluación y Vigilancia del Ártico
ANCOVA	Análisis de covarianza
ANOVA	Análisis de varianza
BCF	Factor de bioconcentración
CdP	Conferencia de las Partes (en este Convenio)
CEEPOPsCTR	Centro para contaminantes orgánicos persistentes de Europa Central y Oriental
CEMAS	Centro Europeo para el Medio Ambiente y la Salud
CEP	Programa ambiental del Mar Caspio
CEPE	Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa
CIEM	Consejo Internacional para la Exploración del Mar
CITES	Convención sobre el Comercio Internacional de Especies Amenazadas de Flora y Fauna Silvestre
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
CRM	Material certificado de referencia
CV	Coeficiente de variación
DDD	Metabolito de DDT
DDE	Metabolito de DDT
DTC	Distancia de transporte característica, definida como «distancia media» (por analogía a vida media) para una sustancia presente en fase móvil
ECD	Detector de captura de electrones
EMEP	Programa concertado para la vigilancia continua (monitoreo) y Evaluación de la transmisión a gran distancia de contaminantes atmosféricos en Europa
EPA	Organismo de protección ambiental (Estados Unidos de Norteamérica)
EQT	Equivalentes de toxicidad
FA-	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FET	Factor de equivalencia de toxicidad
FMAM	Fondo para el Medio Ambiente Mundial
GAPS	Estudio de Muestreo Pasivo Atmosférico Mundial

GC	Cromatografía de gases
GOR	Grupos de organización regional del Plan de Vigilancia Mundial
GPC	Cromatografía de permeación en gel
GPS	Sistema de posicionamiento global
HELCOM	Comisión de Helsinki/Comisión de Protección del Medio Ambiente Marino del Báltico
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
HRGC	Cromatografía de gases de alta resolución (columna capilar)
HRMS	Espectrometría de masa de alta resolución
I L	Nivel de instrumentación
IADN	Red Integrada sobre Deposición Atmosférica
INSPQ	Centro de Toxicología de Quebec
IP/RP	Programas internacionales/regionales
IPCS	Programa Internacional sobre Seguridad de las Sustancias Químicas
JECFA	Comité mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
LDM	Límite de detección del método
LRMS	Espectrómetro de masa de baja resolución
LRTAP	Convención sobre la contaminación atmosférica transfronteriza de gran distancia (bajo los auspicios de la CEPE)
MONARPOP	Red de vigilancia de contaminantes orgánicos persistentes de la región alpina
MRL	Material de referencia de laboratorio
MS	Detector selectivo de masa
OC	Organoclorados
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
OMI	Organización Marítima Internacional

OMM	Organización Meteorológica Mundial
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONG	Organizaciones no gubernamentales
OSPAR	Comisiones de Oslo-París, Convenio sobre la Protección del Medio Marino del Nordeste Atlántico
PCB	Bifenilos policlorados
PCDD	Dibenzo-para-dioxinas policloradas
PCDF	Dibenzofuranos policlorados
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
POC	Plaguicidas organoclorados
PON	Procedimiento de operación normalizado
PTGD	Potencial de transporte a gran distancia
PUF	Espuma de poliuretano
PVM	Plan de Vigilancia Mundial
QA/QC	Regímenes de garantía y control de calidad (por sus siglas en inglés)
RETC	Registros de emisión y transferencia de contaminantes
SIMUVIMA	Sistema Mundial para la Vigilancia del Medio Ambiente
SMOC	Iniciativa de gestión racional de sustancias químicas (SMOC) del Acuerdo de Cooperación Ambiental de América del Norte (ACAAN)
STP	Sustancias tóxicas persistentes
TCDD	Tetraclorodibenzo-para-dioxina
VAG	Vigilancia Atmosférica Global
XAD	Resina de estireno/ copolímero de divinilbenceno

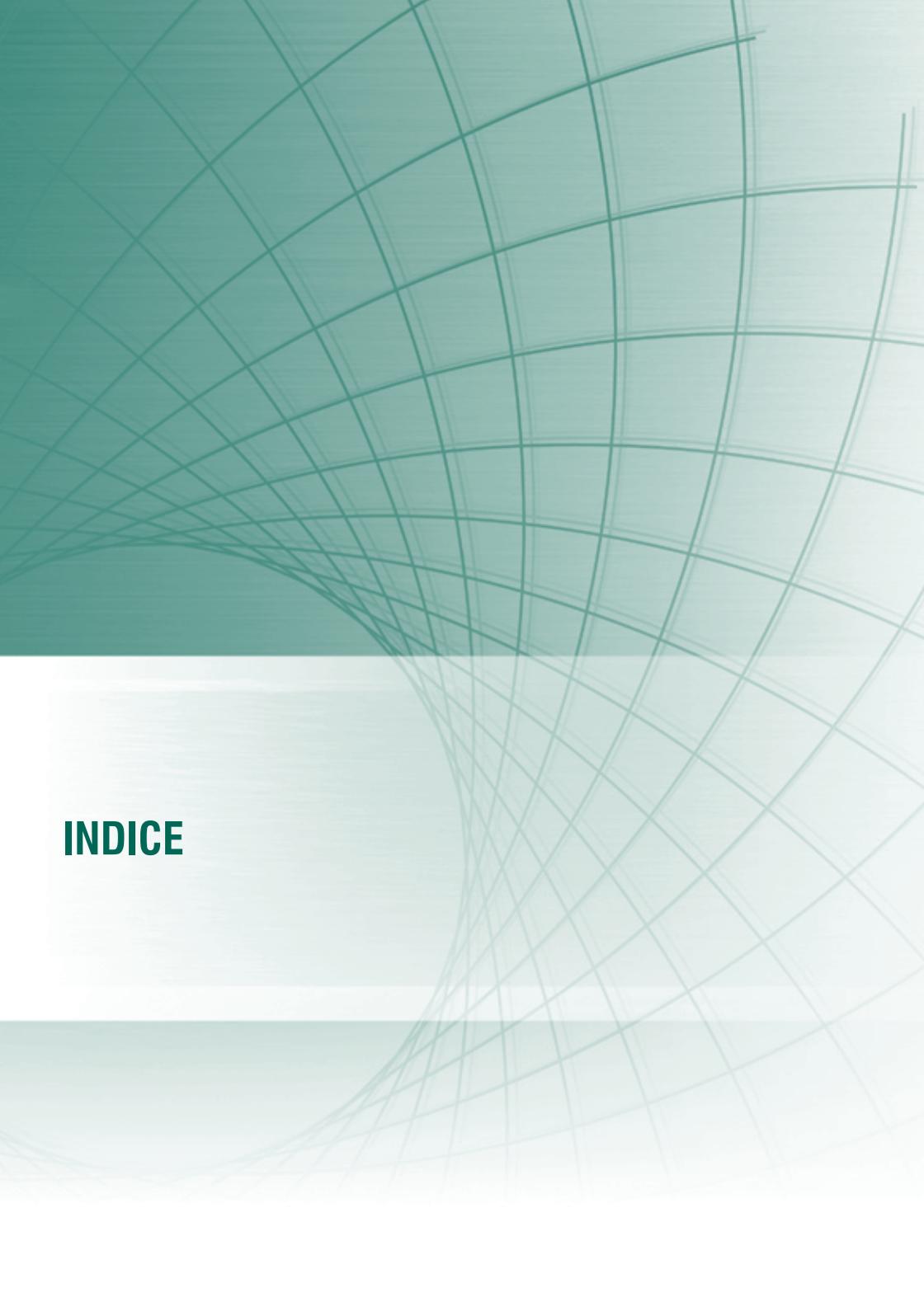
Glosario

Actividad	Todo programa u otra actividad o proyecto que genere datos o información sobre los niveles de COP en el medio ambiente o en humanos que pueda contribuir a la evaluación de la eficacia prevista en el artículo 16 del Convenio de Estocolmo.
DTC	Distancia de transporte característica, definida como «distancia media» para una sustancia presente en fase móvil.

Fase I	Actividades para dar cumplimiento a la evaluación de la eficacia según el artículo 16, que llevará a cabo la Conferencia de las Partes en su cuarta reunión. Información recopilada entre 2000 y 2007. (Se la conoce también como primera evaluación)
Fase II	Actividades para dar cumplimiento a la evaluación de la eficacia según el artículo 16 después de 2009 (conocidas también como evaluaciones posteriores)
I L-1	Nivel de instrumentación ¹ capaz de analizar PCDD/PCDF y PCB similares a las dioxinas en concentraciones ultra-traza (espectrometría de masa de alta resolución en combinación con una columna capilar).
I L-2	Nivel de instrumentación capaz de analizar todos los COP (columna capilar y detector selectivo de masa)
I L-3	Nivel de instrumentación capaz de analizar todos los COP sin PCDD/PCDF y PCB similares a las dioxinas (columna capilar y un detector de captura de electrones)
I L-4	Nivel de instrumentación no capaz de análisis de congéneres específicos de PCB (sin columna capilar, sin detector de captura de electrones ni detector selectivo de masa)
Inter-comparaciones	Participación en actividades de intercalibración nacionales e internacionales tales como pruebas de anillo, programas de verificación de competencias de laboratorio, etc.
LC	Límite de cuantificación. Definición: La concentración más baja que puede determinarse cuantitativamente es tres veces mayor al LD.
<LC	Resultado por debajo del límite de cuantificación. Los compuestos encontrados a niveles entre LD y LC pueden registrarse como presentes o como posiblemente presentes a una concentración estimada, pero en este caso debe señalarse claramente que el resultado está por debajo del LC.
LD	Límite de detección. Definición: La concentración más baja a la que puede detectarse un compuesto; se define como la correspondiente a una señal tres veces el ruido.

¹En este documento, el término Nivel de instrumentación reemplaza el término Tier (Nivel, en español), empleado en el documento UNEP/POPS/COP2/INF/10

<LD	Resultado por debajo del límite de detección
LDM	Límite de detección del método. El LDM considera el método por entero, muestreo, tratamiento de la muestra, y análisis instrumental incluidos. Se determina por las cantidades antecedentes en los blancos de campo.
Matrices prioritarias	Se trata de las matrices que la Conferencia de las Partes en el Convenio de Estocolmo, en su segunda reunión, señaló como esenciales para la primera evaluación: A = aire ambiente, M = leche materna (humana), B = sangre humana.
Matrices seleccionadas	B = sangre humana, A = aire ambiente, BV = bivalvos, BE = huevos de aves, P O = peces, MM = mamíferos marinos, W = agua, S = suelo, SD = sedimentos, F = alimento, y V = vegetación
Programa	Actividad institucionalizada para llevar a cabo mediciones repetitivas conforme a un método acordado, incluida la previsión del financiamiento necesario durante un tiempo determinado



INDICE

INDICE		
1	Antecedentes y objetivos	17
	1.1 Los objetivos del plan de vigilancia mundial de cop	19
	1.2 Los objetivos de la guía	19
	1.3 Principios generales	21
	1.4 Otras fuentes de información	23
	1.5 Referencias	24
2	Sustancias sujetas a vigilancia	27
	2.1 Antecedentes	27
	2.2 Recomendaciones para los análisis de cop	27
	2.3 Referencias	29
3	Consideraciones estadísticas	31
	3.1 Objetivos cuantitativos	31
	3.2 Representatividad	32
	3.3 Fuentes de variación	34
	3.4 Duración de las series cronológicas	35
	3.5 Número de muestras necesarias	36
	3.6 Tendencias esperadas	37
	3.7 Sensibilidad esperada para detectar tendencias	38
	3.8 Frecuencia del muestreo para estudios de tendencias temporales	40
	3.9 Evaluación de resultados	40
	3.10 Ejemplos de procesamiento estadístico y representación gráfica	41
	3.11 Referencias	45
4	Metodología de muestreo y preparación de muestras	49
	4.1 Aire	05
	4.1.1 Diseño experimental	50
	4.1.2 Matrices de muestra	55

4.1.3	Muestreo y manipulación de muestras	55
4.1.4	Consideraciones para análisis de tendencias temporales	60
4.1.5	Referencias	62
4.2	Leche y sangre humanas como indicadores biológicos	66
4.2.1	Introducción	66
4.2.2	Objetivo de la vigilancia sobre seres humanos dentro del pvm	72
4.2.3	Metodología de muestreo y preparación de muestras	72
4.2.4	Referencias	80
5	Métodología analítica	85
5.1	Muestreo	85
5.2	Extracción y limpieza	85
5.3	Análisis de cop	87
5.4	Procesamiento de datos	91
5.5	Organización del control de calidad	93
5.6	Referencias	94
6	Manejo de datos	101
6.1	Objetivos y prioridades	101
6.2	Política de datos	101
6.2.1	Terminología	101
6.2.2	Política referente a datos	102
6.3	Datos que deben registrarse	103
6.3.1	Datos de contaminantes	104
6.3.2	Cofactores e información metodológica	104
6.3.3	Límite de detección, límite de cuantificación	105
6.3.4	Parámetros derivados	105
6.4	Calidad de los datos	105
6.5	Trayectoria y almacenamiento de los datos	107
6.5.1	Alcance	107

6.5.2	Almacenamiento de los datos del pvm (recopilación y archivo)	108
6.5.3	Selección de centros de datos para el pvm	110
6.5.4	Normalización de sistemas de intercambio de datos y de informes	111
6.5.5	Algunos factores problemáticos	112
6.6	Análisis de datos	113
6.7	Costo e implicaciones financieras	113
6.8	Aceptación de datos e información para la evaluación	115
6.9	Referencias	118
7	Estrategia, proceso y proyecto de estructura para los informes de vigilancia regionales	121
7.1	Introducción	121
7.2	Antecedentes	121
7.3	Resumen de la estrategia para el informe de vigilancia	122
7.4	Las regiones	125
7.5	Estrategia regional para recopilar información	125
7.6	Acuerdos referentes al transporte ambiental a escala mundial y regional	125
7.7	El primer informe de vigilancia	131
7.8	Proyecto de pauta para los informes de vigilancia regionales (modificable según las regiones, cuando proceda)	131
7.8.1	Introducción	131
7.8.2	Descripción de la región	132
7.8.3	Organización	132
7.8.4	Metodología para muestreo, análisis y manejo de datos	132
7.8.5	Preparación de los informes de vigilancia	133
7.8.6	Resultados	133
7.8.7	Síntesis de conclusiones	134
7.9	Referencias	135

Anexo 1	139
Descripción de parámetros importantes para la determinación de cop en aire, sangre humana y leche materna	147
Anexo 2	153
Pauta posible de los informes de transporte ambiental a gran distancia	153
Anexo 3	
Muestreo, almacenamiento, transporte y detalles analíticos de la sangre materna (fuente: centro de toxicología de quebec / inspq) (sólo versión electrónica)	
Anexo 4	
Cuarto estudio de contaminantes orgánicos persistentes en leche materna, coordinado por la oms y en cooperación con el pnuma (sólo versión electrónica)	
Anexo 5	
Procedimientos y protocolos de operación ordinarios para vigilancia del aire (sólo versión electrónica)	

ADVERTENCIA los procedimientos y protocolos de operación normalizados que figuran en los anexos 3-5 son los vigentes en el momento de la publicación. Se anexan a fin de proporcionar al lector información detallada complementaria sobre diversos aspectos de las actividades de vigilancia de cop y los correspondientes procedimientos de garantía y control de calidad. Antes de utilizar los documentos conviene verificar las posibles actualizaciones en los sitios de internet de las respectivas instituciones.



1. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

1. Antecedentes y objetivos

El Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) (PNUMA, 2001) entró en vigor el 17 de mayo de 2004. Hasta el 28 de febrero de 2007, eran 142 las Partes en el Convenio. Sus características principales se encuentran resumidas en «Liberando al Mundo de los COP» (PNUMA, 2002), una guía no especializada del Convenio de Estocolmo, que está publicada en los seis idiomas oficiales de las Naciones Unidas.

El objetivo del Convenio de Estocolmo sobre COP puede resumirse de la siguiente manera:

Proteger la salud humana y el medio ambiente de contaminantes orgánicos persistentes, reduciendo o eliminando sus emisiones en el medio ambiente.

Las Partes han convenido en que necesitan un mecanismo para determinar si se está cumpliendo este objetivo. Según el artículo 16 del Convenio, su efectividad se evaluará a partir de los cuatro años de su entrada en vigor, y de ahí en adelante, de forma periódica, a intervalos que serán fijados por la Conferencia de las Partes (CdP). Cada una de las evaluaciones comprenderá tres elementos:

- Informes y demás información de vigilancia ambiental, de conformidad con el párrafo 2 del artículo 16
- Informes nacionales presentados en virtud del artículo 15 (es decir, informes de las Partes sobre las medidas que hayan adoptado y su eficacia)
- Información sobre incumplimiento, según lo dispuesto en el artículo 17.

Esta guía se refiere sólo al primero de estos elementos, es decir, a la elaboración y ejecución de medidas para proporcionar información de vigilancia comparable sobre la presencia de las sustancias que figuran en los anexos A, B y C del Convenio, así como sobre su transporte a escala regional y mundial en el medio ambiente.

Para comenzar esta labor, la División de Productos Químicos del PNUMA organizó un taller para elaborar un Programa de Vigilancia Mundial de COP para dar apoyo a la evaluación de la eficacia del Convenio de Estocolmo sobre COP, que tuvo lugar en Ginebra, en marzo de 2003 (UNEP, 2003). Como resultado de este taller se elaboraron una serie de conclusiones y recomendaciones sobre los elementos que debe contener un programa mundial. Sobre ellas se preparó la primera edición de la guía para un Programa de Vigilancia Mundial, que publicó en 2004 la División de Productos Químicos del PNUMA.

La Conferencia de las Partes decidió en su segunda reunión (Decisión SC-2/13) que se completaría la primera evaluación de eficacia en su cuarta reunión, en 2009, y acordó las modalidades esenciales del componente de vigilancia ambiental de la primera evaluación. La decisión comprende un acuerdo de aplicar los elementos de un plan de vigilancia mundial que se proponen en un anexo a la misma. Dispone asimismo la creación de un Grupo de trabajo técnico especial provisional (TWG) compuesto por quince representantes de Partes de las cinco regiones de las Naciones Unidas para elaborar los elementos del plan y su aplicación para dar apoyo a la primera evaluación de la eficacia, a fin de que lo considere la Conferencia de las Partes en su tercera reunión. La Conferencia de las Partes decidió asimismo cuáles serían las características principales del Plan de Vigilancia Mundial (PVM) y pidió al TWG que coordine y supervise su primera aplicación regional.

Pidió además al Grupo de trabajo técnico especial provisional que elabore una orientación para la normalización (el borrador de la guía sobre el Plan de Vigilancia Mundial), tomando en consideración el documento guía que había redactado la División de Productos Químicos del PNUMA en 2004. Originalmente, ese documento se había preparado para un modelo de programa mundial de vigilancia que no coincide con la decisión actual de la Conferencia de las Partes. Hacía falta una revisión del documento para verificar que fuera compatible con el nuevo Plan de Vigilancia Mundial y su correspondiente borrador de plan de aplicación. La intención del proyecto de guía es servir de orientación técnica sobre todos los aspectos de la aplicación del plan de vigilancia mundial, en particular sobre cuestiones de estadística, muestreo, preparación de muestras, metodología analítica y gestión de datos.

Las revisiones de la guía estuvieron a cargo de un pequeño grupo de expertos especializados en las distintas secciones del documento, entre los que figuraban algunos de los que habían preparado el documento original, grupo organizado y facilitado por la Secretaría del Convenio de Estocolmo. Como parte de las consideraciones estadísticas los expertos asesoraron sobre el significado de datos comparables adecuados y suficientes para la evaluación regional de la eficacia del Convenio.

Se ha enmendado la versión preliminar de la guía de conformidad con la decisión SC-3/19 que adoptó la Conferencia de las Partes en su tercera reunión, en mayo de 2007.

1.1 Los objetivos del Plan de Vigilancia Mundial de COP

Para evaluar si los COP se han *reducido* o *eliminado* efectivamente, tal como lo disponen los artículos 3 y 5 del Convenio, la información sobre los niveles ambientales de las sustancias registradas en los anexos debería permitir la detección de *tendencias* a lo largo del tiempo. Por ello, se trata de monitorear los niveles antecedentes de COP en lugares en los que no tienen incidencia fuentes locales. Para que la identificación de tendencias sea fidedigna es preciso hacer una evaluación estadística sobre el diseño de cada programa de vigilancia nacional que aporte datos al Plan de Vigilancia Mundial, a fin de verificar que tenga la capacidad suficiente para detectar tendencias a lo largo del tiempo.

Por lo tanto, el objetivo del Plan de Vigilancia Mundial de COP puede describirse de la siguiente manera:

Proporcionar un marco organizativo armonizado para la recolección de datos de vigilancia comparables sobre la presencia de los COP registrados en los anexos A, B y C del Convenio, a fin de determinar tendencias en los niveles a lo largo del tiempo, así como para proporcionar información sobre su transporte regional y mundial en el medio ambiente.

Los informes de estas actividades serán uno de los componentes de la información que reunirá la Secretaría para que la Conferencia de las Partes en el Convenio pueda realizar las evaluaciones de eficacia periódicas.

1.2. Los objetivos de la guía

A fin de cumplir los objetivos del Plan de Vigilancia Mundial, (servir para la preparación de los informes regionales sobre información comparable en materia de niveles ambientales de referencia), el programa de vigilancia debe servir de guía, por ejemplo, sobre cómo debe recopilarse y analizarse la información, qué tratamiento estadístico debe dársele y cómo debe registrarse. En algunos casos, esta guía debe también prever el uso de programas existentes, y en otros, prever la ejecución de nuevas actividades. Debe asimismo describir un régimen normalizado para la preparación de informes de vigilancia que sirvan para las evaluaciones periódicas de la eficacia que llevará a cabo la Conferencia de las Partes. La información que figurará en el primer informe de vigilancia dependerá en gran medida de los programas existentes, y entonces puede que no sean muchas las posibilidades que tenga la guía para cambiar procedimientos.

He aquí, pues, el objetivo de la guía:

Proporcionar un marco uniforme para todas las actividades y tareas relativas a la recolección, evaluación y registro de niveles ambientales de referencia de los COP que figuran en los anexos A, B, y C del Convenio de Estocolmo a fin de proporcionar información comparable para la Conferencia de las Partes, tal como lo dispone el párrafo 2 del artículo 16 del Convenio.

Este marco ayudará a los programas emprendidos especialmente para dar seguimiento al artículo 16 y a los programas existentes que prevean aportar a los informes de vigilancia del artículo 16. Además, el documento será también una fuente de información clave para los inventarios regionales amplios de las capacidades, con sus respectivas evaluaciones de necesidades, y el plan para el aumento gradual de la capacidad que deberá preparar la Secretaría a solicitud de la Conferencia de las Partes (SC-2/13). Ayudará también a los laboratorios señalados por medio de proceso de elaboración de inventarios a desarrollar sus capacidades y a preparar propuestas precisas para obtener apoyo de sus gobiernos y otras entidades donantes.

La guía debería considerarse como parte de un conjunto de documentos sin carácter definitivo que informen al lector sobre metodologías de recopilación y registro de información ambiental que sirven para las evaluaciones de la eficacia. En orden de menor a mayor complejidad, los documentos son los siguientes: el artículo 16 del Convenio, las decisiones de la Conferencia de las Partes, especialmente las decisiones SC-2/13 y SC-3/19, el Plan de Vigilancia Mundial y su plan de aplicación para la primera evaluación, la guía, y los protocolos sobre metodología relativos a cada medio.

Esta edición revisada de la guía se centra en los requisitos de la preparación de la primera evaluación de la eficacia, en 2009. No obstante, el primer informe de vigilancia dará información que servirá de ahora en adelante para indicar si se pueden detectar cambios en los niveles ambientales de los COP de la lista. Por ello, se trata de un documento que también mira hacia el futuro. Pretende ser un marco en movimiento, es decir, que sea actualizable y pueda modificarse, de modo que siga la dirección que la Conferencia de las Partes vaya adoptando en función de la experiencia obtenida y de las necesidades concretas que vayan surgiendo. Esta edición enmendada abreva en el Plan de Vigilancia Mundial y el plan de aplicación para la primera evaluación preparados por el Grupo de trabajo técnico especial provisional, y enmendados por la Conferencia de las Partes en su tercera reunión, por medio de su decisión SC-3/19. Las versiones más recientes de estos documentos se encuentran en http://www.pops.int/documents/meetings/cop_3/meetingdocs/default.htm

1.3. Principios generales

El marco elaborado por el Grupo de trabajo técnico especial provisional para el Plan de Vigilancia Mundial sigue de cerca las indicaciones dadas por la Conferencia de las Partes en su decisión SC-2/13. Esta decisión proporciona los elementos generales que deberían fundamentar el Plan de Vigilancia Mundial, al señalar los principios básicos que a continuación se indican.

El Plan de Vigilancia Mundial debería:

- Describir a grandes rasgos un enfoque estratégico y eficaz en función de los costos y aprovechar, en la medida de lo posible pero sin limitarse a ello los programas existentes y científicamente racionales de vigilancia de la salud humana y el medio ambiente, con objeto de proporcionar datos comparables apropiados y suficientes para la evaluación de la eficacia del Convenio
- Ser práctico, viable y sostenible
- Ser incluyente, y lograr una cobertura mundial y contener al menos datos básicos representativos de todas las regiones
- Estar diseñando con visión de futuro que vaya más allá del primer informe sobre vigilancia y abordar las necesidades a largo plazo para obtener datos representativos apropiados de todas las regiones
- Proporcionar datos complementarios, teniendo en cuenta, de ser necesario, las diferencias entre las regiones y sus capacidades para realizar actividades de vigilancia
- Facilitar la mejora gradual de la capacidad de las Partes de participar en acuerdos regionales para preparar datos comparables. Esta mejora gradual debería planificarse desde un principio.

Existen actualmente diferencias sustanciales de un país a otro en cuanto a la posibilidad de que la capacidad de vigilancia existente pueda arrojar datos e información comparables a efectos de realizar una evaluación de la eficacia del Convenio de Estocolmo. Por ello, la decisión SC-2/13 ha especificado varias tareas genéricas para determinar las necesidades y oportunidades de incrementar la participación. Se trata de las siguientes:

- Se debería establecer y mantener un inventario regional amplio de las capacidades y la secretaría debería llevar a cabo una evaluación de las necesidades con las aportaciones de los centros de coordinación nacionales del Convenio de Estocolmo
- El fomento de la capacidad con miras a la aplicación del artículo 16 debería guiarse por un plan para el aumento gradual de la capacidad de las Partes a escala regional

- Los centros regionales pertinentes podrían desempeñar una función en las actividades de coordinación
- Se debería establecer y mantener una red de bases de datos que contenga información sobre vigilancia.

Las necesidades y oportunidades de creación de capacidad para incrementar la participación en el plan de vigilancia mundial deben ser consideradas durante la aplicación de la decisión SC-2/9 sobre asistencia técnica.

Además de los principios generales del Plan de Vigilancia Mundial, cabe resaltar algunos atributos que deben caracterizar un marco de vigilancia eficaz y económico, que se concentre en las necesidades expuestas en el artículo 16 y la decisión SC-2/13. Consideramos útil presentar a continuación estos atributos por el potencial que tienen para ayudar en la toma de decisiones a escala regional y mundial cuando el plan se ponga en marcha:

- El plan debería ser claro y sencillo y, en la medida de lo posible, aprovechar los programas existentes para hacer frente a las necesidades actuales y futuras. Debería fomentar la plasticidad, es decir, la capacidad de evolucionar con el tiempo para responder a las necesidades del Convenio conservando al mismo tiempo la comparabilidad. A mayor simplicidad del diseño original, mayor plasticidad.
- Hay que fomentar la claridad en la organización de las actividades de muestreo, así como en las expectativas para los criterios en materia de desempeño analítico y en las disposiciones sobre garantía y control de calidad (QA/QC).
- Las diferencias de capacidad entre una y otra región y dentro de las mismas regiones representan oportunidades de crear capacidad dirigidas a garantizar el potencial de detectar tendencias regionales. Para situar el PVM en las realidades regionales, la creación de capacidad y la sostenibilidad serán aspectos esenciales de la ejecución. La sostenibilidad está firmemente ligada a la simplicidad y la eficacia.
- Sólo las sustancias que figuran en los anexos A, B y C del Convenio están consideradas en el contexto del artículo 16.
- Es esencial asegurar el carácter inclusivo y transparente de todos los aspectos de la concepción, realización y proceso de registro del PVM, sin lo cual se corre el riesgo de que los informes finales no sean fidedignos y carezcan de interés.
- La vigilancia para evaluar la eficacia (artículo 16, párrafo 2) no abarcará los siguientes aspectos: cumplimiento, preparación de expedientes para agregar otras sustancias a los anexos del Convenio, detección y evalua-

ción de zonas muy contaminadas (*hot spots*), o temas concretos de índole científica.

1.4. Otras fuentes de información

Las bases del Plan de Vigilancia Mundial son: el artículo 16 del Convenio, la decisión SC-2/13, y el Plan de Vigilancia Mundial y el plan de aplicación para la primera evaluación preparados por el Grupo de trabajo técnico especial provisional. Estos dos últimos documentos se irán modificando, y el lector puede acceder a las versiones más recientes en Internet: http://www.pops.int/documents/meetings/cop_3/meetingdocs/default.htm

Para tener un panorama de la capacidad que tienen los laboratorios en todo el mundo para realizar análisis de COP, la División de Productos Químicos del PNUMA tiene un listado de laboratorios con información sobre la capacidad técnica y analítica de cada uno, con lo que se facilita la identificación de posibles asociados para el PVM de COP. El título de proyecto es Evaluación de la capacidad existente y de las necesidades de creación de capacidad para analizar los COP en países en desarrollo, y puede obtenerse más información al respecto consultando los siguientes sitios de Internet:

<http://www.chem.unep.ch/databank/Home/Welcome.aspx> y

<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

Durante el proceso de evaluación, los equipos evaluadores deberían poder usar la información derivada de fuentes externas al PVM sin comprometer los niveles de calidad. Para evaluar la capacidad de los programas de vigilancia existentes, la secretaría del Convenio de Estocolmo ha entablado conversaciones con organizaciones como la Organización Mundial de la Salud y otras entidades generadoras y distribuidoras de datos en lo referente a acceso a la información. Cuando proceda, se pueden establecer memoranda de entendimiento con estas organizaciones, como se ha hecho ya.

El artículo 11 del Convenio se refiere a la realización de investigaciones y actividades de vigilancia tendientes a comprender mejor las características de los COP: sus fuentes, movimiento, destino, comportamiento y toxicidad en el medio ambiente. Las actividades que puedan llevarse a cabo en cualquier nivel de organización (por ejemplo, a escala nacional, regional o global) y que no se limiten a las sustancias previstas en el Convenio, no están sujetas formalmente a evaluación de eficacia. Sin embargo, puede que la información resultante de estas actividades sea de utilidad para la preparación de los informes ambientales previstos en el artículo 16.

El artículo 16 no excluye específicamente del suministro de información a los países que no son partes. Se les alentará a aportar información y trabajar de conformidad con el marco descrito en el presente documento, pero no podrán participar en la adopción de decisiones.

1.5. Referencias

FMAM/PNUMA 2000/3. Project Decision Sheet: Evaluación Regional de Sustancias Tóxicas Persistentes, Gestión del Proyecto, e Informes Regionales.

PNUMA, 2001. Convenio de Estocolmo sobre COP, Texto y Anexos, Secretaría Interina del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, División de Productos Químicos del PNUMA, Ginebra, Suiza.

PNUMA, 2002. «Liberando al Mundo de los COP», División de Productos Químicos del PNUMA, Ginebra, Suiza.

UNEP, 2003. Proceedings, UNEP Workshop to Develop a Global POPs Monitoring Programme to Support the Effectiveness Evaluation of the Stockholm Convention, 24-27 March 2003.

UNEP, 2004 Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants, 1º Edición.

Referencias electrónicas:

Convenio de Estocolmo sobre COP <http://www.pops.int>

«Liberando al mundo de los COP» <http://www.pops.int/documents/guidance>

«Evaluación de la capacidad existente y las necesidades de fortalecimiento de la capacidad para analizar los COP en los países en desarrollo»

<http://www.chem.unep.ch/databank/Home/Welcome.aspx> y en:

<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

Taller sobre el PVM, 2003

http://www.chem.unep.ch/gmn/Files/popsmonprg_proc.pdf

FMAM/PNUMA, 2000/3 http://www.chem.unep.ch/pts/gr/Global_Report.pdf

UNEP/POPS/INC.7/20

http://www.pops.int/documents/meetings/inc7/en/7_20.pdf

UNEP/POPS/INC.7/INF/15

http://www.pops.int/documents/meetings/inc7/en/7_15.pdf

UNEP/POPS/SC-2/13

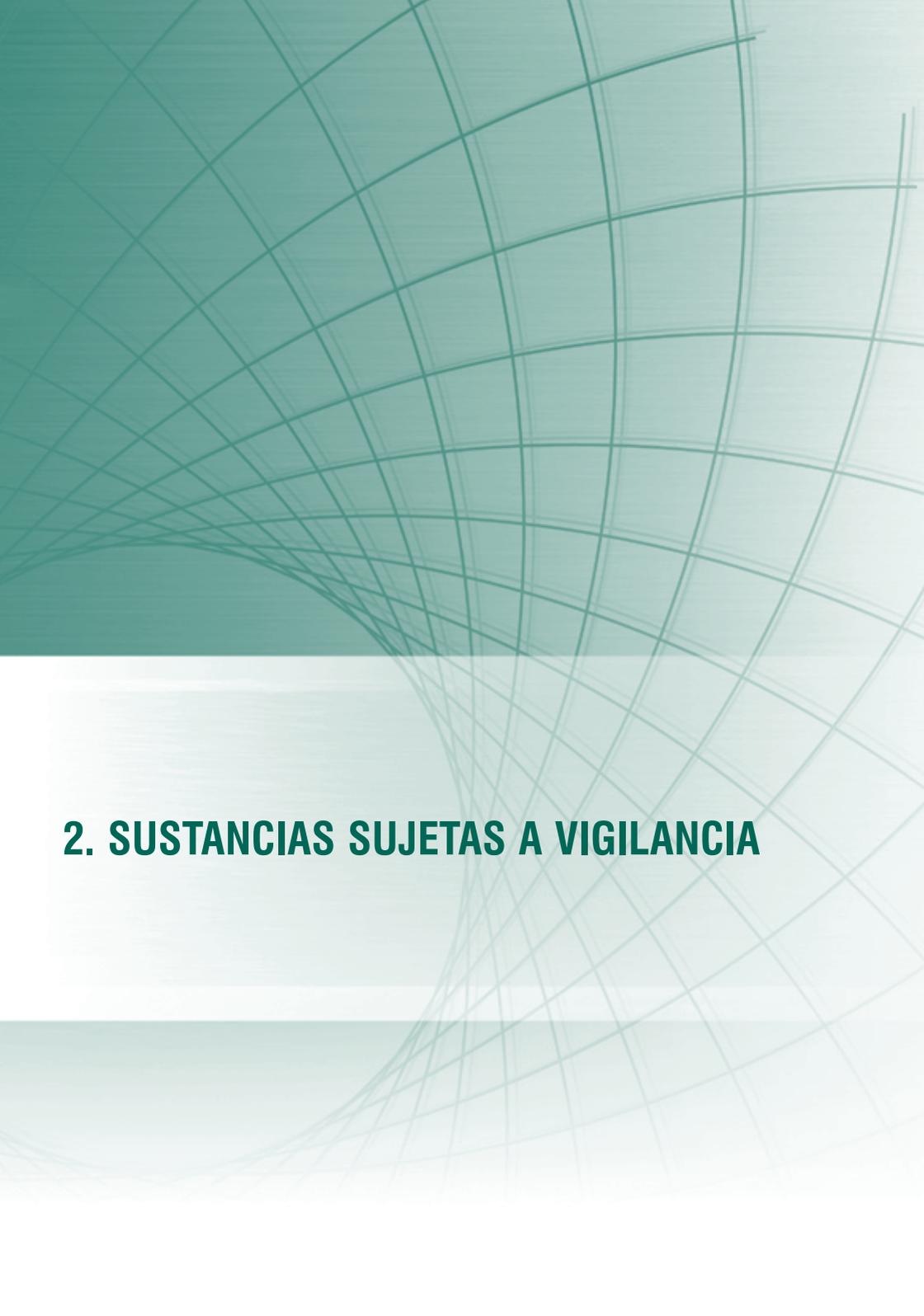
http://www.pops.int/documents/meetings/cop_2/report/default.htm

UNEP/POPS/SC-2/9

http://www.pops.int/documents/meetings/cop_2/report/default.htm

UNEP/POPS/GMP-TWG

<http://www.pops.int/documents/meetings/gmptwg/twg2/meetingdocs.htm>



2. SUSTANCIAS SUJETAS A VIGILANCIA

2. Sustancias sujetas a vigilancia

2.1. Antecedentes

El objetivo del Convenio de Estocolmo es proteger la salud humana y el medio ambiente de los contaminantes orgánicos persistentes, con miras a eliminarlos definitivamente, cuando sea factible. Una forma evidente de evaluar la eficacia del Convenio consiste en medir las concentraciones de los COP registrados en los anexos A, B y C del Convenio en matrices importantes (véase Cap. 4). Los contaminantes orgánicos persistentes originales son las siguientes sustancias o grupos de sustancias:

- Aldrina
- Clordano*
- Diclorodifeniltricloroetano (DDT)*
- Dieldrina
- Endrina
- Heptacloro
- Hexaclorobenceno (HCB)
- Mirex
- Bifeniles policlorados (PCB)*
- Dibenzo-para-dioxinas policloradas (PCDD)*
- Dibenzofuranos policlorados (PCDF)*
- Toxafeno*

Las sustancias marcadas con asterisco son mezclas de congéneres, en algunos casos de cientos de ellos.

