



Introducción

Tras un derrame de hidrocarburos, los gobiernos y otras organizaciones suelen desear conocer el alcance de la contaminación sobre recursos clave o el impacto del siniestro sobre el medio marino. Esta información es importante para determinar si podría requerirse una acción urgente para proteger la salud humana o recursos sensibles. Para facilitar la toma de decisiones, pueden acometerse programas de monitorización, que suelen implicar reconocimientos y toma de muestras de hidrocarburos, agua, sedimentos o biota para realizar análisis químicos.

Este documento proporciona una amplia descripción general de los procedimientos de monitorización y muestreo que pueden utilizarse para realizar la monitorización cualitativa y cuantitativa de la contaminación por hidrocarburos. Los análisis cualitativos pueden confirmar la fuente de contaminación, y los programas de monitorización suelen asociarse con los cambios cuantitativos en los niveles de hidrocarburos con el paso del tiempo. Se proporciona una guía sobre la mejor práctica analítica y se explica la terminología habitual. No obstante, las técnicas y observaciones necesarias para monitorizar efectos ecológicos o biológicos específicos, y para monitorizar los contaminantes en el aire, quedan fuera del alcance de este documento.

Descripción general

Tras un derrame, la monitorización puede realizarse de varias formas diferentes en función de los objetivos del programa de monitorización. La documentación del alcance de la contaminación mediante reconocimientos aéreos, reconocimientos en la costa y a bordo de embarcaciones, suele ser el primer paso en cualquier programa de monitorización. Esto permite identificar la distribución y el alcance de la contaminación y podrían formularse estrategias de respuesta para la protección de los recursos en riesgo. La delimitación visual del alcance de la contaminación (Figura 1) ayudará a diseñar cualquier programa de monitorización y permitirá identificar estaciones de muestreo dentro y fuera del área afectada de acuerdo con los objetivos específicos de la monitorización. Los fundamentos para realizar la monitorización después de un derrame de hidrocarburos varían en función del siniestro. Puede que la monitorización no siempre sea necesaria, especialmente si el derrame fuera pequeño y ningún recurso estuviera en riesgo, o si los efectos de los hidrocarburos sobre un recurso determinado fueran bien conocidos. Cuando se realiza la monitorización, normalmente se pretende cumplir los siguientes objetivos:

- autenticar el origen de la contaminación,
- establecer el riesgo de transferencia de contaminantes a la cadena alimentaria humana,
- determinar los efectos de la contaminación en peces y mariscos con fines comerciales para respaldar la toma de decisiones en relación con la necesidad de imponer restricciones pesqueras,
- verificar la causa y efecto; esto es, establecer si cualquier efecto medioambiental observado es directamente atribuible a elevadas concentraciones de hidrocarburos derivadas de un evento contaminante en particular,
- medir concentraciones de hidrocarburos en sedimentos o agua para ayudar a la toma de decisiones sobre la continuación o finalización de la respuesta,
- determinar la disminución de las concentraciones de hidrocarburos en el medio marino y monitorizar la recuperación,
- identificar las condiciones apropiadas para iniciar y mantener medidas de restablecimiento,



◀ *Figura 1: después de un derrame de hidrocarburos, podría requerirse un programa de monitorización para determinar los cambios en el nivel de contaminantes en el entorno.*

- demostrar que se han evaluado los daños provocados por un derrame, que el restablecimiento se encuentra en curso y que las concentraciones de hidrocarburos en el medio marino tienden a descender hasta los niveles de contaminación de fondo,
- abordar los requisitos de monitorización estipulados en las normativas nacionales aplicables, como por ejemplo normas para las aguas de baño.

El objetivo de cualquier programa de monitorización debe ser proporcionar información fiable, objetiva y útil para responder a cuestiones específicas y racionales sobre la presencia de hidrocarburos derramados en el medio ambiente. La constatación del alcance y nivel de contaminantes en el medio ambiente con el transcurso del tiempo representa la piedra angular de la mayor parte de los programas de monitorización y, en una gran mayoría de siniestros, son los únicos parámetros que es necesario medir. Junto con la monitorización de contaminantes, pueden realizarse estudios posteriores para investigar el posible impacto medioambiental derivado de la contaminación, aunque las metodologías empleadas para estudiar recursos o hábitats individuales son variadas y numerosas. Este documento se centra en los fundamentos y la metodología para realizar la monitorización de contaminantes para respaldar la toma de decisiones durante la respuesta.

Aunque es importante definir los objetivos del programa de monitorización con la mayor precisión posible antes de iniciar el trabajo, podría resultar conveniente seguir un método dividido en fases para incluir objetivos adicionales, o para ajustar los objetivos iniciales, en función de los resultados de una fase anterior del estudio.

Pueden utilizarse tres métodos complementarios para realizar programas de monitorización:

- comparación de datos posteriores al derrame y de datos anteriores al derrame,
- comparación de datos de áreas contaminadas y de sitios de referencia sin contaminar, y
- monitorización de cambios durante un periodo de tiempo.

La monitorización representa una interfaz importante entre los aspectos científicos, legales, operativos y financieros de un siniestro. Los resultados generados sistemáticamente pueden utilizarse para confirmar la fuente del derrame y, por lo tanto, las responsabilidades jurídicas, para validar las decisiones tomadas durante la operación de limpieza (por ejemplo, métodos apropiados y puntos finales de terminación óptimos) y para realizar el seguimiento de la recuperación medioambiental. Ya que el resultado de los estudios de monitorización puede influir considerablemente en la indemnización y en otros aspectos financieros, el método más constructivo para realizar la monitorización es aquel que permita el trabajo conjunto de todas las partes. Esto puede lograrse a través de muestreos y análisis conjuntos, mediante la participación de una tercera parte independiente, o podría decidirse que una parte realice el muestreo y análisis y comparta los resultados. Aunque pueden surgir diferencias de opinión con respecto a la interpretación de los resultados, cada uno de estos métodos reduce la duplicación del esfuerzo y los costes y promueve el mejor escenario para llegar a un acuerdo sobre los hechos básicos.

Diseño de un programa de monitorización

Una comprensión del destino, comportamiento y efectos de los hidrocarburos derramados y de las posibles vías por las que los recursos podrían estar expuestos a hidrocarburos facilitará la determinación de si es necesario o no aplicar un programa de

monitorización y, si fuera necesario, ayudará con su diseño¹. El alcance geográfico de la contaminación permite delinear el área de estudio, aunque puede que estos límites tengan que redefinirse si se produce una liberación continua de hidrocarburos, cuando la nueva movilización de los hidrocarburos varados represente un factor, o si los resultados del muestreo y análisis iniciales indican que el área afectada es diferente de la inicialmente prevista. El tipo de hidrocarburos derramados y el alcance de la posible exposición de los recursos naturales representan también parámetros clave a considerar en el diseño de un programa de monitorización. La consideración de estos factores, además de las posibles vías de exposición, permitirá aplicar parámetros espaciales y temporales apropiados.

Al diseñar un programa de monitorización, la primera etapa consiste en definir claramente los objetivos del estudio y determinar la información y datos necesarios para lograr dichos objetivos. Los objetivos definirán el alcance y contenido del programa y normalmente son establecidos por una autoridad gubernamental o como respuesta a posibles reclamaciones contra el contaminador. En cualquier caso, el acuerdo sobre el alcance del estudio y el plan para su implementación debe realizarse en una etapa inicial e, idealmente, de forma conjunta, tal y como se explicó anteriormente.

