

1er. Congreso Latinoamericano y 3ro. Nacional de Seguridad, Salud Ocupacional y Medio Ambiente en la industria del Petróleo y del Gas

GEOQUÍMICA FORENSE: UNA NUEVA HERRAMIENTA QUE RESUELVE INCÓGNITAS

*Ing. María del Rosario Rosso – Clean World S.R.L.

** Dra María Graciela Pozzo Ardizzi – GEOciencia S.R.L.

Sinopsis

La Geoquímica es una especialidad de las ciencias naturales que, sobre la base de la geología y de la química, estudia la composición y dinámica de los elementos químicos en la Tierra, determinando la abundancia absoluta y relativa, distribución y migración de éstos entre las diferentes partes que conforman la Tierra (hidrosfera, atmósfera, biósfera y geósfera).

La Geoquímica Orgánica cubre dos aspectos diferentes, con referencia a los hidrocarburos:

- La prospección de los recursos naturales (petróleo y gas), investigada por la Geoquímica del Petróleo.
- La determinación de la calidad del ambiente e intervención en los principales procesos para lograr la reducción, atenuación y mitigación del impacto ambiental, estudiada por la Geoquímica Ambiental.

La Geoquímica Forense es una rama de la Geoquímica Ambiental que permite hacer clasificaciones de muestras, discriminar entre muestras definiendo la probabilidad de que dos de ellas puedan haberse originado en la misma fuente, basada en su similitud o disimilitud, y determinar el nivel de degradación (weathering) de un producto y, por comparación, su antigüedad.

La Geoquímica Forense trata de determinar las responsabilidades de eventuales episodios de contaminación ambiental, sobre la base de las variaciones en la composición de un conjunto de elementos, que le confieren una huella digital característica.

Estudia muestras de extractos de suelo, fases sobrenadantes, compuestos disueltos en agua o presentes en aire. Aplica técnicas analíticas como, por ejemplo, la cromatografía gaseosa, la espectrometría de masas y el análisis de isótopos.

En este trabajo, se presenta la metodología utilizada por la Geoquímica Forense para discernir acerca de la procedencia y responsabilidad de una contaminación, su antigüedad y estado degradativo, ante una fuga de hidrocarburos.

Introducción

La identificación de una fuente de contaminación, el momento en que ocurrió la liberación al ambiente, la distribución en el suelo o subsuelo y, fundamentalmente, el responsable del evento contaminante, son incógnitas problemáticas en litigios ambientales.

El análisis ambiental forense, surge como una herramienta que ayuda a investigar la procedencia y responsabilidad de una contaminación, su antigüedad, composición y estado degradativo.

Una evaluación forense del medio ambiente se soporta en diversas tecnologías analíticas directamente vinculadas a la Geoquímica, especialidad de las ciencias naturales, que, sobre la base de la geología y de la química, estudia la composición y dinámica de los elementos químicos en la Tierra, determinando la abundancia absoluta y relativa, distribución y migración de éstos entre las diferentes partes que conforman la Tierra (hidrosfera, atmósfera, biósfera y geósfera)

La Geoquímica Forense es una rama de la Geoquímica Ambiental que permite hacer clasificaciones de muestras, discriminar entre muestras definiendo la probabilidad de que dos de ellas puedan haberse originado en la misma fuente, basada en su similitud o disimilitud, y determinar el nivel de degradación (weathering) de un producto y, por comparación, su antigüedad.

La investigación ambiental forense ayuda a determinar las responsabilidades de eventuales episodios de contaminación ambiental, sobre la base del análisis de las variaciones en la composición del suelo o agua de un sitio contaminado, que le confieren una “huella digital” característica.

Estudia el historial del sitio, realiza un estudio de sitio extrayendo muestras de de suelo, de aguas o aire y aplica técnicas analíticas como, por ejemplo, la cromatografía gaseosa, la espectrometría de masas y el análisis de isótopos.

Desarrollo

Herramientas para investigar el origen de un evento contaminante.

Existen diversas técnicas para identificar el origen de un evento contaminante, generalmente son de naturaleza fisicoquímica, pero también las hay biológicas.

Según Stephen Mudge “casos simples requieren técnicas simples”, los casos más complicados requieren del uso de diversas técnicas analíticas, tanto químicas, físicas como biológicas.

Análisis químicos

La mayor parte de las investigaciones de contaminantes en el ambiente se concentran en el análisis químico de un variado número de compuestos o elementos químicos. El valor de estos datos aumenta si se acompañan con un detallado análisis del entorno físico de la presencia del contaminante en un medio determinado (suelo, agua, aire), Por ejemplo: Profundidad, estratificación, materiales acompañantes, estado de agregación, integración a la matriz del medio hospedante, etc.