Este listado contiene sólo los doce COP originales, pero la Conferencia de las Partes puede decidir la incorporación de otros COP a cualquiera de los tres anexos, en cuyo caso se incluirían en el Plan de Vigilancia Mundial y se harían las modificaciones correspondientes a este capítulo.

2.1. Recomendaciones para los análisis de COP

Sobre la base de las recomendaciones del taller sobre el PVM, de mayo de 2003, y en vista de que puede no ser necesario, o siquiera posible, analizar todos y cada uno de los congéneres de las mezclas de la lista anterior, se recomienda analizar las sustancias que figuran en el Cuadro 2.1. Se trata de los COP precursores o determinados congéneres precursores y de algunos productos de transformaciones que son de interés para que los programas de vigilancia puedan servir de apoyo a las evaluaciones de eficacia.

Para los PCB, se recomienda realizar análisis y dar información sobre los siete congéneres por separado para poder calcular las sumas de seis o siete PCB según el programa de vigilancia.

Para registrar el factor de equivalencia de toxicidad (FET) (para PCDD, PCDF, y dl-PCB) se recomienda registrar las concentraciones de todos los 29 congéneres, y mostrar por separado el EQT obtenido individualmente de PCDD, PCDF y dl-PCB, así como el EQT total.

Cuadro 2.1: Analitos recomendados

Sustancia	COP precursores	Productos de transformación
Aldrina	Aldrina	
Clordano	cis- y trans-clordano	cis- y trans-nonacloro, oxiclordano
DDT	4,4'-DDT, 2,4'-DDT	4,4'-DDE, 2,4'-DDE, 4,4'-DDD, 2,4'-DDD
Dieldrina	Dieldrina	
Endrina	Endrina	
HCB	HCB	
Heptacloro	Heptacloro	Heptacloro epóxido
Mirex	Mirex	
Bifeniles policlorados (PCB)	<p>ΣPCB7 (7 congéneres): 28, 52, 101, 118, 138, 153, y 180</p> <p>PCB con FET* (12 congéneres): 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 y 189</p>	
Dibenzo- <i>p</i> -dioxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF)	PCDD/PCDF sustituidos en 2,3,7,8 (17 congéneres)	
Toxafeno	Congéneres P26, P50, P62	

* PCB con FET (factores de equivalencia de toxicidad) asignados por la OMS.

Para el PVM, hay que determinar las concentraciones de COP en varias matrices, y hay que documentar los cambios en estas concentraciones. Estas mediciones se harán a escala regional pero deben alcanzar cobertura mundial. Es preciso por lo tanto lograr el más alto nivel de desempeño analítico a fin de detectar cambios pequeños en las concentraciones.

Para la primera evaluación se recomienda recoger datos para todos los 12 COP (compuestos precursores y de transformación, como se muestra en el Cuadro 2.1) en el marco de la aplicación regional del Plan de Vigilancia Mundial.

2.2. Referencias

Referencias electrónicas:

Taller sobre PVM (2003):

http://www.chem.unep.ch/gmn/Files/popsmonprg_proc.pdf

Numeración y nomenclatura de PCB:

PCB: <http://www.epa.gov/toxteam/pcbid/table.htm>

K. Ballschmiter y M. Zell (1980): Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **302**, 20-31

K. Ballschmiter, R. Bacher, A. Mennel, R. Fischer, U. Riehle, y M. Swerev (1992): Determination of chlorinated biphenyls, chlorinated dibenzodioxins, and chlorinated dibenzofurans by GC-MS. *J. High Resol. Chromatogr.* **15**, 260-270

Numeración y nomenclatura de toxafeno:

M. Coelhan y H. Parlar (1996) : The nomenclature of chlorinated bornanes and camphenes relevant to toxaphene. *Chemosphere* **32**, 217-228

Factores de Equivalencia de Toxicidad:

Re-evaluación de la OMS (2005):

http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/index.html



3. CONSIDERACIONES ESTADÍSTICAS

3. Consideraciones estadísticas

Este capítulo tiene por objeto revisar los requisitos estadísticos que un programa de vigilancia deberá satisfacer para cumplir los objetivos descritos en el Capítulo 1. Sin embargo, los objetivos de ese nivel no responderán a preguntas como: *¿Cuántas muestras se deben tomar? ¿Durante cuánto tiempo se debe continuar la vigilancia? ¿Con qué frecuencia se deben tomar las muestras?* Además, es necesario especificar la magnitud de los cambios o diferencias que tenemos que detectar. También hay que tener en cuenta los riesgos de llegar a conclusiones erróneas (por ej., concluir que existe una tendencia cuando no la hay o no detectar una tendencia cuando la hay).

3.1. Objetivos cuantitativos

La descripción y definición cuidadosas de los objetivos constituyen la etapa más importante de la planificación y organización de actividades de vigilancia. Comprende la selección de matrices de muestreo y la definición estricta de unidades de muestreo, así como una descripción de lo que representan en tiempo y espacio. Esta descripción es el requisito necesario para una interpretación adecuada de los resultados. Sin embargo, para estimar adecuadamente, por ejemplo, el número de muestras por ocasión de muestreo, la duración de las series cronológicas, la frecuencia del muestreo y otras actividades necesarias para la investigación, es necesario definir los objetivos cuantitativos. Los objetivos cuantitativos requieren que se establezca la sensibilidad necesaria del programa, es decir, que se defina el cambio mínimo para estudios temporales y la diferencia mínima entre áreas para estudios geográficos, así como el poder estadístico necesario para detectar esta diferencia con un nivel de significación determinado.

Así, pues, un objetivo cuantitativo para estudios temporales podría definirse de la siguiente manera:

Detectar una disminución de 50% en un período de 10 años con un poder estadístico de 80% a un nivel de significación de 5% (Una disminución de 50% en un período de 10 años corresponde a una disminución anual de aproximadamente 7%).

Y para estudios espaciales, la definición podría formularse de este modo:

Detectar diferencias de factor 2 entre sitios con un poder estadístico de 80% a un nivel de significación de 5%.

Un nivel de significación de 5% quiere decir que estamos preparados para aceptar un riesgo de 5% de concluir, con base en los datos recopilados, que existe una tendencia o diferencia, cuando en realidad no la hay. De

igual modo, un poder de 80% significa que aceptamos un riesgo de 20% de concluir que no existe tendencia o diferencia alguna cuando en realidad sí la hay. Cohen (1988) presenta en detalle el poder estadístico y los métodos para calcularlo.

Sin embargo, hay que subrayar que las tendencias estadísticamente significativas no garantizan que las tendencias temporales detectadas sean resultado de una relación causal entre concentración y tiempo. Si las muestras presentan un sesgo o no son comparables con el tiempo, o si no se toman en cuenta las variables de confusión pertinentes, pueden perfectamente darse «falsas tendencias».

Además, para determinar, por ejemplo, el número de muestras y la frecuencia de muestreo necesarios para lograr estos objetivos, habrá que calcular la varianza de muestreo. Los cálculos de la varianza esperada quizás podrían extraerse de programas de vigilancia similares existentes o, lo que sería más confiable, podrían evaluarse mediante un proyecto piloto que utilice las mismas estrategias de muestreo y matrices de muestreo que las utilizadas en el programa de vigilancia que se está preparando. A fin de optimizar el programa en términos de rentabilidad, se deben especificar todos los costos, por ejemplo, de muestreo, de preparación y análisis químico de muestras.

3.2. Representatividad

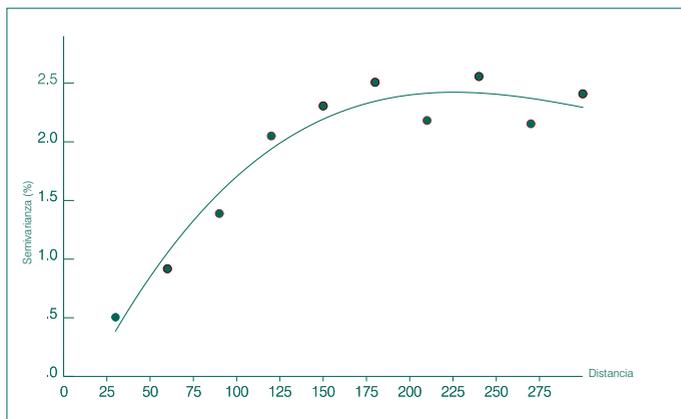
Es fundamental que se describa en detalle lo que las matrices sugeridas representan en cuanto a carga de contaminación o exposición a la contaminación. Además de los factores como disponibilidad, costos de muestreo, etc., puede resultar útil la información, por ejemplo, sobre factores de concentración, índices de bioacumulación, capacidad metabólica e índices de excreción. De un tejido a otro dentro de la misma especie pueden variar considerablemente los factores antes mencionados, es decir que pueden representar escalas de tiempo completamente diferentes y pueden reaccionar de formas muy distintas a los cambios en el medio ambiente.

Aunque estas cuestiones puedan parecer sólo interesantes desde el punto de vista estadístico, constituirán elementos valiosos en la elaboración de un marco de modelización que permita una evaluación integral de la carga de contaminantes y exposición a los mismos en diversas matrices.

Utilizar mamíferos o especies con una capacidad más o menos desarrollada para degradar COP podría generar resultados espurios. Los niveles elevados de un COP pueden activar y reforzar la capacidad metabólica para degradar otros COP, lo que podría ocasionar un problema, por ejemplo, para evaluar

diferencias espaciales en la exposición a los COP a través de la leche materna (Weiss y col., 2003).

Vigilar contaminantes a escala mundial generará sin duda interrogantes como: *¿Cuántos sitios de muestreo se necesitan para representar una región?* Cualquier recomendación sólida desde una perspectiva estadística requiere estimaciones sobre la heterogeneidad espacial. En los estudios espaciales, los objetivos deben ser cuantitativos y estar claramente definidos (por ej., tendencias espaciales, diferencias entre regiones). Para describir la estructura de la correlación espacial (Cressie, 1993; Davis, 1986), se puede utilizar un variograma (Figura 3.1). Ningún sitio de muestreo representa un punto fuera del radio donde ya no exista correlación con otras estaciones de mejor manera que cualquier otro punto de muestreo fuera de este radio, y por lo tanto, no pueden representar un área mayor a la delimitada por el perímetro de este radio.



Gráfica 3.1: Ejemplo de variograma en el que las diferencias en las concentraciones entre sitios vecinos aumentan con la distancia hasta cierta distancia.

Desde una óptica de comprensión de tendencias temporales, centrarse en estratos bien definidos de la región/población vigilada reducirá la varianza e incrementará la probabilidad de detectar cambios en el tiempo.

Cuando tenemos series cronológicas de varios sitios dentro de una misma región, son interesantes las afirmaciones sobre la presencia o ausencia de tendencias en la misma dirección dentro de la región. Se puede verificar la homogeneidad de tendencias con los métodos descritos en la mayoría de los manuales de estadística (por ej., Dixon y Massey, 1969; Snedecor y

Cochran, 1968). Van Belle y Hughes (1984) proponen un método para evaluar la homogeneidad de tendencias con la prueba de tendencias no paramétrica de Mann-Kendall. Al interpretar tendencias en diversos sitios dentro de una misma región y entre regiones (ej., Hunter y Smith, 1990), también pueden ser útiles los métodos del meta-análisis, campo que está experimentando un desarrollo muy rápido.

3.3. Fuentes de variación

Además de los de origen antropogénico, hay muchos otros factores que afectan la concentración medida en muestras ambientales. En programas de vigilancia concebidos para evaluar los efectos de medidas adoptadas para reducir las descargas de contaminantes derivadas de las actividades industriales o del uso de plaguicidas, estos factores pueden considerarse como factores de confusión. Evitarlos o introducir los ajustes correspondientes puede mejorar considerablemente el poder estadístico de los programas de vigilancia (Grimås y col., 1985; Nicholson y col., 1991b; Bignert, 2002).

Se ha comprobado que varios COP (ej., PCB, PCDD/PCDF, DDT y HCB) están sujetos a variación estacional que se puede originar por la variación estacional del patrón de descarga desde las fuentes o por factores fisiológicos. Si el objetivo principal es vigilar la media del cambio de la carga de contaminación más que investigar el patrón estacional en las descargas, el muestreo debería limitarse a una estación (la más favorable en términos de variación mínima aleatoria) para así aumentar el poder estadístico. Los mismos argumentos pueden utilizarse si se detecta un patrón diurno para matrices que cambian rápidamente, como el aire.

El contenido lípido y la composición de la leche materna varían considerablemente durante las primeras semanas posteriores al parto, y esto ocasiona una variación en los COP analizados (ej., Weiss y co., 2003). A fin de reducir la variación aleatoria, el muestreo deberá realizarse de preferencia durante un período bien definido tres semanas después del parto (el contenido lípido también varía considerablemente si el muestreo se realiza al inicio o al final de la sesión de amamantamiento).

En las directrices de vigilancia deberán especificarse los otros factores de confusión, conocidos o potenciales, que pueden ser controlados en el muestreo.

El uso de una definición estricta de unidad de muestreo implica que estará representada una parte más pequeña de la población, lo que suele conducir a suposiciones infundadas sobre tendencias similares, por ejemplo, en ambos sexos o en diversos grupos de edades. Para aumentar la representatividad, si los recursos financieros lo permiten, se puede recurrir al muestreo estrati-

ficado en vez de utilizar una definición más amplia de unidad de muestreo. Underwood (1993, 1994, 1996) aborda los aspectos generales sobre diseño del muestreo, que también son aplicables, por ejemplo, a actividades de vigilancia.

Por lo general, se considera que la precisión del análisis químico constituye tan sólo una pequeña parte de la varianza total en la vigilancia de series cronológicas de datos ambientales, en donde la variación de las muestras se espera que sea grande, mucho más grande si se compara con la precisión en laboratorio. Así sucede cuando se utiliza el mismo laboratorio acreditado para todas las series cronológicas. En cambio, si de un año a otro son diferentes los laboratorios que realizan los análisis, la posibilidad de evaluar series cronológicas de COP, por ejemplo, puede verse seriamente afectada o impedida. Lo mismo sucede si el mismo laboratorio cambia su metodología y si, por ejemplo, se resuelven las coeluciones, lo que ocasiona una reducción de las concentraciones estimadas, a menos que se apliquen medidas de compensación. Al mejorar los límites de detección, es decir, al detectar analitos donde antes no era posible hacerlo, pueden surgir problemas similares, dependiendo de la forma en que se procesen los resultados por debajo del límite de cuantificación (LC). Helsel (2006) describe otras consecuencias relativas a las concentraciones inferiores al LC.

Siempre que se tomen muestras individuales y se registren o midan las variables de confusión pertinentes en el análisis químico, las concentraciones pueden ser ajustadas para considerar covariables variantes, por ejemplo, mediante ANCOVA (análisis de la covarianza). Así puede aumentar considerablemente el poder para detectar cambios en el tiempo o diferencias entre sitios (Bignert, 2002). Además, la detección y posible eliminación de valores extremos erróneos también mejoraría notablemente el poder estadístico (Barnett y Lewis, 1994; Nicholson y col., 1998; Bignert, 2002).

En cuanto a tendencias temporales, la variación interanual puede expresarse como desviación estándar de los residuales desde una línea de regresión sobre una escala logarítmica o como coeficiente de variación (CV, %). El coeficiente de variación encontrado en series cronológicas de contaminantes de muestras biológicas, entre ellas leche materna, se encontrará muy probablemente por encima de 35%, aunque la variación interanual puede considerarse extremadamente baja.

3.4. Duración de las series cronológicas

Se puede demostrar que hay programas de vigilancia bien establecidos cuyo poder para detectar cambios temporales de importancia significativa

es sorprendentemente bajo (Nicholson y Fryer, 1991; Bignert y col., 2004). Es ingenuo esperar que la vigilancia de series cronológicas de COP revele cambios con un mínimo grado de confianza en un período de muestreo de cinco años, a menos que los cambios sean muy grandes. Más bien cabría pensar en un período de 10 a 15 años para detectar cambios de magnitud moderada (5 % /año). En la Figura 3.2 se grafica la relación entre el número de años necesarios para detectar tendencias de diversas magnitudes y el coeficiente de variación con el poder necesario de 80%.

Un estudio requeriría por lo menos 4 o 5 años de vigilancia para producir estimaciones fiables de variación aleatoria intra e interanual y otros componentes de la varianza. Esta información sería de gran utilidad para mejorar y afinar la actividad de vigilancia en curso. Hay que recalcar que, incluso para estudios espaciales, no basta con unos pocos años de muestreo, ya que pueden arrojar datos espurios (Bignert y col., 1994).

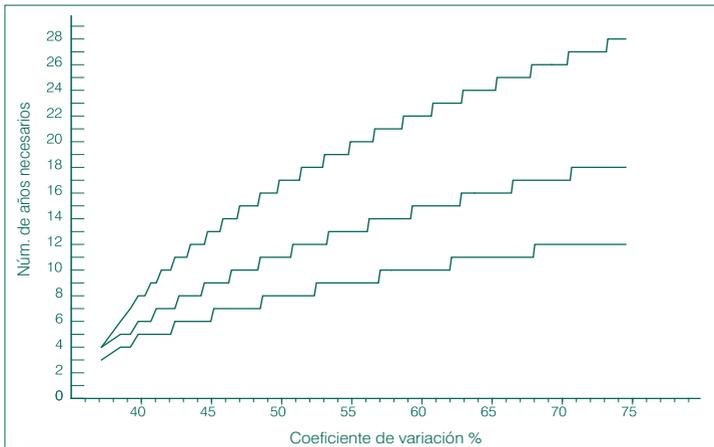


Figura 3.2: Número de años necesarios para detectar un cambio de 5% (parte superior izquierda), 10% y 20% por año, respectivamente, con un poder de 80% y un nivel de significación de 5% mediante un análisis de regresión bilateral simple para varias magnitudes de variación interanual expresada como coeficiente de variación (%) y asumiendo concentraciones anuales medias únicas (o una muestra combinada por año).

3.5. Número de muestras necesarias

Las muestras grandes proporcionan estimaciones más precisas y confiables de concentraciones medias y varianza. Sin embargo, las contribuciones

de muestras adicionales dependen sobremanera de la estrategia de muestreo.

Para poder determinar adecuadamente el número de muestras necesarias para una situación determinada hay que definir los objetivos cuantitativos y contar con información sobre la varianza esperada (ver *supra*). Las fórmulas estándar para calcular el número de muestras necesarias suponen observaciones independientes. En muchas situaciones de vigilancia típicas, esta suposición no es del todo correcta. A gran escala, las condiciones meteorológicas de un año determinado en una estación de muestreo pueden alterar todas las muestras individuales en la misma dirección.

Puede que las variaciones a pequeña escala en tiempo y espacio no estén cubiertas en el programa de muestreo, lo que ocasiona una varianza subestimada y una mayor variación interanual. Por ejemplo, Bjerkgeng (2000) mostró que al tomar muestras en tres ocasiones en vez de una sola durante el período de muestreo y al utilizar el mismo número de muestras, o menos, la estimación de la varianza media anual podría llegar a reducirse hasta un 65%. Además, el muestreo estratificado y la opción entre muestras individuales o combinadas incidirán en la estimación del número de muestras necesarias. Sin la información antes mencionada, no se pueden calcular las cifras óptimas sobre el número de muestras necesarias.

El uso de muestras combinadas de varios especímenes en vez de una o unas cuantas muestras individuales reducirá el número de análisis químicos necesarios para estimar concentraciones medias fiables ya que estará representada una mayor proporción de la población total. Las desventajas de las muestras combinadas son que los valores extremos de especímenes individuales pueden incidir en la concentración del conjunto sin que se advierta, y que desaparezca la posibilidad de ajustar para las variables de confusión o correlacionar con efectos biológicos. La información sobre la varianza individual en un año también es en sí valiosa. Una mayor varianza suele ser el primer indicio de concentraciones elevadas. Las muestras individuales podrían ayudar a revelar posibles fuentes de variación, en particular en la primera fase del establecimiento de un nuevo sitio de muestreo. Bignert y col. (1993) explican en detalle las ventajas y desventajas de las muestras individuales y combinadas.

3.6. Tendencias esperadas

Después de declarada una prohibición u otra medida para reducir las descargas de contaminantes, cabe esperar una disminución relativamente rápida, a menudo de una magnitud de 10% a 20% por año, de las concentraciones

de plaguicidas en muestras ambientales. Se han registrado tendencias similares en biota de ambientes terrestres, de agua dulce y marinos (Bignert y col., 1998 a, b, c). Esta disminución significa que, si una fuente desaparece, la cantidad de sustancias persistentes peligrosas biodisponibles disminuye con mucho mayor rapidez de lo que se puede esperar de sus vidas medias estimadas. Desde una perspectiva estadística, esto aumentará las posibilidades de detectar cambios derivados de la aplicación de medidas para reducir descargas, al menos para plaguicidas persistentes. En el caso de COP como los PCB u otros que se encuentran en muchos productos diferentes en el ámbito tecnológico, la disminución probablemente será menor, entre 5% y 10% por año. Esto significa que la tendencia mínima detectable con un poder razonable (80%) debería ser menor a 20% y de preferencia menor a 10%. Suponiendo un diseño de muestreo adecuado, un muestreo anual a lo largo de un período de diez años probablemente sería suficiente para detectar tendencias de plaguicidas y otros COP en leche/sangre humanas de 10% por año con un poder estadístico de 80%. Los análisis de tendencias temporales de muestras de aire se tratarán de preferencia con otros métodos (Capítulo 4.1) que incidirán en el cálculo del poder estadístico.

3.7. Sensibilidad esperada para detectar tendencias

Para estimar adecuadamente la sensibilidad se debería realizar un estudio piloto. Mucho depende de la estrategia de muestreo, la selección de la matriz, la medida en que el muestreo se apegue a las directrices, de si el laboratorio lleva a cabo el análisis año tras año o no, etc. La sensibilidad también diferirá entre diversos COP. En leche materna, se podría esperar una sensibilidad en torno al 5% por año, con muestras combinadas relativamente grandes (constituidas de 25 muestras individuales) o la misma cantidad de muestras individuales, siguiendo la orientación de la Sección 4.2. El poder para detectar una tendencia dependerá de la magnitud del cambio pero también, por supuesto, de la variación aleatoria interanual. Estas relaciones se muestran en la Figura 3.3. La Figura 3.4 ilustra la sensibilidad expresada como tendencia mínima anual detectable, con un poder de 80% durante un período de muestreo de diez años, como función del Coeficiente de variación.

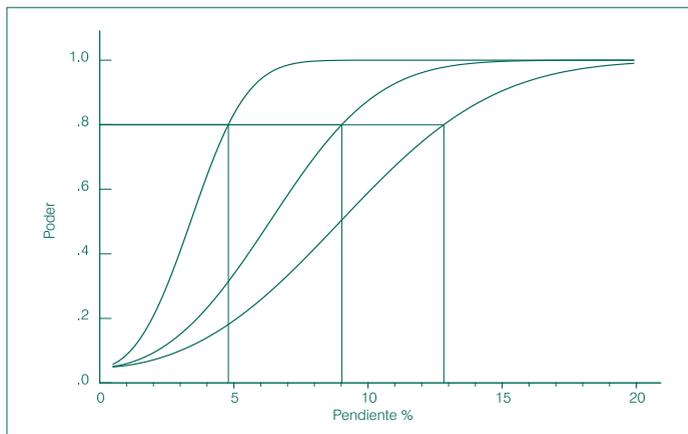


Figura 3.3: Poder como función del cambio mínimo anual detectable, después de un período de muestreo de 12 años con un nivel de significación de 5%, aplicando un análisis de regresión bilateral simple a diversas magnitudes de variación interanual, expresada con el coeficiente de variación de (de izquierda a derecha) 20%, 40% y 60%, respectivamente, asumiendo concentraciones medias únicas anuales (o una muestra combinada por año).

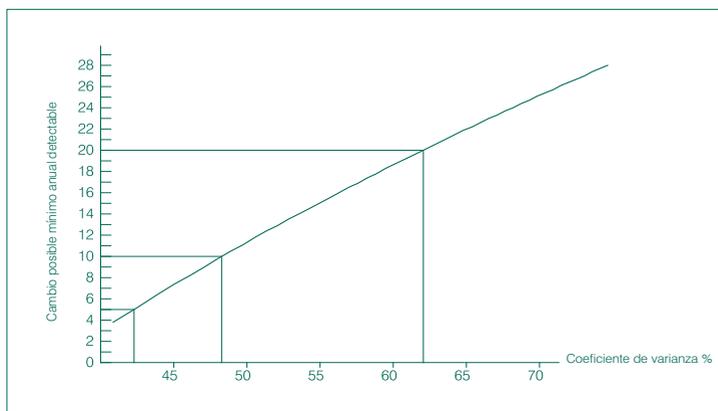


Figura 3.4: Cambio mínimo anual detectable después de un período de muestreo de 10 años con un poder estadístico de 80%, un nivel de significación de 5%, aplicando un análisis de regresión bilateral simple a diversas magnitudes de variación interanual expresada como Coeficiente de variación (%), asumiendo concentraciones medias únicas anuales (o una muestra combinada por año).

3.8. Frecuencia del muestreo para estudios de tendencias temporales

Para determinar la frecuencia apropiada para un muestreo se debe especificar la resolución temporal necesaria. Para monitorear ciertos eventos o incidentes en un lapso de tiempo corto, el muestreo debe realizarse con mucha frecuencia durante ciertos períodos. Si se toma en cuenta, por ejemplo, la vida media de los COP en tejidos biológicos, el costo de los análisis y otros factores, resulta por lo general conveniente tomar muestras una vez o, como máximo, dos veces al año para vigilar contaminantes en muestras biológicas. Sin embargo, como ya se ha dicho, tomar muestras en diversas ocasiones dentro del período de muestreo para cubrir la variación temporal de pequeña escala aumentará la media de la estimación. Los ejemplos anteriores se refieren a un muestreo una vez por año. Por supuesto, el poder estadístico de una prueba sobre tendencias disminuirá considerablemente si se toman muestras con menor frecuencia.

Si se fija la duración de una serie cronológica, se puede estimar el poder de diversas pendientes con una cierta variación interanual. En la Figura 3.5 se grafica la relación entre poder y pendiente (ej., el cambio en series cronológicas de COP medido en muestras de biota), estimada mediante un muestreo cada año y cada segundo, tercero y cuarto año, respectivamente, con una desviación estándar (variación interanual) a lo largo de una línea de regresión de 0,20 en una escala logarítmica, que corresponde a un coeficiente de variación de 20-25%. Si la sensibilidad deseada del programa implica poder detectar un cambio anual por lo menos de 5% por año en un período de 12 años, el poder es de casi 80% por muestreo cada año con esta desviación estándar (Figura 3.5). Para el muestreo cada segundo, tercero y cuarto año, el poder correspondiente es sólo de aproximadamente 35%, 17% y 10%, respectivamente.

3.9. Evaluación de resultados

El Sistema de información geográfica (SIG) y la modelización desempeñarán indefectiblemente un papel importante en la interpretación y evaluación de los resultados sobre distribución y exposición espaciales, etc. No obstante, hay que hacer hincapié en que la fiabilidad de esta evaluación dependerá de la validación con datos reales del medio ambiente y se empobrecerá si el número de muestras es demasiado bajo. Para el análisis de series cronológicas, en años recientes se ha utilizado un método robusto propuesto por Nicholson y col. (1995) en varias evaluaciones de datos de vigilancia del OSPAR, HELCOM y AMAP. Este método, complementado con una prueba no paramétrica de tendencias y una prueba eficaz de valores anómalos, podría

constituir el paquete básico para evaluar tendencias temporales. Las pruebas paramétricas resultan más potentes que las no paramétricas si se cumplen las suposiciones previstas en las pruebas (por ej., los residuales alrededor de la línea de regresión tienen una distribución normal). En caso contrario (ej., la presencia de datos anómalos viola la suposición de varianzas residuales distribuidas normalmente), las pruebas no paramétricas resultarán más potentes que las paramétricas.

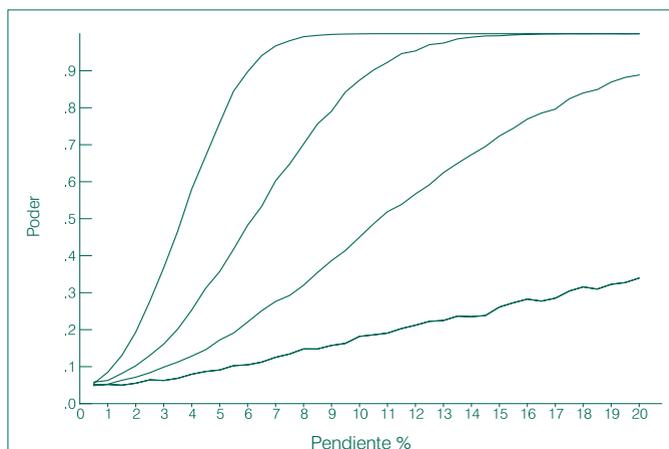


Figura 3.5: Poder como función de una pendiente (cambio anual en %) con un análisis de regresión loglineal (bilateral, $\alpha=0,05$) para un período de muestreo de 12 años con una desviación estándar residual en una escala logarítmica de 0,20, asumiendo residuales distribuidos normalmente. La gráfica, de izquierda a derecha, representa el muestreo cada año y cada segundo, tercero y cuarto año, respectivamente y se basa en las simulaciones de Monte Carlo a 10.000 corridas.

3.10. Ejemplos de procesamiento estadístico y representación gráfica

Uno de los principales propósitos del programa de vigilancia es detectar tendencias. Un ejemplo de método de detección de tendencias es el análisis de regresión loglineal simple. La pendiente de la línea describe el cambio anual en porcentajes. Una pendiente de 5% significa que la concentración se ha reducido a la mitad en 14 años, mientras que 10% corresponde a una reducción similar en 7 años y 2% corresponde a 35 años.

El análisis de regresión presupone, entre otras cosas, que la línea de regresión proporciona una buena descripción de la tendencia. El efecto palanca de

los puntos al final de la línea también es un hecho conocido. Una pendiente exagerada al final de la línea producida «accidentalmente» por un solo punto o unos cuantos puntos aumenta el riesgo de generar un resultado significativo falso cuando no existe una tendencia real. Una alternativa no paramétrica al análisis de regresión es la prueba de Mann-Kendall para tendencias (Gilbert, 1987; Helsel y Hirsch, 1995; Swertz, 1995). Esta prueba tiene por lo regular un poder más bajo que el análisis de regresión y no toma en cuenta las diferencias de magnitud de las concentraciones, sólo cuenta el número de años consecutivos en que las concentraciones aumentan o disminuyen en comparación con el año anterior. Si el análisis de regresión arroja un resultado significativo pero no la prueba de Mann-Kendall, se debe a que la prueba tiene un poder menor, o bien, a que la influencia de los puntos extremos en la serie cronológica se ha hecho injustificadamente grande en la pendiente. Así, pues, la línea de ochos reporta la 'tau' de Kendall (ver Cuadro 3.1) y el valor p asociado. El rango del coeficiente 'tau' de Kendall es de 0 a 1, como el coeficiente tradicional de correlación 'r', pero por lo general será más bajo. Las correlaciones lineales «fuertes» de 0,9 o más equivalen a aproximadamente 0,7 o más en valores 'tau' (Helsel y Hirsch, 1995). Se ha recomendado el uso de esta prueba en programas de vigilancia de la calidad del agua con muestras anuales en una evaluación que compare varias pruebas de tendencias (Loftis y col., 1989).

Para describir los componentes de tendencias no lineales en el desarrollo a lo largo del tiempo se puede emplear algún tipo de línea suavizada. El suavizador utilizado en el ejemplo (Figura 3.6) es de media acumulada simple de 3 puntos encajado en los valores geométricos anuales promedio. Cuando la línea de regresión está mal encajada, la línea suavizada puede proporcionar una descripción más apropiada. La significación de esta línea se evalúa con un ANOVA (análisis de varianza), en el que se compara la varianza representada por el suavizador y la línea de regresión con la varianza total. Este procedimiento se utiliza en evaluaciones del CIEM y se describe en Nicholson y col., 1995. Un ejemplo de línea suavizada en la gráfica sobre HCB se muestra en la Figura 3.6.

Las observaciones demasiado alejadas de la línea de regresión considerando lo que se podría esperarse de la varianza residual alrededor de la línea son preocupantes. Estas desviaciones pueden generarse por la aparición atípica de algo en el medio ambiente físico, una carga de contaminación diferente o errores en el procedimiento de muestreo o de análisis. El procedimiento para detectar posibles datos anómalos en este ejemplo se describe en Hoaglin y Welsch (1978), donde se emplea *coeficientes de palanca y residuales*

estandarizados. Los residuales estandarizados se prueban en relación con una distribución de $t_{0.05}$ y $n-2$ grados de libertad. Al calcular el residual estandarizado i -ésimo, la observación actual queda fuera, lo que implica que la observación i -ésima no influye en la pendiente ni en la varianza alrededor de la línea de regresión.

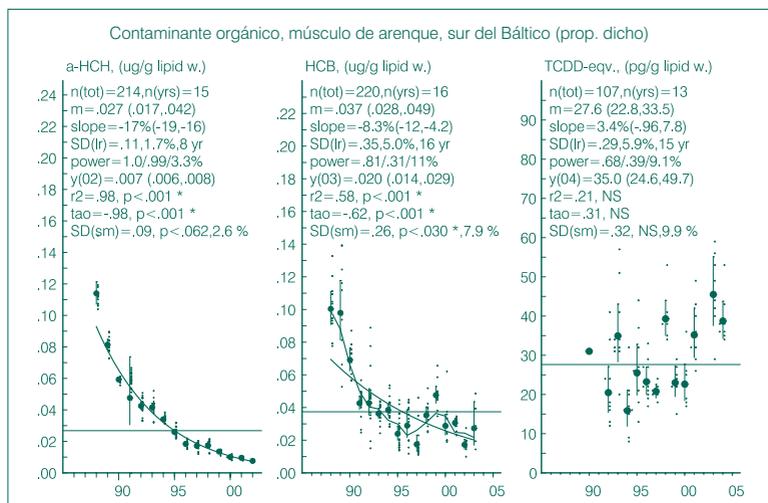


Figura 3.6: Ejemplos de series cronológicas; alfa-HCH, HCB y equivalentes de TCDD ($\mu\text{g/g}$ peso de lípidos) en músculo de arenque del sur del Báltico (prop. dicho). La leyenda de la gráfica figura en el Cuadro 3.1.