Tras acordar los objetivos, puede elaborarse un plan de monitorización detallado que establezca el tipo de datos o información que se adquirirá y si es necesario tomar muestras, la distribución de las estaciones de muestreo y el tipo, número y volumen de muestras que se tomarán en cada estación. La frecuencia de muestreo, el tipo de análisis y el intervalo de tiempo general del estudio dependerán de los objetivos de la monitorización. Por ejemplo, si el objetivo fuera establecer que las concentraciones de hidrocarburos en el medio ambiente están disminuyendo hasta los niveles de la contaminación de fondo, el estudio puede considerarse completado una vez que se hayan alcanzado los niveles de contaminación de fondo o los resultados muestren un grado satisfactorio de reducción. En muchos derrames de hidrocarburos procedentes de buques, se dispone de muy pocos datos previos al derrame y existirán muy

¹ Consulte los documentos de ITOPF *Destino de los derrames de hidrocarburos en el medio marino, Efectos de la contaminación por hidrocarburos en la industria pesquera y maricultura, Efectos de la contaminación por hidrocarburos en las actividades sociales y económicas y Efectos de la contaminación por hidrocarburos en el medio ambiente*

Ubicación	Objetivo de monitorización	Actividad de monitorización
Sudamérica	Determinar el alcance de la contaminación y la necesidad de tomar medidas de limpieza continuadas.	Se realizaron amplios reconocimientos en embarcaciones y en la costa para documentar visualmente la presencia y ausencia de hidrocarburos en el agua y el alcance de la contaminación en la costa. Se identificaron los sitios contaminados que requerían limpieza y se recomendaron técnicas de limpieza apropiadas. Las observaciones continuas efectuadas durante las operaciones de limpieza y una inspección final una vez completado el trabajo permitieron realizar recomendaciones en relación con la finalización correspondiente de los trabajos de limpieza.
Europa	Establecer el nivel de contaminación en sedimentos en sitios clave impregnados como resultado del siniestro.	Se recopilaron durante un periodo de 3 meses muestras de sedimentos de playas y aguas poco profundas de sitios clave de los que se sabía que habían sido contaminados durante el siniestro. Se analizó el CTH y HAP de las muestras. Los resultados de la monitorización mostraron que la mayoría de los sedimentos resultaron relativamente poco afectados por el derrame de hidrocarburos.
Océano Índico	Determinar si el agua potable en los pozos de agua ubicados en la costa se habían contaminado como resultado de la pérdida de la carga de fosfato y combustible de los buques.	Se tomaron muestras de agua de pozos a lo largo de la costa contaminada y de pozos situados fuera del área, y se analizó su contenido de fosfatos, HAP y metales pesados. La comparación de los valores promedio del agua tomada de los pozos de referencia y de pozos en el área contaminada no indicó ninguna diferencia significativa, lo que lleva a la conclusión de que el siniestro no provocó la contaminación del suministro de agua potable local.
Océano Atlántico	Establecer el alcance espacial y la duración de la posible contaminación en una pesquería.	Se promovió un programa de muestreo para recopilar durante varios meses muestras de especies del área afectada y de sitios de referencia. Las muestras se analizaron para monitorizar la velocidad de depuración de HAP y se compararon con los niveles de contaminación de fondo alcanzados.

▲ *Tabla 1: ejemplos de objetivos y actividades de monitorización en pasados siniestros de contaminación. En el Cuadro 1 se exponen los diferentes parámetros analizados.*

pocas oportunidades de obtener muestras de control fiables. Por este motivo, los programas de monitorización suelen basarse en datos de control recopilados durante un siniestro de sitios de referencia y sin afectar cercanos. Es importante asegurarse de que los sitios de referencia seleccionados sean representativos de los tipos de hábitats a estudiar dentro del área afectada y que sean comparables en cuanto a la biota, topografía y características físicas; por ejemplo, exposición a las corrientes o a la acción del oleaje. Además, los reconocimientos destinados a proporcionar datos cuantitativos deben tener en cuenta la variación natural que normalmente se produce en cualquier ecosistema. La comparación de una serie temporal de mediciones de los sitios de referencia y del interior del área afectada permite considerar la variabilidad que se produce de forma natural y los cambios estacionales.

La Tabla 1 ofrece ejemplos de objetivos de monitorización de pasados siniestros de contaminación y proporciona un resumen de las actividades de monitorización emprendidas.

Ubicación y número de sitios de monitorización

Los reconocimientos en el terreno pueden resultar útiles para recopilar rápidamente información referenciada geográficamente sobre la ubicación y el alcance de los hidrocarburos. Los reconocimientos también pueden resultar útiles para monitorizar cualitativamente la eficacia de las operaciones de limpieza de la costa o el progreso de la recuperación natural, especialmente cuando se realicen a intervalos regulares. La ubicación y el número de sitios que deben incluirse en los reconocimientos de campo o estaciones de muestreo dependerán principalmente de la variabilidad del impacto y de la variabilidad y alcance de la costa afectada. Es necesario asegurarse de que los sitios elegidos sean representativos del área sometida a limpieza, de la contaminación observada o del hábitat que se está monitorizando. No obstante, la mayoría de las hipótesis de derrames de hidrocarburos no requieren la aplicación de procedimientos estadísticos sofisticados para determinar el número de sitios que se reconocerán o el número de muestras que se recopilarán. En la práctica, suele ser necesario hacer concesiones y cierto grado de pragmatismo para satisfacer tanto las exigencias de fiabilidad estadística como la utilidad de tener en cuenta toda la variación espacial y temporal de ecosistemas complejos dentro del periodo de tiempo disponible y de las limitaciones financieras existentes. Además, no existen muchas reglas universales en relación con la ubicación y el número óptimo de estaciones de muestreo para los estudios de monitorización posteriores a derrames. En su lugar, estas decisiones dependerán de los objetivos del programa de monitorización y del número de variables específicas del caso, como por ejemplo:

- cantidad y tipo del hidrocarburos derramados,
- respuesta a la meteorización de los hidrocarburos (por ejemplo, esparcimiento, disolución, etc.),
- características físicas del área afectada (por ejemplo, arenosa, expuesta, etc.),
- naturaleza y ubicación de recursos sensibles,
- medios disponibles para el muestreo y análisis, y
- condiciones físicas que pudieran limitar el muestreo (por ejemplo, acceso o clima).

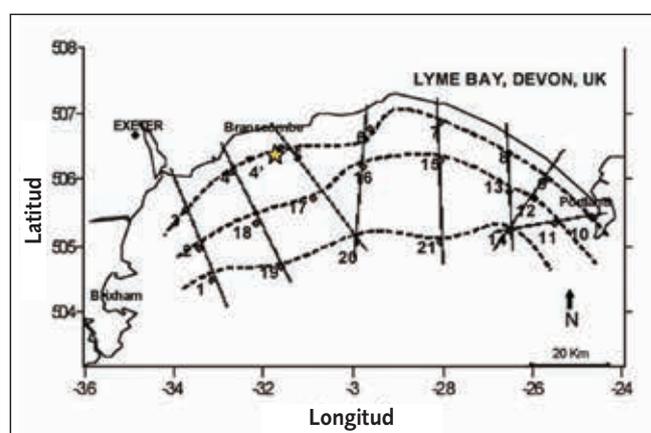
En las situaciones más sencillas, por ejemplo si el objetivo consiste en establecer la fuente de la contaminación, no se requieren diseños de muestreo basados en probabilidades. En su lugar, normalmente todas las partes aceptarían tomar un número muy reducido de muestras de la mancha de hidrocarburos o de la costa contaminada para disponer de algo representativo de esa contaminación.

En algunos casos, las ubicaciones y el número de estaciones de muestreo óptimas pueden deducirse superponiendo un mapa del área de estudio con una cuadrícula que muestre la contaminación por hidrocarburos, con indicaciones de coordenadas GPS. Podría resultar útil utilizar un transecto o una serie de transectos para definir tendencias en relación con la distancia desde la fuente de contaminación (Figura 2) o con otras variables medioambientales, como por ejemplo la altura de las mareas. Este método sistemático podría ser particularmente útil para áreas de costa relativamente homogéneas, como por ejemplo áreas amplias de marismas o arena. En áreas cercanas a la costa con alguna complejidad en las características físicas (por ejemplo, bahías separadas) o en derrames que afectan a amplias áreas de costa, el área podría subdividirse en zonas estratificadas de menor tamaño que se monitorizarán de forma individual. En la práctica, las estaciones de muestreo deben seleccionarse para reflejar la distribución de los hidrocarburos y de los gradientes ambientales naturales y, a este respecto, resulta útil recurrir al conocimiento local cuando se planifique el programa de monitorización.

La aplicación de métodos de muestreo puramente aleatorios es una alternativa, aunque no se suelen utilizar para muestrear únicamente contaminantes en un programa de monitorización. Aunque un método aleatorio permitiría un mayor uso de la inferencia estadística en el informe de resultados, sería necesario analizar un número significativamente mayor de muestras a un coste muy superior para obtener finalmente una pequeña mejora en los datos obtenidos. En su lugar, en casos complejos, puede lograrse una solución de compromiso útil si ciertos elementos del estudio son aleatorios, por ejemplo, mediante la aplicación de muestreo aleatorio estratificado o la implementación de un muestreo compuesto o por fases más sofisticado (es decir, por conglomerados). En tales casos, un diseño de muestreo apropiado, basado en probabilidades, podría requerir los servicios de un estadístico medioambiental. En la Tabla 2 se resumen varios métodos para diseñar el método estadístico para los planes de muestreo.