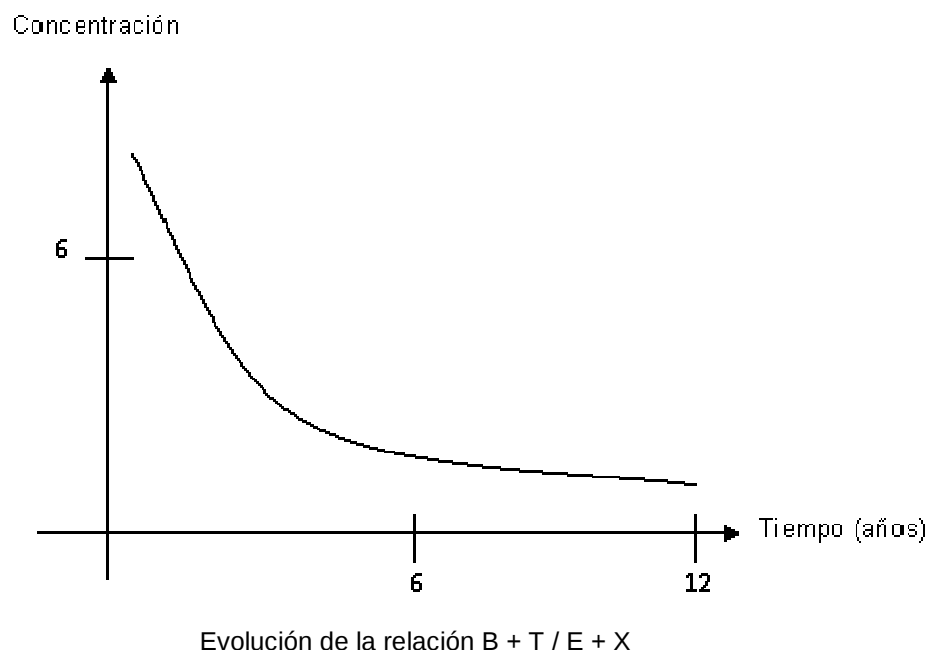
Presencia o ausencia

El primer paso consiste en determinar analíticamente la presencia del contaminante en el medio investigado. En caso positivo el paso siguiente sería determinar si el compuesto proviene de origen natural o antrópico.

Trazabilidad del contaminante

Consiste en realizar un camino regresivo hasta la o las posibles fuentes de contaminación, determinando concentración y propiedades físicas como solubilidad en agua, coeficiente de partición, interacción con las fracciones texturales del suelo, localización en sedimentos, etc.

Existen relaciones indicadoras de evolución de la contaminación que contribuyen a determinar la edad del evento, por ejemplo la relación Benceno+Tolueno / Etilbenceno+Xilenos en un derrame de hidrocarburos (naftas).



Análisis isotópico

Cuando la investigación de la fuente de contaminación resulta ambigua o el contaminante investigado aparece asociado a muchos otros productos, se recurre a la investigación de isótopos estables, generalmente C ($\delta^{13}\text{C}$) pero también se analizan isótopos estables de H, S, Cl, O, N y Ba. (Slater, G.F. 2003).

Estas técnicas se basan en las diferencias en la proporción relativa entre isótopos pesados e isótopos livianos en los compuestos investigados provenientes de diversas fuentes. Este método es aplicado como rutina en los análisis ambientales forenses. El análisis bidireccional (Carbono e Hidrógeno) incrementa la especificidad de la determinación.

Estereoscopia sincrónica de fluorescencia

La estereoscopia sincrónica de fluorescencia por barrido, permite obtener fingerprints en muestras de suelo y agua contaminada con petróleo. El equipo analítico es un espectrofotómetro de fluorescencia SSF, el análisis dura de 5 a 20 minutos.

Los métodos cromatográficos pueden ofrecer dificultades para determinar los fingerprints, por tal motivo se usa la cromatografía gaseosa con espectrometría de masa, la cual simplifica el problema. Finalmente estas determinaciones son incapaces de analizar compuestos que vaporicen a temperatura superior a 200 °C, excluyendo así los componentes del petróleo.

El método Total Recoverable Oil and Grease (EPA 1974) es más sencillo y económico pero ofrece limitaciones para el análisis fingerprint debido a la "relativa insensibilidad" de la espectroscopia IR, 10 a 100 veces menos sensible que la espectroscopia UV-visible y ésta a su vez 1000 a 10000 veces menos sensible que la espectroscopia de fluorescencia. (Pharr y col., 1993)

Análisis Biológicos

La identificación de la edad y origen (fuente) de una contaminación con hidrocarburos se hace difícil a causa de los procesos fisicoquímicos y microbiológicos que ocurren en el sitio contaminado. Cuando la investigación de un evento contaminante, generalmente ambiguo, no se satisface con análisis químicos porque los contaminantes originales se han degradado en el ambiente, o bien ha ocurrido un efecto de migración por lixiviación o dilución a niveles inferiores a los límites de detección, se debe recurrir a la investigación de los contaminantes de interés en la biota del sitio en forma comparativa con los mismos

organismos no afectados (blancos). Especies diferentes reaccionan en forma diferente a un mismo estresor, en general los organismos pequeños, que poseen un período de generación rápido (bacterias, algas, mesofauna) poseen una reacción más rápida.

En general diferentes contaminantes (estresores) y diferentes concentraciones de contaminantes conducen a cambiar en las poblaciones.