Cuadro 3.1: Leyenda de la Figura 3.6

Las gráficas presentan la concentración geométrica media de cada año (círculos) junto con los análisis individuales (puntos pequeños) y los intervalos de confianza de 95% de las medias geométricas. El valor total de la media geométrica de series cronológicas se representa con la línea delgada horizontal. La tendencia está representada por una línea de regresión (graficada si $p < 0,05$, análisis de regresión bilateral). Las líneas de regresión loglineal encajadas a través de las concentraciones medias geométricas siguen funciones exponenciales suaves. Para verificar los componentes de tendencias no lineales, se ha empleado un suavizador. La línea suavizada se grafica si $p < 0,05$. Bajo el título de cada gráfica se registran los resultados de varios cálculos estadísticos:

n(tot)= Número total de análisis incluidos junto con el número de años (**n(yrs)**=).

m= el valor total de la media geométrica junto con su intervalo de confianza de 95% (*Nota*: número de grados de libertad = n de años - 1).

slope = La pendiente, expresada como el cambio anual en porcentaje junto con su intervalo de confianza de 95%.

sd(lr)= La raíz cuadrada de la varianza residual alrededor de la línea de regresión, como medida de la variación interanual, junto con el *cambio mínimo detectable* en la serie cronológica corriente con un poder de 80%, prueba unilateral, $\alpha = 0,05$. El último valor es el *número de años* estimados necesarios para detectar un cambio anual de 5% con un poder de 80%, prueba unilateral, $\alpha = 0,05$.

power = El poder para detectar una tendencia loglineal en la serie cronológica (Nicholson y Fryer, 1991). El primer valor representa el poder para detectar un cambio anual de 5% con el número de años en la serie cronológica corriente. El segundo valor es el poder estimado si la pendiente fuese de 5% al año y si el número de años es de diez. El tercer valor es el *cambio mínimo detectable* (en porcentaje por año) para un periodo de 10 años con la variación interanual corriente con un poder de 80%.

r²= El coeficiente de determinación (r^2) junto con un valor p para prueba bilateral (H_0 : pendiente = 0), es decir, un valor significativo se interpreta como cambio verdadero, siempre y cuando se cumplan las suposiciones del análisis de regresión.

y(02)= La concentración estimada con la línea de regresión para el último año junto con un intervalo de confianza de 95%, ej., $y(02) = 0,007$ (0,006, 0,008) es la concentración estimada del año 2002 en la que la varianza residual alrededor de la línea de regresión se utiliza para calcular el intervalo de confianza. A este respecto, siempre y cuando la línea de regresión sea pertinente para describir la tendencia, la varianza residual puede resultar más apropiada que la varianza interanual.

tau= El coeficiente 'tau' de Kendall, como resultado de la prueba no paramétrica de tendencias de Mann-Kendall y su valor p correspondiente.

sd(sm)= La raíz cuadrada de la varianza residual alrededor de la línea suavizada. La significación de esta línea puede ser evaluada con un análisis de varianza. En esta prueba se registra el valor p. Un resultado significativo indicará que existe un componente de tendencia no lineal.

3.11. Referencias

- Barnett V., Lewis T., 1994. *Outliers in Statistical Data*. Third ed. Wiley and Sons Ltd.
- Bignert A., Göthberg A., Jensen S., Litzén K., Odsjö T., Olsson M., Reutergårdh L., 1993. The need for adequate biological sampling in ecotoxicological investigations: a retrospective study of twenty years pollution monitoring. *The Science of the Total Environment*, 128:121-139.
- Bignert A., Olsson M., de Wit C., Litzen K., Rappe Ch., Reutergårdh L., 1994. Biological variation – an important factor to consider in ecotoxicological studies based on environmental samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 348:76-85.
- Bignert, A., Greyerz, E., Olsson, M., Roos, A., Asplund, L., Kärsrud, A.-S., 1998a. Similar Decreasing Rate of OCs in Both Eutrophic and Oligotrophic Environments – A Result of Atmospheric Degradation? Part II. *Organohalogen Compounds*, 36:459-462.
- Bignert, A., Olsson, M., Asplund, L., Häggberg, L., 1998b. Fast Initial Decrease in Environmental Concentrations of OCs – A Result of Atmospheric Degradation? Part I. *Organohalogen Compounds*, 36:373-376.
- Bignert, A., Olsson, M., Persson, W., Jensen, S., Zakrisson, S., Litzén, K., Eriksson, U., Häggberg, L., Alsberg, T., 1998c. Temporal trends of organochlorines in Northern Europe, 1967-1995. Relation to global fractionation, leakage from sediments and international measures. *Environmental Pollution*, 99:177-198.
- Bignert, A., 2002. The power of ICES contaminant trend monitoring. ICES Marine Science Symposia, 215:195-201.
- Bignert A., Riget F, Braune B., Outridge P, Wilson S., 2004. Recent temporal trend monitoring of mercury in Arctic biota – how powerful are the existing datasets? *J. Environ. Monit*, 6:351 - 355.
- Bjerkeng, B., 2000. The Voluntary International Contaminant-monitoring (VIC) for temporal trends with the aim to test sampling strategies for a co-operative revision of guidelines by 1999. SIME 00/4/11-E (L). Gilbert R.O., 1987. *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. Van Nostrand Reinhold, Nueva York.
- Cohen, J. 1988. *Statistical Power Analysis for the Behavioural Sciences*. Academic Press, Nueva York.

- Cressie N.A.C. (1993). *Statistics for Spatial Data*. Wiley & Sons. 900 p.
- Davis J.C. 1986. *Statistics and Data Analysis in Geology*. Wiley & Sons, Nueva York, ISBN 0-471-08079-9
- Dixon, J.W.,F.J. Massey. 1969. *Introduction to Statistical Analysis*. 3rd ed. McGraw-Hill, Nueva York. 638p.
- Gilbert O.R. 1987. *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. Van Nostrand Reinhold. Nueva York.
- Grimås, U., Göthberg, A., Notter, M., Olsson, M., Reutergårdh, L., 1985. Fat Amount - A Factor to Consider in Monitoring Studies of Heavy Metals in Cod Liver. *Ambio*, 14:175 – 178.
- HELCOM, 1988. *Guidelines for the Baltic Monitoring Programme for the Third Stage; Part C. Harmful Substances in Biota and Sediments*. HELCOM, BSEP 27C.
- Helsel, D.R., Hirsch., R.M., 1995. *Statistical Methods in Water Resources, Studies in Environmental Sciences 49*. Elsevier, Amsterdam.
- Helsel, D.R., 2006. Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere* 65 (2006) 2434–2439.
- Hoaglin, D.C., y Welsch., R.E., 1978. The hat matrix in regression and ANOVA. *Amer. Stat.* 32:17-22.
- Hunter, J.E. and Schmidt, F. L. 1990. *Methods of meta-analysis. Correcting error and bias in research findings*. Newbury Park, CA: Sage.
- Loftis, J.C., Ward, R.C., Phillips, R.D., 1989. An Evaluation of Trend Detection Techniques for Use in Water Quality Monitoring Programs. EPA/600/3-89/037, p. 139.
- Nicholson, M.D., Fryer, R., 1991. The Power of the ICES Cooperative Monitoring Programme to Detect Linear Trends and Incidents. In: Anon. Report of the Working Group on Statistical Aspects of Trend Monitoring. ICES Doc CM 1991.
- Nicholson, M.D., Green N., Wilson S., 1991. Regression Models for Assessing Trends of Cadmium and PCB in Cod Livers from the Oslofjord. *Marine Pollution Bulletin*, 22:77-81.
- Nicholson, M.D., Fryer, R., Larsen, J.R. 1995. A Robust Method for Analysing Contaminant Trend Monitoring Data. *Techniques in Marine Environmental Sciences*. ICES.

Nicholson, M. D., Fryer, R., Maxwell, D., 1998b. The influence of individual outlying observations on four methods of detecting trends. ICES CM 1998/E:8. Anexo 8, pp.62-67.

Snedecor, G.W., W.G. Cochran. 1968. Statistical Methods. Iowa 1969.

Swertz, O., 1995. Trend assessment using the Mann-Kendall test. Report of the Working Group on Statistical Aspects of Trend Monitoring. ICES CM 1995/D:2.

Underwood, A.J., 1993. The mechanics of spatially replicated sampling programmes to detect environmental impacts in a variable world. *Austr. J. Ecol.*, 18:99-116.

Underwood, A.J., 1994. Beyond BACI: sampling designs that might reliably detect environmental disturbances. *Ecol. Applic.*, 4:3-15.

Underwood, A.J., 1996. Environmental Design and Analysis in Marine Environmental Sampling. Intergovernmental Oceanographic Commission Manuals and Guides No 34, UNESCO.

van Belle, G. And Hughes J.P. 1984. Nonparametric tests for trend in water quality. *Water Resource Research* 20:127-136.

Weiss, J., Pöpke, O., Bignert, A., Greyerz, E., Agostoni, C., Riva, E., Giovannini, M., Zetterström, R., 2003. Concentrations of dioxins and other organochlorines (PCB, DDTs, HCHs) in human milk from Seveso, Milan and a Lombardian rural area in Italy: a study performed 25 years after the heavy dioxin exposure in Seveso. *Acta Paediatrica*, 92: 467-472.



4. METODOLOGÍA DE MUESTREO Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

4. Metodología de muestreo y preparación de muestras

El objetivo del Plan de Vigilancia Mundial para dar apoyo a la evaluación de la eficacia del Convenio de Estocolmo son las concentraciones ambientales de fondo en medios que tienen un gran potencial de comparabilidad. La Conferencia de las Partes ha decidido la vigilancia del aire y la exposición humana en la leche o sangre maternas se utilizarán como medios prioritarios para la primera evaluación. Para evaluaciones futuras, la Conferencia de las Partes ha decidido, además, que se complementarán los datos básicos con datos provenientes de otros medios como biota, agua, suelo y sedimentos (SC-2/13). La presente guía se concentra en estos medios prioritarios para la primera evaluación, y se revisará para futuras evaluaciones. Sin embargo, gran parte de este documento se podría aplicar también a los medios complementarios señalados para futuras evaluaciones, con los correspondientes ajustes y consideraciones (por ejemplo, para el muestreo).

A continuación se analizarán algunas consideraciones generales que atañen a todas las matrices del PVM.

Todo el proceso de muestreo debería seguir directrices metodológicas establecidas, que deberían convenirse antes del comienzo de cualquier actividad del programa en una región. De ser posible, las muestras de todos los programas deberían numerarse de la misma forma. El muestreo siempre debería incluir blancos de campo o viaje y, en la medida de lo posible, muestras duplicadas a efectos de compartirlas y realizar análisis de varianza.

La ventana de muestreo para la base de referencia inicial será 2003, más o menos cinco años. La frecuencia y calendarización del muestreo deberían, en lo posible, coordinarse entre las matrices. Como norma, las muestras deberían tomarse al menos en forma anual y en el mismo periodo del año. Para algunas matrices en las que serían menos importantes las influencias estacionales (por ejemplo, la leche materna humana), la frecuencia y duración del muestreo pueden ser diferentes. Para el análisis estadístico de los niveles sería preferible tomar muchas muestras con frecuencia en un mismo lugar en vez de tomar pocas muestras en muchos lugares. En el Capítulo 3 se proporciona más orientación sobre la cantidad de las muestras.

Para todas las muestras debería considerarse la posibilidad de un banco de muestras. Se trata de una actividad costosa, que exige muchos recursos y que debe ser sostenible a largo plazo. Sin embargo, los bancos de muestras, bien gestionados, pueden ayudar a entender con más claridad las exposiciones a lo largo del tiempo (por ejemplo, para nuevos COP) y también pueden utilizarse en estudios retrospectivos. Convendría preparar y analizar opciones para su inclusión en el plan de aplicación del Plan de Vigilancia Mundial.

4.1. Aire

4.1.1. Diseño experimental

Sitios de muestreo

El objetivo de la red de muestreo de aire ambiente es obtener datos representativos para evaluar las tendencias temporales y el transporte regional y mundial de los COP. Consideramos datos como «representativos» cuando existe una cantidad suficiente de sitios de muestreo como para sacar conclusiones generales sobre las tendencias de los COP, y no porque sean representativos de la heterogeneidad de esa región. El Capítulo 3 (Consideraciones estadísticas) muestra que no es económicamente factible realizar la cobertura geográfica total de una región o continente específico, y que requeriría una red de muestreo extremadamente densa así como considerable trabajo previo de investigación para evaluar la variabilidad regional de concentraciones de COP en el aire.

Inicialmente, para tratar tendencias en COP, el PVM debería procurar tener en cada región, por lo menos:

- De tres a cinco estaciones con un muestreo activo de alto volumen
- Una red de 10 a 15 estaciones de muestreo pasivo ordenadas en una cuadrícula con una separación de $20^{\circ} \times 20^{\circ}$ aproximadamente para aumentar la cobertura geográfica². Los muestreadores pasivos deberían colocarse en los sitios de alto volumen para efectos de comparación.

Estos sitios pueden ubicarse céntricamente a fin de obtener información sobre las tendencias temporales de las fuentes regionales. Es necesario que estén lo suficientemente alejados de centros urbanos e industriales y de otras fuentes de COP para que reflejen concentraciones típicas de una gran zona alrededor del sitio (al menos 100 km. de radio). Entre los requisitos que deben reunir estos sitios cabe señalar la disponibilidad de observaciones meteorológicas y personal de estación que pueda ser capacitado en técnicas de muestreo. En la decisión regional sobre la elección de un sitio también se pueden tomar en cuenta consideraciones geográficas. En América del Norte, Europa y el Ártico ya se han establecido algunas estaciones como parte de los programas de la Red Integrada de Deposición Atmosférica (IADN), el Programa de Cooperación para la Vigilancia y Evaluación de la Transmisión de Contaminantes del Aire a Largas Distancias en Europa (EMEP) y el Programa de Vigilancia y Evaluación del Ártico (AMAP), estaciones que serían usadas para la PVM. La red de vigilancia de COP en Asia Oriental, coordinada

² También podrían considerarse otras técnicas o tecnologías que proporcionen datos comparables.

por Japón, que actualmente genera mediciones de nueve COP del Convenio de Estocolmo en varios países de Asia Oriental. En otras regiones, se debería hacer uso de los sitios para vigilancia de la calidad del aire existentes que cumplan con los criterios apropiados para selección de sitios, como los operados por miembros de la Organización Meteorológica Mundial (OMM) dentro del programa Vigilancia de la Atmósfera Global (VAG).

Esta red puede complementarse con sitios adicionales de muestreo pasivo ubicados en islas o en márgenes continentales que produzcan información para estudiar el transporte transcontinental entre las regiones.

En resumen, se prevén dos tipos de mediciones de toda una serie de COP en cada región:

- **Muestreo acumulativo** (uno o dos días cada semana o en forma continua durante periodos de una a dos semanas) por muestreo activo de alto volumen (velocidad de flujo de $\sim 0,5\text{-}1 \text{ m}^3/\text{min.}$) en unos pocos sitios en cada región. Estas muestras se separarán en fracciones particuladas y gaseosas.
- **Muestreo pasivo acumulativo (difusivo), continuo**, para periodos de integración de tres meses a un año utilizando muestreadores pasivos desplegados en un gran número de sitios, incluidos los sitios de muestreo de alto volumen.

En el anexo 5 se proporcionan ejemplos de protocolos, procedimientos operativos normalizados y una orientación detallada sobre muestreo, tratamiento y análisis de muestras (sólo en la versión electrónica de la presente guía).

Consideraciones sobre los sitios

La combinación de varios de sitios de muestreo activo de largo plazo con un número mayor de sitios de muestreo pasivo dará como resultado un programa de bajo costo con la flexibilidad necesaria para tratar toda una variedad de cuestiones. La disponibilidad regional de laboratorios y la consideración de fuentes y vías de transporte aéreo influirá en la disposición y densidad espacial de la red.

Es importante fomentar la cooperación entre los países de las regiones y la consulta con los responsables de las modelizaciones de COP a fin de garantizar la elección de los mejores sitios, y la normalización de las prácticas de observación. Siempre que sea posible o factible, se debería hacer uso de las instalaciones donde se realizan mediciones de otras composiciones atmosféricas.

La ubicación y la instalación de muestreadores deberían seguir los procedimientos operativos regulares para programas de muestreo de aire. Se debería

proporcionar una descripción detallada de todos los sitios seleccionados. A continuación se describen otros criterios generales:

- Representatividad regional: Un lugar libre de influencias locales de COP y de otras fuentes de contaminación a fin de que el aire de las muestras sea representativo de una región circundante mucho más amplia.
- Mínimas influencias de mesoescala de la circulación meteorológica: Un lugar libre de las fuertes variaciones sistemáticas diurnas en la circulación local causadas por la topografía (por ejemplo, los vientos de montaña ascendentes o descendentes, la circulación de brisas en costas o lagos).
- Estabilidad a largo plazo: En aspectos como infraestructura, compromiso institucional y gestión territorial de los alrededores.
- Mediciones auxiliares: Para los super-sitios, otras mediciones de la composición atmosférica y la velocidad del viento meteorológico, temperatura y humedad, y una medición de la estabilidad de la capa límite. En el caso de los sitios pasivos, la velocidad del viento meteorológico, temperatura y humedad.
- Infraestructura y servicios apropiados: Energía eléctrica, accesos, instalaciones, plataformas, torres y caminos.

Caracterización del transporte a los sitios

Evaluando las vías de transporte a escala regional y global se pueden entender mejor las concentraciones y tendencias de los COP en un sitio determinado. Para ello es necesario comprender las vías de transporte aéreo hacia el sitio a escala local (mesoescala) y a gran escala (sinóptica), lo que puede lograrse mediante mediciones meteorológicas locales que tipifiquen las influencias de mesoescala y el uso de los modelos de transporte de Lagrange o Euler para reconstruir las vías de transporte de gran escala hacia el sitio. También es importante que para los COP solubles de agua se considere el transporte oceánico y fluvial y el intercambio agua-aire, en especial para sitios ubicados en litorales.

Como primer paso, puede ser útil y esclarecedor evaluar los datos del PVM de una región específica usando una medición del potencial de transporte a gran distancia (PTGD) para los diversos COP. La distancia de transporte característica (DTC), definida como la «distancia media» (por analogía con la vida media) para que una sustancia presente en una fase móvil, es un parámetro útil en este contexto, habiendo calculado las DTC en aire y agua usando el modelo TaPL3, que considera diversas vías de degradación y transporte que las sustancias pueden experimentar según sus propiedades físicas y químicas.

cas (Beyer y col., 2000). En el Cuadro 4.1.1. figuran las DTC para sustancias descargadas en aire y agua. Es importante destacar que estas distancias deberían compararse en forma relativa y que dependen de parametrizaciones de modelos (Stroebe y col., 2004).

Cuadro 4.1.1: Distancias de transporte características (DTC en km.) por aire y agua para algunos COP (los COP van en orden de más a menos DTC por aire)

Sustancia	DTC (aire)	DTC (agua)
Hexachlorobenceno	110 000	26 000
PCB (tetrahomólogo)	8900	2900
<i>p,p'</i> -DDE	2800	4300
Toxafeno	2500	9700
PCB (heptahomólogo)	1900	2000
Dieldrina	1100	12 000
Clordano	1000	4000
<i>p,p'</i> -DDT	830	3300
2378-TCDD	810	1300
OCDD	460	1900
Aldrina	100	1800

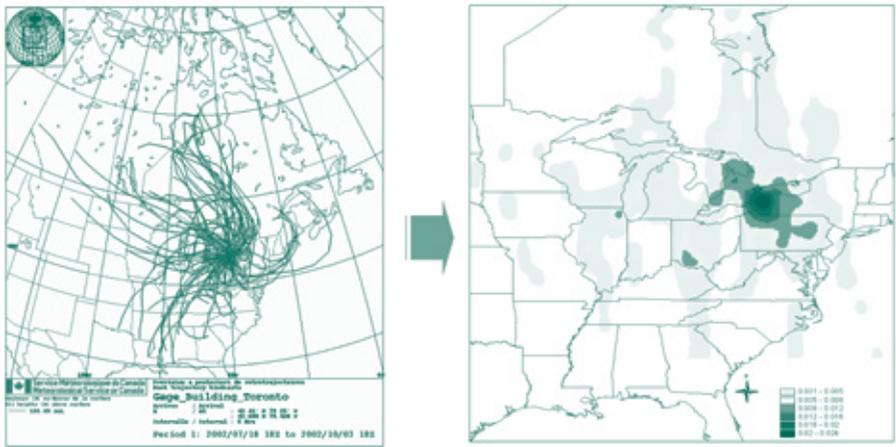
PCB-bifenilo policlorado, DDT – diclorodifeniltricloroetano, DDE – diclorodifeniltricloroetano, TCDD – tetraclorodibenzodioxina, OCDD – octaclorodibenzodioxina.

Los resultados de las DTC sugieren que los COP de la lista con importantes vías de transporte aéreo (los «voladores») son: hexaclorobenceno, los PCB de menor peso molecular, *p,p'*-DDE y toxafeno, mientras que los de importantes vías de transporte acuático (los «nadadores») son: hexaclorobenceno, dieldrina y toxafeno.

Una herramienta común para el análisis de las vías de transporte que puede facilitar la detección e interpretación de tendencias en las concentraciones de COP en el aire se basa en el análisis de la retrotrayectoria de masas de aire. Con este método se reconstruye la vía de transporte por aire hacia un sitio a partir de las observaciones de los campos de viento. Se han aplicado diversas metodologías para mejorar la detección de tendencias, que van del análisis de trayectoria por sectores a los análisis de conglomerados.

Con este último método se utiliza el análisis discriminante para identificar los grupos principales de vías de trayectoria hacia un sitio (Moody y col., 1998). También puede realizarse con muestras que entran en varios rangos percentiles de la distribución de la trayectoria. Otro método que utiliza las trayectorias para determinar las fuentes y las «vías de transporte preferidas» es el análisis de la función de la contribución potencial de la fuente (PSCF) aplicado por primera vez por Hsu y col. (2003a y b). Con este método se determina qué áreas a barlovento en una cuadrícula ubicada en el mapa son las ocupadas con más frecuencia por puntos en una retrotrayectoria de tres a cinco días comparando percentiles de concentración alta y baja de las trayectorias. La comprensión que se obtiene sobre las fuentes a barlovento y tendencias del aire transportado desde esas regiones mediante los análisis mencionados es mucho más eficaz para abordar cuestiones de política que un simple análisis de series temporales de observaciones. Gouin y col., (2005) demostraron la forma en que los mapas de densidad (una modificación del método PSCF) podían usarse para interpretar datos de integración temporal, derivados de muestreadores pasivos (Figura 4.1.1) mediante la identificación de una cuenca atmosférica asociada con el historial de una masa de aire transportada a un sitio específico.

Figura 4.1.1: Ejemplo de un mapa de densidad de probabilidad (imagen derecha) elaborado a partir de retrotrayectorias de masas de aire diarias durante tres días para una muestra de aire con integración temporal.



Existen varios modelos de transporte de COP a escala regional y global en el medio ambiente, incluida la atmósfera (Capítulo 4 del RBA/STP Global Report, UNEP, 2003). Simulan la gran distribución espacial y temporal de un compuesto de COP incluyendo los procesos de emisiones directas a la atmósfera, transporte y dispersión en los vientos, la transformación química en la atmósfera y el intercambio aire-superficie. Estos modelos pueden ser modelos de caja de resolución tosca (Breivik y Wania, 2002, MacLeod y col., 2001, Wania y col., 1999) o modelos de base meteorológica con una alta definición espacial y temporal (ej., Koziol y Pudykiewicz, 2001, Semeena y Lammel, 2003, Hansen y col., 2004). En cualquiera de los casos el tamaño del dominio del modelo va de regional a global. Estos modelos pueden ser útiles en el diseño de redes y pueden evaluarse usando observaciones de COP. Los datos, junto con los modelos, pueden utilizarse para respaldar la evaluación de la eficacia de medidas tomadas para cumplir el Convenio de Estocolmo. Es probable que sea un proceso iterativo en que las diferencias entre las predicciones de los modelos y las mediciones sean identificadas y utilizadas para mejorar el diseño del modelo y la estrategia de medición. Por su inherente complejidad, se prevé que el uso de modelos de transporte para la primera aplicación sea limitado.

4.1.2. Matrices de muestra

El aire ambiente es una matriz importante ya que su tiempo de respuesta a los cambios en las emisiones atmosféricas es muy corto, y es un elemento ambiental relativamente bien mezclado. Asimismo, es un punto de entrada en las cadenas alimentarias y un medio de transporte mundial. Se precisan datos de aire para validar modelos de transporte atmosférico de COP. Existen algunas redes de muestreo. Como se mencionó anteriormente, se pueden combinar muestreadores activos y pasivos, lo que ofrece una oportunidad para crear un programa con buena relación costo-eficacia. Tanto en el muestreo activo como en el pasivo, los COP que se encuentran en el material particulado y/o en fase gaseosa en el aire se filtran, separan, concentran en un medio filtrante y extraen en una pequeña cantidad de solvente orgánico para su posterior análisis químico.

4.1.3. Muestreo y manipulación de muestras

El muestreo de aire requiere las siguientes condiciones: (1) muestreadores de aire pasivos y activos, (2) personal capacitado en la estación para operar y mantener los muestreadores de alto volumen, (3) una preparación meticulosa de medios de muestreo puros en los laboratorios donde se realizan los procedimientos de extracción y los análisis químicos. Los métodos de muestreo

y los procedimientos de garantía y control de calidad deberían, en la medida de lo posible, tomarse de programas de vigilancia del aire existentes para COP, pero será necesaria su adaptación y validación para aplicarlos a las condiciones, los niveles de concentración y la temperatura específicas de los sitios de muestreo. A continuación se definen los métodos de muestreo de alto volumen y muestreo pasivo. Se prevén otras estrategias de muestreo que pueden generar datos comparables para informes nacionales y regionales y que también deberían tomarse en consideración. Aunque algunos métodos indirectos como el muestreo de vegetación y de deposiciones constituyen parámetros válidos para evaluar las cargas ambientales, no se deberían utilizar para evaluar cuantitativamente las concentraciones en aire.

Muestreo de alto volumen

Los muestreadores de alto volumen deberían tener una abertura con selector de tamaños a fin de recolectar sólo las muestras que no sobrepasen los 10 micrómetros de diámetro. El muestreo debería realizarse aplicando las técnicas habituales de las redes de vigilancia a largo plazo que se utilizan para áreas templadas (por ejemplo, Fellin y col., 1996; Environment Canada, 1994) y regiones de subtropicales a tropicales (por ejemplo, el Ministerio de Medio Ambiente de Japón y el Instituto Nacional de Estudios Ambientales). Estos grupos recomiendan el uso de la técnica de separar las partículas de los gases combinando filtros de fibra de vidrio en serie con dos absorbedores de gas. La naturaleza de los absorbedores utilizados debe corresponder a las necesidades del programa de vigilancia. Para mediciones a largo plazo las opciones más recomendables para los especialistas experimentados que vayan a planificar un estudio regional son:

- Dos discos de espuma de poliuretano, ya que algunas sustancias volátiles (ej. clorobencenos) no son fáciles de captar. En este caso, hay que acortar los tiempos de muestreo (ej. especialmente cuando el clima es templado)
- Combinación de espuma de poliuretano y resina de copolímero de estireno-divinilbenceno (PUF/XAD) en general para extracción y análisis de ambos medios en conjunto
- Espuma de poliuretano seguida de discos de fieltro de fibra de carbono activo.

Se necesitan dos absorbedores para revisar en forma periódica las pérdidas por rotura y para evitar pérdidas substanciales de algunos compuestos relativamente volátiles (ej. el hexaclorobenceno), en especial en zonas tropicales.

Las muestras pueden tomarse uno o dos días, una vez a la semana o cada dos, aunque pueden requerirse más períodos de muestreo para fines de

detección. Cada cuarta muestra debería incluir un blanco de campo. Se trata de un conjunto de filtro y absorbentes tratados exactamente de la misma forma que las muestras, incluso su colocación en el muestreador, salvo que no se envía aire a través de ellos. El límite de detección del método (LDM) suele determinarse por las cantidades de referencia en estos blancos mas que por el límite de detección del instrumental.

Los filtros y absorbedores son pretratados antes del muestreo según una metodología similar a la descrita por Fellin y col. (1996). Las muestras deberían colocarse en el cabezal del muestreador usando prácticas ambientales y de manipulación libres de contaminación y de pérdidas por volatilización. Muchos COP son semivolátiles y pueden evaporarse de los medios de muestreo si se calientan en forma apreciable por encima de la temperatura ambiente. Después del muestreo, las muestras y blancos de campo son extraídos en el solvente apropiado (ej. hexano y diclorometano, por lo general) colocándolos en un extractor Soxhlet con 450 ml. de solvente, y se reduce su volumen hasta llegar a 20 ml aproximadamente (ej. véase Fellin y col., 1996). Luego, estos extractos se dividen en dos, se colocan en viales que han sido pesados y limpiados con anterioridad, y se sellan. Una mitad se envía al laboratorio y la otra mitad se archiva. Este archivo es de suma importancia, ya que funciona como reserva en caso de pérdida accidental de muestras durante el envío o el análisis del laboratorio. Permite asimismo volver a analizar las muestras más adelante, cuando pueden haberse perfeccionado las técnicas de análisis y haya nueva información que obtener (por ejemplo, datos sobre otros COP).

Muestreo pasivo

El muestreo pasivo de COP ha experimentado un considerable desarrollo tecnológico en el último decenio. Los primeros estudios usaban dispositivos de membrana semipermeable (SPMD) para investigar los COP a grandes escalas espaciales (Ockenden y col., 1998). Actualmente, se hacen los muestreadores con discos de espuma de poliuretano (PUF) (Shoeib and Harner, 2002) y resina de copolímero de estireno-divinilbenceno (XAD) (Wania y col., 2003), que han sido adoptados en todas partes. Estos muestreadores se han usado para cartografiar la variabilidad espacial de COP en estudios regionales (Motelay-Massei y col., 2005; Gouin y col., 2005; Daly y col. 2007) y a escala continental en América del Norte (Shen y col., 2004, 2005, 2006), y Europa (Jaward y col., 2004 a, b). Los primeros resultados del estudio de Muestreo Pasivo Atmosférico Mundial (GAPS) han demostrado la viabilidad de estos muestreadores para la cartografía espacial global en más de

60 sitios en todo el mundo (Pozo y col., 2006). Un aspecto clave de los GAPS es la transferencia de tecnología y la creación de capacidad – especialmente en regiones que carecen de datos sobre COP. Recientemente, se han emprendido numerosas actividades de muestreo pasivo regional en Europa y el este de Asia (Jaward y col., 2004a, 2004b, 2005 – coordinados por la Universidad de Lancaster, Reino Unido), y en Europa central y oriental, en el recientemente creado Centro de Europa central y oriental para los contaminantes orgánicos persistentes (CEEPOPCTR) de la Universidad Masaryk, en Brno, República Checa, algunos de ellos como estudios únicos, y otros con carácter continuo.

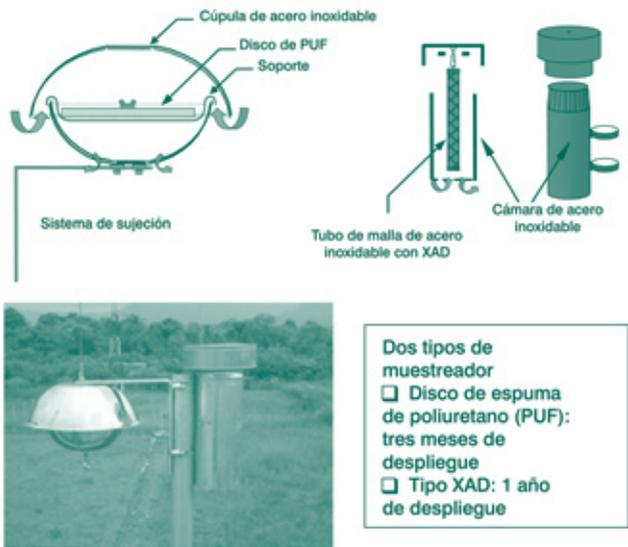


Figura: 4.1.2: Esquema y fotografía de muestreadores de aire pasivos con disco de PUF (izquierda), y a base de XAD.

Las tasas de muestreo para muestreadores de discos de PUF son normalmente de 3 a 4 m³ /día (Pozo y col., 2006), de modo que un despliegue de tres meses proporciona un volumen de muestra de aire equivalente de 270 a 360 m³, que es suficiente para detectar la mayoría de COP. También se han incorporado periodos de integración de menos de 1 mes con buenos resultados. Se ha evaluado el efecto del viento sobre la tasa de muestreo

en las cámaras con diseño de cúpula en condiciones controladas (Tuduri y col., 2006), a partir de resultados de estudios de campo (Pozo y col., 2004; Klanova y col., 2006) y utilizando modelos de simulación de flujo (Thomas y col., 2006). Generalmente, la cámara es capaz de amortiguar el efecto del viento en la tasa de muestreo (al mantener el flujo de aire dentro de la cámara a menos de ~ 1 m/s). No obstante, se han observado mayores tasas de muestreo en sitios expuestos al viento, o ubicados en costas y montañas (Pozo y col., 2004, 2006).

Se puede obtener una medida más precisa del volumen de aire de la muestra inyectando al sorbente, antes de su exposición, cantidades determinadas de «compuestos de purificación», que corresponden a sustancias clasificadas como isótopos o compuestos nativos que no existen en la atmósfera y que cubren un amplio espectro de volatilidad (evaluada según su presión de vapor y/o su coeficiente de partición octanol-aire, KOA). Se utiliza la pérdida de compuestos de depuración durante el periodo de muestreo para calcular el volumen de aire efectivo de la muestra (Pozo y col., 2004, 2006). Luego se calcula la concentración de aire con base en este volumen de aire y la cantidad de sustancias químicas recolectadas durante el periodo de muestreo. Cuando se utilizan compuestos de depuración se pueden registrar concentraciones semicuantitativas de los muestreadores de discos de PUF con una exactitud estimada hasta un factor de 2, aproximadamente (Gouin y col., 2005). De otra manera, los resultados pueden registrarse como cantidad/muestreador o como concentraciones, aplicando una tasa de muestreo inferida con anterioridad. En este caso, hay que reconocer que la incerteza de los datos es mayor.

Es imperativo poder explicar el acercamiento al equilibrio que puede darse en los COP más volátiles (ej. HCB) (Harner y col., 2004; Gouin y col., 2005; Pozo y col., 2006). Esta consideración se aplica principalmente a los muestreadores de discos de PUF, que tienen menor capacidad en comparación con los muestreadores de XAD. El efecto es mayor a temperaturas más altas, en las que el equilibrio se traslada a la fase de gas atmosférico, y la capacidad de los sorbentes del muestreo se encuentra considerablemente disminuida. Es importante destacar que esta capacidad limitada de los discos de PUF es necesaria para que puedan usarse los compuestos de depuración (que poseen una volatilidad similar a los COP) para establecer las tasas de muestreo específicas de un sitio. Como alternativa, las capacidades de los discos de PUF pueden mejorar impregnándolos con polímeros absorbentes, como XAD en polvo. No obstante, este procedimiento excluiría el uso de compuestos de depuración.

Las tasas que arrojan los muestreadores de XAD son algo más bajas: $\sim 0.5 \text{ m}^3/\text{día}$ (Wania y col., 2003). Estos muestreadores están diseñados para integrar durante todo un año con un volumen de muestra de aire equivalente a alrededor de 180 m^3 . Los experimentos con túneles de viento que miden la tasa de captación con una velocidad del viento de 5 a 15 m/s mostraron que la protección usada en los muestreadores de XAD amortigua lo suficiente el movimiento del aire cercano a la superficie absorbente como para asegurar que la difusión molecular controle la tasa de captación (Wania y col., 2003). El acercamiento al equilibrio no representa preocupación en los muestreadores a base de XAD debido a la capacidad relativamente alta de la XAD (en comparación con la PUF) (Shen y col., 2002). No obstante, también aquí se descarta la posibilidad de usar compuestos de depuración para evaluar tasas de muestreo específicas de un sitio.

Antes del uso, los sorbentes como los discos de PUF y la resina de XAD, son prelimpiados mediante extracción secuencial con Soxhlet usando una combinación de solventes polares y no polares (ej., acetona: hexano y/o acetona seguida de hexano). Las muestras son almacenadas en frascos de vidrio, o recipientes de metal, o tetrafluoretileno, a prueba de gases, enjuagados con solvente antes y después del despliegue. Debería desplegarse un blanco de campo en cada sitio para evaluar a contaminación potencial. Normalmente se insertan en la cámara de muestreo, y se sacan inmediatamente; luego se almacenan y tratan como una muestra. Las muestras son extraídas con las mismas técnicas descritas anteriormente para las muestras activas de aire. Asimismo, el análisis de los extractos se realiza según los procedimientos descritos en el Capítulo 5.