Calendario del programa de monitorización

Aunque no existen plazos definitivos para las actividades de monitorización y muestreo de contaminantes después de un derrame, cuanto antes se inicie la monitorización, antes se detectarán los efectos efímeros y antes se registrarán las evoluciones del alcance de la contaminación. Si fuera necesario realizar el muestreo, las muestras de hidrocarburos de las posibles



▲ Figura 2: ubicación de estaciones de muestreo de agua en las proximidades de la posición de encallamiento de una embarcación (estrella amarilla). (Fuente: monitorización medioambiental realizada en Lyme Bay después del encallamiento del MSC Napoli en enero de 2007, con una evaluación del impacto. CEFAS Aquatic Environmental Monitoring Report N° 61 — <http://cefas.defra.gov.uk>).

Diseño del muestreo	Características principales en relación con la monitorización posterior al derrame
Muestreo razonado	Fácil de implementar, método de "sentido común", especialmente adecuado para identificar huellas digitales y para programas de monitorización consensuados y de bajo esfuerzo. Un ejemplo de muestreo no probabilístico, basado en el juicio de la persona que muestrea.
Muestreo aleatorio simple	Las muestras se eligen de forma completamente aleatoria de un grupo mayor. Sólido desde el punto de vista estadístico, fácil de implementar en áreas homogéneas (aguas abiertas, franjas costeras largas y uniformes, pesquerías); difícil en áreas de franja costera variada y con diferentes niveles de contaminante.
Muestreo aleatorio estratificado	Una variación "razonada" de muestreo aleatorio simple que divide las áreas en subgrupos (o estratos) relevantes para el caso para el muestreo aleatorio. Adecuado en áreas heterogéneas (carácter diverso) cuando varían los subgrupos en un grupo general.
Muestreo sistemático (cuadrícula)	Apropiado para grandes áreas con pequeña variación conocida, especialmente para muestreo basado en embarcaciones donde pueden realizarse transectos. Problemático estadísticamente si pueden estar asociadas sistemáticamente otras variables (por ejemplo, otras fuentes de contaminante).
Muestreo por conglomerados	Método eficiente y de múltiples fases que permite un segundo estudio más detallado de áreas clave identificadas en la primera fase (con frecuencia en un diseño en cuadrícula).
Muestreo compuesto	Método por fases extremadamente eficiente que permite analizar grandes áreas mediante la combinación de muestras para su análisis. No es apropiado en áreas de contaminación muy diversa.

▲ *Tabla 2: métodos estadísticos típicos para muestrear la distribución de estaciones en la monitorización posterior a derrames.*

fuentes deben garantizarse y conservarse al mismo tiempo que se recopilan muestras de áreas afectadas para verificar la fuente y recolectar muestras para los datos efímeros (en particular muestras del agua). Ya que muchas evaluaciones del impacto se basan en predicciones del modelo, los datos efímeros pueden ser importantes para documentar la concentración real a la que la biota ha estado expuesta para verificar las predicciones.

La duración del programa de monitorización y la frecuencia del muestreo repetitivo dependen de los objetivos del programa y de las características inherentes de los parámetros específicos que se están midiendo. Por ejemplo, la medición de la concentración total de hidrocarburos en un entorno contaminado es un parámetro que podría requerir semanas o meses de monitorización antes de que se restablezcan las concentraciones de la contaminación de fondo. Por otra parte, si el objetivo consistiera en determinar la eficacia de una técnica de respuesta en particular, como por el ejemplo el uso de dispersantes, la implementación inmediata de la monitorización y el procesamiento rápido de los resultados sería crucial para tomar decisiones oportunas.

La disponibilidad de recursos, como por ejemplo personal capacitado y embarcaciones de muestreo adecuadas, también es un factor a considerar, además de la logística y los costes conexos. La velocidad a la que se podrán tomar las muestras de forma segura y correcta dependerá de las condiciones meteorológicas, del estado del mar y de la accesibilidad de los sitios de muestreo. Además, si se fueran a medir efectos efímeros, puede que el área de interés tenga que ajustarse o que la intensidad deseada del muestreo tenga que adaptarse para tomar muestras dentro del periodo de tiempo disponible. En todos los casos, el calendario y diseño del programa completo deben tener en cuenta el tiempo que

probablemente se requerirá para el procesamiento de las muestras en laboratorios de análisis y la velocidad con la que se requieren los resultados. Por ejemplo, al investigar si las pesquerías podrían verse afectadas por un derrame, es probable que el calendario de muestreo y análisis pueda verse influido por la necesidad de que los datos justifiquen las decisiones sobre el cierre o la reapertura de la pesquería.

Presupuestación de los costes

La responsabilidad del pago del programa de monitorización depende del régimen jurídico aplicable en el país en el que se produzca el siniestro o daño. Independientemente del responsable del pago, una buena práctica sería elaborar una propuesta que contenga un presupuesto desglosado en las primeras etapas del proceso (Tabla 3). Si fuera oportuno, esto podría debatirse con los organismos que pagarán la indemnización antes de comenzar los trabajos.

Por lo general, el coste general de la monitorización debe reflejar el grado de esfuerzo necesario, la frecuencia de los reconocimientos realizados, el número de muestras o estaciones de muestreo, los tipos de análisis requeridos y deberá estar en consonancia con la escala de los problemas a abordar. No obstante, ya que algunos costes son fijos, como por ejemplo el alquiler de embarcaciones, el coste final por muestra no se verá necesariamente afectado por el número total de muestras tomadas, y puede que existan oportunidades para tomar más muestras que el número mínimo con pequeños costes adicionales. No obstante, ya que los costes del análisis suelen estar directamente relacionados con el número de muestras, suele recomendarse analizar únicamente el número mínimo de muestras y mantener las muestras restantes en un almacenamiento adecuado en caso de que se necesiten posteriormente.

Antecedentes	Muestreo	Análisis	Logística
<ul style="list-style-type: none"> Nombre, fechas y ubicación del caso Nombres y afiliaciones del equipo científico Objetivos, métodos y procedimientos 	<ul style="list-style-type: none"> Periodo y frecuencia Alcance geográfico Tipos de muestras 	<ul style="list-style-type: none"> Laboratorios que realizan análisis Planes analíticos y costes asociados Compromiso de fechas para presentar el informe 	<ul style="list-style-type: none"> Descripción y costes de los equipos y materiales Costes de cualquier soporte logístico especial Costes de viajes y necesidades de alojamiento

▲ *Tabla 3: componentes típicos de una propuesta presupuestaria.*

El uso de un método por fases representa otra estrategia para mantener los costes de monitorización proporcionales. En comparación con una fase inicial de muestreo que pudiera tener lugar poco después de un derrame, las fases posteriores suelen tener un alcance más limitado. Los criterios para la finalización del programa de monitorización deben considerarse en las primeras etapas, aunque la monitorización de contaminantes suele concluir una vez que se haya detectado la vuelta a los niveles de contaminación de fondo.

Selección del laboratorio

Los laboratorios a los que se encomiende la tarea de realizar el análisis de muestras deben ser seleccionados y acordados por todas las partes en la etapa de diseño del programa. El laboratorio debe tener la capacidad de tratar el número de muestras previsto y ofrecer las técnicas requeridas para satisfacer los objetivos del programa. Algunas de las consultas preliminares que podrían realizarse para establecer la idoneidad de un laboratorio en particular incluyen:

- ¿Los técnicos de laboratorio están experimentados y cualificados en el análisis de hidrocarburos?
- ¿El laboratorio cuenta con los equipos necesarios, principalmente UVF, CG-FID y CG-EM (tal y como se describe más adelante en este documento)?
- ¿El laboratorio está reconocido internacionalmente o acreditado nacionalmente?
- ¿Qué procedimientos de garantía y control de calidad se aplican?
- ¿El trabajo del derrame de hidrocarburos tiene prioridad sobre las actividades rutinarias?
- ¿Cuáles son los costes asociados con la selección de muestras y la realización de los análisis?
- ¿Cómo se informará de los resultados?
- ¿El laboratorio estará dispuesto a explicar y defender sus resultados en los tribunales si fuera necesario?

Control de calidad

Para mantener una alta calidad del muestreo y análisis, cada plan de monitorización debe incorporar dos elementos clave:

- garantía de calidad (QA) para garantizar que se apliquen procesos y procedimientos para comprobar que los aspectos del plan de monitorización, como por ejemplo muestreo y análisis, se realicen de la forma correcta (una auditoría del proceso), y
- control de calidad (QC) para garantizar que el plan de monitorización ofrezca los objetivos planificados (una comprobación del producto).