Las poblaciones microbianas de un suelo responden a los eventos contaminantes con variaciones importantes en la composición de la cohorte microbiana del suelo, por tal razón pueden usarse como elementos de diagnóstico para determinar la historia del sitio.

El análisis microbiológico forense debe perfeccionarse:

- Estandarizando técnicas microbiológicas aplicables a la investigación ambiental forense.
- La validación de los resultados debe realizarse contrastándolos con datos de línea de base.

Una herramienta aplicable a la microbiología forense es la determinación molecular del ADN microbiano.

Distribución en el ambiente

Propiedades del contaminante tales como la solubilidad, trazabilidad, variabilidad y degradabilidad, regulan la distribución en el ambiente.

En diferentes casos no se pueden detectar gradientes de concentración a causa de la acción combinada de efectos físicos y químicos, en tal caso se recomienda investigar trazadores químicos que permiten el seguimiento indirecto del contaminante.

Responsabilidades complejas

Puede ocurrir que existan diversos responsables de la contaminación existente en un mismo sitio. La investigación ambiental forense debe determinar la responsabilidad proporcional de cada contaminador. Luego de recabados los datos se aplican análisis estadísticos multivariados, los que pueden determinar la relación entre las fuentes potencialmente contaminantes y la concentración de contaminantes detectada en el ambiente.

Otros métodos aplicables son análisis factorial, análisis por cluster y análisis escalar, multidimensional.

Según Mudge (2008) el uso de la estadística en un litigio ambiental puede compararse al análisis de ADN en los materiales recogidos en la escena de un crimen, sin embargo se corre el riesgo de que no se aplique el método de análisis apropiado; no sea correctamente entendido por la instancia judicial o no se usen por enmascarar u ocultar la verdad.

Para utilizar el análisis estadístico deben preestablecerse claramente las condiciones de uso y aplicar las “mejores prácticas” al mismo.

Investigación de Hidrocarburos del Petróleo

Las técnicas forenses que buscan determinar la edad y origen (fuente) de contaminación con hidrocarburos, incluyen el patrón de reconocimiento de hidrocarburos que constituyen su huella digital (fingerprint), investigación de aditivos o compuestos acompañantes del hidrocarburo; análisis de isótopos estables; patrones climáticos; biomarcadores y modelos de degradación.

- Patrones de reconocimiento (fingerprint):

Permiten la identificación de fracciones discretas de hidrocarburos (BTEX, GRO, DRO, HCs pesados).

Estos patrones permiten discriminar si la contaminación se debe a un evento o a sucesivos eventos contaminantes o si se trata de un único compuesto de interés o múltiples productos contaminantes.

Este método de diagnóstico se usa para reconocer la presencia de:

- Compuestos de petróleo livianos como BTEX.
- Otros aromáticos y parafinas.
- Diesel y destilados como alcanos normales y parafinas isoprenoides.
- Biomarcadores como sesquiterpenos (C₁₅), diterpenos (C₂₀), estearatos (C₃₀) y hopanos.
- Petróleos crudos e Hidrocarburos pesados (HCs. poliaromáticos sustituidos y tiofenos)

Los patrones de reconocimiento basados en la determinación cromatográfica se usan para determinar la edad del evento contaminante, considerando los cambios sufridos por acción del clima sumado a los procesos de transformación físicoquímicos y biológicos que ocurren por ejemplo en el subsuelo.

Conclusiones

Como recomendación operativa, es conveniente iniciar la investigación revisando el historial del sitio y realizando análisis por los métodos convencionales disponibles previos a la aplicación de métodos más complejos. La aplicación de las técnicas forenses descriptas en este documento para datación de edad e identificación de origen de una contaminación ambiental deben evaluarse cuidadosamente para determinar si los resultados proporcionan información suficiente y contundente a las cuestiones en un caso determinado. En el contexto de un litigio ambiental, los resultados de cada técnica analítica deben complementarse con otros grupos de pruebas. Los resultados de técnicas forenses deben ser capaces de soportar la intensa revisión científica para su validación.

Bibliografía

DEFRA,. Environmental liability, <http://www.defra.gov.uk/environment/liability/index.htm>,.

Mudge S. M. and A. S. Ball, 2006. Sewage, in Environmental Forensics: a Contaminant Specific Approach, ed. R. Morrison and B. Murphy, Elsevier, Amsterdam, p. 533.

Mudge S. M. 2008. Issues in Environmental Science and Technology, No. 26 Environmental Forensics Edited by RE Hester and RM Harrison, Royal Society of Chemistry.

Pharr Daniel y col., 1993. Groundwater. Vol. 30 N° 4, p. 484-489.

Slater, G.F. 2003. Stable isotope forensics – when isotopes work, Environ. Forensics, 2003, 4, 13–23

USEPA, Superfund (CERCLA), <http://www.epa.gov/superfund/index.htm>,

Wang Z. D., Stout S. A. and M. Fingas, Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification, Environ. Forensics, 2006, 7, 105–14

*mariarrosso@cleanworld.com.ar

**geociencia@speedy.com.ar