4.1.4. Consideraciones para análisis de tendencias temporales

En el Capítulo 3 (Consideraciones estadísticas) se exponen las consideraciones clave para efectuar análisis de tendencias con datos ambientales. Aunque gran parte del análisis que se presenta se refiere a datos biológicos, muchos puntos ahí expuestos son aplicables a las muestras de aire y deberían considerarse al planificar una estrategia de muestreo.

El análisis de tendencias para datos de aire, en particular datos de volúmenes grandes, posee una complejidad adicional, que se debe a la naturaleza receptora del aire (el aire tiene una capacidad relativamente baja para los COP) y a los periodos de muestreo relativamente cortos para muestras de aire de gran volumen (días, en general). Por lo tanto, es típico que los datos de series cronológicas para el aire normalmente hayan demostrado una periodicidad que puede haber ocurrido en forma estacionaria o durante cortos

intervalos. Más aún, esta «armonía» depende del compuesto y del lugar. La Filtración Digital (FD) (Hung y col., 2002) y la Regresión Dinámica Armónica (DHR) (véase Figura 4.1.3; Becker y col., 2006) son dos técnicas que se han usado satisfactoriamente para evaluar tendencias temporales.

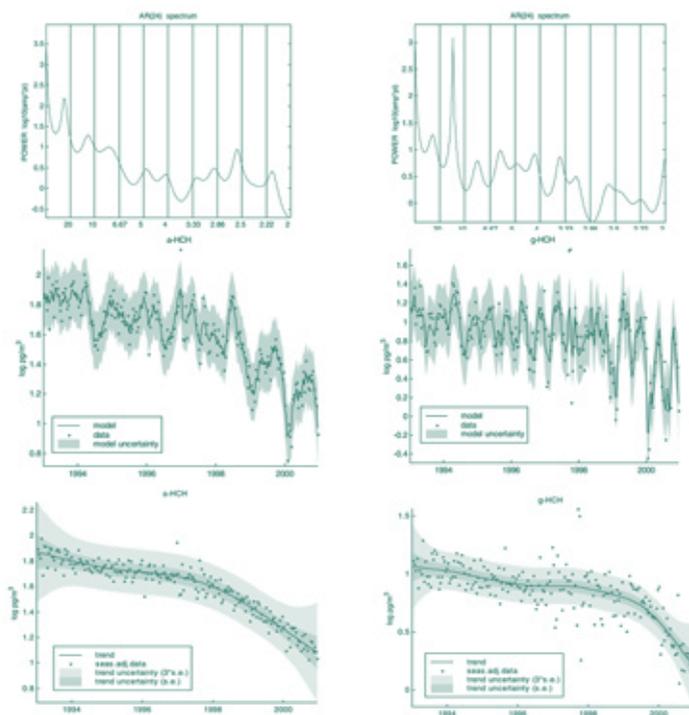


Figura 4.1.3.: Ejemplo de Regresión Armónica Dinámica (DHR) para datos de muestreo activos para a- y g-HCH (hexaclorociclohexano) desde 1993 a 2000 en el Monte Zeppelin, en Svalbard, Noruega. Armónicos (panel superior) – Se muestran armónicos en periodos de dos semanas y varían según el tiempo y las sustancias, y pueden dar información sobre el comportamiento químico por periodos cortos (ej., patrones inter o intraestacionales); Ajustes del modelo (panel central) – Se comparan las concentraciones medidas con el modelo ajustado para la incerteza con niveles de confianza de 95%; Tendencias (panel inferior) – Se usan datos ajustados estacionalmente para evaluar tendencias de largo plazo con una incerteza dada para niveles de confianza 95% y 90% y (Becker y col., resultados no publicados).

El tema del cambio climático y su efecto en la trayectoria de los contaminantes introduce más complejidad aún en el análisis de los datos de tendencias temporales (Macdonald y col., 2005). Ya han sido demostradas (Ma y col., 2004) las correlaciones entre las concentraciones en aire de los COP y variaciones climáticas de baja frecuencia (ej. la Oscilación del Atlántico Norte - NAO, la Oscilación Meridional «El Niño» (ENSO) y el patrón Pacífico/Norteamérica (PNA)). Este hecho constituye una preocupación especial en regiones como el Ártico donde se exacerban los efectos de los aumentos de las temperaturas esperados y sus correspondientes ciclos geofísicos (Macdonald y col., 2005). Además del aumento de las temperaturas, otros trastornos meteorológicos relacionados con el cambio climático (ej. Incremento de inundaciones, sequías) pueden afectar la movilidad de los COP y las tendencias de las concentraciones en el aire.

Todos estos temas deberían ser considerados al momento de interpretar las tendencias. Como estos procesos tienen particularidades propias de los sitios en que se producen, es importante analizar las tendencias de cada sitio por separado, y no suponer que los procesos tienen una cobertura regional que abarca un número determinado de sitios. Esta estrategia ayudará además a asegurar la comparabilidad de los datos.

4.1.5. Referencias

Becker, S., Halsall, C. J., Tych, W., Hung, H. H., Attewell, S., Blanchard, P., Li, H., Fellin, P., Stern, G., Billeck, B., Friesen, S. 2006. Resolving the long-term trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Canadian arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3217-3222.

Becker, S., Halsall, C. J., Tych, W., Su, Y., Hung, H. H., Kallenborn, R. Trend analysis of ??and ?-HCH air concentrations in the Norwegian Arctic. Unpublished results.

Beyer, A., Mackay, D., Matthies, M., Wania, F., Wenster, E. 2000. Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 34, 699-703.

Breivik, K., Wania, F., 2002. Evaluating a model of the historical behaviour of two hexachlorocyclohexanes in the Baltic Sea environment. *Environ. Sci. Technol.*, 36:1014-1023.

Daly, G. L., Y. D. Lei, C. Teixeira, D.C.G. Muir, L. E. Castillo, L.M.M. Jantunen, F. Wania, 2007. Organochlorine pesticides in soils and atmosphere of Costa Rica. *Environ. Sci. Technol.* (en prensa).

Environment Canada, 1994. Great Lakes Water Quality Agreement Annex 15, Integrated Atmospheric Deposition Network Sampling Protocol Manual, Report #ARD 94-003.

Fellin, P., Barrie, L. A., Dougherty, D., Toom, D., Muir, D., Griff, N., Lockhart, L. and Billeck, B., 1996. Air monitoring in the Arctic; results for selected persistent organic pollutants for 1992. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 253-261.

Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., Mackay, D. 2005. Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes basin. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9115-9122.

Hansen, K. M., Christensen, J. H., Brandt, J., Frohn, L. M., Geels, C., 2004. Modelling atmospheric transport of persistent organic pollutants in the Northern Hemisphere with a 3-D dynamical model: DEHM-POP. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4:1339-1370.

Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B., 2004. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants (POPs): 1. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs). *Environ. Sci. Technol.* 38, 4474-4483.

Hsu, Y. K., Holsen, T. M., Hopke, P. K., 2003a. Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago. *Atmos. Environ.*, 37:545-562.

Hsu, Y. K., Holsen, T. M., Hopke, P. K., 2003b. Locating and quantifying PCB sources in Chicago: Receptor modelling and field sampling. *Environ. Sci. Technol.*, 37:681-690.

Hung, H., Halsall, C. J., Blanchard, P., Li, H. H., Fellin, P., Stern, G., Rosenberg, B. 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 36, 862-868.

Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A. J., Jones, K. C., 2004a. Passive air sampling of PCBs, PBDEs and organochlorine pesticides across Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 38:34-41.

Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A. J., Jones, K. C., 2004b. Passive air sampling of PAHs and PCNs across Europe. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23. 1355-1364.

Jaward, F. M., Zhang, G., Nam, J. J., Sweetman, A. J., Obbard, J. P., Kobara, Y., Jones, K. C. 2005. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8638-8645.

Klanova, J., Kohoutek, J., Hamplova, L., Urbanova, P., Holoubek, I. 2006. Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 1.

Performance assessment for seasonal and spatial variations, *Environmental Pollution* 144, 393-405.

Koziol, A. S., Pudykiewicz, J. A., 2001. Global-scale environmental transport of persistent organic pollutants. *Chemosphere*, 45:1181-1200.

Ma, J., Hung, H., Blanchard, P. 2004. How do climate fluctuations affect persistent organic pollutant distribution in North America? Evidence from a decade of air monitoring data. 2004. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2538-2543.

Macdonald, R., Harner, T., Fyfe, J. 2005. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Sci. Total Environ.* 342, 5-86.

MacLeod, M., Woodfine, D. G., Mackay, D., McKone, T. E., Bennett, D.H., Maddalena, R., 2001. BETR North America: A regionally segmented multimedia contaminant fate model for North America. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 8:156-163.

Moody, J. L., Munger, J. W., Goldstein, A. H., Jacob, D. J., Wofsy, S. C., 1998. Harvard Forest regional-scale air mass composition by Patterns in Atmospheric Transport History (PATH), *J. Geophys. Res.*, 103(D11), 13181-13194, 10.1029/98JD00526.

Motelay-Massei, A., Harner T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B. 2005. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5763-5773.

Ockenden, W. A., Prest, H. F., Thomas, G. O., Sweetman, A., Jones, K. C. 1998. Passive air sampling of PCBs: Field calculation of atmospheric sampling rates by triolein-containing semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1538-1543.

Palmes, E. D., Gunnison, A. F., 1973. Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 34,78-81.

Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S. 2004. Passive sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6529-6537.

Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D. C. G., Jones, K. C., Barrie, L. A. 2006. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4867-4873.

- Semeena, S., Lammel, G., 2003. Effects of various scenarios of entry of DDT and α -HCH on the global environmental fate as predicted by a multicompartiment chemistry-transport model. *Fresenius Environ. Bull.*, 12:925-939, Special Issue.
- Shen, L., Lei, Y. D., Wania, F., 2002. Sorption of chlorobenzene vapors on styrene-divinylbenzene polymer. *J. Chem. Eng. Data*, 47:944-949.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., 2004. Hexachlorocyclohexanes in the North American atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 38:965-975.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., 2005. Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environ. Sci. Technol.* 39: 409-420.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Xiao, H. 2006. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere. *Environ. Pollut.*, 144, 434-444.
- Shoeib, M., Harner, T., 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 36:4142-4151.
- Stroebe, M., Scheringer, M., Held, H., Hungerbuhler, K. 2004. Inter-comparison of multimedia modeling approaches: modes of transport, measures of long-range transport potential and the spatial remote state. *Sci. Total Environ.*, 321, 1-20.
- Tuduri, L., Harner, T., Hung, H. 2006. Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates, *Environmental Pollution* 144, 377-383.
- Thomas, J., Holsen, T. M., Dhaniyala, S. 2006. Computational fluid dynamic modeling of two passive samplers, *Environmental Pollution* 144, 384-392.
- UNEP, 2003. Chapter 4 Assessment of Major Transport Pathways. In: Global Report of the Regional Based Assessment of Persistent Toxic Substances (RBA/PTS) of the Global Environmental Facility (GEF), United Nations Environmental Programme (UNEP) Chemicals, Geneva, Switzerland, pp. 137-159.
- Wania, F., Mackay, D., Li, Y.-F., Bidleman, T. F., Strand, A., 1999. Global chemical fate of α -hexachlorocyclohexane. 1. Evaluation of a global distribution model. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18:1390-1399.
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., 2003. Development and calibration of a resin-based passive sampling system for persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 37:1352-1359.

Referencias electrónicas

AMAP	http://www.amap.no
CEEPOPsCTR	http://www.recetox.muni.cz/ceepopsctr/research-projects.html
East Asian POPs Network	http://www.env.go.jp/en/chemi/pops.html
EMEP	http://www.emep.int.html
GURME	http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/gaw_home.html
IADN	http://www.msc-smc.ec.gc.ca/iadn/index_e.html
Lancaster Environment Centre	http://www.lec.lancs.ac.uk/
University of Toronto (Wania Group)	http://www.utsc.utoronto.ca/~waniamain.html
OMM/VAG	http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/gaw_home.html

4.1. Leche y sangre humanas como indicadores biológicos

4.2.1. Introducción

Tanto la leche como la sangre humanas han sido utilizadas como marcadores de la exposición humana a ciertos contaminantes orgánicos persistentes (COP). Estos dos medios humanos de muestreo pueden revelar tendencias temporales comparables en una población determinada ya que integran la exposición ambiental así como la exposición dietaria relacionada con diversos hábitos de consumo. Además, la leche y la sangre maternas humanas proporcionan importante información en materia de exposición relativa a la transferencia de COP a lactantes, mientras que la sangre humana se presta para el estudio de la exposición de la población general.

Leche materna

Hace ya varias décadas que la leche materna ha sido usada en todo el mundo en programas para observar las cargas corporales de los COP. Su objetivo ha sido evaluar la carga corporal de contaminantes en neonatos, tomando la leche materna como herramienta sin tener que aplicar técnicas invasivas de muestreo en los recién nacidos. Otro concepto importante en los estudios de leche materna es que reflejan la integración de la contaminación en un nivel trófico alto. De esta forma, las muestras de leche materna reflejan la absorción en diferentes regiones: el grado de contaminación y los distintos hábitos de consumo. Además, estos estudios también se utilizan como herramientas generales para la vigilancia biológica. Los programas de vigilancia continua de la leche materna se han concebido, por lo tanto, para evaluar los niveles de contaminación ambiental de parte de las sustancias lipófilas en diferentes áreas dentro de un mismo país, y de un país a otro. Se han evaluado las

tendencias de los niveles y la efectividad de las normativas comparando estos estudios con investigaciones anteriores.

La OMS ha instrumentado programas de vigilancia organizados (en leche materna). Algunos países cuentan con programas sistemáticos de vigilancia de la leche materna con los que han analizado gran número de mujeres durante largos periodos utilizando métodos de muestreo regulares. La OMS organizó tres rondas de estudios de exposición en 1987-1988, 1992-1993 y 2000-2001 sobre niveles de COP específicos en leche materna (OMS 1989, 1996, van Leeuwen y Malisch 2002, Malisch y van Leeuwen 2003). Los objetivos principales de estos estudios eran: 1) recabar más datos fiables y comparables sobre concentraciones de PCB, PCDD y PCDF en la leche materna para una mejor evaluación del riesgo de salud en lactantes, 2) proporcionar un panorama de los niveles de exposición en varios países y áreas geográficas, 3) determinar las tendencias de los niveles de exposición. Diecinueve países europeos, así como otros países del mundo, participaron en la segunda ronda, en la que se determinaron concentraciones de PCB, PCDD y PCDF en muestras de leche recogidas en un total de 47 áreas. La tercera ronda del estudio de exposición coordinado por la OMS comenzó en 2000. A fin de recolectar datos en más países, aparte de la región europea, el estudio se organizó en conjunto con el Programa Internacional de Seguridad de las Sustancias Químicas (IPCS) y el Sistema Mundial de Vigilancia del Medio Ambiente/Programa de Vigilancia y Evaluación de la Contaminación de los Alimentos (SIMUVIMA/Alimentos) de la OMS. En esta última ronda de estudios de exposición participaron 18 países y se analizaron muestras de leche de 62 áreas diferentes. Existen datos de tendencias históricas para PCDD/PCDF y PCB en algunos de estos países (ej. Becher y col. 2002). En algunos se incluyó un estudio piloto de concentraciones de otros COP, además del PCDD/PCDF y PCB para esta última investigación. En esos análisis se utilizaron muestras combinadas de leche materna. Se ha puesto en marcha una cuarta ronda de estudios de exposición, organizada por el SIMUVIMA/Alimentos de la OMS, que abarca los doce COP. El objetivo principal de esta cuarta ronda es recopilar datos fiables y comparables sobre los niveles de COP en la leche materna, lo que constituirá la base para determinar tendencias temporales en la exposición a COP. Se cuenta con resultados preliminares que indican que la investigación es factible, viable y sostenible.

Sangre humana

Desde principios de la década de 1990, el Programa de Vigilancia y Evaluación del Ártico (AMAP) ha organizado una exhaustiva vigilancia de

la sangre materna humana³ en el Ártico a base de estudios con protocolos normalizados para recolección y análisis de muestras. La sangre materna, complementada con algunos datos de la leche materna, ha sido empleada para evaluar los COP y la salud humana (AMAP 1998, 2004). Mediante este programa se ha creado un programa internacional de garantía y control de calidad para análisis de plasma sanguíneo, con pruebas de anillo sistemáticas de los estándares de referencia, lo que ha permitido que muchos laboratorios del Ártico generen datos confiables sobre plasma materno humano y sangre del cordón umbilical (CTQ, Quebec, Canadá). Los resultados indican que el estudio de la sangre es factible, viable y sostenible.

La Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA) de América del Norte está llevando a cabo un programa de vigilancia trinacional de sangre materna en México, Canadá y Estados Unidos. El programa de la CCA aplica el método y los protocolos establecidos por el AMAP. Un componente significativo del programa de la CCA consiste en equipar laboratorios para la vigilancia ambiental humana en México. Ha implicado capacitar en prácticas de laboratorio a técnicos mexicanos en Canadá, compartir materiales de referencia conocidos y desconocidos, y participar en la prueba de anillo de garantía y control de calidad de el AMAP.

Algunas consideraciones metodológicas generales relativas a la elección de un medio de muestra

Desde hace tiempo, en el SIMUVIMA/Alimentos y, recientemente, en un taller del PNUMA (PNUMA 2003) se reconoce que la leche materna es una matriz preferente para los COP por el hecho de que la leche materna no es invasiva y se puede obtener una cantidad fácilmente de mujeres lactantes cuyos hijos son considerados un grupo de la población vulnerable. Existen, sin embargo, tres tejidos principales que se utilizan normalmente para medir los niveles de COP a fin de evaluar la exposición del niño: la sangre de la madre, la sangre del cordón umbilical y la leche materna. Diversos estudios han mostrado correlación entre los niveles de contaminantes en estos compartimentos (Jarrell y col. 2005, Muckle y col. 2001). Recientemente se ha completado un estudio exhaustivo de las relaciones entre la leche materna, la sangre materna y la sangre del cordón umbilical de un grupo de pares madre/hijo de Chukotka, Rusia (Anda y col., presentado). A continuación se resumen algunos de los resultados del artículo:

- Los niveles de COP en la sangre materna se correlacionan bien con los niveles correspondientes en la leche materna. Por lo tanto, la leche y san-

³ Inmediatamente después de tomar una muestra de sangre materna, se separa y combina el plasma sanguíneo para el análisis.

gre maternas pueden emplearse por igual en el monitoreo biológico y el monitoreo simple de COP.

- Los contaminantes en la sangre materna arrojan el índice de exposición de la circulación fetal; es muy probable que los niveles de los contaminantes en la sangre materna sean, además, la fuerza impulsora general de las concentraciones de COP en la leche materna, y por lo tanto, de la exposición del lactante. La sangre materna refleja la exposición tanto reciente como pasada, y muestra una respuesta temporal más rápida mientras que la leche se considera más bien como compartimento de depósito. La leche de las madres es el medio de exposición más sensible para el bebé en términos de desarrollo postnatal.
- Varios países han establecido programas a largo plazo para la vigilancia de la sangre humana con estrategias de muestreo que miden la exposición a COP de la población general. Estos valiosos estudios serán contribuciones muy bienvenidas para el Plan de Vigilancia Mundial. No obstante, a fin de promover las posibilidades de comparar datos de la sangre con datos de la leche materna, las siguientes secciones sobre metodología de este capítulo se concentrarán en la sangre materna. Si alguna de las Partes desea establecer estrategias de muestreo dirigidas a la población general y aportarlas al estudio, la Secretaría del Convenio puede ponerla en contacto con las Partes que ya tienen programas establecidos de esta naturaleza.
- Para extraer información sobre la situación de los contaminantes en una población, se deben obtener muestras individuales y datos analíticos individuales. Pueden preverse muestras combinadas para análisis especiales y costosos, como el grupo de las dioxinas, pero entonces la información que se obtenga será limitada a efectos de evaluar estadísticamente tendencias temporales.

Los procedimientos analíticos cada vez son más sensibles y menos costosos. Muchos programas (por ejemplo, AMAP y su programa de garantía y control de calidad) están ayudando a desarrollar la capacidad de los laboratorios en los nuevos estados independientes de Europa oriental, así como en muchos países en desarrollo como Vietnam, Sudáfrica y Brasil. Es continua la necesidad de capacitar al personal y de aplicar nuevas tecnologías. Se trata de una oportunidad única para mejorar la comparabilidad de los datos sobre contaminantes a nivel internacional introduciendo los programas de garantía y control de calidad existentes en los nuevos laboratorios que deseen formar parte de un programa educacional para su personal y participar periódicamente en pruebas de anillo.

El tamaño de la muestra es primordial para el poder estadístico de un estudio. Los cálculos de poder deben ser aplicados cuidadosamente (véase Capítulo 3, Consideraciones estadísticas). Partiendo de fuentes de contaminantes conocidas, del transporte a gran distancia así como de fuentes locales, se deberían aplicar criterios de estratificación de la población para el muestreo como forma de obtener una mejor comparabilidad y de reducir la variabilidad. Para estratificar una población se deberían considerar las poblaciones más gravemente expuestas (exceptuando la exposición ocupacional), que podrían ser objeto de un estudio más detallado sobre las poblaciones rurales, urbanas y/o piscívoras. Se ha demostrado que las poblaciones indígenas del Ártico y África tienen distintos problemas de contaminación.

Comentarios generales relacionados a la elección de un medio de muestreo, grupo de estudio y número de muestras

La leche materna y la sangre humana son dos buenos medios de muestra para evaluar la exposición de seres humanos a COP. Además, estos medios pueden utilizarse para demostrar posibles tendencias temporales y variaciones en los niveles regionales, y así mostrar la efectividad de las normativas sobre el uso de COP.

- El muestreo de leche materna no es invasivo y, generalmente, se puede obtener leche de madres lactantes en cantidades razonables. No obstante, en ciertas poblaciones puede ser difícil conseguir muestras de leche materna en el periodo requerido, de dos a cuatro semanas después del parto.
- El muestreo de sangre es invasivo, pero no es difícil tomar las muestras en las madres antes del parto. Sin embargo, en ciertas culturas el muestreo de sangre puede no ser aceptable.
- Según las circunstancias locales, las muestras biológicas de origen humano, como la sangre y la leche, deberían considerarse un riesgo biológico potencial. Se deberían aplicar los procedimientos de prevención necesarios tanto para el muestreo como para el manejo de las muestras, no sólo en situaciones donde se puede esperar un problema, como la serología para VIH positivo y la hepatitis.
- El límite de detección para COP será generalmente más bajo en la leche que en la sangre. Esto se debe en parte a la diferencia de lípidos entre los medios y al hecho de que, a diferencia de la sangre, normalmente se pueden obtener importantes cantidades de leche. Al acercarse al límite de detección la precisión del análisis disminuye.
- Una consideración importante a la hora de elegir la leche o sangre maternas como indicadores biológicos es que sólo se obtendrá información de

una parte específica de la población con respecto al género y edad. El muestreo de la sangre puede diseñarse de modo que se exploren otros grupos representativos de una población, por ejemplo hombres (grupos etarios específicos), jóvenes de ambos sexos, escolares o lactantes, como se explicó en la sección anterior.

- Un estudio poblacional debe basarse en el muestreo y análisis de muestras individuales, leche materna o sangre humana. Pueden emplearse muestras combinadas para ciertos contaminantes, como las dioxinas, cuyo análisis es costoso y requiere grandes cantidades de muestra.
- A fin de reducir la varianza y facilitar la comparabilidad se debería adoptar un diseño de muestreo estratificado, que debería basarse en información demográfica recopilada en cuestionarios especiales: edad, domicilio, antecedentes ocupacionales, tabaquismo, dieta anterior y actual, etc.
- La selección de grupos de estudio debería basarse en patrones conocidos de exposición, globales o locales. Los grupos con altos niveles de exposición conocidos son más sensibles a cambios en el medio ambiente y arrojarán mejores indicaciones en los análisis de tendencias. Incluso en países con muy pocos antecedentes se pueden seleccionar grupos poblacionales de interés: población rural en comparación con población urbana, población piscívora en comparación con población agrícola con altas tasas de exposición a plaguicidas; poblaciones que viven en áreas de re introducción del DDT para la profilaxis de la malaria, etc.
- El tamaño de la muestra dependerá de las circunstancias, y para el cálculo de la cantidad de muestras necesarias se deben considerar diversos factores a fin de lograr muestras representativas (véase el Capítulo 3, Consideraciones estadísticas). Tanto para leche como para sangre materna, se deben recoger 50 muestras individuales. Sin embargo, con nuevas tecnologías y nuevos laboratorios certificados se podrán realizar estudios epidemiológicos con resultados individuales a escala más grande.
- La elección entre leche o sangre depende en gran medida de las circunstancias regionales o locales. Por ejemplo:
- En el Ártico muchas mujeres indígenas dan a luz y vuelven a su hogar en la tundra antes de comenzar a producir leche. El calostro constituye un medio muy diferente al de la leche materna propiamente desarrollada, que se produce de dos a tres semanas después del parto. Como no es fácil localizar a las madres en el momento preciso para la recolección de la muestra de leche, las muestras de sangre resuelven ese problema.

- En ciertas zonas de África el muestreo de sangre podría ser problemático. En esos casos la leche materna es la mejor matriz. Se puede obtener información comparable de ambos medios.
- Es fundamental contar con personal capacitado en las etapas de muestreo y análisis. Es preciso elaborar protocolos normalizados, contar con el equipo necesario y capacitar al personal de terreno así como de laboratorio.

4.2.2. Objetivo de la vigilancia sobre seres humanos dentro del PVM

El monitoreo de seres humanos dentro del PVM está concebido principalmente para determinar tendencias temporales y, si procede, espaciales, en los niveles de exposición a COP de las poblaciones.

También ayudará a crear capacidad regional en países en desarrollo, concentrándose en asegurar la capacidad de detectar tendencias regionales de COP en personas.

4.2.3. Metodología de muestreo y preparación de muestras

Matrices de muestra

Leche materna

El Plan de Vigilancia Mundial utilizará la leche materna como una de las dos matrices posibles para la vigilancia biológica. (Véase las actas del taller del PVM (PNUMA 2003) para más información sobre la recomendación del uso de la leche materna como matriz apta para estudios de tendencias temporales).

Como se explicó anteriormente, la leche materna es un medio recomendable ya que no es invasivo y se puede recoger una cantidad relativamente grande de muestras sin dificultad, usando métodos más o menos normalizados. Una de las desventajas es que, desde luego, que sólo se controlan mujeres, y de un grupo etario limitado. Por otra parte, como el objetivo principal del PVM es determinar una tendencia temporal en la exposición a COP, la restricción que implica concentrarse solamente en una parte de la población, pequeña aunque bien definida, puede considerarse una ventaja. No obstante, en ciertas zonas se presentan dificultades sociales o éticas que se deben superar en la recolección de muestras de leche materna.

Existen muchos factores que explican la variación en las concentraciones de COP encontradas en la leche materna (Harris y col. 2001; Loveday y col. 2002), y es importante definir los criterios de selección de madres que participarán en el estudio (véase criterios de selección a continuación).

El PVM dependerá principalmente de los datos de las muestras de leche combinadas. Los análisis de dichas muestras representan un método económico

para comparar los niveles de COP en un mismo país, y de un país a otro, y para dilucidar tendencias temporales. Una desventaja al combinar es, lógicamente, que se pierde la información de la variación individual. En el Cuarto protocolo de la OMS (OMS, 2006) se prevé el análisis de muestras individuales para el seguimiento de ciertos COP (COP insecticidas y PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180), además de una (o quizás dos) muestras combinadas que se usarán para el análisis de todos los analitos.

Evidentemente, pueden emprenderse otros estudios a nivel nacional para responder a interrogantes específicas del país.

Sangre materna

La sangre materna (plasma y suero) es usada por el AMAP como la matriz principal para determinar la exposición humana (AMAP, 2002). Aunque es un procedimiento invasivo, en algunos casos puede ser la matriz de preferencia, según la infraestructura, costumbres y actividades locales existentes.

Diseño experimental

Leche materna

En la OMS se ha establecido un protocolo para metodología de muestreo y preparación de muestras para estudios de exposición a Contaminantes Orgánicos Persistentes (Malish & Moy, 2006; WHO, 2006), que se basa en las tres rondas previas de estudios coordinados de la OMS (1987-1988, 1992-1993 y 2000-2001) antes mencionadas. Este protocolo constituirá la base para el componente de leche materna del PVM. Existe una versión electrónica del protocolo en el programa de Seguridad Alimentaria de la OMS (véase la lista de referencias), y se adjunta también a este documento como anexo 4.

El Instituto Estatal para Análisis Químico y Veterinario (Alemania) ha cumplido con todos los criterios para análisis de PCDD, PCDF, PCB similares a las dioxinas, PCB marcador y grasa en la leche materna, por lo que fue seleccionado como laboratorio de referencia para la tercera ronda del estudio de exposición de la OMS (OMS 2000, Malisch y van Leeuwen 2002), y lo seguirá siendo en la cuarta ronda (OMS, 2006).

El protocolo revisado de la OMS (Seguridad Alimentaria de la OMS) proporciona directrices para el número de muestras y puntos de muestreo, y para la selección de donantes. También contiene información sobre cuestionarios, transporte, almacenamiento, preparación y análisis de muestras. Contiene anexos con cuestionarios, resumen de información para una muestra, un modelo de acuerdo de consentimiento, orientación para madres, y un cronograma y presupuesto estimados. El Comité de Evaluación de Ética de la

Investigación de la OMS ha respaldado el proyecto, pero cada país tendrá que seguir sus respectivos procedimientos. Cabe señalar a este respecto que si no se tiene la intención de analizar muestras individuales, habría que ajustar la cantidad recolectada por madre.

Sangre materna

El protocolo establecido por el Centro de Toxicología de Quebec es el protocolo estándar para todos los procedimientos de muestreo de sangre en el AMAP. En el anexo 4 figura una descripción pormenorizada del muestreo, almacenamiento, envío y detalles analíticos.

Número de muestras/lugar de muestreo

Leche materna

El Cuarto Estudio Coordinado por la OMS (Malish & Moy, 2006; WHO, 2006, Seguridad Alimentaria de la OMS) requiere muestras de leche de 50 madres. No obstante, la experiencia actual demuestra que algunos países no podrían llegar a esta cantidad y, por lo tanto, podría ser necesario extender el periodo prescrito para poder recoger las 50 muestras. También podrían recolectarse muestras de centros de salud postnatal.

El Cuarto Estudio Coordinado por la OMS (WHO, 2006) también prevé que los países hagan una selección de las participantes por estratos de forma que representen el perfil de exposición estimado. Los factores que deben considerarse en este caso son siempre: dieta, agricultura, exposición ocupacional, domicilio rural o urbano, y proximidad a industrias o actividades que sean emisoras potenciales de COP (como por ejemplo, vertederos). Esta estratificación deberá ser la misma en rondas posteriores, a fin de poder observar cambios o tendencias. Sin embargo, debido a que los perfiles de exposición no están bien caracterizados en la mayoría de los países en desarrollo, es necesario basarse en hipótesis, que deberán ser documentadas y formar del paquete de información. El Cuarto Estudio Coordinado por la OMS (WHO, 2006) prevé que los países que cuenten con los recursos suficientes presenten dos muestras combinadas, con un volumen final de 500 ml. por cada una.

Aunque el Cuarto Estudio Coordinado por la OMS (WHO, 2006) está dirigido a los países, cabe considerar la posibilidad de que la estratificación, o incluso la recolección de muestras, se haga a nivel regional. Sin embargo, el esfuerzo de esta ronda debería orientarse hacia la participación del mayor número posible de países y regiones, para poder fijar una buena base de referencia.

Sangre humana

Se necesitan muestras de 50 personas por lo menos. Puede que algunos países no lleguen a esta cantidad y, por lo tanto, habría que reducirla. El volumen final de la muestra combinada de plasma sanguíneo debería seguir siendo 250 ml.

Al igual que con el muestreo de leche, un país puede querer estratificar el grupo de participantes de forma que representen el perfil de exposición estimado. Los elementos que deben considerarse siempre en este caso son: dieta, agricultura, exposición ocupacional, domicilio rural o urbano, y proximidad a industrias o actividades que sean emisoras potenciales de COP (como por ejemplo, vertederos). Esta estratificación deberá ser la misma en rondas posteriores, a fin de poder observar cambios o tendencias. Sin embargo, debido a que los perfiles de exposición no están bien caracterizados en la mayoría de los países en desarrollo, es necesario basarse en hipótesis, que deberán ser documentadas y formar parte del paquete de información. Asimismo, los países que cuenten con los recursos suficientes pueden presentar dos muestras combinadas, de 25 submuestras cada una, con un volumen final de 250 ml por cada muestra combinada.

Nuevamente, al igual que en el muestreo de la leche, cabe considerar la posibilidad de realizar una estratificación, o incluso la recolección de muestras, a nivel regional. Sin embargo, el esfuerzo de esta ronda debería orientarse hacia la participación del mayor número posible de países y regiones, para poder fijar una buena base de referencia.

Criterios de selección para madres

Leche materna

El Cuarto Estudio Coordinado por la OMS (WHO, 2006) enumera los criterios de selección para madres, que deberían seguirse lo más rigurosamente posible.

Sangre materna

Los criterios de selección deberían ser los mismos criterios que los de la leche.

Cuestionario y consentimiento fundamentado

Leche materna

Se recomienda encarecidamente utilizar los cuestionarios redactados para la cuarta ronda (WHO, 2006), pero podrían agregarse preguntas adicionales si es necesario caracterizar mejor los perfiles de exposición. Los cuestionarios deben traducirse a los idiomas locales y ser aplicados por profesionales de la

salud o las ciencias competentes, en centros de salud prenatal o al momento de la recolección. Éste puede ser el caso en particular de los países en desarrollo, donde quizás convenga adaptar algunas preguntas a los conocimientos y costumbres locales.

La primera parte del cuestionario está destinada a las madres embarazadas. Se notificará luego a las que hayan resultado seleccionadas. Sin embargo, en muchos países en desarrollo los medios de comunicación quizás no permitan este método, por lo tanto la selección y reclutamiento podrá realizarse en clínicas u otros centros, según las circunstancias. El protocolo también prevé que sean las mismas madres quienes extraigan las muestras y las almacenen en un refrigerador, pero si no es posible por tratarse de zonas sin electricidad o medios de refrigeración, la opción restante podría ser la recogida de las muestras por parte de equipos locales.

El modelo de acuerdo de consentimiento fundamentado también debe ser analizado por cada país o región, y adaptado a las prácticas, costumbres y experiencia locales.

Sangre materna

Debería aplicarse prácticamente el mismo cuestionario y método que se aplica para la leche. Se debería incluir información sobre la naturaleza invasiva del procedimiento.

El modelo de acuerdo de consentimiento fundamentado también debe ser analizado por cada país o región, y adaptado a las prácticas, costumbres y experiencia locales.

Manipulación de las muestras

Leche materna

Cada una de las 50 donantes aportará 50 ml de leche, de los que 10 ml se emplearán para la muestra combinada, 25 ml para el análisis individual de COP básicos, y 15 ml serán almacenados como reserva y otros análisis, si hacen falta.

A fin de obtener muestras homogéneas de leche materna para los análisis, así como para asegurar su integridad, la manipulación de las muestras es de particular importancia (Lovelady y col., 2002). Por lo tanto, deberían seguirse estrictamente las directrices sobre manejo de las muestras que establece el protocolo. Debe haber personal calificado para tomar la muestra, y es posible que se requiera capacitación al respecto.

Durante el muestreo de leche materna de una madre, la muestra puede almacenarse a 4 °C durante 72 horas como máximo. En países donde no es posible realizar un control de la temperatura, la recolección de muestras de

leche debería hacerse en frascos en los que se haya colocado una pastilla de dicromato de potasio. Este método de conservación de muestras de leche se aplicó satisfactoriamente en algunos países durante la tercera ronda de estudios de exposición coordinada por la OMS (van Leeuwen y Malisch, 2002; Schechter y col., 2003).