Las muestras pueden dividirse de diversas maneras a los efectos del control de calidad, y tal división se decidirá antes de la recopilación de muestras:

- muestras divididas: cada muestra totalmente homogeneizada se divide tras ser obtenida o tomada, lo que proporciona a dos o más partes la oportunidad de realizar análisis independientes,
- muestras duplicadas/replicadas en campo: se aplica el mismo dispositivo y procedimientos en la misma ubicación para tomar dos o más muestras, que deben ser idénticas. Dichas muestras se utilizan para probar la varianza de las muestras y puede que su identidad no siempre sea conocida por el laboratorio, o
- muestras duplicadas/replicadas en laboratorio: muestras divididas proporcionadas al mismo laboratorio para su análisis, aunque descritas como dos muestras diferentes. Éstas pueden utilizarse para comprobar la precisión del análisis de laboratorio.

Implementación del programa de muestreo y monitorización

El tipo y alcance de los datos de campo y la información recopilada dependen de los objetivos de la monitorización realizada. Por ejemplo, para monitorizar la eficacia de la aplicación del dispersante, además de las observaciones visuales realizadas por observadores cualificados, puede utilizarse fluorimetría ultravioleta (UVF) para recopilar datos sobre las concentraciones de hidrocarburos en la columna de agua². Es evidente que, para tener la capacidad de tomar decisiones, los resultados de los reconocimientos en campo deben enviarse al centro de mando de manera puntual.

Aunque el reconocimiento aéreo resulta útil para recopilar información sobre el alcance geográfico general de los hidrocarburos en el mar y a lo largo de la costa, los reconocimientos de costas más detallados que se realicen con la finalidad de documentar rápidamente la contaminación en la misma proporcionarán información fundamental para ayudar a determinar las técnicas de limpieza adecuadas. Además de notas escritas y dibujos, una práctica común para los reconocimientos en la costa consiste en documentar hallazgos mediante fotografías y vídeos. Para los reconocimientos aéreos y los reconocimientos en la costa, resulta útil registrar imágenes utilizando datos GPS, lo que permite referenciar directamente los datos y la información³.

Si las propiedades de los hidrocarburos y las condiciones ambientales en el momento del derrame indicaran que cantidades significativas de hidrocarburos pudieran haberse hundido, podrían requerirse reconocimientos bajo el agua para identificar si realmente se ha producido este hecho y para determinar el alcance de cualquier área afectada. Dichos reconocimientos podrían realizarse a través de diversos métodos, como por ejemplo evaluación visual, mediante buceadores o con un vehículo teledirigido (ROV), sensores acústicos y sonar o métodos mecánicos. En casos anteriores, se han utilizado métodos mecánicos en forma de materiales adsorbentes anclados en posiciones fijas o remolcados a través del fondo marino (Figura 3) para detectar la presencia de hidrocarburos sumergidos.

² Consulte el documento de ITOPF sobre el Uso de dispersantes para el tratamiento de derrames de hidrocarburos.

³ Consulte los documentos de ITOPF sobre Observación aérea de derrames de hidrocarburos en el medio marino y Reconocimiento de hidrocarburos en costas.



▲ **Figura 3:** uso de adsorbentes para muestreo submareal. El bastidor, con adsorbente fijado, es remolcado a lo largo del lecho marino. La presencia de hidrocarburos en el adsorbente una vez elevado hasta la embarcación permite conocer el alcance geográfico de los hidrocarburos sumergidos.

Descripción	Indicación de cantidad mínima requerida (por muestra)
Muestra de fuente de hidrocarburos puros	30–50 ml
Hidrocarburos contaminados (por ejemplo, hidrocarburos emulsionados, hidrocarburos del mar o costa, bola de alquitrán arenosa, etc.)	10–20 g
Residuos con hidrocarburos, arena manchada de hidrocarburos	Cantidad suficiente para que el contenido de hidrocarburos sea de aprox. 10 g
Plumas impregnadas	5–10 plumas dependiendo de la cantidad de hidrocarburos presente
Pescado, mariscos (carne y órganos)	Varios ejemplares de la misma especie hasta totalizar 30 g
Muestra de agua con hidrocarburos visibles	1 litro
Muestra de agua sin hidrocarburos visibles	3–5 litros

▲ *Tabla 4: directrices para la cantidad de muestra requerida normalmente para el análisis de hidrocarburos.*

Independientemente del tipo de datos de campo e información que se recopilen, resulta necesario elaborar protocolos, como por ejemplo SCAT (Equipo o técnica de evaluación de la limpieza de la costa), para asegurar la precisión y coherencia de la recopilación de datos e información. Además, el personal que realice los reconocimientos debe contar con la capacitación apropiada. Cualquier dato de campo o información recopilada debe clasificarse, almacenarse y archivarlos convenientemente para que sea posible vincularlos con los resultados de cualquier otro estudio de monitorización que pudiera realizarse.

Recolección de muestras

Los procedimientos de recolección de muestras deben cumplir las mejores prácticas internacionales y deben aparecer descritos con detalle en el plan de monitorización. Este método asegura que los equipos de muestreo sigan los mismos protocolos en el terreno y que exista información suficiente para permitir la correcta interpretación de los resultados. El cumplimiento de las mejores prácticas aceptadas internacionalmente también facilita la defensa de los resultados en los tribunales, si esto fuera necesario. En la Tabla 4 se proporcionan directrices para la cantidad de muestras de diversos tipos.

Muestras de la fuente

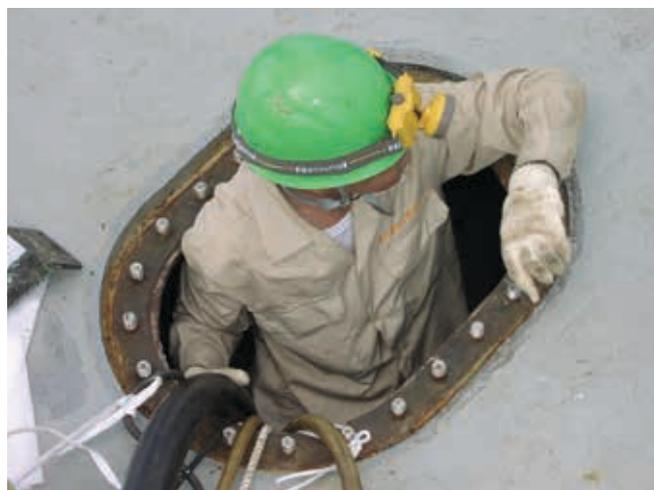
Entre las muestras más importantes que resulta necesario obtener al inicio de un programa de monitorización están las muestras limpias y verificadas de hidrocarburos de todas las posibles fuentes (Figura 4). Cuando se conoce la fuente, como por ejemplo una

tubería rota o el tanque de un barco, y se dispone de acceso a la misma, personal cualificado puede tomar las muestras directamente (Figura 5). Si la fuente fuera desconocida, puede que resulte necesario tomar muestras de varias fuentes candidatas. Aunque el muestreo de los hidrocarburos presentes en los tanques de carga suele realizarse desde una única ubicación, el contenido de los tanques de combustible o las sentinas raramente es suficientemente homogéneo como para realizar el muestreo desde un punto individual y suelen tomarse muestras de múltiples profundidades a través del tanque, normalmente en las partes superior, intermedia e inferior.

Las muestras de hidrocarburos suelen tomarse al introducir la carga o el combustible en la embarcación y se guardan como práctica operativa habitual en caso de disputa comercial. Aunque pueden resultar muy útiles como muestras de la fuente, es importante tener en cuenta que podrían producirse problemas con la calidad y la cadena de custodia, en particular si se hubieran almacenado en envases de plástico. Cuando la fuente de hidrocarburos sea un naufragio hundido y el acceso para realizar el muestreo no sea factible, podría recogerse una muestra de hidrocarburos cuando estos suban a la superficie del mar, directamente encima del naufragio. Si posteriormente se realizaran operaciones de retirada de los hidrocarburos del naufragio, el equipo de salvamento podría proporcionar una pequeña cantidad de hidrocarburos. En aquellos casos en los que no fuera posible obtener una muestra de la fuente, pueden utilizarse múltiples muestras de hidrocarburos de costas contaminadas como muestras representativas de la fuente.