Al combinar muestras de un número de madres, cada muestra debe calentarse a 38 °C, y se debe invertir varias veces cuidadosamente para revolver la capa de crema. Luego se mezcla una parte alícuota predeterminada de cada muestra. La muestra combinada es tratada de manera similar y las alícuotas se dividen en viales separados para disminuir los efectos del ciclo congelación-descongelación durante los análisis. Las muestras pueden almacenarse a -70 °C indefinidamente. Cuando la muestra está lista para el análisis, debe ser descongelada y entibiada a 38 °C. Entonces pueden mezclarse por inversión suave hasta extraer toda la muestra. El frasco debe ser lavado con solventes. Deben establecerse procedimientos para la manipulación de muestras durante el almacenamiento, transporte al laboratorio de análisis, y manipulación por parte del analista, etc., a fin de prevenir tanto la contaminación cruzada de sustancias químicas como el contagio de enfermedades.

Sangre humana

A fin de obtener muestras homogéneas de sangre humana (plasma o suero) para los análisis, así como para asegurar su integridad, la manipulación de las muestras es de particular importancia. Por lo tanto, deberían seguirse estrictamente las directrices sobre manejo de las muestras que establece el protocolo. Debe haber personal calificado para tomar la muestra, y es posible que se requiera capacitación al respecto.

Condiciones de manipulación de las muestras después del muestreo: el protocolo actual estipula que las muestras de plasma pueden conservarse 5 días a temperatura ambiente. A altas temperaturas ambientales (por ejemplo, en los trópicos), las muestras no deberían almacenarse más de un día antes de ser congeladas, y no deben exponerse a la luz solar.

Cuando es necesario realizar una mezcla, se combinan 5 ml de cada muestra de plasma hasta llegar a un total de 250 ml. Las muestras combinadas pueden almacenarse a -70 °C hasta el momento del análisis. Entonces pueden descongelarse a temperatura ambiente, se mezclan por inversión suave y se extrae toda la muestra. El contenedor debería ser lavado con solventes. Los procedimientos para la manipulación de muestras durante el almacenamiento, transporte al laboratorio de análisis, y manipulación por parte del analista, etc., deben prevenir tanto la contaminación cruzada de sustancias químicas como las infecciones.

Ajuste de lípidos en datos de contaminantes en sangre y leche materna

Debido a que son muchos los factores que pueden afectar la composición de la leche materna (Harris y col., 2001; Harris y col., 2002; Lovelady y col., 2002), deben tomarse en cuenta las orientaciones del Cuarto Estudio Coordinado por la OMS (WHO, 2006).

Los niveles de lípidos de la leche materna son aproximadamente diez veces más altos que los niveles de lípidos de la sangre. La normalización de lípidos (igualación de las concentraciones de lípidos) permite comparar más fácilmente compuestos solubles en lípidos como los COP de la sangre y leche materna.

Los niveles de lípidos en la sangre varían con las comidas, pero se ha demostrado que el ajuste de lípidos corrige el efecto de las comidas en los contaminantes solubles en lípidos como los COP (Philips et al 1989). Para más información sobre los lípidos, véase Philips y col. (1989). También se ha demostrado que los niveles de lípidos en la sangre materna aumentan durante la gestación, elevándose al máximo inmediatamente antes del parto y descendiendo a valores iniciales poco tiempo después del parto (Longnecker y col., 1999). Longnecker y col. (1999) demostraron que el ajuste de lípidos para los niveles variables durante el embarazo permite una normalización óptima de los datos.

Ética

Leche materna

El Cuarto Estudio Coordinado por la OMS (Malish & Moy, 2006; WHO, 2006) ha sido respaldado por el Comité de Evaluación de Ética en la Investigación de la OMS, pero cada país tendrá que seguir sus respectivos procedimientos. Cualquier variación respecto del protocolo de la OMS que se base en consideraciones éticas locales debería ser registrada y luego incluida en el paquete de información que acompaña a las muestras. Debería incluirse en el paquete de información una constancia de esta aprobación.

Sangre humana

Cada país tendrá que asegurarse de que sus protocolos sean aprobados por los comités de ética correspondientes. Debería incluirse en el paquete de información una constancia de esta aprobación.

VIH/SIDA

Leche materna

El Cuarto Estudio Coordinado por la OMS (OMS, 2006) excluye a las madres con VIH/SIDA positivo. En muchos países, sin embargo, no está permitida la

discriminación basada en el estado serológico respecto a VIH, y con frecuencia éste no se conoce. Además, en algunos casos, las consideraciones éticas impiden interrogar a la persona al respecto. El cuestionario actual tampoco se refiere a esta enfermedad, y los países deberán considerar el caso según su contexto nacional. Un porcentaje desconocido de mujeres en muchos países en desarrollo es seropositiva, pero también son parte de la comunidad de mujeres en periodo de lactancia, y por lo tanto su exclusión podría no ser justificable. Sin embargo, la exclusión debería ser considerada cuando la madre está enferma, lo que podría incluir enfermedades como hepatitis clínica, paludismo, y SIDA, entre otras, en cuyo caso, y en estas regiones, la exclusión puede justificarse por razones científicas.

Aunque la contagiosidad de la leche materna que contiene VIH puede ser baja al ser ingerida por lactantes (Newell, 1998; Iliff y col., 2005), la leche materna de regiones con morbilidad de VIH debería considerarse infecciosa. La recolección de muestras debería tomarlo en cuenta y las muestras de zonas con prevalencia de VIH deberían manejarse y etiquetarse debidamente, antes y después de la extracción. Los extractos pueden considerarse no infecciosos, pero cualquier material de desecho debería considerarse de riesgo biológico y debe ser tratado como tal.

Sangre humana

En muchos países, sin embargo, no está permitida la discriminación basada en el estado serológico respecto a VIH, y con frecuencia no se conoce. Además, en algunos casos, las consideraciones éticas impiden interrogar a la persona al respecto. Sin embargo, la exclusión debería ser considerada cuando la persona que participa en el muestreo está enferma, lo que podría incluir enfermedades como hepatitis clínica, paludismo, y SIDA, entre otras, en cuyo caso, y en estas regiones, la exclusión puede justificarse por razones científicas.

Puesto que la recolección de sangre es un procedimiento invasivo en el que se emplean agujas, se deberían aplicar los procedimientos preventivos existentes y bien establecidos a fin de descartar cualquier infección accidental, incluso las causadas por contacto cutáneo con sangre infectada (Radecki, Abbot & Eloi, 2000). Las muestras de zonas con prevalencia de VIH deberían manejarse y etiquetarse debidamente, antes y después de la extracción. Los extractos pueden considerarse no infecciosos, pero cualquier material de desecho debería considerarse de riesgo biológico y debe ser tratado como tal.

Transporte de las muestras

El envío de muestras de leche y sangre a los laboratorios analíticos seleccionados debería realizarse siguiendo los protocolos pertinentes, así como toda indicación pertinente dada por la parte responsable de recibir las muestras. Debido a la prevalencia general del VIH y de otras enfermedades infecciosas como la hepatitis, las muestras de leche materna y sangre deberían etiquetarse y manejarse de la manera apropiada, como forma de precaución.

Comparación y cooperación entre laboratorios

La prueba de anillo del AMAP para contaminantes orgánicos persistentes se organiza mediante el Centro de Toxicología de Quebec/INSPQ. Para detalles, consulten el sitio de Internet <http://www.ctq.qc.ca>, y al Programa de Evaluación Externa de la Calidad (G-EQUAS), Alemania. Se ofrecerá a todos los laboratorios que deseen participar apoyo en cuanto a metodología, materiales de referencia, verificación cruzada de muestras, manejo de datos, etc. bajo estrictas medidas de seguridad.

La OMS ha dirigido evaluaciones de Garantía de la Calidad Analítica para la leche materna (WHO, 2000). Sólo dos laboratorios cumplieron los requisitos. La OMS también ha llevado a cabo estudios de competencias para análisis de COP (insecticidas COP y PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) en leche materna. Hay nuevos estudios en fase de planificación.

4.2.4. Referencias

AMAP, 1998. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Noruega, pp. xii+859.

AMAP Assessment 2002: Human health in the Arctic ; Priority contaminants, « New » toxic substances, and analytical issues. Chapter 4, Burkow I.C.; Weber J.P.AMAP, 2004.

AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Noruega, pp. 309.

Anda E.E., Nieboer E., Sandanger T., Doudarev A., Odland J.O. Associations between maternal blood, cord blood and breast milk levels of different organic and inorganic substances. Data from «Food security and Indigenous Peoples in the Russian North»; the Chukotka Database. JEM, (presentado).

Becher, G., Haug, L.S., Nicolaysen, T., Polder, A., Skaare, J.U., 2002. Temporal and spatial trends of PCDD/Fs and PCBs in Norwegian breast milk – results

from three rounds of WHO co-ordinated studies. *Organohalogen Compounds*, 56: 325 – 328.

Harris, C.A., Woolridge, M.W., Hay, A.W., 2001. Factors affecting the transfer of organochlorine pesticide residues to breastmilk. *Chemosphere*, 43:243-56.

Iliif, P.J., Piwoz, E.G., Tavengwa, N.V., Zunguza, C.D., Marinda, E.T., Nathoo, K.J., Moulton, L.H., Ward, B.J., Zvitambi Study Group, Humphrey, J.H. 2005. Early exclusive breastfeeding reduces the risk of postnatal HIV-1 transmission and increases HIV- free survival. *AIDS*. 19:699-708.

Longnecker M.P., Klebanoff M.A., Gladen B.C., Berendes HW. Serial levels of serum organochlorines during pregnancy and postpartum. *Arch Environ Health* 1999;54(2):110 –114.

Lovelady, C.A., Dewey, K.G., Picciano, M.F., Dermer, A., 2002. Guidelines for collection of human milk samples for monitoring and research of environmental chemicals. *J Toxicol Environ Health*, 65:1881-91

Newell, M-L. 2005. Mechanics of timing of mother-to-child transmission of HIV-1. *AIDS*. 12:831-837

NIOSH. Criteria for a recommended étalon. Occupational exposure to polychlorinated Biophenyl (PCBs) U.S. DHEW, PHS, CDC, Rockville, Md. Publ. 1997, No. 77-225.

Malish, R., Moy, G. 2006. Fourth round of WHO-coordinated exposure studies on levels of persistent organic pollutants in human milk. *Organohalogen compounds*. (Vol 68 – en prensa)

Malisch, R., Van Leeuwen, F.X.R., 2002. Third round of WHO-coordinated exposure study: Analysis of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 56:317-320.

Malisch, R., Van Leeuwen, FXR., 2003. Results of the WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 64:140-143.

Patterson D.G. 1991. Method 6 : Determination of specific polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in blood and adipose tissue by isotope dilution-high-resolution mass spectrometry, IARC SCI. PUBL., 108, 299-342.

Phillips D.L., Pirkle J.L., Burse V.W., Bernert J.T., Henderson O., Needham L.L. 1989. Chlorinated hydrocarbon levels in human serum: effects of fasting and feeding. *Arch EnvironContam Toxicol* 18:495 –500.

Radecki, S., Abbot, A., Eloi, I. 2000. Occupational human immunodeficiency virus exposure among residents and medical students; an analysis of 5-year follow-up data. *Arch. Internal Medic.* 160:3107-3111.

Schechter, A., Pavuk, M., Pöpke, O., Malisch, R., 2003. Potassium dichromate and ethyl alcohol as blood preservation for analysis of chlorinated organics. *Organohalogen Compounds*, 60:154-157.

Van Leeuwen, F.X.R., Malisch, R., 2002. Results of the third round of the WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 56: 311-316

WHO. 1989. Environmental Health Series No. 34 (1989): Levels of PCBs, PCDDs, and PCDFs in breast milk, Oficina Regional de la OMS para Europa, Copenhage, Dinamarca.

WHO. 1996. Environmental Health in Europe No. 3 (1996): Levels of PCDDs, PCDFs and PCBs in human milk: Second Round of WHO-coordinated exposure study), Oficina Regional de la OMS para Europa, Copenhage, Dinamarca.

WHO. 2000. Inter-laboratory quality assessment of levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk and blood plasma – third round of WHO-coordinated study (2000), WHO Report EUR/00/5020352, Oficina Regional de la OMS para Europa, Copenhage, Dinamarca.

WHO. 2007. Fourth WHO-coordinated survey of human milk for Persistent Organic pollutants; A protocol for collection, handling and analysis of samples at the country level.

Referencias electrónicas

Actas del taller de PVM:

http://www.chem.unep.ch/gmn/Files/popsmonprg_proc.pdf

Centro de Toxicología de Quebec: <http://www.ctq.qc.ca>

Seguridad Alimentaria de la OMS: <http://www.who.int/foodsafety/chem>



5. METODOLOGÍA ANALÍTICA

5. METODOLOGÍA ANALÍTICA

5.1. Muestreo

El propósito de toda actividad de muestreo es obtener una muestra que pueda ser útil para el objetivo del estudio. En esta actividad se considera indispensable garantizar la representatividad e integridad de la muestra durante todo el proceso de muestreo. Además, los requisitos de calidad respecto al equipo, transporte, normalización y trazabilidad son indispensables. Es importante que todos los procedimientos de muestreo sean acordados y documentados antes de iniciar la campaña de muestreo.

El analito, la matriz, el sitio, el tiempo o la frecuencia y las condiciones del muestreo deben determinarse en función del objetivo de la actividad. En el caso de muestras humanas, puede que también sea necesario utilizar un formulario de entrevista adecuado.

Si bien la acreditación plena para el muestreo puede resultar demasiado costosa, se deben poner en marcha procedimientos de garantía y control de calidad (QA/QC).

No se puede dar ninguna recomendación general respecto a quién debe realizar el muestreo. Para ciertas matrices (ej., sangre humana), un especialista (médico o enfermera) es quien sin lugar a dudas debe tomar las muestras. Además, en el caso de muestras humanas, hay que respetar ciertas consideraciones éticas. Subcontratar un laboratorio especializado que se encargue del muestreo tiene sus ventajas y desventajas. La subcontratación puede ser una ventaja para los laboratorios que no tienen el personal y el equipo necesarios, pero el laboratorio deberá asegurarse de que el muestreo se realice en las condiciones de garantía y control de la calidad establecidas. En caso de que se subcontrate una organización externa para tomar las muestras, se recomienda que el laboratorio de análisis establezca y proporcione el protocolo de muestreo. Quienes estén a cargo del proceso de muestreo deben utilizar sellos de seguridad y aplicar criterios de preservación a fin de garantizar la integridad de las muestras durante su transporte.

5.2. Extracción y limpieza

Son diversas las técnicas que pueden emplearse para extraer una muestra debidamente preparada. Los principales aspectos que se deben considerar son permitir un tiempo apropiado de exposición del sistema disolvente en la matriz de muestras y limitar la manipulación de las muestras, es decir, evitar etapas de filtración con un extractor Soxhlet u otro sistema semiautomático (ej., extractores de fluido a presión, método EPA 3545A). Las extracciones

también se pueden acelerar mediante la ultrasonicación. La contaminación cruzada por residuos dejados por altos niveles de COP en otras muestras constituye un problema en esta fase y el equipo debe limpiarse exhaustivamente y debe verificarse después de cada lote de muestras.

La pureza de los disolventes para extracción también es un aspecto importante. Sólo deberán utilizarse disolventes de alta pureza destilados en vidrios. Se deberán aplicar estándares internos a la muestra tan pronto como sea posible en el proceso.

Si los resultados se registran en peso de lípidos, es de vital importancia determinar el contenido de lípido en la muestra, en cuyo caso la selección de solventes es crucial. El tema ha sido tratado en un artículo reciente (Jensen y col., 2003). Si no se usa toda la muestra para la extracción, la cantidad restante puede ser congelada y almacenada para análisis de control ulteriores, o análisis de otras sustancias. Asimismo, los extractos no utilizados durante el análisis pueden almacenarse, de preferencia en ampollas de vidrio, a -20 °C.

Las medidas de aislamiento pueden ser relativamente sencillas en el caso de muestras bajas en lípidos, como el aire. Por lo regular, será suficiente el gel de sílice o las columnas de Florisil (preparadas en el laboratorio o compradas). El propósito de esta medida es eliminar los pigmentos co-extractivos y separar el PCB no polarizado (más p,p'-DDE) de los COP más polarizados (HCH, la mayoría de los clordanos, dieldrina/endrina). La eliminación se realiza introduciendo el extracto en una cantidad pequeña de disolvente no polarizado y fraccionando por elución con hexano, para luego realizar otras dos o tres eluciones de polaridad en aumento. No se recomienda usar alúmina porque se puede producir la deshidrocloración de algunos COP, ej., el 4, 4'-DDT.

En las muestras humanas se debe incorporar una fase de eliminación de lípidos, que puede realizarse por exclusión de tamaños o por cromatografía de permeación en gel (GPC), ya sea en sistemas automáticos, utilizando columnas de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) o mediante columnas de flujo de gravedad. La ventaja de la GPC es que no es destructiva, pero su desventaja es que requiere grandes volúmenes de solvente (sistemas de baja presión o por gravedad) o columnas costosas (HPLC). La eliminación de lípidos por lavado con ácido sulfúrico o con columnas de sílice – ácido sulfúrico también es efectiva pero ocasionan la pérdida de algunos analitos como la dieldrina.

Después del fraccionado en sílice o florisil, las extracciones finales son preparadas en pequeños frascos para su análisis con cromatografía de gases (GC). En esta etapa se recomienda incluir un estándar de recuperación para

verificar el volumen del solvente. En esta misma etapa también es necesaria una cuidadosa evaporación, que se debe realizar con gas comprimido de gran pureza (nitrógeno, por lo general).

Los métodos analíticos para PCDD/PCDF y PCB con FET difieren de los que se utilizan para orto-PCB y POC de rutina en que los primeros requieren unidades de detección mucho más bajas (típicamente de 10 a 100 veces) porque los límites de referencia en productos alimentarios se encuentran en el rango bajo de pg/kg, con una Ingesta Mensual Tolerable Provisional de 70 pg/kg de peso corporal (Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JEFCA), 2001). Para aplicar y controlar estas concentraciones bajas para PCDD/PCDF por dilución isotópica con MS (^{13}C -sustituidos para todos los grupos homólogos de PCDD/PCDF), enriqueciendo sobre carbono para aislar compuestos planares, se utilizan volúmenes finales muy pequeños (10-50 μL) para cuantificación por GC-HRMS. La metodología para PCDD/PCDF, ligeramente modificada para incluir el PCB similar a la dioxina, desarrollada por la EPA, está bien establecida y avalada por numerosas comparaciones entre laboratorios. Esta metodología se recomendaría para un programa de vigilancia mundial. A diferencia de las directrices para PCB y POC, se recomienda utilizar esta guía para las fases de extracción, aislamiento y cuantificación de PCDD/PCDF a fin de cumplir con los programas permanentes y que los resultados sean compatibles con los generados con estos métodos en los últimos 10 años.

5.3. Análisis de COP

Desde la década de 1960, los COP han sido determinados con técnicas de cromatografía de gases (GC) con detección de captura de electrones (ECD), utilizando inicialmente columnas de relleno. Hoy en día, la separación ha sido mejorada con el uso de columnas capilares y la selectividad por el uso de detectores espectrométricos de masas (DSM). Tomando en cuenta la disponibilidad de los instrumentos comúnmente utilizados para medir COP, existen tres tipos de laboratorios, que se describen en el Cuadro 5.1.

En la tabla anterior se presentan los costos estimados para instalar y operar un laboratorio de COP, mientras que la siguiente lista proporciona los costos indicativos para el análisis de COP en diversas matrices con base en información obtenida del proyecto PNUMA/FMAM sobre laboratorios de análisis de COP:

- Los costos de análisis de plaguicidas con COP (9 productos químicos) van de 100 a 1.500 dólares US; la estimación media es de aproximadamente 150-200 dólares

Cuadro 5.1: Requisitos para el análisis instrumental de COP

Nivel de instrumentación del laboratorio	Equipo	Necesidades de infra-estructura	Estimación de costos (en dólares US)	Sustancias químicas
3	Equipo de extracción de muestras y de limpieza básicos, GC/ECD capilar	Nitrógeno/aire acondicionado / energía eléctrica/personal capacitado especialmente para manejar el equipo y reparar averías	Instrumentos: \$50,000, equipo de lab.: \$30,000 Operación: \$10,000/año Personal: 2/año	Casi todos los PCB y los POC, excepto el toxafeno
2	Equipo de extracción de muestras y de limpieza, GC/LRMS capilar	Helio/aire acondicionado/ energía uniforme/ personal capacitado especialmente para manejar el equipo y reparar averías	Instrumentos: \$150,000, equipo de lab.: \$50,000 Operación: \$20,000/año Personal: 3/año	Casi todos los PCB y todos los POC; también el toxafeno, si se dispone de ionización química negativa
1	Equipo de extracción de muestras y de limpieza, GC/HRMS capilar	Helio/aire acondicionado/ energía uniforme/costos de operación elevados/ personal capacitado especialmente para manejar instrumentos complejos y reparar averías	Instrumentos: \$400K, equipo de lab.: \$50,000 Operación: \$50,000/año Personal: 5/año	PCDD/PCDF, todos los PCB, todos los POC

GC/ECD – cromatografía de gases/detección de captura de electrones
 GC/LRMS – cromatografía de gases/espectrometría de masas de baja resolución
 GC/HRMS – cromatografía de gases/espectrometría de masas de alta resolución

- Los costos de análisis de indicador de PCB (6-7 congéneres) van de 90 a 900 dólares US; la estimación media es de aproximadamente 200 dólares US
- Los costos de análisis de PCB de tipo dioxina (12 congéneres) van de 140 a 1.100 dólares US; la estimación media es de aproximadamente 750 dólares US
- Los costos de análisis de PCDD/PCDF (presentados como EQT) van de 500 a 2.100 dólares; la estimación media es de aproximadamente 600-800 dólares US
- Los costos de análisis de todos los PCDD, PCDF y PCB que contribuyen al EQT de la OMS van de 600 a 1.500 dólares US; la estimación media es de aproximadamente 950 dólares US.

Se prevé que en mientras opere el Plan de Vigilancia Mundial se irán desarrollando mejores métodos de análisis, y el plan se restructurará para estos métodos puedan adoptarse. Es necesario mejorar la precisión y bajar los costos de estos análisis. Es posible que se difundan y acepten de forma más generalizada nuevos procedimientos con un bajo impacto ambiental. Habrá que considerar la cuestión de comparabilidad a medida que estos nuevos métodos se desarrollen, lo que puede realizarse analizando muestras archivadas y comparando directamente los métodos nuevos con los antiguos. Actualmente, muchos laboratorios no están autorizados para analizar muestras de sangre y leche. Teniendo en cuenta el peligro de enfermedades infecciosas, se requerirá una capacitación especial para el manejo de estas muestras.

La garantía y el control de la calidad son factores importantes en la toma y análisis de muestras. Se deberá verificar la eficacia de cualquier método utilizado mediante tablas de control en las que se definan los rangos de funcionamiento óptimo, y los análisis periódicos de material de referencia certificado, el material de referencia del propio laboratorio, y las muestras ciegas o divididas se deben incluir en los controles rutinarios de QA/QC. Los ejercicios de intercalibración son un elemento fundamental para garantizar la calidad de los resultados y se consideran indispensables en la operación de una red regional de laboratorios. Lo que se sugeriría es que este estudio de intercalibración se realice por lo menos una vez al año para cada matriz y contaminante orgánico persistente de interés para la región.

Existen numerosos métodos de análisis para cuantificar PCB y POC así como PCDD/PCDF con cromatografía de gases. Al igual que en las etapas de extracción/separación, sólo se requiere una orientación general para PCB

orto-sustituidos y POC. En el Cuadro 5.2 se presentan algunos aspectos de orientación para la aplicación de análisis con cromatografía de gases para PCB orto-sustituidos y POC. En el caso de PCDD/PCDF y PCB con FET, se recomienda su cuantificación únicamente mediante HRMS por dilución isotópica; el método se describe en los procedimientos de operación Normalizados (PON) (ej., método 8290^a de la EPA, método 1613 de la EPA).

Por supuesto, la HRMS también puede utilizarse para determinar todos los PCB, incluso la de los congéneres de PCB no orto y mono-sustituidos (ej., método 1668 de la EPA), así como los POC y, de hecho, proporcionaría un nivel muy elevado de confianza en los resultados, en comparación con la GC-ECD. No obstante, la GC-ECD es recomendable debido a su gran disponibilidad, costo relativamente bajo y la base de conocimientos sustantiva que existe sobre el uso de esta tecnología en el análisis de PCB no-orto y mono-orto y POC con bajos niveles de ng/g o niveles más altos en matrices ambientales.

Cuadro 5.2: Orientación general para el análisis con GC y el registro de datos sobre COP

Detector de GC	Analitos	Configuración	Ventajas/desventajas	Límites de detección ¹
GC capilar – con Detección de captura de electrones	Todos los PCB orto-sustituidos y todos los POC de la lista de COP excepto toxafeno	Columna de 30 o 60 m x 0.25 mm d.i. con gas portador de H ₂ . Columna dual, columnas no polares (DB-1) y de polaridad intermedia (DB-5)	Factores de repuesta similares para la mayoría de los CO. Buena sensibilidad para todos los COP. Adecuado para procedimientos de rutina. Alto potencial de identificación errónea de algunos COP debido a picos coeluyentes	Ejemplos: DDT/DDE ~ 1pg HCB ~0.5 pg
Espectrometría de masas cuadrupolar en modo ionización de electrones (IE).	Todos los PCB y todos los POC de la lista de COP excepto el toxafeno	Columnas de 30 m x 0.25 mm d.i. de baja presión con gas portador de He. Modo de Ion Selectivo (MIS) para COP seleccionados	Los instrumentos más modernos (después de 1997) poseen una sensibilidad adecuada para vigilancia rutinaria de COP con concentraciones bajas en pg/L. Potencial de identificación errónea mucho menor al de la ECD	Ejemplos: DDT/DDE ~ 1-10 pg HCB ~1-10 pg Dieldrina ~ 25 pg Toxafeno ~ 500 pg (como mezcla técnica)

Espectrometría de masas cuadrupolar en modo ionización negativa por captura de electrones (ECNIMS).	Toxafeno y otros POC altamente clorados y PCB con > 4 átomos de cloro	Columnas de 30 m x 0.25 mm d.i. de baja presión con gas portador de He. Modo de ion selectivo para COP seleccionados	Sensibilidad equiparable a la de ECD en modo MIS para algunos COP, en modo ECNIMS. Potencial de identificación errónea mucho menor que el de la ECD.	Ejemplos: DDT/DDE ~ 0.1 pg HCB ~ 0.1 pg Dieldrina ~ 1 pg Toxafeno ~ 10 pg (como mezcla técnica)
Espectrometría de masas de trampa de iones en modo EM/EM	Todos los PCB, todos los POC de la lista de COP	Columnas de 30 m x 0.25 mm d.i. de baja presión con gas portador de He. Mismas columnas que el EM cuadrupolar	Sensibilidad equiparable a la de ECD en modo EM/EM para algunos COP. Potencial de identificación errónea mucho menor que el de la ECD.	Ejemplos: DDT/DDE ~ 1 pg HCB ~ 1 pg Dieldrina ~ 5 pg Toxafeno ~ 100 pg (como mezcla técnica)
Espectrometría de masas de sector magnético y alta resolución en modo ionización de electrones (IE)	PCDD/PCDF, todos los PCB, todos los POC de la lista de COP excepto el toxafeno	Columnas de 30 m x 0.25 mm d.i. de baja presión con gas portador de He. Modo de ion selectivo para COP seleccionados con una resolución de 10,000	Sensibilidad equiparable a la de ECD en modo MIS. Identificación muy fiable a niveles bajos de pg/μL.	Ejemplos: DDT/DDE ~ 0.05 pg HCB ~ 0.05 pg Dieldrina ~ 0.1-0.5 pg Toxafeno ~ 10 pg (como mezcla técnica)

¹ La cantidad mínima introducida en el instrumento que puede ser detectada con una relación señal-ruido (S/R) de ~10.

5.4. Procesamiento de datos

Existen algunos parámetros que deben registrarse junto con los resultados analíticos, por ejemplo la eficacia de la extracción y limpieza, y los valores en blanco, pero los resultados no deben ser compensados para tomar en cuenta estos parámetros. Asimismo, la incerteza de los resultados debería por lo menos estimarse, aunque de preferencia determinarse, utilizando resultados de comparaciones inter o intralaboratorios.

La concentración más baja a la que puede detectarse un compuesto (límite de detección, LD) se define como la correspondiente a una señal tres veces el ruido. La concentración más baja que puede ser determinada cuantitativamente (límite de cuantificación LC) es tres veces mayor que el LD. Los com-

puestos que se encuentran a niveles entre el LD y el LC pueden considerarse presentes, o posiblemente presentes en una concentración estimada, pero en este caso es necesario indicar claramente que el resultado se encuentra por debajo del LC. Los resultados inferiores al límite de detección suelen indicarse de la siguiente manera: <»LD».

Sin embargo, existen varias técnicas estadísticas para procesar datos censurados cuando se conoce el límite verdadero de detección, por ejemplo, utilizando una medida estadística robusta como la media, a la que no afectan valores pequeños por debajo del LD.

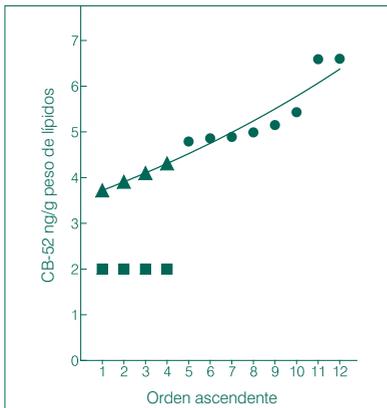


Figura 5.2: Ejemplo de sustitución de concentraciones registradas como inferiores al LD por extrapolación a partir de la regresión de concentraciones de la misma muestra anual superior al LD en el rango. Regresión loglineal ajustada a los datos por encima del LD, Círculos = concentraciones superiores al LD, Triángulos = valores sustituidos para concentraciones registradas por debajo del LD, Cuadrados = valores de LD/2.

Otro método utiliza una estimación de cada concentración desconocida basándose en el cálculo estadístico empírico esperado del orden (Helsel y Hirsch, 1995). Este método encaja una regresión loglineal de las concentraciones detectadas ordenadas en un rango y luego utiliza esta relación para predecir el valor de las concentraciones registradas por debajo del límite de detección (Figura 5.2).

Los resultados también pueden registrarse como situados en el intervalo entre un valor en el que el límite bajo se basa en picos no cuantificables fijados a cero y un límite superior en el que los resultados inferiores al LC son considerados iguales al LC.

Al analizar mezclas complejas, como PCB, existe siempre el riesgo de picos co-eluyentes en los cromatogramas de gases, y las interferencias conocidas deben ser registradas.

5.5. Organización del control de calidad

La garantía de la calidad (QA) en todas las fases del muestreo, el análisis detallado y el registro de datos es fundamental para poder realizar una comparación de datos de diversas fuentes, tanto dentro de las regiones como entre ellas.

Los datos que carecen de calidad constituyen, en el mejor de los casos, un desperdicio de recursos, y en el peor, pueden socavar los resultados de la evaluación de la eficacia.

Los requisitos sobre el nivel de comparabilidad de los datos pueden variar. Por ejemplo, las tendencias geográficas o espaciales exigen un grado adecuado de comparabilidad en toda el área geográfica en cuestión. No obstante, los datos de una fuente particular que son «incomparables» en un contexto geográfico pueden aun así ser apropiados para determinar tendencias temporales, siempre y cuando su «sesgo» sea constante a lo largo del tiempo.

Respecto a los elementos de garantía de la calidad relativos al análisis de muestras en laboratorios, es fundamental que todos los laboratorios que hayan participado en la generación de datos para el programa de vigilancia mundial sigan un régimen interno adecuado de QA/QC. Este régimen debe comprender, por ejemplo, mantener gráficas de control basadas en el análisis regular de los materiales de referencia internos y análisis periódicos de los materiales certificados de referencia apropiados, cuando los haya. Hacer llegar los materiales de referencia a los laboratorios que no tienen acceso a ellos puede ser un componente importante de la creación de capacidad analítica.

Otro elemento del régimen de QA considerado como una buena práctica del QA es la participación regular y habitual en intercomparaciones nacionales, regionales o mundiales (ejercicios de intercalibración, prueba del anillo, programas de evaluación de desempeño de laboratorios, etc.). Algunos programas de vigilancia coordinados requieren la participación en estas actividades. Las intercomparaciones internacionales constituyen una forma útil de evaluar la comparabilidad entre los laboratorios participantes pero siempre reflejarán su desempeño «del día». Los programas de evaluación de desempeño de laboratorios son por lo general concebidos para proporcionar una evaluación más continua de la capacidad del laboratorio.

La organización de la garantía y el control de la calidad (QA/QC) garantiza una especial atención al PVM. En diversas secciones del presente documento aparecen recomendaciones relativas a QA/QC. A fin de asegurarse de que los datos generados por el PVM poseen la calidad apropiada, será necesario emprender actividades como las siguientes:

- Distribuir normas de análisis y material de referencia apropiados
- (Requerir) la participación de los laboratorios en los programas importantes (ej., con reconocimiento internacional) de intercalibración y evaluación de desempeño de laboratorios
- Si es preciso, organizar nuevas intercalibraciones o programas de evaluación del desempeño de laboratorios
- Si es preciso, elaborar material de referencia (nuevo/necesario).

5.6. Referencias

EC (2002): Commission Directive 2002/69/EC of 26 July 2002 laying down the sampling methods and the methods of analysis for the official control of dioxins and the determination of dioxin-like PCBs in foodstuffs. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, L 209/5-L 209/14 (con fecha de 6.8.2002)

OECD, diversos años. OECD Series on Principles of Good Laboratory Practice and Compliance Monitoring (varios volúmenes). OECD Principles on Good Laboratory Practice (as revised 1997–1999), OECD. Consultable en www.oecd.org/ehs/

Ejemplos de métodos analíticos para plaguicidas con COP

AOAC Official Method 970.52 Organochlorine and Organophosphorous Pesticide Residue Method. General Multiresidue Method. 2005 AOAC International

AOAC Official Method 955.22 Organochlorine and Organophosphorous Pesticide Residue Method. 2005 AOAC International

EPA Method 8081A: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography (and ECD)

ISO 6468 (1996) Water quality – Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes – Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction

ISO 10382 (2002): Soil quality – Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas-chromatographic method with electron capture detection

EPA Method 8081A: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography (and ECD)

Ejemplos de métodos analíticos para PCB

DIN 38414-20 (1996): German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Sludge and sediments (group S) - Part 20: Determination of 6 polychlorinated biphenyls (PCB) (P 20)

EN 12766-1 (2000): Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 1: Separation and determination of selected PCB congeners by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD)

EN 12766-2 (2001): Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 2: Calculation of polychlorinated biphenyl (PCB) content

EN 61619 (2004): Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography

EPA Method 1668, Revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS, United States Office of Water, EPA No. EPA 821-R-00-002, Environmental Protection Agency (4303), diciembre de 1999

EPA Method 8080: Organochlorine Pesticides and PCBs

EPA Method 8082: Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography (www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8082.pdf)

EPA Method 8275A: Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS), EPA analytical chemistry guidance SW-846

ISO 6468 (1996) Water quality – Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes – Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction

ISO 10382 (2002): Soil quality – Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas-chromatographic method with electron capture detection

JIS K 0093 (2002): Testing method for polychlorobiphenyl in industrial water and wastewater

Ejemplos de métodos analíticos para PCDD/PCDF y dl-PCB

EPA Method 1613: Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, octubre de 1994, (www.epa.gov/waterscience/methods/1613.pdf)

EPA Method 8290A: Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS), revisión: 1 de enero de 1998

EPA Method T09: Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) in ambient air using high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS)

EPA Method 8280A: The analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/low resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS) (EPA analytical chemistry guidance SW-846)

EPA Method 8290: Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) (EPA analytical chemistry guidance SW-846)

ISO 18073 (2004): Water quality – Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans – Method using isotope dilution HRGC/HRMS

Helsel, D.R. and Hirsch, R.M., 1995. *Statistical Methods in Water Resources. Studies in Environmental Sciences 49.* Elsevier, Amsterdam.

Jensen, S., Häggberg, L., Jörundsdottir, H., Odham, G., 2003. A quantitative lipid extraction method for the residue analysis of fish involving nonhalogenated solvents. *J. Agric. Food Chem.* 51:5607-5611.

de Boer, J., van der Meer, J., Brinkman, U.A.Th., 1996. Determination of chlorobiphenyls in seal blubber, marine sediment and fish: Interlaboratory study. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 79: 83-96.

Nicholson, M., 1989. Analytical results: how accurate are they? How accurate should they be? *Marine Pollution Bulletin*, 20:33-40.

de Boer, J., Duinker, J.C., Calder, J.A., van der Meer, J., 1992. Inter-laboratory study on the analysis of chlorobiphenyl congeners. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 75:1054-1062.

de Boer, J., van der Meer, J., Reutergårdh, L., Calder, J.A., 1994. Inter-laboratory study on the determination of chlorobiphenyls in cleaned-up seal blubber and marine sediment extracts. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 77:1411-1422.

de Boer, J., Oehme, M., Smith, K., Wells, D.E., 2000. Results of the QUASIMEME toxaphene inter-laboratory studies. *Chemosphere*, 41:493-497.

JEFCA, 2001. Summary and conclusions from the Joint FAO/WHO expert Committee on Food Additives, Fifty-seventh meeting, Roma, 5-14 de junio de 2001.

IUPAC, 2002. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 74:835-855.

Thompson, M., Wood, R., 1993a. The international harmonized protocol for the proficiency testing of chemical analytical laboratories, *Pure and Applied Chemistry*, 65:2123-2144.

Thompson, M., Wood, R., 1993b. The international harmonized protocol for the proficiency testing of chemical analytical laboratories, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 76:926-940.

Wallace, J. C., Brzuzy, L.P., Simonich, S. L., Visscher, S. M., Hites, R.A., 1996. Case Study of Organochlorine Pesticides in the Indoor Air of a Home. *Environ Sci Technol* 30:2730-2734.

Wells, D.E., Aminot, A., de Boer, J., Cofino, W.P., Kirkwood, D., Pedersen, B., 1997. *Marine Pollution Bulletin* 35:3-17.

Weigert, P., Gilbert, J., Patey, A.L., Key, P.E., Wood, R., Barylko-Pikielna, N., 1997. Analytical quality assurance for the WHO GEMS/Food EURO programme-results of 1993/94 laboratory proficiency testing. *Food Additives and Contaminants*, 14:399-410.

Wilson, A.L., 1979. Approach for achieving comparable analytical results from a number of laboratories. *The Analyst*, 104:273-289.

Referencias electrónicas:

Proyecto PNUMA/FMAM de creación de capacidad de laboratorios que analizan COP <http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

Informe del taller STAP/FMAM <http://www.unep.org/stapgef/documents/pop-sJapan2003.htm>

GEMS/Food de la OMS <http://www.who.int/foodsafety/chem/gems/en/>

Programa de Mares Regionales del PNUMA
<http://www.unep.org/water/regseas/regseas.htm>

Actividades nacionales de vigilancia
http://www.chem.unep.ch/gmn/02_natpro.htm.

Evaluación mundial de las STP <http://www.chem.unep.ch/pts/default.htm>
US EPA <http://www.nemi.gov>
Japan Environment Agency <http://www.env.go.jp/en/topic/pops/index.html>
CIEM <http://www.ices.dk/env>
OSPAR <http://www.ospar.org>
HELCOM <http://www.helcom.fi/Monas/CombineManual2/CombineHome.htm>
Organización Internacional de Normalización <http://www.iso.org>
Association of Official Analytical Chemists International <http://www.aoac.org>
Gosstandard http://www.kanexkrohne.com/english/Downloadarea/gosstandard_russia.shtml
Método 3545A de la EPA
<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3545a.pdf>
Metodología de la EPA para PCDD/F
<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/8290a.pdf>
<http://www.epa.gov/Region3/1668a.pdf>
Método 8290A de la EPA <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/8290a.pdf>
Método 1668 de la EPA <http://www.epa.gov/Region3/1668a.pdf>
Legislación de la UE sobre QA
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2002/l_221/l_22120020817en00080036.pdf
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2002/l_209/l_20920020806en00150021.pdf
Gráficos de calidad <http://www.eurachem.ul.pt/guides/EEE-RM-062rev3.pdf>
JEFCA, 2001 <http://www.who.int/pcs/jecfa/Summary57-corr.pdf>



6. MANEJO DE DATOS

6. MANEJO DE DATOS

6.1. Objetivos y prioridades

Los resultados del Plan de Vigilancia Mundial se utilizarán para determinar las tendencias a partir de los datos de vigilancia de los COP a escala mundial a fin de apoyar la evaluación de la eficacia del Convenio de Estocolmo. Por lo tanto, uno de sus objetivos primordiales es obtener datos (comparables) que puedan revelar tendencias temporales sobre emisiones y/o exposiciones en las distintas regiones.

Para alcanzar este objetivo, es esencial que las partes contratantes intercambien y proporcionen de forma efectiva los datos e información necesarios. Los datos proporcionados deben:

- Ser pertinentes para los objetivos de la evaluación de la eficacia del Convenio de Estocolmo
- Ser de calidad y suficientemente pormenorizados
- Ser uniformes y comparables a lo largo del tiempo
- Ser transparentes y, en el mayor grado posible, públicos y libres de restricciones.

6.2. Política de datos

6.2.1. Terminología

Para evitar confusiones, es importante que se definan algunos términos y conceptos básicos usados en este documento a fin de que su significado sea el mismo para todas las partes:

- **Datos primarios del PVM:** son los resultados de las mediciones realizadas con las muestras recogidas bajo los auspicios del PVM, o de otros programas compatibles con los objetivos del PVM. Comprenden las mediciones de COP de muestras específicas y las mediciones de otras covariables relacionadas con estas muestras (ej., covariantes biológicas), necesarias para interpretar los datos de COP de manera significativa, incluidos el lugar y momento del muestreo.
- **Metadatos del PVM:** son cualesquiera otros datos o informaciones que describan de alguna otra forma los *datos primarios del PVM*. Pueden abarcar información relativa a las metodologías aplicadas (ej., para el análisis de las muestras) y los laboratorios responsables de un conjunto de análisis específicos, o el diseño y la implementación de programas que contribuyan con el PVM, etc.

- **Datos complementarios:** corresponden a cualquier otro dato o información aceptables en el proceso de evaluación del Convenio de Estocolmo. Puede tratarse de información y/o datos pertinentes de fuentes publicadas (ej., publicaciones científicas especializada, evaluaciones existentes, etc.), resultados de actividades de planificación que puedan ayudar a interpretar y evaluar los datos, o resultados de actividades de investigación que puedan ser relevantes para interpretar los *datos primarios del PVM* de manera válida y significativa (ej., estudios de procesos, estudios de redes alimentarias, etc.). Estos datos constituirán un importante aporte para el proceso de evaluación del Convenio de Estocolmo, especialmente durante el periodo inicial, cuando la infraestructura necesaria para la gestión de los datos en algunas regiones todavía se encuentra en construcción.

Además, los datos primarios del PVM (y los datos complementarios cuando se trate de resultados de vigilancia provenientes de, por ejemplo, fuentes de publicación) pueden subdividirse en las siguientes categorías:

- **Datos desglosados:** valores de medición de muestras individuales (ej., la concentración de PCB153 en el tejido del hígado de un pez en particular, cuya muestra se tomó en un lugar x a una hora y).
- **Datos globales:** datos (estadísticamente) compendiados, ej. valores promedio que resumen las mediciones de un número de muestras individuales.

6.2.2. Política referente a datos

Las actividades de manejo de datos del PVM deberían promover la transparencia del proceso, tanto en lo relativo a los datos mismos como a la manera en que son analizados y tratados. La política del PVM respecto a los datos también debería tender a asegurar el acceso (a efectos de las evaluaciones del Convenio de Estocolmo) a la información más pertinente y actualizada que exista. Algunos países pueden solicitar que los datos del PVM sobre su país sean respaldados.

Al considerar el posible acceso público a los datos, por lo general se distingue entre datos desglosados, datos globales y metadatos de alto nivel. En general, la sensibilidad de los datos por lo que hace a restricciones de difusión decrece en el siguiente orden: datos desglosados > datos globales > metadatos de alto nivel. Los últimos no están normalmente sujetos a restricción alguna.

Parte de los datos generados en el contexto del PVM ya serán de dominio público, porque se habrán divulgado poco después de su elaboración. No obstante, los hay que pueden estar restringidos; por ejemplo, los datos

sujetos a moratoria para que los científicos responsables de esos datos puedan publicar resultados de investigaciones antes de darlos a conocer.

El uso de los datos para efectos de las evaluaciones del Convenio de Estocolmo no debería comprometer los derechos de los propietarios de los datos; de ahí que deberían estar plenamente informados de la forma en que se utilizarán, y qué parte de los datos o resultados serán publicados y cuándo, a fin de asegurarse de su conformidad. Además, el reconocimiento pleno y oportuno de las fuentes de datos debería ser un elemento clave del proceder en materia de datos.

Para facilitar estas condiciones, es necesario que todos los datos entregados al PVM cumplan con lo siguiente:

- Deberían figurar los nombres de los propietarios de los datos (nota: no siempre coinciden con quienes facilitan los datos)
- Cualquier condición relacionada con restricciones al acceso público de los datos debería ir debidamente explicada (por los propietarios de los datos)
- Deberían proporcionar (los propietarios de los datos) las citas o referencias de rigor relativas a esos datos

6.3. Datos que deben registrarse

Hay unos requisitos mínimos para el registro de datos que deben cumplirse para asegurar la uniformidad en los conjuntos de datos, tanto en un mismo conjunto como entre conjuntos de diversas regiones, y que esta uniformidad se conserve con el tiempo.

Idealmente, se deberían registrar los datos desglosados (valores de mediciones de muestras individuales). Cuando los datos se registran como datos estadísticamente globales (promedios):

- Se debería indicar claramente el tipo de promedio estadístico (ej., promedio, media geométrica, mediana), y
- Se deberían también incluir una estimación de la variabilidad (desviación estándar, error estándar, intervalo de confianza, etc.).

El aire (observado en sitios no afectados por la contaminación local) y los tejidos humanos (leche materna o sangre) han sido designados matrices de vigilancia prioritarias para el PVM. Sin embargo, las procedimientos de manejo de datos también deberían tomar en cuenta los resultados de la vigilancia de otros tipos de muestras ambientales señaladas en el PVM (bivalvos, tejidos y órganos de otras especies de la biota, etc.). Cuando no se cuente con datos sobre las matrices prioritarias o adicionales designadas en el PVM, se observará cierta flexibilidad, permitiendo el uso de otros datos pertinentes, por ejemplo, niveles de COP en alimentos, etc.

6.3.1. Datos de contaminantes

Los contaminantes peligrosos son los señalados en el PVM del Convenio de Estocolmo (véase Capítulo 2). En la mayor medida posible, se deberían registrar datos de compuestos individuales o congéneres o isómeros.

Los datos sobre concentraciones de contaminantes deberían registrarse indicando con claridad las unidades y las bases de determinación (peso húmedo, peso de lípidos, etc.). Las unidades y bases de determinación recomendadas para las matrices prioritarias del PVM son las siguientes:

	Aire	Leche y sangre maternas	Tejidos y órganos de otras especies de biota
Todos los COP excepto PCDD/PCDF	pg/m ³	ng/g lípido	ng/g lípido
PCDD/PCDF	fg/m ³	pg/g lípido	pg/g lípido

pg/g = picogramos por gramo = 10^{-12} = nano-g/kg

fg/g = femtogramos por gramo = 10^{-15} = pico-g/kg

6.3.2. Cofactores e información metodológica

Además de registrar datos sobre concentraciones de contaminantes en los diversos medios, los objetivos del PVM requieren que se registren suficientes datos e información complementarios que permitan una interpretación válida, por ejemplo, de conjuntos de datos de series cronológicas. Ello implica, para cualquier conjunto de datos individuales, registrar:

- El correspondiente lugar o lugares del muestreo (con una descripción del sitio)
- El momento del muestreo (o el periodo representado por el conjunto de datos)
- Datos sobre otros factores de posible pertinencia para la interpretación de las tendencias temporales (por ejemplo, edad/tamaño de los animales analizados, volúmenes de aire muestreados, información sobre presencia de tabaquismo o hábitos alimentarios de la población muestreada, métodos empleados, etc.)
- Datos sobre parámetros para permitir la conversión entre bases de registro (ej., % de lípidos y métodos usados en la determinación de lípidos)

- Información sobre las metodologías empleadas en el muestreo y análisis, procedimientos de garantía y control de calidad
- Información sobre resultados de estudios de desempeño de laboratorios en las actividades de intercalibración (internacional) y de los programas de pruebas de desempeño de laboratorios.

Será necesario determinar otros pormenores de los requisitos para los registros cuando se especifiquen los planes regionales de vigilancia con más detalle.

6.3.3. Límite de detección, límite de cuantificación

Las definiciones para el límite de detección (LD) y el límite de cuantificación (LC) figuran en el Capítulo 5.4 de este documento.

Los valores de no-detecciones deberían registrarse normalmente como 'inferior al LD', cuyo valor debe ser registrado; por ejemplo, si el límite de detección es de 0.5 ng/g lípido, una no-detección debería registrarse como <0.5 ng/g lípido.

6.3.4. Parámetros derivados

Las cantidades derivadas, como los valores normalizados o ajustados, o parámetros como los EQT o las sumas de congéneres, deberían ser calculados normalmente por los responsables de evaluar los datos, tomando como base los datos registrados para congéneres individuales, etc.

Si se acuerda registrar valores derivados, se debería proporcionar una definición detallada de la metodología aplicable, incluida una descripción de la forma de incorporar valores por debajo del límite de detección, el FET que se aplicará, etc.

Para calcular el EQT en el caso del análisis de PCDD/PCDF, se aconseja encarecidamente que se registren los valores de límite superior e inferior conforme a las recomendaciones del JECFA (Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios).

6.4. Calidad de los datos

Antes de ser aceptados para su uso en el proceso del Convenio de Estocolmo, se recomienda que los datos sean aceptados mediante una evaluación independiente que determine si poseen una 'calidad apropiada'.

Los requisitos de calidad de los datos deberán ser los mismos para todas las regiones; cuando haga falta, se procurará crear las capacidades ya que el objetivo no es rebajar las exigencias al mínimo denominador común.

La evaluación de la calidad de los datos implica diversos componentes en distintas etapas:

- La evaluación de la calidad apropiada de los datos debe hacerse en la fuente, es decir, antes de ser registrados, lo que implica aplicar las metodologías y procedimientos de garantía y control de calidad adecuadas durante el muestreo y en el laboratorio. Los datos deberían ser escrutados primero por el laboratorio que los genere y luego por un coordinador del programa del que proceden los datos quien, entre otras tareas, debería verificar que hayan sido transcritos y recopilados correctamente y que reúnen los correspondientes requisitos para el registro. La instancia que suministra los datos debería asegurarse de todo ello antes de registrar los datos.
- Al registrar los datos, si existe la posibilidad, deberían ser objeto de una verificación de calidad en algún centro de datos, por ejemplo – que tenga procedimientos para verificar la exhaustividad de los datos entregados y que pueda realizar verificaciones elementales, como comparaciones entre los componentes (ej., concentraciones relativas de los distintos parámetros/congéneres) y comparaciones cruzadas de datos provenientes de fuentes diferentes. Los centros de datos deberían informar sobre la calidad de los datos a sus respectivas fuentes.
- Finalmente, los datos, intervalos de confianza y toda la información complementaria sobre garantía de calidad, métodos de muestreo y análisis, etc. deberían ser evaluados por un grupo regional de revisión de calidad de datos⁴, encargado de admitir los datos que se usarán en las evaluaciones del Convenio de Estocolmo.
- Puede que sea necesario crear un sistema para detectar los datos que, por ejemplo, no tienen la información suficiente sobre garantía y control de calidad, no satisfacen todos los criterios de calidad, o se encuentran entre el LD y el LC, pero que, aun así, pueden ser aceptables para algunos objetivos del proceso de evaluación del Convenio de Estocolmo.

Además de las consideraciones de garantía y control de calidad relativas a la exactitud de los resultados mismos, es necesario aplicar procedimientos de garantía y control de calidad para garantizar que se mantenga la calidad durante el proceso de intercambio de datos. La recopilación y el registro de datos implican diversos pasos en los que existe un potencial (considerable) para cometer errores: el ingreso de datos, la aplicación de algoritmos usados en la transformación o conversión de datos, la comunicación de datos, etc.,

⁴ Pueden organizarse grupos de revisión y evaluación de la calidad de los datos dentro de los grupos de organización regional (véase detalles en Capítulo 7).

particularmente cuando los datos se trasladan fuera del 'horizonte' de quienes están más familiarizados con ellos y, que por consiguiente, están más capacitados para advertir aparentes discrepancias, a saber, los responsables de recolectar o generar los datos. Por lo tanto, conviene recordar las siguientes recomendaciones:

- Establecer una cadena adecuada de custodia desde el origen de los datos hasta el grupo de revisión de la calidad de los datos. Esta cadena debería ser lo más corta posible.
- En cada punto de transferencia de la cadena, los responsables de entregar y recibir los datos deberían firmar un documento para confirmar que estos se han transferido en forma correcta y precisa. En la práctica, esto implica (a) que los receptores confirmen que los datos que se le entregaron cumplen los requisitos y especificaciones necesarias para su entrega, (b) que los receptores de los datos preparen un resumen de los productos de datos (mapas, resúmenes estadísticos, etc.) que permitirán detectar errores o discrepancias en los datos cometidos durante la transferencia, y que los devuelvan al proveedor de los datos, y (c) que los proveedores de los datos examinen dichos productos y confirmen que los datos parecen haber sido transferidos correctamente. En definitiva, todas las evaluaciones o productos de los datos para el PVM deberían ser devueltos a las fuentes de los datos para comentarios y confirmación.

6.5. Trayectoria y almacenamiento de los datos

6.5.1. Alcance

El objetivo principal de la estrategia para datos del Plan de Vigilancia Mundial es recopilar datos primarios del PVM desglosados. El desglose de datos permite que los datos sean tratados de una manera transparente y en consonancia con las metodologías de evaluación convenidas. Si estas metodologías se modifican o amplían posteriormente, el hecho de tener los datos primarios desglosados proporciona las mejores posibilidades de volverlos a calcular o de repetir el tratamiento dado. Los datos globales tienen un potencial mucho más limitado para el reanálisis o para combinar datos de distintas fuentes. La mayor parte de los datos derivados de la información complementaria serán globales (a menos que puedan obtenerse como datos desglosados en centros o archivos de datos).

La parte de los metadatos del PVM en que se explican las metodologías empleadas en la recolección y generación de los datos primarios del PVM, así como los resultados de la intercalibración o pruebas de laboratorio, debería venir después de los datos primarios del PVM y ser entregada también a los

centros de datos. Debería asimismo ponerse a disposición de los grupos de evaluación de datos en una forma adecuada. En vista de que los resultados de las pruebas de intercalibración/desempeño que pertenecen a quienes organizan estas pruebas remiten a menudo a un sistema de códigos de laboratorio (que están reservados), estos resultados tendrán que ser registrados por los mismos laboratorios, junto a los datos de las mediciones.

La trayectoria de los datos para el PVM que aquí se describe se refiere al registro y compilación de datos a escala internacional. Se da por entendido que la organización de la recopilación y registro de los datos a nivel nacional es responsabilidad de los países participantes. Sin embargo, los países participantes, que son Partes en el Convenio, que requieran asistencia para crear capacidad en esta materia pueden solicitarla al PVM, en especial la asistencia para intercambio de experiencias entre Partes y países.

6.5.2. Almacenamiento de los datos del PVM (recopilación y archivo)

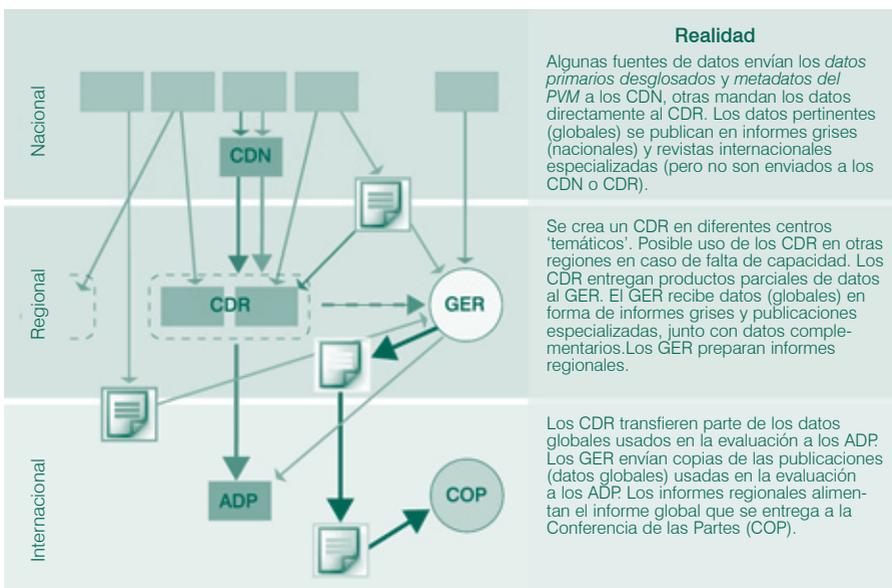
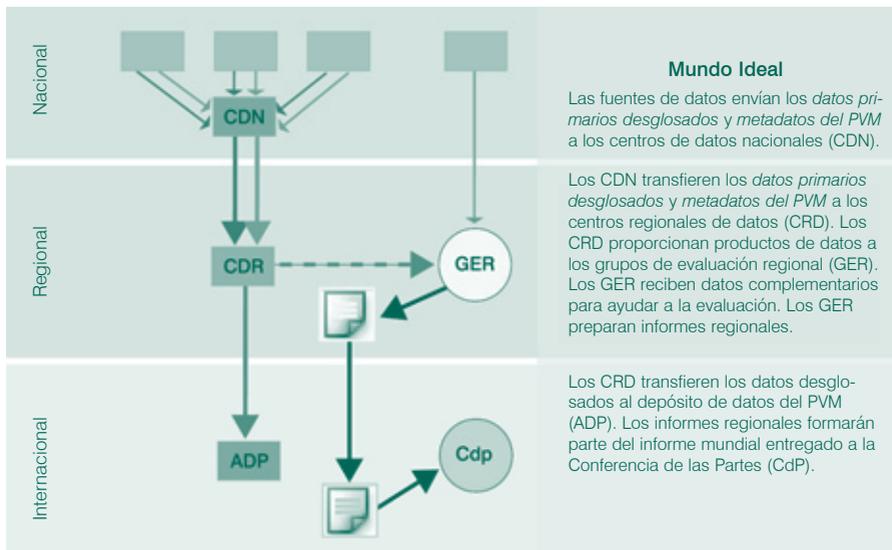
El modelo de registro de datos que se sugiere implica recopilar y archivar los datos primarios del PVM en un 'depósito regional de datos', en cada una de las seis regiones geográficas.

Además de los centros regionales de datos, se establecerá un único 'depósito de datos' para recopilar y archivar datos globales, productos y resultados de datos, incluidos los datos complementarios usados en las evaluaciones del Convenio de Estocolmo. Uno de los propósitos primordiales del depósito de datos del PVM será dar transparencia al proceso, facilitando el acceso a los datos y resultados que constituyen la base para cualquier conclusión sobre (la suficiencia y efectividad de) las evaluaciones. El depósito de datos del PVM también podría funcionar como centro de datos para conservar los metadatos, incluidos los metadatos sobre la aplicación del PVM en las distintas regiones, e información y documentación que pueda ser solicitada por los grupos de evaluación encargados, por ejemplo, de las evaluaciones de la calidad de los datos, como es la información sobre el trabajo de los laboratorios.

En el siguiente diagrama (1) se muestra esta solución ideal para una región específica.

No obstante, en la realidad, es improbable que se logre esta solución ideal. El siguiente diagrama de flujo (2) ilustra una situación más probable, al menos para algunas regiones, en los próximos años.

Por la conveniencia de asegurar que los datos se manejen en centros que posean la competencia adecuada para comprender los datos en cuestión, puede ser apropiado, también en regiones cuyos centros de datos estén



bien desarrollados, que en vez de que haya un único depósito regional de datos en una sola ubicación física, se repartan en varios centros temáticos especializados. Convendría que fuesen sólo los necesarios para abarcar los tipos de datos en cuestión, y que fuesen de preferencia centros que tuvieran la capacidad de servir como centros regionales para conjuntos de datos multidisciplinarios (sangre/leche, etc.).

Si en una o más regiones no se pueden encontrar centros de datos apropiados, debería buscarse una solución temporal para facilitar el manejo de datos mientras se crea la capacidad necesaria dentro de la región; una opción posible es utilizar instalaciones que se encuentren en regiones vecinas.

En algunas regiones la creación de capacidad para las actividades sobre gestión de datos del PVM será primordial. Una forma de hacerlo consiste en crear soluciones modelo en algunas regiones y luego estudiar la posibilidad de transferencia de tecnología (ej., estos centros modelo pueden poner a disposición de otros centros las innovaciones en materia de bases de datos – con los acuerdos de licencia necesarios para evitar infringir derechos de propiedad intelectual), y de capacitación de personal para poner en marcha los centros de datos en otras regiones. También habrá que ampliar los esfuerzos para apoyar la capacidad de gestión de datos desde las propias fuentes, tanto para instruir las sobre las necesidades y requisitos del PVM como para efectuar la entrega de los datos; no se trata sólo de un problema para las áreas en desarrollo sino que también es un obstáculo considerable para el flujo de datos en áreas que cuentan con programas y flujo de datos establecidos. Es primordial que el registro de datos sea una parte integral de la aplicación (de la vigilancia) del PVM en todos los niveles – desde los proyectos piloto de menor alcance hasta las actividades nacionales en los países más adelantados – la gestión de datos no debería ser un mero trámite. Debería reconocerse que la gestión de los datos puede consumir entre 5% y 10% del financiamiento del programa de vigilancia, y, sin embargo, sin esta inversión el 90% restante del presupuesto se desperdicia prácticamente.

6.5.3. Selección de centros de datos para el PVM

La selección de centros de datos para el PVM debería tomar en consideración lo siguiente:

- Los datos deberían ser recopilados en centros fundamentados de forma tal que se asegure su continuidad y estabilidad a largo plazo (por lo menos decenas de años); se deberían descartar los centros que no tengan una perspectiva segura de financiamiento a largo plazo.
- Los datos deberían recopilarse en centros cuyo personal de planta posea las competencias técnicas necesarias, en cuanto a gestión de datos y a conocimiento de los tipos de datos que se manejan.

- Los datos deberían recopilarse en centros que posean los recursos y el equipo técnico necesarios para el manejo de datos requerido, sobre todo en materia de comunicaciones y transferencia de datos, almacenamiento seguro de los datos (con respaldo dentro y fuera del centro), preparación de productos de datos, etc.

Se prevé el PVM como una actividad de largo plazo. En algunos casos se necesitarán varios años de datos antes de poder lograr una interpretación fiable de las tendencias. Conviene evitar las interrupciones en el proceso de gestión de datos debidas a cambios frecuentes en las instalaciones para el almacenamiento de datos (cambios de ubicación o en sus operaciones).

Hoy en día son varios los centros o programas de datos que podrían aspirar a constituir instalaciones de almacenamiento de datos del PVM dentro de una región, o a asociarse con otras regiones para fines de creación de capacidad o de prestar las instalaciones de almacenamiento. Se presentan algunos de estos casos en el Cuadro 6.1.

6.5.4. Normalización de sistemas de intercambio de datos y de informes

Registrar los datos de un modo que sea práctico en términos técnicos y razonablemente cómodo para todas las partes interesadas, que disminuya el potencial de errores y asegure el cumplimiento de todos los requisitos de registro constituye un enorme desafío.

El intercambio de datos del PVM probablemente implicará el uso de una gran variedad de formatos. Por lo tanto, los sistemas de registro de datos deberían procurar ser lo más flexibles posible, y, al mismo tiempo, promover el mayor grado posible de normalización. Habrá que imponer algunas restricciones par garantizar que los datos registrados cumplan los requisitos mínimos en cuanto a contenido y nivel de detalle.

La recopilación de los datos según las normas acordadas también es importante si estos datos se van a utilizar junto con actividades de modelización, por ejemplo para comprender el transporte ambiental dentro de una misma región o entre una y otra. Debidamente instrumentado, el depósito de datos del PVM constituirá una fuente potencial de datos que podrán utilizarse en la validación de modelos, etc. Como quiera que sea, en este documento de orientación no se ahonda más al respecto.

Probablemente habrá que definir un formato normalizado para el intercambio de datos entre las instalaciones regionales de almacenamiento y el depósito de datos del PVM a fin de que éste pueda cumplir su finalidad.

No se deberían subestimar los problemas y costos que implica la creación de nuevos sistemas de intercambio de datos, y de bases de datos para formatos

de registro, así como la adaptación de las bases de datos para dar cabida a los nuevos sistemas. Mantener las bases de datos existentes es, de suyo, un asunto oneroso que bien puede requerir recursos adicionales si se requiere que los centros gestionen grandes volúmenes de datos. Por lo tanto, todos los esfuerzos deberían apuntar a hacer el mejor uso posible de las iniciativas y centros existentes, evitando «reinventar la rueda». Es probable que, en muchas regiones, colaborar en las actividades de gestión de datos con programas ya establecidos, y «adquirir» los servicios de manejo de datos de sistemas existentes resulte más rentable que crear nuevos sistemas a partir de cero, evitando así las duplicaciones y las probables consecuencias negativas que se derivarían para todas las partes. Al mismo tiempo, es necesario reconocer la diversidad de capacidades regionales. En algunas regiones, puede ser necesario crear nueva capacidad para el manejo de datos. También a este respecto, la cooperación (ej., mediante asociaciones) con sistemas existentes que funcionen bien en otras regiones puede desde luego representar ventajas, tanto financieras como en cuánto al tiempo necesario para instrumentar las capacidades.

6.5.5. Algunos factores problemáticos

Hay varias problemáticas relacionadas en particular con el manejo de datos y en general, dentro del mismo PVM. Una de las más importantes es el idioma. Puede parecer o no conveniente insistir en el uso de un idioma común (ej., el inglés, o el idioma más usado en una región). Sin embargo, en algún momento del trayecto desde la fuente hasta el depósito de datos habrá que franquear el obstáculo de la lengua. El registro de datos no es un proceso unidireccional. Los responsables de recopilar y archivar los datos, o de analizarlos y evaluarlos querrán hacer preguntas a las fuentes de datos, solicitar elementos faltantes, pedir aclaraciones, etc. Lo mismo puede decirse de los aspectos técnicos de los datos; por ejemplo, para una persona el PCB puede significar bifenilo policlorado y para otra pentaclorobenceno. Por consiguiente, acordar y adoptar una codificación normalizada en los registros de datos debería ser asunto prioritario.

Es probable que se encuentren datos relevantes en muchas fuentes, tanto oficiales (fuentes gubernamentales) como de otros tipos (ej., fuentes académicas, publicaciones arbitradas). Es de suponer que evaluaciones del Convenio de Estocolmo tendrán que hacer uso de datos provenientes de distintas fuentes, y no todas se encontrarán en un formato de archivo de datos. El depósito de datos del PVM tendrá que tener la capacidad para acoger datos de distintos formatos, incluida la documentación electrónica e impresa.

Además de las restricciones que pudieran haber impuesto los propietarios de los datos por razones de propiedad intelectual, ciertos tipos de información son delicados y están sujetos a la legislación nacional sobre confidencialidad de información. Un caso concreto es el de los datos sobre seres humanos. Normalmente se aplicarán restricciones para evitar que se pueda relacionar cualquier dato con un individuo particular – y, por consiguiente, los datos que se pueden intercambiar entre países tienden a ser muy genéricos, lo que puede interferir con el afán de información detallada. En cambio, la legislación de algunos países dispone que los datos deben darse a conocer. Estas dos situaciones opuestas deben tomarse en consideración al establecer la estrategia para la gestión de los datos del PVM.

6.6. Análisis de datos

Para promover la comparabilidad entre las regiones, deberían convenirse herramientas y productos de evaluación uniformizados (como métodos estadísticos para evaluar las tendencias temporales), lo que se tendrá que determinar también junto con el desarrollo ulterior del plan de vigilancia y la correspondiente metodología de evaluación. Algunos programas internacionales (ej., OSPAR, AMAP, EMEP) ya están utilizando métodos normalizados que podrían ser adoptados por el PVM.

Para identificar tendencias de forma fiable será preciso que la evaluación estadística se realice sobre el diseño de cada programa nacional para vigilancia de tendencias que aporte datos al PVM, para garantizar que tenga la suficiente capacidad para detectar tendencias de interés, lo que implicará establecer la precisión requerida para el análisis.

Se debería tener presente la probabilidad de que el poder estadístico disminuya al combinar los datos de varios laboratorios. Dada la variabilidad esperada que arrojarán los resultados de los estudios inter-laboratorios, se recomienda registrar las tendencias en las concentraciones de COP particulares de los sitios a partir de resultados de laboratorios por separado.

6.7. Costo e implicaciones financieras

Es casi imposible estimar los costos que implica establecer en cada país los sistemas necesarios que les permitan recolectar y notificar datos a los centros de datos regionales del PVM. Dependerán del volumen de datos y de la capacidad existente en cada país. Además, hay que considerar las estructuras gubernamentales y la forma en que se organizan y financian las instituciones pertinentes, que pueden variar mucho de un país a otro. Cuando no exista la capacidad suficiente, se deberían aplicar mecanismos de creación de capacidad para crear las infraestructuras necesarias.

Respecto al funcionamiento de los centros regionales de datos del PVM, también diferirá de región a región dependiendo de las circunstancias, y en particular de la disponibilidad de centros de datos que puedan actuar como centro regional (o componente temático dentro de la red de centros regionales). No obstante, a este nivel se deberían poder estimar los costos de operación del centro o centros regionales a partir de actividades similares dentro de otros programas. Esencialmente, los costos tienen dos componentes:

- **Costos de establecimiento:** las inversiones iniciales requeridas para equipar los centros de datos con la tecnología necesaria, y para iniciar (crear o adaptar) bases de datos y procedimientos de manejo de datos de forma que satisfagan los requisitos del PVM.
- **Costos de operación:** los costos que implica el manejo ordinario de los datos del PVM, la recepción de datos, la aplicación de procedimientos de garantía y control de calidad, archivar los datos en bases de datos, y generar los productos de datos requeridos (en apoyo a las actividades de evaluación). Se trata de costos recurrentes, y principalmente implican la contratación de personal para gestionar los conjuntos de datos del PVM. Estos costos dependen, en parte, del volumen (y complejidad) de los datos.

El uso de los centros de datos existentes puede reducir significativamente (o eliminar del todo) la necesidad de costos de establecimiento. Los costos de operación también pueden reducirse de forma sustancial si se recurre a centros de datos usados ya por otros programas (internacionales), con lo que se evita tener que duplicar registros de datos que pueden servir para distintos fines/programas; de esta forma se reduce la carga de los países participantes. De manera similar, la armonización de todos los procedimientos de gestión de datos, análisis de datos y productos de datos puede llevar a soluciones económicas para su manejo.

En algunas regiones se pueden poner en funcionamiento centros regionales de datos sobre la base de acuerdos entre países para compartir los costos; en otros casos, y también probablemente para el 'depósito de datos' del PVM, esta puesta en marcha se tendrá que individualizar como actividad esencial que requerirá algún tipo de financiamiento central.

Los diversos programas internacionales (AMAP, OSPAR, etc.) y sus respectivos centros de datos (véase Cuadro 6.1) deberían poder facilitar información relevante sobre financiamiento de las actividades de datos que puede servir de base para estimar los costos de establecimiento y de operación de centros (regionales) de datos.

No se incluyen aquí los costos adicionales de las actividades de evaluación de datos, por ejemplo convocar grupos de expertos para efectuar análisis y evaluaciones de los datos del PVM.

6.8. Aceptación de datos e información para la evaluación

La evaluación de la eficacia tomará en consideración los datos e información de diversas fuentes, siempre y cuando se estime que tienen la calidad apropiada y se consideren pertinentes para los objetivos de la evaluación de la eficacia y suficiencia.

En la práctica, es probable que la mayor parte de los datos recopilados para el PVM provengan de actividades gubernamentales de vigilancia, de organismos e institutos. No obstante, y en especial hasta el momento en que se haya establecido plenamente la capacidad necesaria en todas las regiones, la evaluación también debería incluir datos e información de otras fuentes pertinentes, como publicaciones científicas arbitradas o datos compilados en el contexto de programas internacionales.