▲ *Figura 4: decantación de una muestra de hidrocarburos fuente de combustible a bordo de un buque siniestrado.*



▲ *Figura 5: la obtención de muestras de buques es una actividad extremadamente técnica y potencialmente peligrosa que debe ser realizada por la tripulación de la embarcación, inspectores náuticos o rescatadores.*



▲ *Figura 6: captura de hidrocarburos flotantes con una almohada adsorbente limpia.*

Muestreo de hidrocarburos derramados

Las muestras de hidrocarburos flotantes o varados se toman generalmente para análisis cualitativos con el propósito de confirmar la fuente de hidrocarburos, en lugar de hacerlo para fines cuantitativos que permitan realizar un mapa de las concentraciones. Normalmente se suelen requerir pequeñas cantidades de hidrocarburos (es decir, 10–20 g) para el análisis. Las muestras de la superficie del agua pueden obtenerse directamente con frascos de muestreo o almohadas adsorbentes (Figura 6). Si el acceso estuviera restringido, las muestras pueden recogerse utilizando un cubo atado a una soga o mediante pértigas de extensión. Las muestras deben tomarse desde la proa del bote de muestreo, evitándose cualquier brillo presente en el casco de la embarcación de muestreo, así como en el escape del motor o agua de refrigeración.

Ocasionalmente se utilizan equipos de muestreo especializados, como por ejemplo redes de muestreo de entramado fino, cuando se requiere tomar muestras de brillos finos de hidrocarburos. De los brillos solo se obtienen cantidades muy pequeñas de hidrocarburos y, cuanto más finas sean las películas a muestrear, mayor será el riesgo de contaminación en las muestras (por ejemplo, procedente de la embarcación o equipos de muestreo). Para el control de calidad, junto con la muestra, deben proporcionarse al laboratorio redes de muestreo o almohadas adsorbentes sin utilizar como referencia para el análisis.

El procedimiento de muestreo de hidrocarburos varados en costas o dentro de una zona intermareal por lo general supone el raspado o la recogida de hidrocarburos en un frasco de muestreo (Figura 7), intentando minimizar el contenido de arena y restos.

Muestras medioambientales

El muestreo y monitorización con el propósito de cuantificar la contaminación por hidrocarburos implica pasar de un enfoque centrado en los hidrocarburos derramados al muestreo del medio que puede estar contaminado. El método inicial suele consistir en tomar muestras de la columna de agua, ya que los hidrocarburos migran a través de esta vía hasta alcanzar costas, sedimentos y biota. En función de los objetivos decididos al principio de la monitorización, la evidencia de concentraciones elevadas de hidrocarburos en la columna de agua podría activar la ampliación del régimen de muestreo a otros objetivos, como por ejemplo la biota. En otros casos, podría iniciarse un programa de monitorización medioambiental intensivo (es decir, monitorización de contaminantes y evaluación del impacto biológico), lo que requiere un conjunto de muestras de agua, biota y sedimentos, aunque esto solo suele ser necesario si la contaminación



▲ *Figura 7: muestreo de hidrocarburos varados en la costa.*

tuviera un amplio alcance y los impactos fueran potencialmente significativos. Es importante asegurar la coherencia durante toda la iniciativa de muestreo y, en la medida de lo posible, garantizar que se centre en especímenes comparables. Por ejemplo, al monitorizar la contaminación de mariscos en varias ubicaciones, el enfoque se centrará en las mismas especies de mariscos, e idealmente en la misma etapa de su ciclo de vida, en todas las ubicaciones para permitir comparaciones significativas y cuantitativas.

El volumen o la masa necesarios para cada muestra depende del número y los tipos de análisis planificados, de la concentración de los hidrocarburos en la muestra, del número de organizaciones participantes que requieren su propia muestra dividida y del número de duplicados o réplicas requeridas a los efectos del control de calidad. Los procedimientos de prueba actuales solo requieren muestras muy pequeñas para hidrocarburos relativamente puros (Tabla 4).

Muestreo de agua

La monitorización de la columna de agua podría realizarse a través de mediciones de campo in situ o mediante la recolección manual de muestras conservadas y transportadas hasta un laboratorio para su análisis. Las mediciones de campo incluyen la calidad básica del agua y la detección específica de hidrocarburos, y ambas implican disponer de sensores de campo portátiles que proporcionen una salida en tiempo real:

- Los sensores electrónicos de la calidad del agua miden variables químicas y físicas, como por ejemplo, pH, salinidad, conductividad, demanda química de oxígeno (DQO) o demanda biológica de oxígeno (DBO). Estas variables no son especialmente pertinentes para la monitorización de contaminantes de los hidrocarburos, aunque resultan útiles en estudios relacionados de monitorización ecológica.
- Los sensores de campo, específicos para derrames de hidrocarburos, como por ejemplo fluorómetros de longitud de onda múltiple remolcados, encuentran mayor aplicación en operaciones de respuesta que en monitorización medioambiental, por ejemplo para indicar las concentraciones de hidrocarburos dispersos.

La recolección manual de muestras de agua puede realizarse con dispositivos de muestreo especializados que se bajan en posición de cierre hasta la profundidad del agua que se desee (Figura

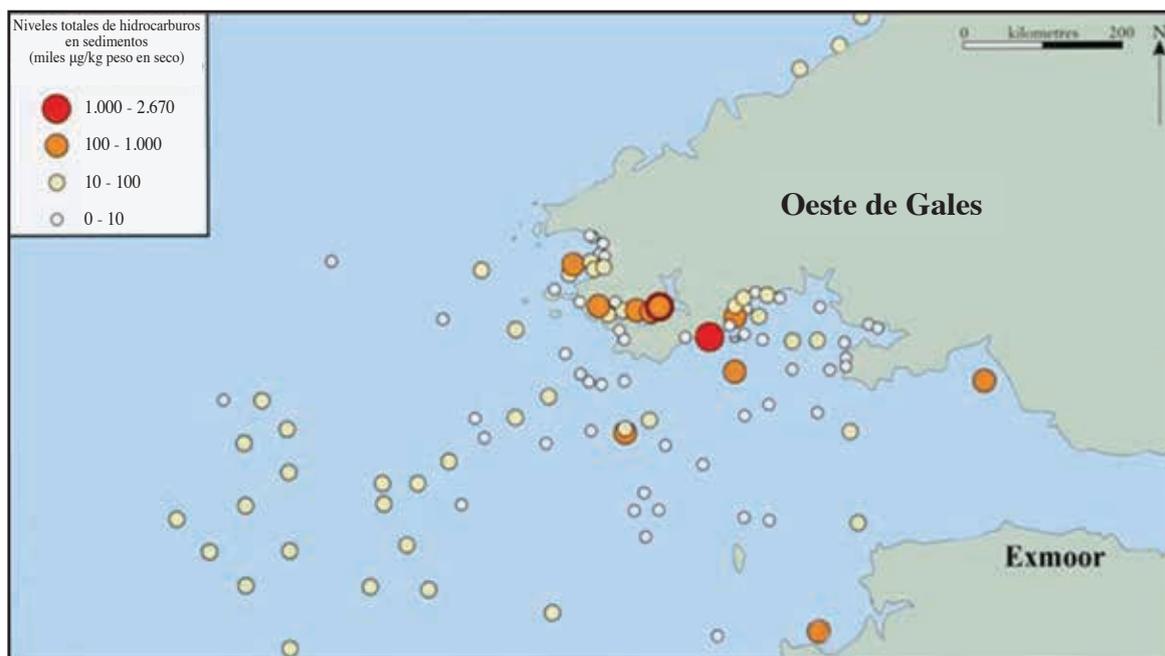


▲ **Figura 8:** decantación de muestras de agua del dispositivo de recolección de muestras en las botellas de cristal, para obtener muestras divididas.

8). Una vez en su posición, el dispositivo se abre para tomar la muestra y, a continuación, se cierra para evitar que, al retirarlo, la muestra se contamine con las películas de hidrocarburos que podrían estar presentes en la superficie del mar. La recolección manual para el análisis de laboratorio posterior se mantiene como la práctica más utilizada para la monitorización de contaminantes.

Muestreo de sedimentos

La medición cuantitativa del total de hidrocarburos, o la composición variable de los hidrocarburos en sedimentos a medida que se degrada, suele formar parte de los programas de monitorización de contaminantes (Figura 9). El muestreo de sedimentos submareales se realiza normalmente desde embarcaciones y, debido a la baja velocidad de migración de los hidrocarburos hasta estos tipos de sedimentos, suelen utilizarse cucharas para aguas poco profundas. Las cucharas bien diseñadas evitan que los contenidos se salgan durante la retirada, y una buena práctica sería enjuagar la cuchara con un disolvente apropiado entre cada recolección de muestras.



▲ **Figura 9:** ubicaciones de estaciones de muestreo seleccionadas para la evaluación de la contaminación de los sedimentos del lecho marino después del derrame de hidrocarburos del SEA EMPRESS en Gales (Reino Unido). Después de este gran derrame, puede observarse que la contaminación de los sedimentos seis meses después del mismo aún persistía principalmente en aguas poco profundas cerca de la costa. (Fuente: *The Environmental impact of the SEA EMPRESS Oil Spill*; SEA EMPRESS Environmental Evaluation Committee (SEEEC), 1998).

En ocasiones se utilizan sacamuestras controlados por buceadores, especialmente si se sospecha de la existencia de contaminación previa de otras fuentes. El muestreo de sedimentos intermareales normalmente se realiza mediante raspadores de superficie o con sacamuestras. Los resultados podrían servir, por ejemplo, para ayudar a tomar la decisión de finalizar las operaciones de limpieza.

Muestreo de la biota

Los procedimientos de muestreo de la biota son diversos y dependerán de los organismos y hábitats a incluir, como por ejemplo especies demersales y pelágicas (aquellas que habitan cerca del lecho marino o en la columna de agua), especies bentónicas (que habitan en el lecho marino o en sedimentos), así como aves y mamíferos. Los estudios deben centrarse en las tendencias dentro del ecosistema, en lugar de tratar de documentar cada fluctuación con respecto a la norma. Para este propósito, el uso de especies que sirvan de indicadores clave ha demostrado ser el mejor método. Estas especies suelen ser importantes comercialmente o, por su naturaleza y exposición, ofrecen excelentes oportunidades para documentar la contaminación (por ejemplo, mejillones y otras especies que se alimentan por filtración). Las muestras pueden ser específicas de un órgano (esto es, el mismo órgano de varios ejemplares) o de un organismo completo, con todas las partes blandas homogeneizadas (Figura 10).

Las muestras de biota podrían incluir las especies naturales y cultivadas, como por ejemplo las presentes en instalaciones de maricultura. Las muestras de maricultura se tomarán junto con el operador de la instalación e, idealmente, en ubicaciones representativas seleccionadas por el equipo de muestreo. Para las poblaciones naturales de las especies explotadas comercialmente pueden adquirirse muestras de los pescadores, aunque este método presenta numerosos problemas de control de calidad sobre el lugar y el momento en el que se realizó la captura del pescado, así como riesgo de contaminación cruzada. La recolección de muestras junto con los pescadores evita estos problemas y, posiblemente, resulta más apropiada en una pesquería artesanal, donde la captura se realiza localmente y se traslada a tierra a diario.

Las aves, los mamíferos u otros organismos superiores no suelen ser los mejores sujetos para monitorizar los contaminantes de los hidrocarburos ya que, normalmente, la contaminación no puede apreciarse visualmente y la variabilidad es mayor que en el caso de especies indicadoras de menor tamaño, como por ejemplo los mejillones. Las muestras de animales impregnados suelen proceder de cadáveres o de animales vivos, si pueden obtenerse de una forma no invasiva, por ejemplo plumas o pelaje impregnados..

Manejo de muestras

En muchos casos, cuando se toma la muestra no se conoce cuándo se realizará el uso final de la misma y de los resultados del análisis. Para mantener la integridad de la muestra y permitir su uso posterior, resulta necesario cumplir protocolos de manejo y almacenamiento correctos. El manejo de muestras sobre el terreno implica realizar tareas de almacenamiento, etiquetado, estabilización anterior al trabajo en laboratorio, embalaje, transporte y gestión del proceso. La documentación cronológica correspondiente se denomina cadena de custodia.

Almacenamiento

El almacenamiento forma parte integral del muestreo, ya que el material se coloca inmediatamente y directamente en el envase de almacenamiento para minimizar la contaminación cruzada y degradación. En algunos casos, el propio envase sirve como dispositivo de recolección, como por ejemplo al recolectar hidrocarburos flotantes con skimmers o transferir arena con hidrocarburos a un frasco de cristal. Debe planificarse el suministro de envases de almacenamiento apropiados. Debe evitarse el uso de envases no especializados, como por ejemplo botellas de agua de plástico, a menos que no se disponga de ningún otro envase adecuado. Si existiera el riesgo de contaminación debido a plástico disuelto, puede realizarse el análisis del propio envase para utilizarlo como referencia con respecto a los resultados del análisis. En la Tabla 5 y en las Figuras 11 y 12 se indican numerosas características de envases de almacenamiento adecuados.

Etiquetado

El almacenamiento y etiquetado deben considerarse conjuntamente, ya que la cadena de custodia comienza de forma efectiva al colocar la muestra en un envase. Un programa de muestreo espacial o temporal requerirá múltiples envases y la posibilidad de que se produzca confusión o mezcla involuntaria de envases es considerable. Para evitar esto, deben prepararse etiquetas de muestras estándar que permitan al usuario asignar una referencia de

identificación única para la muestra, junto con información detallada sobre dónde, cuándo y quién tomó la muestra. Si la muestra forma parte de un ejercicio de muestreo conjunto, debe incluirse el nombre y los datos de contacto de un testigo del muestreo.

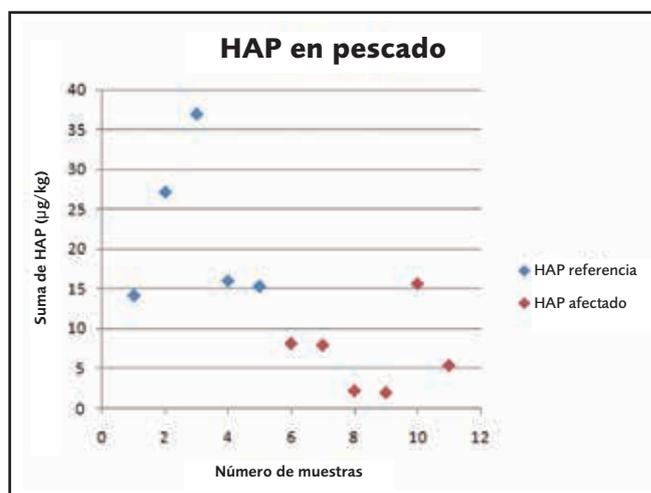
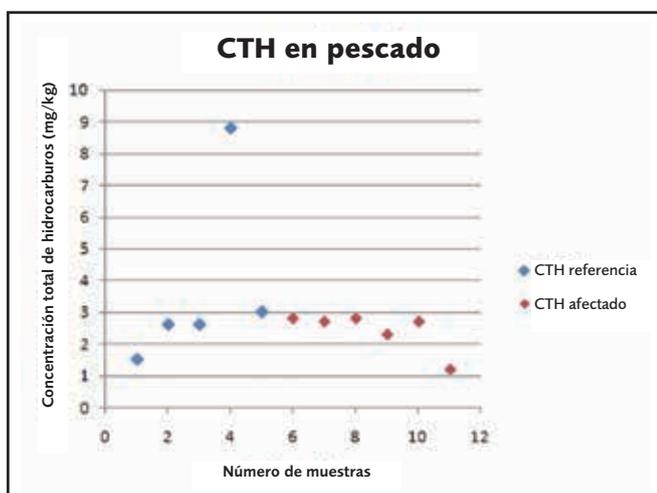
Debe mantenerse un inventario paralelo de las muestras, por ejemplo en formato de hoja de cálculo electrónica, en el que se registre la misma información y que permita entregar copias a las partes interesadas y al laboratorio de análisis. Además del registro de variables meramente científicas, los equipos de muestreo deben documentar los nombres, fechas, lugares y otros detalles relacionados con la custodia de las muestras cuando pasen de una parte a otra. La protección de la cadena de custodia asegura que las muestras no se vean expuestas a ningún riesgo de manipulación física, contaminación cruzada o cualquier otra alteración, intencional o involuntaria.