En las primeras etapas del proceso de instrumentación, los grupos de organización regional (GOR) del PVM deberían hacer un inventario de las fuentes de datos que puedan ser pertinentes para las evaluaciones en sus regiones, incluidos programas y documentos o publicaciones que puedan contener información pertinente. Para garantizar la transparencia del proceso, este inventario debería estar abierto al escrutinio público, y así los interesados podrán señalar fuentes no incluidas y los países podrán revisar las fuentes de datos propuestas que puedan relacionarse con su situación nacional.

Si un país quisiera impugnar u objetar la inclusión de datos o información de una fuente específica, debería fundamentar y argumentar la petición de exclusión. En principio, los datos e información deberían aceptarse durante la etapa de registro; sin embargo, los países deberían tener una oportunidad de evaluar críticamente la manera en que los datos e información se reflejan en los productos de la evaluación durante la revisión y aprobación de los informes regionales.

Cuadro 6.1: Ejemplos de instalaciones existentes para almacenamiento de datos.

Institución	Área de especialización	Ventaja	Desventaja
Datos de aire			
Instituto Noruego para la Investigación del Aire (NILU)	Datos de vigilancia del aire	Más de 30 años de experiencia en la operación y creación de bases de datos de vigilancia; reúne datos de aprox. 40 países (Europa y Rusia); el centro de datos trabaja para otros programas internacionales (AMAP, EMEP, OSPAR, HELCOM). Colabora en actividades de datos en Asia (EANET, Corea).	
Programa de cooperación para la vigilancia y la evaluación del transporte de los contaminantes atmosféricos a gran distancia en Europa, de la Convención sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia (EMEP) (véase NILU)	Síntesis de datos de COP (regionales)	Se concentra en Eurasia; todos los países europeos y Rusia. Transporte hemisférico y actividades de modelización.	

Institución	Área de especialización	Ventaja	Desventaja
Datos de leche/sangre materna			
Grupo de salud humana del AMAP / Instituto Nacional de Salud Pública de Québec	Vigilancia continua de tejidos humanos (sangre y leche materna)	Datos del Subprograma de Salud Humana del AMAP (concentrado en el Ártico); el CHUQ coordina el programa de comparación de laboratorios en materia de garantía y control de calidad para la vigilancia de la sangre humana (aprox. 20 países, Ártico, Europa, América del Norte y Sur)	Actualmente, actividades de gestión de datos dedicadas sólo a las necesidades de evaluación del AMAP
SIMUVIMA/Alimentos	Vigilancia de tejidos humanos (leche materna)		Actividades de gestión de datos en apoyo de estudios sobre leche materna de la OMS
Otros medios del PVM – marino (biota, sedimentos)			
Consejo Internacional para la Exploración del Mar (CIEM)	Vigilancia de datos marinos (abióticos/bióticos)	Más de 30 años de experiencia en la operación y creación de bases de datos de vigilancia; reúne datos de aprox. 20 países (especialmente región noreste del Atlántico); el centro de datos trabaja para otros programas internacionales (AMAP, EMEP, OSPAR, HELCOM). Los sistemas de registro contienen sistemas de codificación adoptados internacionalmente y registro de información sobre metodología y garantía y control de calidad.	Formularios de registro pormenorizados. Su complejidad ha disuadido de informar a algunos países y fuentes potenciales de dato.

Institución	Área de especialización	Ventaja	Desventaja
Otros medios del PVM – agua dulce, productos alimenticios			
Instituto Nacional para la Investigación del Agua, Burlington, Canadá	Aguas dulces	Centro de datos para el PNUMA SIMUVIMA/ Agua (Sistema Mundial de Vigilancia del Medio Ambiente/Programa para la Calidad del Agua Dulce; escala mundial (aprox. 70 países)	Los medios de agua dulce no son prioridad en el PVM; esencialmente parámetros físicos/calidad del agua de ríos principales.
SIMUVIMA/Alimentos			
Universidad de Alaska-Fairbanks (SYNCON)	Gestión de datos	Centro de datos de tierra/ agua dulce del AMAP (concentrado en el Ártico); Sistemas de registro de datos flexibles; base de datos en línea	Situación actual de operaciones (?)

6.9. Referencias

Programa de Datos de Plaguicidas de la USDA

<http://www.ams.usda.gov/science/pdp/Qc10.pdf>

Recomendaciones del JECFA

<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v48je20.htm#3.2.3>

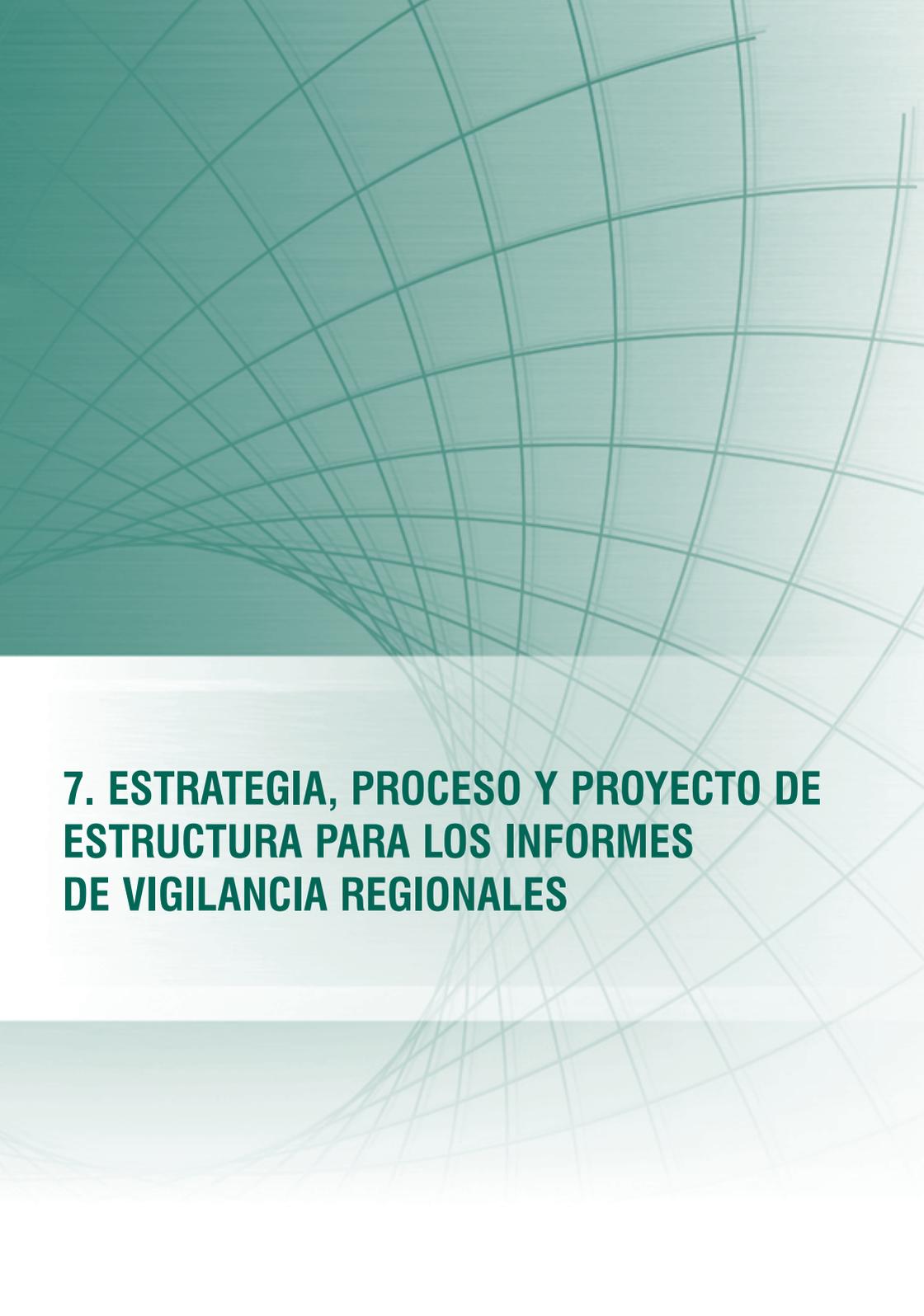
Centro de datos ambientales del CIEM <http://www.ices.dk/env/index.htm>

Formulario para registro del CIEM <http://www.ices.dk/env/repfor/index.htm>

Compilación de datos del AMAP <http://www.amap.no/>

PNUMA SIMUVIMA/Agua <http://www.cciw.ca/gems/gems.html>

NPRI, Canadá http://www.ec.gc.ca/pdb/npri/npri_home_e.cfm



7. ESTRATEGIA, PROCESO Y PROYECTO DE ESTRUCTURA PARA LOS INFORMES DE VIGILANCIA REGIONALES

7. ESTRATEGIA, PROCESO Y PROYECTO DE ESTRUCTURA PARA LOS INFORMES DE VIGILANCIA REGIONALES

7.1. Introducción

Para ayudar a la elaboración del Plan de Vigilancia Mundial sería útil considerar la estrategia, procesos y estructura de los primeros informes de vigilancia regionales. Este capítulo se ha redactado para poder ayudar a los grupos de organización regional (GOR) en la planificación y ejecución de sus actividades de recopilación de información y en la preparación de sus informes de vigilancia regionales, y se basa en los resultados producidos por el Grupo de trabajo técnico relativos a la decisión SC-2/13 y enmendados de conformidad con la decisión SC-3/19. Encontrarán información adicional sobre las funciones y responsabilidades de los grupos de organización regionales en el Plan de Vigilancia Mundial y el plan de aplicación de la primera evaluación enmendados⁵, que fueron adoptados por la tercera reunión de la Conferencia de las Partes en el Convenio de Estocolmo.

7.2. Antecedentes

Las estructuras propuestas que se esbozan a continuación se basan en un análisis de los objetivos del artículo 16 del Convenio de Estocolmo y del Plan de Vigilancia Mundial, así como en el estudio de cómo se han emprendido tareas similares en otras iniciativas. Si bien se han establecido diversos programas de vigilancia regionales y mundiales para registrar la presencia de COP en el medio ambiente, es poca la experiencia adquirida en la vigilancia de COP cuando se trata de evaluar la eficacia de un acuerdo internacional vinculante. El Protocolo sobre COP dentro del Convenio sobre Contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia, de 1998 (que entró en vigor en octubre de 2003) (CEPE 1998) contiene en su artículo 10 una disposición de revisar la suficiencia y efectividad de las obligaciones, tomando en cuenta los efectos de la deposición de COP. La primera revisión se realizó en 2005 (CEPE, 2005).

Los COP figuran hoy en diversos programas de vigilancia creados para respaldar los acuerdos internacionales de prevención de la contaminación, como las evaluaciones periódicas del Océano Báltico en el marco del Convenio de Helsinki, de 1992 (por ej., HELCOM 1996) y el Programa conjunto de evaluación y vigilancia en el marco de los Convenios de Oslo-París sobre la Protección del Medio Marino del Nordeste Atlántico, de 1992 (OSPAR 2000). La vigilancia para dar apoyo a las medidas se prevé también, con distintos

⁵ Véase documentos UNEP/POPS/COP3/22/Rev 1 y UNEP/POPS/COP3/23/Rev 1

grados de aplicación, en diversos Programas y planes de acción sobre vigilancia y evaluación de mares regionales del PNUMA, por ejemplo, el Plan de acción para el Mediterráneo del Convenio de Barcelona, y el Convenio para la protección y desarrollo del medio ambiente marino en la región del Gran Caribe. Las evaluaciones resultantes están publicadas en la serie Informes y Estudios sobre Mares Regionales del PNUMA. En Canadá, México y los Estados Unidos está en preparación un programa de vigilancia y evaluación de América del Norte, que abarcará los doce COP actuales del Convenio de Estocolmo (CCA 2002).

Además, los COP figuran en diversas evaluaciones regionales y mundiales sobre el estado del medio ambiente (no relacionadas con acuerdos de control de la contaminación), como son las distintas evaluaciones sobre el medio ambiente marino realizadas por el Grupo de expertos sobre aspectos científicos de la protección ambiental marina (por ej., GESAMP 2001), y las evaluaciones realizadas para el Ártico circumpolar por el Programa de Supervisión y Evaluación del Ártico (AMAP 2002- 4), y para Europa (EEA 1998) así como las emprendidas para el tercer Panorama Mundial del Medio Ambiente del PNUMA (GEO-3). En otros programas se ha incluido un estudio regional o mundial de los niveles de ciertos COP en determinados medios. Algunos ejemplos son la Evaluación Global de Aguas Internacionales (GIWA 2000), el Proyecto internacional de vigilancia de mejillones (por ej., Farrington and Trip, 1995, O'Connor, 1998, y Tanabe, 2000); asimismo, los estudios sobre ciertos organoclorados (PCB, PCDD y PCDF) en los alimentos y en la leche materna (GEMS/FOOD 1997, GEMS/FOOD 1998, van Leeuwen y Malisch. 2002). Más recientemente, el PNUMA ha puesto en marcha la Evaluación regional de sustancias tóxicas persistentes, con financiamiento del FMAM (PNUMA, 2003).

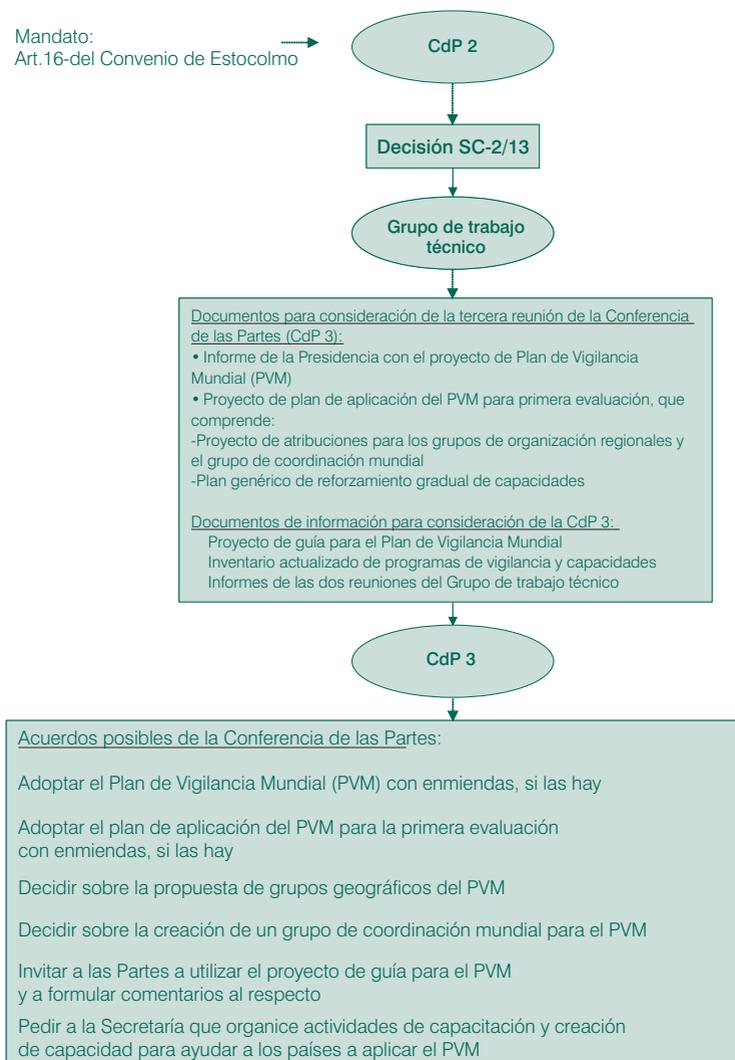
Para determinar en qué casos se carece de datos de vigilancia adecuados existentes, dos herramientas importantes son la Evaluación regional de sustancias tóxicas persistentes y la quinta edición de la Master List of Actions on the Reduction and/or Elimination of releases of COP (UNEP/COP/INC.7/INF/15).

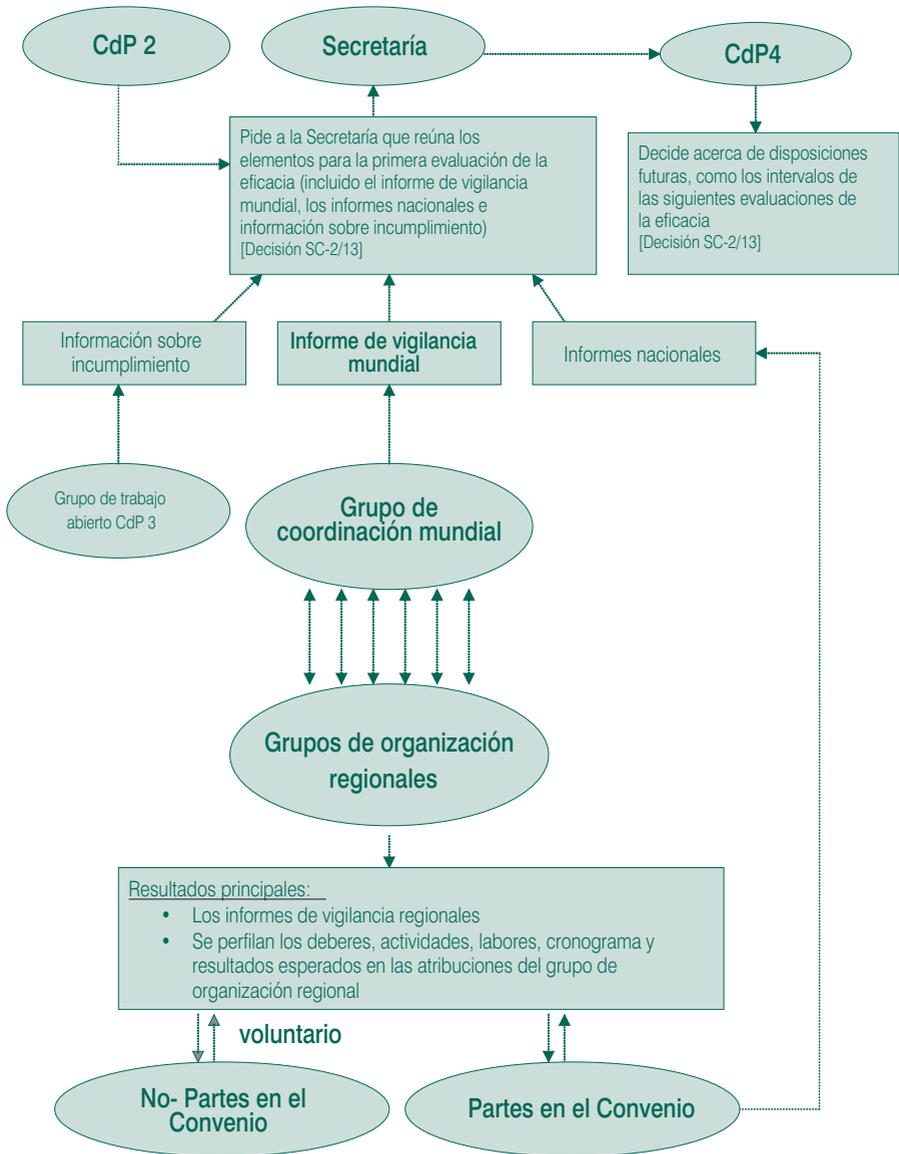
7.3. Resumen de la estrategia para el informe de vigilancia

El Plan de Vigilancia Mundial para COP se compondrá de elementos de organización regionales. La recolecta de información regional y la preparación del informe de vigilancia regional será planificada, organizada y ejecutada a escala regional en función de un marco convenido.

Los informes de vigilancia regionales, también en función de un formato convenido, serían la base de uno de los elementos de la compilación de la Secretaría para la evaluación de la eficacia, los otros dos son los infor-

Figura 7.1: Elaboración del informe de vigilancia mundial para la primera evaluación de eficacia.





* Todo procedimiento que establezca la Conferencia de las Partes (decisión SC-2/13).

mes nacionales presentados por las Partes de conformidad con el artículo 15, y la información sobre incumplimiento que se proporcione en virtud del artículo 17. En el diagrama de la Figura 7.1 se muestra la estructura de organización propuesta y la secuencia de actividades que llevará a la evaluación de la efectividad.

7.4. Las regiones

Se establecerán redes regionales para la aplicación del Plan de Vigilancia Mundial a fin de facilitar la elaboración de datos antes descrita. Al establecer estas regiones, se tomó en cuenta la necesidad de aprovechar los mecanismos existentes de cooperación y apoyo, de tener una lógica geográfica, y de proporcionar un régimen eficaz y económico para generar, recolectar, registrar y presentar los datos.

A fin de coordinar la cobertura mundial para el primer informe de vigilancia mundial, las Partes enviarán sus informes a discreción por medio de las cinco regiones de las Naciones Unidas. Para los programas de vigilancia que abarcan más de una región de las Naciones Unidas, los resultados se notificarán por medio de una de ellas, mientras que la segunda será informada al respecto.⁶ La información del Ártico y la Antártida se incorporará a las regiones correspondientes procurando evitar duplicaciones.

Dentro de cada región, todas las actividades se realizarán bajo la dirección del grupo de organización regional (GOR). A continuación se darán algunos detalles de las funciones y responsabilidades de estos grupos. Pueden participar acuerdos subregionales e interregionales que toman en cuenta consideraciones de orden lingüístico, político y geofísico, a fin de dar más apoyo a la organización de las labores.

Siempre que sea posible, deberían promoverse las asociaciones de colaboración y el hermanamiento entre regiones y dentro de las mismas.

7.5. Estrategia regional para recopilar información

Las regiones serán las unidades operativas para la recopilación y el análisis de la información y los datos, así como para preparar el informe regional de vigilancia. Se establecerá un grupo de organización regional en cada región como encargado de aplicar el Plan de Vigilancia Mundial en su respectiva región, tomando en consideración las realidades de la misma. La Secretaría invitará a las Partes a designar miembros del grupo de organización regional

⁶Por ejemplo, Australia, Nueva Zelanda y los países insulares del Pacífico podrían informar por medio del Grupo de Europa Occidental y otros países, o por medio de la región de Asia y el Pacífico.

con competencias en materia de vigilancia y de evaluación de datos. El grupo estará compuesto por tres miembros regionales que actuarán en el grupo de coordinación mundial más otros tres miembros y expertos invitados, en función del número de países que tenga la región y de sus necesidades. El grupo de organización regional puede designar a un país coordinador para la región, y en un principio puede recibir apoyo de la Secretaría. En la medida de lo posible, se emplearán los medios electrónicos para operar. Los grupos de organización regionales deberían empezar su labor cuanto antes para que los progresos sean rápidos.

Las obligaciones del grupo de organización regional serían, entre otras:

- Constituirse
- Determinar dónde hay datos de vigilancia y si están o no a disposición
- Crear una estrategia regional para la aplicación del Plan de Vigilancia Mundial
- Establecer y promover, siempre que sea posible, las redes regionales, subregionales e interregionales de vigilancia
- Coordinar con las Partes interesadas los acuerdos de muestreo y análisis
- Velar por el cumplimiento de los protocolos para la garantía y el control de calidad, tomar en cuenta los ejemplos descritos en esta guía para la recolección de datos y metodologías de análisis, organización del archivo y su acceso, aplicación de metodologías de análisis de tendencias para garantizar la calidad y permitir la comparabilidad de datos
- Mantener la interacción con otros grupos de organización regionales y la Secretaría, conforme proceda
- Detectar las necesidades de creación de capacidad en su región
- Prestar ayuda, en particular por medio de asociaciones, para la preparación de propuestas de proyectos, a fin de colmar las lagunas existentes
- Preparar un resumen de experiencias en la ejecución de las obligaciones antes señaladas para transmitirlo al grupo de coordinación mundial por medio de la Secretaría
- Preparar informes regionales, incluyendo, cuando proceda, información sobre la Antártida
- Fomentar la transparencia en la comunicación y la divulgación de la información dentro de cada región y entre regiones, señalando la necesidad de participación de todos los interesados

A continuación se explica con más detalle el proceso.

Los grupos de organización regionales, con la ayuda de la Secretaría, elaborarían y completarían el inventario preparado por la Secretaría en consulta con el grupo de coordinación mundial, para determinar los programas de cada región que podrían contribuir a las labores.

Los grupos de organización regionales aplicarían los criterios establecidos previamente por el grupo de coordinación mundial para seleccionar qué programas de cada región podrán contribuir. El resultado colectivo de los grupos de organización regionales consiste en señalar un conjunto de programas y actividades existentes que pueden ofrecer los datos o la información requerida sin necesidad de reforzamiento, y los que podrían contribuir después de cierto reforzamiento de capacidades. Los grupos de organización regionales revisarán este resultado en función del grado de cobertura regional y decidirán si para el primer informe de vigilancia se requiere reforzamiento de capacidad regional y en qué áreas. Esta información será clave para consolidar los datos y poner en marcha los acuerdos. Las modalidades exactas serán determinadas por los grupos de organización regionales para que reflejen las condiciones regionales y se puedan poner en marcha con rapidez.

Los grupos de organización regionales, con la ayuda de la Secretaría, verificarían luego la conformidad de los programas regionales posibles con la guía metodológica para lograr los niveles necesarios de comparabilidad de datos. Esta verificación se llevaría a cabo en el contexto de los resultados de la labor del PNUMA/FMAM sobre capacidades y desempeño de los laboratorios. Los grupos de organización regionales prepararían los planes para asegurarse de que en los informes de vigilancia sólo se empleen datos e información que satisfagan las medidas para garantizar la comparabilidad de la información.

Los grupos de organización regionales determinarían cómo puede almacenarse la información y los datos de su región y de qué manera se puede acceder a ellos, con la posibilidad de crear depósitos de datos regionales. El Capítulo 6 contiene más orientación sobre manejo de datos. La posibilidad de emplear centros de datos temáticos existentes debería ser estudiada, así como la posibilidad de emplearlos para provecho de más de una región.

Los grupos de organización regionales, con la asistencia de la Secretaría, establecerían luego acuerdos de vigilancia regionales en red para la recolección de datos esenciales, sea por medio de programas de colaboración internacional para aquellas Partes que lo deseen, sea por contacto directo con las Partes que deseen contribuir individualmente, tomando en consideración la

labor del grupo de coordinación mundial de detección de lagunas en materia de capacidades y datos regionales.

Cada uno de los grupos de organización regionales (cuando proceda) establecería un proceso regional para complementar los datos esenciales existentes y así atender las lagunas que pueda haber en la cobertura regional. Convendría explorar las posibilidades de establecer acuerdos y asociaciones de colaboración estratégicas con el sector salud internacional y estableciendo acuerdos de hermanamiento con otros países o con organizaciones internacionales de vigilancia, por ejemplo. He aquí algunas de las modalidades:

- Organización de arreglos con Partes y signatarios que tengan capacidad física y humana de proporcionar datos de vigilancia comparables sobre los medios esenciales
- Organización de arreglos con programas internacionales existentes (regionales y mundiales) que puedan proporcionar datos de vigilancia comparables sobre los medios esenciales pertinentes para la evaluación de la eficacia. Esta labor no sería objeto de apoyo para creación de capacidad salvo cuando se trate de Partes o regiones que carezcan de capacidad para poder participar en estos programas
- Organización de arreglos en regiones que carezcan de la capacidad necesaria para contribuir a un PVM en la forma prevista por la Conferencia de las Partes. Cabe esperar que esta labor requiera apoyo para creación de capacidad.

Los acuerdos deberían estar documentados, y debería distribuirse un proyecto de descripción en las primeras etapas del proceso. Deberían describirse las medidas concretas que deben tomarse para obtener datos para el primer informe de vigilancia.

El grupo de organización regional tendría que planificar e instrumentar, en función de los fondos disponibles, el desarrollo de capacidad regional que pueda requerirse para la aplicación de los acuerdos convenidos. A este respecto, la Secretaría está preparando y poniendo al día un inventario y análisis de las capacidades regionales exhaustivo, con la correspondiente evaluación de necesidades con la colaboración de los centros de coordinación nacionales del Convenio de Estocolmo.

El producto final de cada grupo de organización regional sería un programa de vigilancia regional operativo y un primer informe de vigilancia regional. Estos informes de vigilancia regionales constituirán la base del informe de vigilancia mundial para la primera evaluación de la eficacia.

7.6. Acuerdos referentes al transporte ambiental a escala mundial y regional

Para los registros referentes al transporte ambiental a escala mundial y regional, y tratándose de comprender mejor los movimientos ambientales de los productos químicos de la lista, podrían considerarse algunas de estas posibilidades:

Para los COP transportados mayormente por aire (los «voladores»), los datos del PVM pueden ser evaluados empleando información sobre potencial de transporte atmosférico (por ejemplo, valores de distancias de transporte características (DTC)) y conocimiento de las corrientes de aire – como se explica en el Capítulo 4.1.

Análisis de retrotrayectoria (relativamente sencillo en cuanto a datos y apoyo de infraestructura) como se expone en el Capítulo 4.1., que puede ampliarse para generar mapas de probabilidad de densidad a fin de interpretar mejor los datos de tendencias respecto de los ingresos de advección para sitios del PVM.

Utilización de modelos a escala regional y mundial (más complejos y exigentes en cuanto a datos de ingreso, aunque hay modelos a disposición); los datos del PVM pueden emplearse para inicializar modelos y evaluar vías de transporte a escala regional y transregional (transcontinental). Se trata de una técnica especializada, que requiere muchos recursos, por lo que puede ser difícil de aplicar.

Los grupos de organización regionales podrían también establecer un pequeño grupo de expertos para preparar uno o varios informes partiendo de las publicaciones existentes y/o de los datos derivados del componente de vigilancia atmosférica del PVM. De esta manera, las técnicas de interpretación, como son la modelización y el análisis de retrotrayectoria, serían parte de los informes examinados por los expertos y no directamente parte del PVM.

En el caso de los productos químicos para los que el transporte por agua es también importante (los «nadadores»), los datos del PVM pueden evaluarse usando información sobre corrientes oceánicas, ingresos potenciales de caudal fluvial y consideraciones relativas al intercambio aire-agua en grandes masas de agua, lo que es de pertinencia especial para los datos del PVM obtenidos en áreas costeras. Sin embargo, es posible que los procesos acuáticos no sean cruciales para la lista original de los 12 COP de los anexos A, B y C del Convenio de Estocolmo.

El párrafo 2 del artículo 16 dispone que los arreglos que se establezcan para proporcionar a la Conferencia de las Partes datos de vigilancia comparables sobre la presencia de los productos químicos registrados en los anexos deberían además proporcionar información acerca de su transporte ambiental a escala regional y mundial. Por lo tanto, el PVM también tomará en cuenta esta necesidad. La guía describe un marco para los posibles elementos de transporte del informe regional, que contendrá una descripción de los siguientes puntos:

- Los objetivos del artículo 16 individualizados
- Los productos óptimos entregables a la Conferencia de las Partes en cuanto a los elementos de transporte mundial y regional, tomando en cuenta las inquietudes presupuestarias manifestadas en reuniones anteriores de la Conferencia de las Partes
- Los datos y las herramientas analíticas y de evaluación necesarias para respaldar estos productos óptimos entregables
- Las capacidades actuales de toda una gama de herramientas creadas por la comunidad científica que pueden ayudar a demostrar el transporte de COP a largas distancias. Muchas de éstas contienen modelos (por ej., Shatalov, 2001, y, como está resumido por ejemplo en Scheringer y Wania, 2003), (OCDE, 2002, y AMAP, 1999). Los modelos de destino y transporte regional pueden ayudar a analizar los datos de observaciones generados por el PVM (Koziol y Pudykiewicz, 2001), en particular con respecto a la cuantificación del transporte regional y mundial. Otros métodos menos exigentes emplean análisis de retrotrayectoria (por ej., Bailey y col., 2000)
- Puede utilizarse una evaluación de los esfuerzos más significativos de investigación científica existentes sobre el transporte regional y mundial de COP
- La Conferencia de las Partes manifestó su inquietud respecto a los costos; por lo tanto, es importante que al prever los arreglos sólo se realicen nuevas actividades para cumplir con el informe de vigilancia regional si se puede demostrar que son esenciales para la evaluación de la eficacia.

En este documento ya se han expuesto algunas recomendaciones derivadas de las consultas mundiales. Por ejemplo, la distribución mundial de COP en todos los medios ambientales se deriva primordialmente de su capacidad de moverse rápidamente por la atmósfera con ciclos de partición sucesiva entre el aire y otros medios. Por lo tanto, independientemente de lo que se decida en cuanto a los productos entregables, sería imperativa la recolección

de muestras en aire de lugares no afectados por fuentes locales y de los que existe buena información meteorológica.

Ésta fue una de las consideraciones esenciales en el proceso de consulta en el que se recomendó que el aire fuese uno de los medios esenciales que debían vigilarse en el PVM de COP, y estas necesidades se anticipan en las secciones relativas al aire en esta guía.

Un planteamiento conceptual que puede ser adoptado por los grupos de organización regionales al preparar sus directrices consiste en considerar la cuestión desde el punto de vista de un «equipo de evaluación del transporte». De esta manera, se facilitará determinar la gama de resultados prácticos para este componente de la evaluación antes de pasar a determinar los datos, herramientas y métodos necesarios para llevar a cabo la labor.

Se ha observado que el Global Report of the Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances (GEF/UNEP 2000/3) contenía una evaluación de los conocimientos sobre el transporte a gran distancia de estas sustancias. La estructura empleada en dicho informe parece haber funcionado bien, y se sugiere que sirva de pauta provisional para un informe sobre un sólo tipo de transporte que podría atender los elementos de transporte regional y mundial a que se refiere el artículo 16. Esta pauta figura en el anexo 2 sin modificación.

7.7. El primer informe de vigilancia

En el Capítulo 7.8 se proporcionan orientaciones preliminares para la preparación de los informes de vigilancia regionales, con una pauta del informe comentada. Al preparar el primer informe regional de vigilancia el grupo de organización regional debería considerar los siguientes aspectos:

- La ventana de referencia propuesta podría ser 2003 +/- 5 años. Éste podría ser el punto de partida para evaluar los cambios a lo largo del tiempo.
- Podrían preverse alternativas para dar información adicional que, según el acuerdo, no es obligatoria, por ejemplo, datos de tendencias anteriores a la entrada en vigor del Convenio o datos de otras matrices.
- Puede que surjan diferencias acerca de la propiedad de algunos datos (entre gobiernos, instituciones, y científicos). Debería considerarse la posibilidad de establecer acuerdos de política en materia de datos.

7.8. Proyecto de pauta para los informes de vigilancia regionales (modificable según las regiones, cuando proceda)

7.8.1. Introducción

- Los objetivos del artículo 16 del Convenio y objetivos del PVM.

7.8.2. Descripción de la región

- Panorama general de la región: político, geográfico; relaciones con los COP, actividades industriales, agricultura, etc.
- Las regiones – sus fronteras y las razones de su selección.
- Acuerdos subregionales (indicar si se han creado subregiones y explicar los motivos).

7.8.3. Organización

La estrategia organizativa general para el PVM y para la preparación del informe regional de vigilancia es la siguiente:

- Talleres preparatorios, y consultas y comunicación por Internet, posiblemente con el auspicio de la Secretaría y/u otros donantes.
- Establecimiento y responsabilidades de los grupos de organización regionales.
- Acuerdo sobre un marco elemental para proporcionar información comparable.
- Planes de aplicación creados y ejecutados a escala regional sobre la base del marco mundial.
- Estrategia de recolección de información.

Breve descripción del proceso y las decisiones adoptadas para determinar qué información se requerirá (independientemente de si hay o no fuentes anteriores de esta información), centrándose en la formación de la matriz de muestreo.

Estrategia para usar información de programas existentes

Resumen informativo sobre vinculaciones y arreglos con otros programas empleados como fuentes de datos y/o información.

7.8.4. Metodología para muestreo, análisis y manejo de datos

Estrategia para recolectar información nueva

Explicación, en el contexto de la matriz de muestreo, sobre a los medios, selección de sitios, frecuencia del muestreo, y protocolos convenidos para conservar la integridad de la muestra (por ejemplo, garantía y control de la calidad, transporte, almacenamiento y banco de muestras). Detección de lagunas y necesidades de desarrollo de capacidades para poder cubrirlas.

- Aire.
- Tejido humano (leche y/o sangre materna).

- Otras informaciones pertinentes para el informe de vigilancia regional (por ej., información de otras matrices o datos de tendencias históricas).

Estrategia relativa a procedimientos analíticos

Aquí se hará una breve descripción de los procedimientos analíticos empleados para garantizar la calidad y comparabilidad de los datos.