Estabilización

Muchas muestras se mantendrán estables durante algún tiempo y pueden mantenerse en sus envases de muestra originales, si no son particularmente susceptibles a degradación, por ejemplo, las bolas de alquitrán meteorizadas o el petróleo crudo, o si están refrigeradas o congeladas, por ejemplo las muestras de tejido de pescado. En función del protocolo de monitorización, puede resultar necesario estabilizar las muestras de agua y sedimento en el terreno si el traslado al laboratorio no se realiza inmediatamente, para asegurar que se mantenga su integridad. Aunque las muestras podrían acidificarse o podrían añadirse biocidas, la práctica general consiste en realizar la extracción por disolvente el mismo día que se toman las muestras. Incluso cuando estén congeladas, existe un riesgo de deterioro de las muestras y las paredes de los envases podrían absorber el material. En consecuencia, el tiempo de almacenamiento permitido para las muestras podría estipularse de forma estricta de acuerdo con ciertos protocolos analíticos. También debe prestarse atención para adquirir únicamente los disolventes más puros para la extracción. La presencia de contaminantes en los disolventes puede confundir o impedir la detección de los componentes de interés, especialmente cuando los componentes se encuentren en concentraciones muy bajas.

Embalaje y transporte

Las muestras se almacenan principalmente en envases de cristal y deben embalarse cuidadosamente antes del transporte para evitar la rotura, pérdida o degradación de muestras. Las cajas acolchadas con divisores resultan útiles, al igual que las



▲ Figura 10: resultados de las pruebas realizadas para medir concentraciones totales de hidrocarburos (CTH) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en pescado.

neveras rígidas, si puede realizarse la entrega de forma segura al laboratorio de análisis. En todos los casos, las buenas prácticas a aplicar incluyen minimizar la presencia de agua libre en muestras de hidrocarburos, respetar la temperatura apropiada para el material biológico, etiquetar todo envase exterior con el nombre del siniestro e incluir un inventario de las muestras dentro del paquete. Se recomienda investigar localmente los requisitos de transporte nacionales, ya que varían de un país a otro. El transporte internacional de muestras normalmente plantea más dificultades y podría implicar el cumplimiento de normas estrictas de embalaje y etiquetado, que estipularán el embalaje y modo de transporte requeridos en función de las características de los hidrocarburos, por ejemplo el punto de ignición.

Técnicas analíticas de la contaminación por hidrocarburos

Tras seleccionar un laboratorio adecuado y recolectar las muestras sobre el terreno, puede iniciarse el trabajo de análisis de las muestras para determinar la fuente de los hidrocarburos o el nivel de contaminación. Aunque el trabajo de análisis será realizado por especialistas, resulta útil aportar ciertas nociones sobre las diferentes técnicas analíticas y su propósito a las personas que participan en la planificación y dirección de programas de monitorización.



▲ *Figura 11: muestras de hidrocarburos bien etiquetadas en frascos de cristal de boca ancha (en este caso muestras divididas de un solo tanque).*

El conocimiento de la composición química de los hidrocarburos, tal y como se resume en el Cuadro 1, en el anverso, puede ayudar a entender por qué se utiliza una técnica analítica en particular para determinar el nivel de contaminación en muestras y confirmar la fuente particular de los hidrocarburos.

Ninguna norma internacional o conjunto de directrices individual abarca el análisis de las muestras de contaminación por hidrocarburos en todo el mundo. No obstante, pueden cumplirse diversos protocolos a nivel nacional e internacional durante el análisis de las muestras, incluidos los publicados por:

- American Society for Testing and Materials (ASTM),
- American Petroleum Institute (API),
- Environmental Protection Agency (EPA) de los Estados Unidos,
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME),
- Comité Europeo de Normalización (CEN), o
- Euro-Asian Council for Standardisation in Russia (EASC).

A su llegada al laboratorio y antes de que pueda iniciarse el trabajo de análisis, las muestras deben limpiarse para eliminar materiales extraños y concentrar los compuestos de los hidrocarburos. Las técnicas más habituales son la extracción por disolvente y la cromatografía. Las características de este paso de preparación dependen de las técnicas analíticas finales a utilizar y del estado de la muestra. Por ejemplo, será necesario retirar los restos de las muestras de sedimentos, romper las emulsiones (esto es, liberar



▲ *Figura 12: las botellas transparentes de boca estrecha (izquierda) o las botellas de plástico (derecha) no son envases ideales para la monitorización.*

Directrices generales	Comentarios
Las muestras deben estar contenidas en frascos de cristal limpios con tapas de teflón o tapas recubiertas con una lámina de aluminio limpia. Los hidrocarburos de fuente fluida pueden recolectarse en envases de acero inoxidable. Las muestras sólidas y semisólidas pueden transferirse con el palo sin usar de una piruleta (chupetín) o con un depresor lingual de madera. Deben emplearse guantes de nitrilo (Figura 7).	Los envases de plástico pueden contaminar la muestra. Los frascos de muestras se enjuagarán antes del uso con un disolvente apropiado. Deben emplearse palos nuevos de toma de muestras para cada muestra. Los guantes evitan el riesgo de contaminación por rastros de grasas de la piel durante el manejo.
Utilizar botellas ámbar o guardar las muestras en la oscuridad durante la transferencia y almacenamiento.	Protección frente a la fotooxidación y degradación de muestras de la columna de agua, en particular.
Utilizar frascos de muestras de 30 ml o más grandes para hidrocarburos puros y sedimentos contaminados. Se recomienda utilizar frascos con bocas anchas y tapas de rosca.	Los frascos con boca estrecha y cristal fino complican la tarea de llenado y podrían romperse durante el transporte.
No llenar los frascos de muestras completamente con residuos líquidos o restos oleosos.	Dejar algo de espacio para la expansión térmica, especialmente si existe riesgo de congelación.
Los frascos de muestras deben etiquetarse correctamente con un número de referencia único, ubicación, fecha y hora, tipo de muestra e información adicional pertinente (por ejemplo, profundidades).	Preparar etiquetas estándar con tanta información como sea posible justo antes de tomar la muestra. Utilizar un bolígrafo de tinta permanente y cubrir la etiqueta con cinta adhesiva transparente para mantener su legibilidad.
Asegurar la tapa para evitar derrames y demostrar que no se ha producido ninguna manipulación a lo largo de la cadena de custodia.	Utilizar cinta adhesiva para asegurar la tapa.
Evitar la contaminación.	Limpiar los dispositivos de muestreo entre cada toma de muestras con disolvente. ¡No fumar! Mantenerse alejado del escape de la embarcación o de un elemento similar.

▲ *Tabla 5: directrices generales para el almacenamiento de muestras.*

el agua y decantarlas) y extraer las muestras de hidrocarburos, incluso si su apariencia fuera de aparente pureza (Figura 13).

La cromatografía es una de las numerosas técnicas en las que una fase móvil (que contiene la muestra a purificar) pasa por una fase estacionaria. Dos de las técnicas más empleadas habitualmente para fraccionar y separar grupos de moléculas de hidrocarburos son la cromatografía de gases en columna de sílice (CG) y la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR). Mientras que la CG está ampliamente disponible, la CLAR requiere equipos muy sofisticados y disolventes muy puros y, por lo tanto, su uso es menos generalizado. No obstante, la CLAR ofrece mayor sensibilidad y permite identificar los HAP con fiabilidad.

Con el propósito de estimular la rentabilidad y agilizar el proceso general, suele realizarse una selección de muestras para elegir aquellas que merezcan una investigación más detallada y reducir el número de muestras para las que se requiere un análisis completo. La técnica combinada de cromatografía de gases y detección de ionización de llama (CG-FID) suele aplicarse habitualmente para realizar esta selección, aunque también podrían emplearse espectroscopia de UVF y pruebas sensoriales. Las pruebas sensoriales suponen la participación de un panel cualificado de evaluadores sensoriales que trabajen en un entorno controlado para evaluar el sabor, olor y apariencia de las muestras sospechosas y de control⁴.

⁴ Consulte el informe de ITOPF sobre los Efectos de la contaminación por hidrocarburos en la industria pesquera y maricultura.

Cuadro 1: composición de los hidrocarburos

Los hidrocarburos son una mezcla muy compleja de compuestos que abarcan desde moléculas sencillas de hidrocarburo de bajo peso molecular hasta resinas y otras macromoléculas densas que incorporan metales y otros elementos. En numerosos siniestros con derrame de hidrocarburos, el enfoque del programa de monitorización será establecer el **contenido total de hidrocarburos (CTH)**, también denominado **hidrocarburos totales del petróleo (HTP)**, que representa la suma de compuestos alifáticos y aromáticos. El CTH normalmente describe la cantidad medible de hidrocarburos presentes en una muestra medioambiental, aunque no proporciona información sobre los componentes individuales. Los resultados dependen del método utilizado, ya que la cantidad de CTH medida depende de los métodos de extracción utilizados y de la absorción de luz infrarroja por parte de la extracción.