- Decisiones tomadas respecto a técnicas analíticas y comparabilidad (incluidos los intercambios entre laboratorios).
- Protocolos relativos a extracción, limpieza, análisis, límites de detección y control de calidad.

Estrategia relativa a los laboratorios participantes

- Descripción general del método para clasificar laboratorios según su nivel de instrumentación.
- Descripción de los criterios para clasificar laboratorios, si se usan en la región, e identificación de los laboratorios participantes.

Manejo de datos y preparación para el informe de vigilancia regional

- Protocolos convenidos para la adquisición, almacenamiento y evaluación de datos, y acceso a los mismos.
- Consideraciones de orden estadístico.
- El depósito de información.
- Datos de programas existentes.

7.8.5. Preparación de los informes de vigilancia

- Descripción de los acuerdos establecidos por el grupo de organización regional para supervisar la elaboración del informe de vigilancia regional sustantivo para esa región.
- Determinación de las funciones y responsabilidades del equipo de expertos para la redacción seleccionado por el grupo de organización regional para preparar el informe correspondiente.

7.8.6. Resultados

Para cada una de las sustancias de los anexos A, B y C del Convenio de Estocolmo, una breve descripción, que contenga:

- Fuentes actuales e históricas.
- Consideraciones regionales.
- Otras informaciones (por ej., tendencias en los niveles ambientales que se hayan registrado en otras regiones).

Sería útil presentar esta descripción en forma de texto y de tabla. El texto podría organizarse siguiendo una secuencia uniforme (por ej., insecticidas ciclodienos, DDT, toxafeno, hexaclorobenceno, PCB, PCDD y PCDF).

Los resultados en su contexto

Para muchas regiones, el PVM de COP proporcionará las primeras partidas de información disponible sobre niveles de las sustancias químicas de los anexos A, B y C en el medio ambiente. Por lo tanto, la detección de tendencias puede que sea difícil. Para el primer informe de vigilancia, y tratándose de regiones para las que existen datos sobre tendencias, debería presentarse una breve descripción de las bases estadísticas para la detección de tendencias. Deben asimismo señalarse las lagunas de datos (por ej., en cuanto a análisis, procesamiento, capacidad de almacenamiento) y las necesidades de desarrollo de las capacidades que puedan subsanar dichas lagunas.

Revisión de niveles y tendencias en las regiones

Para el primer informe de vigilancia regional, bastará con una presentación de los resultados según los niveles de las sustancias de los anexos A, B y C en cada uno de los medios, y, en algunos casos, eso será todo lo que se podrá presentar. Esta información dará respaldo a la evaluación de tendencias en las evaluaciones posteriores. Los resultados podrían presentarse en la siguiente secuencia uniforme: insecticidas ciclodienos, DDT, toxafeno, hexaclorobenceno, PCB, PCDD y PCDF. Para PCDD/PCDF y PCB similares a las dioxinas, los niveles también se expresarán como equivalentes de toxicidad (EQT). Para cada sustancia o grupo de sustancias los resultados se presentarán en el siguiente orden:

- Aire.
- Tejido humano (leche y/o sangre materna)
- Otras informaciones pertinentes para el informe de vigilancia regional (por ej., información de otras matrices o datos de tendencias históricas).

Información sobre transporte a gran distancia

Véase las opciones en el Capítulo 7.6 de esta guía.

7.8.7. Síntesis de conclusiones

Se trata de ofrecer una sinopsis clara y concisa de los resultados del Programa de Vigilancia Mundial sobre COP que pueda servir a la Conferencia de las Partes cuando realice la evaluación de la eficacia prevista en el artículo 16. Esta sinopsis contendrá la información científica pertinente, por ejemplo, sobre niveles, así como una breve reseña de las lagunas de datos y las necesidades de capacidad regionales.

7.9. Referencias

AMAP, 2002-4. AMAP Assessment Reports: Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo.

CEC, 2002. North American Action Plan on Environmental Monitoring and Assessment. Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte, Montreal, pp. 36.

EEA, 1998. El Medio Ambiente en Europa: Segunda Evaluación. Oficina de Publicaciones Oficiales de la Comisión Europea de las Comunidades Europeas, Luxemburgo, y Elsevier Science, Oxford, Reino Unido.

Farrington, J.W., Tripp, B.W. (Editores), 1995. International Mussel Watch Project. Initial Implementation Phase. Final Report. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 95 Silver Springs, MD.

GEMS/FOOD, 1997. GEMS/FOOD-Working together for safe food., Global Monitoring System / Food Contamination Monitoring and Assessment Programme, (WHO/FST/FOS/97.9), Organización Mundial de la Salud, Ginebra.

GEMS/FOOD, 1998. Infant Exposure to Certain Organochlorine Contaminants from Breast Milk - A Risk Assessment. International Dietary Survey Food and Safety Unit, Programme of Food and Safety. WHO/FSF/FOS/1998.4, Organización Mundial de la Salud, Ginebra.

GESAMP, IMO, FAO, UNESCO-IOC, WMO, WHO, IAEA, UNEP 2001. A sea of Troubles. GESAMP, Reports and Studies, No 79, pp. 40 GRID Arendal, UNEP.

GIWA, 2000. GIWA in Brief. Global International Waters Assessment, Kalmar, Suecia.

HELCOM, 1996. Third Periodic Assessment of the State of the Marine Environment of the Baltic Sea, 1989- 93; Baltic Sea Environment Proceedings, No.64B, Helsinki.

Koziol, A. S., Pudykiewicz, J. A., 2001. Global-scale environmental transport of persistent organic pollutants. *Chemosphere*, 45:1181-1200.

O'Connor, T.P., 1998. Mussel Watch results from 1986-1996. *Marine Pollution Bulletin*, 37:14-19.

OSPAR, 2000. Quality Status Report 2000 for the North-East Atlantic. OSPAR, Comisión para la Protección del Medio Marino del Nordeste Atlántico, Londres.

Tanabe, S. (Editor), 2000. Mussel Watch: Marine Pollution Monitoring in Asian Waters. Centre for Marine Studies (CMES) Ehime University, Japón.

CEPE, 1998. Protocolo del Convenio de 1979 sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia provocada por contaminantes orgánicos persistentes. Naciones Unidas, Nueva York y Ginebra.

CEPE, 2005. First sufficiency review of the LRTAP POPs protocol.

PNUMA, 2003. Evaluación regional de sustancias tóxicas persistentes.

PNUMA, 200X. Tercer Panorama Mundial del Medio Ambiente.

Van Leeuwen, F.X.R., Malisch, R., 2002. Results of the third round of the WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 56: 311-316

Referencias electrónicas:

GIWA, 2000 <http://www.giwa.net>

GEF/UNEP, 2000/3 <http://irptc.unep.ch/pts/>

POPs GMP, 2004, <http://www.chem.unep.ch/gmn/default.htm>



ANEXO 1

ANEXO 1

Descripción de parámetros importantes para la determinación de COP en aire, sangre humana y leche materna

La presente sección está tomada, en gran medida, de las recomendaciones para el análisis de COP establecidas por el proyecto del PNUMA/FMAM «Evaluación de la capacidad existente y de las necesidades de creación de capacidad para analizar los COP en países en desarrollo».

Antes de comenzar cualquier análisis de COP, se debe establecer un diseño de estudio satisfactorio, que garantice que el muestreo y los correspondientes análisis cumplan los objetivos del estudio. Todas las actividades deben realizarlas profesionales competentes, siguiendo un plan bien concebido y usando métodos aprobados internacional o nacionalmente, aplicando siempre el mismo método durante el periodo del programa. Hay que recalcar que un error en el muestreo o análisis, así como en el registro o almacenamiento de los datos, o cualquier desviación de los procedimientos operativos establecidos, puede generar datos incoherentes o incluso datos que perjudiquen el programa. Antes de comenzar, el diseño del estudio debe ser discutido y aprobado por todas las partes interesadas, incluidos los usuarios de los datos.

- Los laboratorios pueden adoptar métodos para extracción, limpieza y análisis de muestras ya publicados, y tienen que validarlos en laboratorio. Los requisitos elementales son los siguientes:
- El laboratorio debe poder demostrar su competencia en cuanto a infraestructura, instrumental y personal capacitado para realizar análisis específicos
- Validación de los métodos analíticos incluidos los métodos internos
- Procedimientos operativos normalizados (PON) para los métodos validados, incluidos todos los equipos y materiales de laboratorio
- Criterios de calidad para la garantía y control de calidad (QA/QC) descritos en los PON, ej., análisis de blancos de muestra, uso de materiales de referencia, razón señal/ruido, y sensibilidad del sistema de análisis

Muestreo

El objetivo de cualquier actividad de muestreo es obtener una muestra que pueda servir para el estudio. En esta actividad se considera indispensable garantizar la representatividad e integridad de la muestra durante todo el proceso. Además, las exigencias de calidad en términos de equipos,

transporte, normalización y trazabilidad son indispensables. Es importante que se convengan y documenten todos los procedimientos antes de comenzar la campaña de muestreo.

Aunque puede ser muy costoso obtener la acreditación completa para el muestreo, se deberían establecer procedimientos de garantía y control de calidad (QA/QC).

Procedimientos generales de muestreo

- Los procedimientos generales de muestreo son:
- Preparación de equipo(s), envío de muestreadores
- Establecimiento de criterios de aceptación de muestras en el laboratorio
- Establecimiento de procedimientos operativos normalizados para el muestreo
- Establecimiento de procedimientos de garantía de calidad, ej., blancos de campos, cadena de custodia
- Establecimiento de procedimientos para blancos de campos

Infraestructura e instalación

Los requisitos indispensables para el muestreo son:

- Equipos: instrumental apropiado para el muestreo según el tipo de matriz y COP
- Materiales: instrumental de muestreo compatible con los analitos, como utensilios y contenedores, etc. (acero inoxidable, vidrio, en ningún caso plástico)
- Protección personal: se deben usar trajes protectores adecuados dependiendo del tipo de muestras con que se trabaje
- Blancos de muestra: posibilitan el análisis de contaminación potencial
- Conservación: las muestras y blancos de muestra se conservan según la matriz y requisitos del tipo de COP
- Transporte: transporte que disminuya la posibilidad de contaminar las muestras, asegurando su integridad y conservación hasta su llegada al laboratorio encargado del análisis
- Equipos de monitoreo «in situ» para medir parámetros ambientales pertinentes según cada medio ambiente. Se deberían registrar las condiciones ambientales
- Registros fotográficos y de georeferencia: disponibilidad de GPS para localizar los sitios de muestreo con precisión y asegurar la ubicación del sitio en el futuro

- Protocolo normalizado: se deben aplicar procedimientos establecidos. Estos protocolos de muestreo han sido establecidos por instituciones u organizaciones como la ASTM (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales), la EC (Comisión Europea), la EPA de Estados Unidos (Organismo de Protección Ambiental), el SIMUVIMA (Sistema Mundial de Vigilancia del Medio Ambiente) y la OMS (Organización Mundial de la Salud)
- Etiquetado: etiquetas que no se presten a ambigüedad
- Protocolo de entrevista: puede requerirse para las muestras humanas
- Aprobación de un comité de ética: puede requerirse para las muestras humanas
- Relación entre el personal que realiza las muestras y el laboratorio de análisis: es primordial una cooperación estrecha entre los planificadores, muestreadores, el laboratorio de análisis, y los usuarios de los datos
- Capacitación del personal: el personal debería tener la suficiente capacitación y estar familiarizado con las técnicas de muestreo
- Capacidad de almacenamiento: el laboratorio debe contar con una capacidad de almacenamiento suficiente, por ejemplo, refrigeradores o congeladores con temperaturas suficientemente bajas y estables para asegurar la integridad de las muestras. Estas temperaturas deberían ser controladas constantemente y documentadas
- Tratamiento de desechos: consideración del tratamiento/manejo adecuado de los desechos generados durante el muestreo

Procedimientos operativos normalizados (PON)

Debe establecerse un procedimiento operativo normalizado (PON) para cada tipo de matriz. En estos PON se debe prestar atención a los siguientes requisitos:

El objetivo del ejercicio de muestreo, incluidos los protocolos y especificaciones del muestreo

Un tamaño de muestra concordante con los requisitos y limitaciones del análisis a fin de cumplir con las normativas u otros objetivos del estudio

Descripción y ubicación geográfica de los sitios de muestreo, de preferencia con coordenadas GPS

Directrices para muestras representativas

Criterios para muestras compuestas, ej., número de submuestras, homogeneización

- Descripción de procedimientos para blancos de campo
- Fecha y hora de la toma de muestras
- Condiciones durante el muestreo
- Intervalos entre muestreos
- Especificaciones para el equipo de muestreo, incluidos procedimientos de operación, mantenimiento y limpieza (los instrumentos de vidrio pueden limpiarse manteniéndolos a 300 °C durante la noche)
- Identificación de la persona o personas que tomaron la muestra
- Descripción completa de las características de la muestra
- Etiquetado (se deberían asignar números de muestra en el protocolo y llevar las etiquetas preparadas a terreno)
- Etiquetado de las muestras (en terreno) y registro de las muestras para seguimiento
- Indicación del nivel esperado de concentración de COP en la muestra
- Cualquier observación adicional que pueda ayudar a interpretar los resultados
- Procedimientos de garantía de calidad para prevenir la contaminación cruzada

El PON también debería contener una sección con detalles sobre el equipo de protección personal que deberá llevarse y un listado de otros temas de seguridad, si procede.

Subcontratación de un laboratorio de muestreo

No se puede dar una recomendación general respecto a quién debería realizar el muestreo. Para ciertas matrices, por ejemplo, la sangre humana, es un especialista, médico o enfermera, quien debe tomar la muestra. Subcontratar un laboratorio especializado en la toma de muestras tiene sus ventajas y desventajas. Subcontratar el muestreo puede ser una ventaja para los laboratorios que no cuentan con el personal y equipos necesarios, pero el laboratorio debe asegurarse de que las muestras se hayan tomado en condiciones de garantía y control de calidad (QA/QC) establecidas.

En caso de que un laboratorio sea subcontratado para tomar la muestra, se recomienda que el laboratorio de análisis establezca y proporcione el protocolo de muestreo. Los encargados del proceso de muestreo deben colocar sellos de seguridad, además de seguir los criterios de conservación para garantizar la integridad de la muestra durante su traslado.

Transporte y almacenamiento

Los PON también contienen requisitos para transporte y almacenamiento, concretamente:

- Condiciones de transporte y almacenamiento para cada matriz de muestra, incluidas las instalaciones e infraestructura apropiadas, ej., congeladores
- Conservación de la integridad de las muestras durante el transporte (temperatura, luz, etc.)
- Características para un almacenamiento apropiado:
 - Registro del funcionamiento de refrigeradores y congeladores, por ej., registro y control de la temperatura
 - Equipo para generación automática de energía en casos de cortes de electricidad
- Considerar que puede haber límites de tiempo, temperatura y otras condiciones de almacenamiento
- Conservación de muestras individuales para análisis posterior (contra-muestra)
- Tratamiento pre-analítico de la muestra: criterios estadísticos para obtener submuestras y muestras compuestas (combinadas) que sean representativas; homogeneización de sólidos y tejido

Nota: Puede que haya que considerar y respetar condiciones de envío. Especialmente para envíos internacionales, hay que prever las condiciones de transporte y despacho aduanal, por las posibles restricciones.

Análisis

Los principales pasos que deben considerarse:

- Procedimientos y criterios de aprobación para el manejo y preparación de la muestra en el laboratorio
- Se deben seguir procedimientos estandarizados de garantía y control de calidad en el laboratorio
- Es esencial la participación en estudios internacionales de intercalibración y los análisis de materiales certificados o de referencia de laboratorio

Instalación e infraestructura

A fin de garantizar la conservación de las muestras, el control de la posible contaminación cruzada, normalización de las técnicas, calibración y buen mantenimiento del instrumental, se considera que la siguiente lista de requisitos es indispensable. En general, el laboratorio debería ser limpio y seguro, bien organizado y contar con el personal debidamente capacitado para

realizar el análisis. La aplicación de estas medidas implica la posibilidad de acreditación. Los requisitos son los siguientes:

- Las condiciones ambientales generales del laboratorio deberían asegurar un espacio suficiente en el laboratorio para cada paso del análisis e impedir interferencias entre muestras individuales, lo que implica:
 - Separación física de estándares y muestras
 - Estimación de las concentraciones de COP (disminuir la contaminación cruzada separando las muestras muy contaminadas de las poco contaminadas)
 - Control de la temperatura y suministro de aire acondicionado
 - Campanas de extracción
 - Área de manejo de productos inflamables
 - Medidas para la eliminación de los desechos de laboratorio
- Asegurar y documentar la cadena de custodia de la muestra: verificar la integridad y conservación de las muestras (mantenimiento) en términos de temperatura, recipientes, etiquetas, registro, personal encargado de cada etapa, establecimiento de criterios de aceptación (condiciones así como cantidad de material, según el analito y la matriz)
- Separación de alícuotas: en caso de análisis complementarios (por ejemplo, determinaciones de grasa) antes de congelar la muestra
- Selección y validación del método analítico. Uso de los protocolos de validación de métodos según el tipo de analito y matriz (selectividad, repetibilidad, capacidad de reproducción, eficiencia de la extracción, recuperación, límite de detección, límite de cuantificación, precisión). Calidad de los solventes y reactivos (blancos). Limpieza de materiales de vidrio (evitar la contaminación cruzada). Mantenimiento y calibración de equipo auxiliar (hornillas, balanzas, tubos de ensayo, pipetas, material de vidrio). Los protocolos y procedimientos deben estar claramente descritos y documentados

Extracción

Existen diversos métodos de extracción, como la extracción Soxhlet, de fase sólida, líquido-líquido y a presión. Después de la extracción, se concentra el extracto, y para poder hacerlo se debe optimizar la técnica a fin de evitar una pérdida excesiva del analito. Usualmente este paso implica la evaporación al vacío o con nitrógeno (Nota: es esencial el control de la temperatura, flujo del nitrógeno, y el vacío). Se debería evitar que el extracto se seque por completo, se debería considerar la posibilidad de agregar un compuesto con alto punto de ebullición a modo de «conservador».

- Antes o durante la extracción, se deberían eliminar agua, lípidos, proteínas y azufre de alguna de las siguientes maneras:
 - Se ha demostrado que la eliminación del agua secando la muestra con sulfato de sodio o un equivalente es un procedimiento de secado aceptable
 - Eliminación de lípidos con ácido sulfúrico o impregnación en gel después de la extracción
 - Desnaturalización de proteínas con oxalato
 - Eliminación del azufre con cobre activado o mediante impregnación en gel después de la extracción
- La pureza de los solventes de extracción también es de gran importancia. Sólo deberían utilizarse solventes destilados en vidrio de alta pureza
- La extracción debería normalizarse en lo que respecta a periodos de extracción, tipo de solvente, y funcionamiento del equipo auxiliar
- Antes de la extracción se deberían agregar estándares internos para controlar la eficiencia de la extracción
- Las recuperaciones de los estándares de extracción diferirán según el COP que se analice y la matriz. Basándose en las experiencias actuales (de estudios de calibración internacionales), como regla general:
 - Para PCB y plaguicidas: 80 %-120 % (para PCB tetra y pentaclorado pueden aceptarse recuperaciones hasta de 60 %)
 - Para PCDD/PCDF: 50 %-130 % (para PCDD/PCDF hepta- y octa-clorados pueden aceptarse recuperaciones de 40 % a 150 %)

Los extractos no utilizados en el análisis pueden ser almacenados, de preferencia en frascos de vidrio, a 20°C.

Limpieza

La limpieza se realiza para retirar del analito sustancias/materiales que puedan causar interferencia y así obtener resultados libres de ambigüedad. La purificación debería ser lo suficientemente eficiente para que la retención cromatográfica no se vea influenciada por la matriz (en especial cuando no se utilizan estándares internos etiquetados o no se dispone de un detector de masa específica).

La limpieza se efectúa con varias combinaciones de absorbentes y solventes dependiendo de la selectividad, acondicionamiento y flujo de columna. Durante la purificación es necesario controlar o mantener los siguientes aspectos:

- Se agrega un estándar interno a una concentración que tiene una razón señal/ruido por lo menos de 20/1, con concentraciones fijas de estándares internos de muestra a muestra a fin de obtener factores de respuesta apropiados
- Controlar el corte de la fracción

Separación

La separación de los COP se realiza por cromatografía de gases con detector de captura electrónica (ECD), detector selectivo de masa (detector de MS) o, si es posible, espectrometría de masa de alta resolución (HRMS). No resultan adecuadas otras técnicas de separación, como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

- En general, se debe seleccionar una fase estacionaria apropiada y se debe alcanzar una separación de picos suficiente para obtener una cuantificación precisa (no se pueden dar criterios numéricos generales, pero el uso de columnas capilares de 30-60 m. de largo, con diámetros interiores de 0.15-0.25 mm., una película de 0.1-0.3 mm. de grosor, y helio o hidrógeno como gas transportador debería asegurar una resolución suficiente) (advertencia: el hidrógeno no puede utilizarse con detección de MS)
- Tiene que verificarse la separación de pares de compuestos críticos, por ej., pares de PCB 28 y 31, 118 y 149; en el análisis de dioxinas, se debería verificar la separación de PCDD/PCDF de los éteres de bifenilo policlorado (PCDE)
- Es preferible el helio, en lugar del nitrógeno, para lograr la separación requerida de COP plaguicidas y PCB. El mejor gas transportador para lograr la separación requerida es el hidrógeno pero implica algunos riesgos de seguridad. Si se aplican todas las precauciones y procedimientos de seguridad, puede considerarse el uso de un generador de hidrógeno
- Los procedimientos de limpieza de muestras deberían ser eficientes para evitar contaminar el detector
- Para el análisis de PCB y la detección de ECD, se debería utilizar un mínimo de dos estándares internos, uno eluyente al principio y el otro al final del cromatograma. Se recomienda además usar un congénere de PCB que eluya en la mitad del cromatograma. Así, pues, se recomiendan los siguientes tres congéneres: PCB #112, #155, y #198. Estos tres congéneres son bastante estables y habitualmente no se encuentran en mezclas comerciales de PCB. Advertencia: no es recomendable el decaclorobifenilo (PCB #209) puesto que tiende a precipitar fácilmente en soluciones

estándar, y debido a largos periodos de retención, los picos tienden ser anchos y hacen colas. También se ha identificado PCB #209 en muestras ambientales, y no podría cuantificarse si se escoge este congénere como estándar interno

- Manejo y conservación adecuados de todos los estándares y materiales de referencia

Inyección

- Asegurar la limpieza del inyector (inserto de vidrio desactivado, evaluar la actividad con un criterio de aceptación, por ejemplo, para el DDE/DDT < 20 %)
- Verificar la relación con/sin división, flujos y estado del septum
- Se debe asegurar la repetibilidad (por ejemplo, con un criterio de < 5 %)
- La verificación de las condiciones cromatográficas implica:
 - Resolución, forma simétrica del pico
 - Reproducibilidad de los tiempos de retención
 - Pureza de los gases
 - Uso de una segunda columna con diferente polaridad como columna de confirmación
 - Verificación del rango lineal del instrumento
 - Registro y trazabilidad de los servicios y funcionamiento del equipo

Identificación

La información disponible para identificar los compuestos eluidos de la columna cromatográfica de gas depende del tipo de detector empleado. Se podrían aplicar los siguientes criterios en general:

- El tiempo de retención debería coincidir entre la muestra y el estándar interno
- La confirmación de los picos puede realizarse en una segunda columna con distinta polaridad
- Se recomiendan las matrices inyectadas (o coinyección) para verificar y revisar la cuantificación

Para combinaciones de HRGC-ECD, se proporcionan las siguientes recomendaciones específicas:

- Tiempo de retención ± 0.2 min

Para combinaciones de detección de HRGC-MS, se proporcionan las siguientes recomendaciones específicas:

- La identificación positiva debería realizarse en razones isotópicas dentro de un 20% del valor teórico
- Para la identificación positiva con detección de MS, el tiempo de retención del estándar interno etiquetado para el compuesto nativo debería situarse dentro de 3 segundos
- Son útiles los archivos de datos de MS (si tienen la información completa)

Cuantificación

En general, la cuantificación del analito debería realizarse de acuerdo con la metodología de estándar interno. Para los PCDD/PCDF y PCB similares a la dioxina, normalmente se necesitan requisitos adicionales. Se consideran indispensables los siguientes:

- Al menos un estándar representativo del grupo de analitos de COP analizado debería agregarse al nivel normal de cuantificación
- Para la cuantificación se debe asegurar que la concentración de los compuestos se encuentra dentro del rango lineal previamente determinado del detector (Advertencia: ¡No es necesario cuando se trata de una calibración multinivel!)
- Integración: seleccionar el nivel de base y la relación señal-ruido apropiada de integración de acuerdo al tipo de muestra, verificar la forma general del cromatograma, la forma de los picos y verificar la integración manualmente
- Verificar que la concentración de blancos sea significativamente menor que las muestras; recomendación: < 10%
- El ruido debería definirse lo más cerca posible del pico de interés
- Se deberían muestrear al menos 10 puntos de datos a través de un pico para cuantificar (Advertencia: algunos instrumentos lo hacen en forma automática)

Calibración

- Los estándares internos etiquetados constituyen un valor agregado
- Se deberían llevar a cabo calibraciones multipunto
- Se deberían efectuar verificaciones diarias de calibración en conjunto con análisis de las series de muestras (para lotes grandes las desviaciones de calibración tienen que verificarse sobre la marcha)
- Se debería utilizar el material de referencia de laboratorio adecuado para verificar el funcionamiento

Registros

La recopilación y registro de datos, junto con su almacenamiento, son los últimos pasos del análisis. El formulario de registro debe contener:

- Fecha, nombre de la muestra y descripción, método aplicado, nombres de los encargados de realizar el análisis, y firma de la persona a cargo del laboratorio de COP
- Deberían usarse solo unidades del SI (Sistema Internacional), que deberían verificarse antes de dar por terminado el registro
- Las referencias a las bases de las concentraciones deben ser claras, ej., peso fresco, peso de lípidos, o volumen
- Los datos inferiores al límite de cuantificación (LC) pero superiores al límite de detección (LD) deben registrarse como «LD-LC»; los datos inferiores al límite de detección, como «<LD»
- Se debería registrar la eficiencia de la recuperación
- Se deberían poner a disposición las mediciones o información estimada sobre la incerteza de los resultados
- No se deberían corregir los valores del registro en función del porcentaje de recuperación
- Se debería demostrar que el blanco es 10 veces menor que el valor registrado. Los valores del registro no deberían ser corregidos por los blancos del laboratorio (Advertencia: Puede haber grandes fluctuaciones para los blancos del laboratorio, ej., para el PCB 118). El manejo de todos los blancos requiere documentación escrita; en caso de blancos de laboratorio altos, la forma de manejar estos casos y su justificación deberían indicarse claramente en los PON

Definiciones

El límite de detección y el límite de cuantificación se definen de la siguiente forma:

- El límite de detección debería ser igual a tres veces el ruido
- El límite de cuantificación debería ser igual a tres veces el límite de detección

Los resultados de los parámetros suma donde uno o varios de los compuestos son <LC deberían registrarse como intervalos con un límite inferior calculado con el <LC en 0, y el límite superior con un <LC igual al LC.

Hay dos métodos para obtener información sobre incerteza:

- Cuantificación de la incerteza para cada paso
- Incerteza total derivada de resultados dentro del laboratorio y entre laboratorios

Otros asuntos importantes que considerar:

Mantenimiento del equipo

Se considera el mantenimiento del equipo analítico como uno de los aspectos más importantes en el análisis de COP. Es muy costoso tener contratos de servicio para todo el mantenimiento y, por lo tanto, es importante capacitar al personal del laboratorio en el mantenimiento básico cuando los resultados de garantía y control de calidad no son aceptables.

Los laboratorios deben prever la capacitación adecuada, en particular sobre mantenimiento básico, cuando se instalan nuevos equipos en los laboratorios.

Capacitación del personal del laboratorio

Los recursos humanos son cruciales para cualquier trabajo analítico. Se deben abordar y resolver los siguientes problemas específicos:

Es sabido que la falta de personal de laboratorio especializado que lleve a cabo el trabajo analítico es uno de los problemas críticos.

Los requisitos de capacitación. Hay dos niveles de capacitación:

- Capacitación para seguir los procedimientos analíticos y registrar los resultados
- Capacitación para detectar y resolver problemas y efectuar el mantenimiento necesario cuando no se cumplen los criterios de garantía y control de calidad
- Los países con personal experimentado deberían prestar asistencia a otros países en la capacitación de personal de laboratorio
- En la región se necesitan cursos de capacitación y talleres de capacitación anuales para la transferencia de conocimientos tecnológicos prácticos

Instalaciones

Las instalaciones de laboratorios analíticos de COP deben reunir ciertas condiciones, a saber:

Condiciones ambientales apropiadas (la humedad es el factor más crítico) para el análisis instrumental y también para la preparación de muestras

- Mínima vibración (en particular para instrumentos de HRMS)
- Control de la temperatura para el helio usado como gas transportador con ECD
- En ciertas áreas se debe purificar el aire entrante. Lo ideal sería un laboratorio bien ventilado con aire prefiltrado con filtros HEPA (Corporación HEPA) y de carbón. El análisis de los blancos de muestra revelará interferencias de

fondo, y para identificar la influencia del ambiente del laboratorio se puede dejar una pequeña cantidad de solvente en una placa de Petri abierta un par de días para captar los compuestos presentes en la atmósfera

- Ventilación para la higiene y seguridad laboral
- Debe garantizarse la eliminación no contaminante y libre de riesgos de los desechos de laboratorio y de muestras muy contaminadas

Referencias electrónicas:

Proyecto de laboratorio para COP del PNUMA/FMAM:

<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

El texto completo de las directrices se encuentra en:

<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/documents.htm>



ANEXO 2

Anexo 2

Pauta posible para los informes de transporte ambiental a gran distancia

Se ha señalado que el Informe Mundial sobre la Evaluación Regional de Sustancias Tóxicas Persistentes (FMAM/PNUMA 2000/3) contenía una evaluación de los conocimientos sobre el transporte a gran distancia de estas sustancias. Se considera que la estructura utilizada en dicho estudio ha funcionado bien y se sugiere que podría servir de pauta provisional para un informe único sobre transporte que pueda servir para elementos de transporte tanto regionales como mundiales, como lo dispone el Artículo 16. A continuación se presenta esta pauta, sin modificaciones, para ayudar a planificar y preparar una posible estructura de informe.

1. Razones del interés por las vías de transporte ambiental

2. Comparación de las sustancias en anexos a, b y c en lo referente a vías de transporte ambiental

3. Comparación del comportamiento de transporte ambiental de cop en las regiones

3.1. Influencias particulares de las regiones sobre el transporte atmosférico de contaminantes orgánicos persistentes

3.1.1. Influencia de patrones de flujo del aire sobre el transporte atmosférico de contaminantes orgánicos persistentes

3.1.2. Influencia del intercambio y degradación aire-superficie sobre el transporte atmosférico de contaminantes orgánicos persistentes

- Degradación atmosférica
- Deposición atmosférica
- Latitudes bajas
- Latitudes medias
- Latitudes altas

3.2. Transporte ambiental específico de las regiones

- Influencia de las corrientes en el transporte oceánico
- Influencia de la sedimentación y degradación de partículas en el transporte oceánico

3.3. Influencias particulares de las regiones en el transporte fluvial

3.4. Influencias particulares de las regiones en el transporte por vía de animales migratorios

4. Destino y transporte ambiental de COP

4.1. Enfoques genéricos para la evaluación del potencial de transporte ambiental a gran distancia

4.2. Enfoques regionales para la evaluación del potencial de transporte ambiental a gran distancia

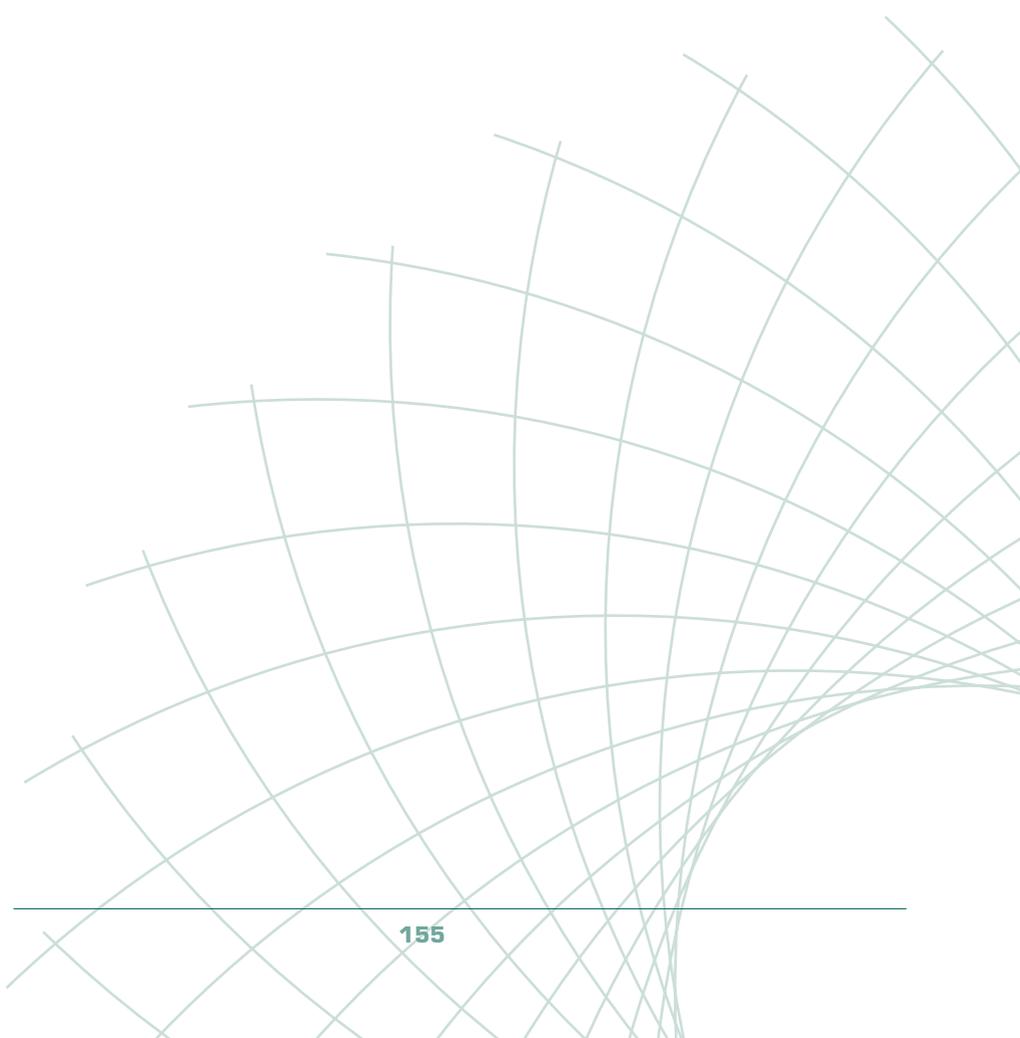
- Modelos de caja regionales no resueltos espacialmente
- Modelos de caja regionales resueltos espacialmente
- Modelos de transporte regional altamente resueltos de base meteorológica

4.3. Enfoques mundiales para la evaluación del potencial de transporte ambiental a gran distancia

- Modelos de caja mundiales espacialmente resueltos
- Modelos mundiales de transporte ambiental altamente resueltos de base meteorológica

5. Incertezas

6. Resumen



Esta publicación puede ser reproducida total o parcialmente, sin autorización especial, para fines educativos o no lucrativos, siempre que se acredite la fuente.

La Secretaría del Convenio de Estocolmo y el PNUMA
agradecerán se les haga llegar

un ejemplar de cualquier publicación que tenga como fuente esta publicación.

No se autoriza el uso de esta publicación para reventa o cualquier otro fin comercial sin permiso previo por escrito del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.

Publicado por la Secretaría del Convenio de Estocolmo
sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes en Abril de 2007,
con la asistencia de PNUMA/DEC Unidad de Información para Convenios.

Para más información, sírvase escribir a:

Secretaría del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes
Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente

International Environment House
11-13, chemin des Anémones
CH-1219, Châtelaine, Genève, Suisse
ssc@pops.int- www.pops.int
Impreso en papel reciclado 