Cuando se requieran más detalles sobre las características de la contaminación por hidrocarburos en una muestra, por ejemplo en pescado y marisco o para identificar la fuente del derrame, pueden analizarse individualmente compuestos específicos de hidrocarburos.

Los **alcanos** normales (n-alcanos) son compuestos que integran cadenas rectas de átomos de carbono y suelen constituir una gran proporción de petróleo crudo fresco o productos destilados. Los n-alcanos de bajo peso molecular son sensibles a la evaporación y biodegradación. En consecuencia, los hidrocarburos meteorizados suelen incluir una menor proporción de n-alcanos que sus homólogos frescos. Los alcanos Iso, denominados compuestos de cadena ramificada, son igualmente abundantes en hidrocarburos frescos y también son sensibles a la biodegradación. Algunos alcanos Iso también pueden resultar útiles como indicadores de biodegradación.

Los compuestos alicíclicos son hidrocarburos saturados y cíclicos que son relativamente resistentes a la biodegradación. El término saturado hace referencia a moléculas que están completamente hidrogenadas y únicamente presentan enlaces carbono-carbono. Su relativa estabilidad permite que algunos de los compuestos alicíclicos con mayor peso molecular sean especialmente útiles como características distintivas para identificar los distintos hidrocarburos. Estos compuestos se denominan marcadores biológicos* porque se transformaron a partir de material biológico durante el proceso geológico de formación del petróleo.

Los hidrocarburos alifáticos se componen de cadenas rectas, ramificadas o cíclicas (no aromáticas) de átomos de carbono e incluyen n-alcanos y compuestos alicíclicos.

Los compuestos aromáticos son hidrocarburos cíclicos insaturados, normalmente con enlaces carbono-carbono dobles e individuales alternantes y uno o más anillos de seis átomos de carbono (anillos de benceno), e incluyen compuestos orgánicos volátiles (COV) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Los COV incluyen los compuestos con peso molecular bajo, por ejemplo benceno y tolueno, que se evaporan rápidamente y, por lo tanto, la recolección y análisis de muestras de COV resulta compleja y requiere técnicas especializadas.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos tóxicos y carcinogénicos y, por lo tanto, un punto central de numerosos programas de monitorización medioambientales. En particular, se miden habitualmente 16 HAP identificados por la EPA (Environment Protection Agency) de Estados Unidos como "contaminantes prioritarios", y se tratan con más detalle en el documento de ITOPF Efectos de la contaminación por hidrocarburos en la industria pesquera y maricultura. La variación en las mezclas de HAP que surgen al formarse los hidrocarburos implica que cada tipo de hidrocarburos tiene su propia firma o perfil HAP. Este hecho, combinado con una alta resistencia a la meteorización, convierte al HAP en un método importante para identificar diferentes hidrocarburos. El estudio de HAP también puede servir para ayudar a determinar las posibles fuentes de contaminación del agua, ya que el análisis puede distinguir entre fuentes de hidrocarburos pirogénicas (productos de la combustión), petrogénicas (derivados de hidrocarburos crudos) y biogénicas (derivados de procesos biológicos).

* En la monitorización medioambiental, el término marcador biológico puede hacer referencia, como en este caso, a compuestos utilizados para identificar la huella digital de hidrocarburos o a compuestos que indican niveles de actividad enzimática en animales. Para este último caso, consulte el documento de ITOPF Efectos de la contaminación por hidrocarburos en el medio marino.

Fluorescencia ultravioleta (UVF)

La espectroscopia de fluorescencia ultravioleta es un método analítico cualitativo y cuantitativo que puede servir para detectar la presencia de hidrocarburos en la columna de agua in situ con dispositivos portátiles, o en muestras preparadas en laboratorio. El material que se someterá a prueba se expone a frecuencias de radiación ultravioleta para excitar las moléculas aromáticas hasta obtener una emisión fluorescente (esto es, emitir luz con menor energía) y, a continuación, detectarla con el espectrómetro. La composición de HAP específica de los hidrocarburos implica que UVF sea una técnica adecuada para identificar diferentes tipos de hidrocarburos (Figura 14) y también para determinar el CTH en una muestra. También tiene la capacidad de detectar concentraciones muy bajas de hidrocarburos en agua, normalmente hasta un nivel de 1,0 µg/l (esto es, partes por mil millones (ppmm)) sobre el terreno, 0,1 µg/l en el laboratorio y 1,0 mg/kg (esto es, partes por millón (ppm)) en sedimentos siempre que se realice la calibración con la muestra de una fuente conocida. UVF está considerada como una técnica de selección rápida y valiosa, aunque no se utiliza de forma habitual para confirmar una muestra de la fuente, ya que esta tarea requeriría el análisis de compuestos individuales de los hidrocarburos, como por ejemplo los que se indican en el Cuadro 1. La UVF no es adecuada para el análisis de la huella digital, ya que las moléculas presentes ajenas al hidrocarburo pueden emitir en las mismas longitudes de onda de excitación e interferir con las señales de HAP.

Cromatografía de gases-detección de ionización de llama (CG-FID)

CG es una técnica analítica que supone la separación de la mezcla compleja de hidrocarburos en los grupos moleculares que la componen. Se inyecta una pequeña muestra de líquido en una columna de metal larga y estrecha que se calienta a un ritmo controlado en una gama de temperaturas predeterminada. La columna recibe la descarga continua de un gas portador, normalmente helio. Revestimientos especiales dentro de la columna interactúan con los compuestos vaporizados a medida que pasan a través de la misma, separando las moléculas por sus propiedades químicas, como por ejemplo la volatilidad, eluyéndose cada compuesto de la columna a intervalos o tiempos de retención diferentes.

Un detector de ionización de llama (FID) es un sensor que responde a los iones liberados de la combustión de moléculas que se eluyen de una columna de CG a medida que se queman en una llama de hidrógeno. Las moléculas más ligeras pasan a través de la columna más rápidamente que las más pesadas.



▲ Figura 13: extracción de muestras de hidrocarburos con un embudo de separación (imagen gentileza de CEFAS).

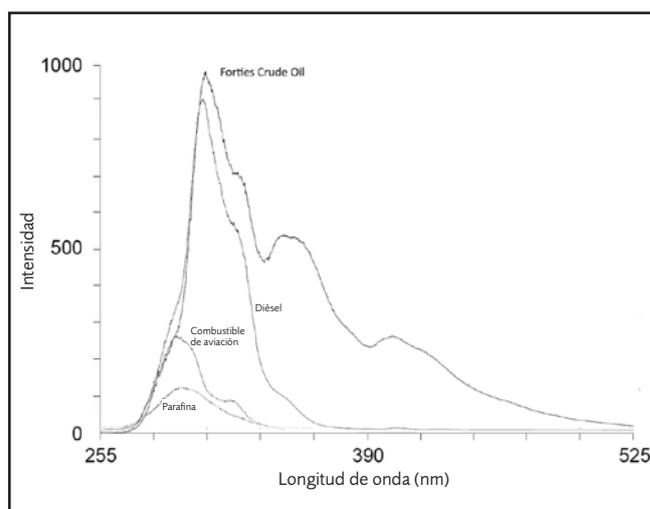
En consecuencia, el tiempo de retención en la columna puede relacionarse con el peso molecular y pueden identificarse los distintos hidrocarburos mediante la introducción de estándares. Cuanto más alta sea la concentración de un compuesto específico, más intensa será la señal del detector de ionización de llama que, después del procesamiento informático, aparece como un pico en el cromatograma obtenido. La CG-FID puede servir como técnica combinada de selección e identificación de la huella digital relativamente rápida, y también como una técnica apropiada para la medición cuantitativa de hidrocarburos.

Numerosas muestras de hidrocarburos pueden identificarse mediante un estudio comparativo de cromatogramas CG-FID para muestras de la fuente y del derrame, ya que cada tipo de hidrocarburos presenta su propio patrón de distribución o huella digital. En algunos casos, la técnica CG-FID podría bastar para confirmar que dos muestras no coincidan (por ejemplo, una muestra del derrame no coincide con la muestra fuente), especialmente para hidrocarburos relativamente frescos. Cuando los resultados no sean concluyentes y solo se obtenga una posible coincidencia o si existe la necesidad de cuantificar compuestos particulares, la ampliación del estudio podría requerir la mayor resolución que la técnica CG-EM ofrece.

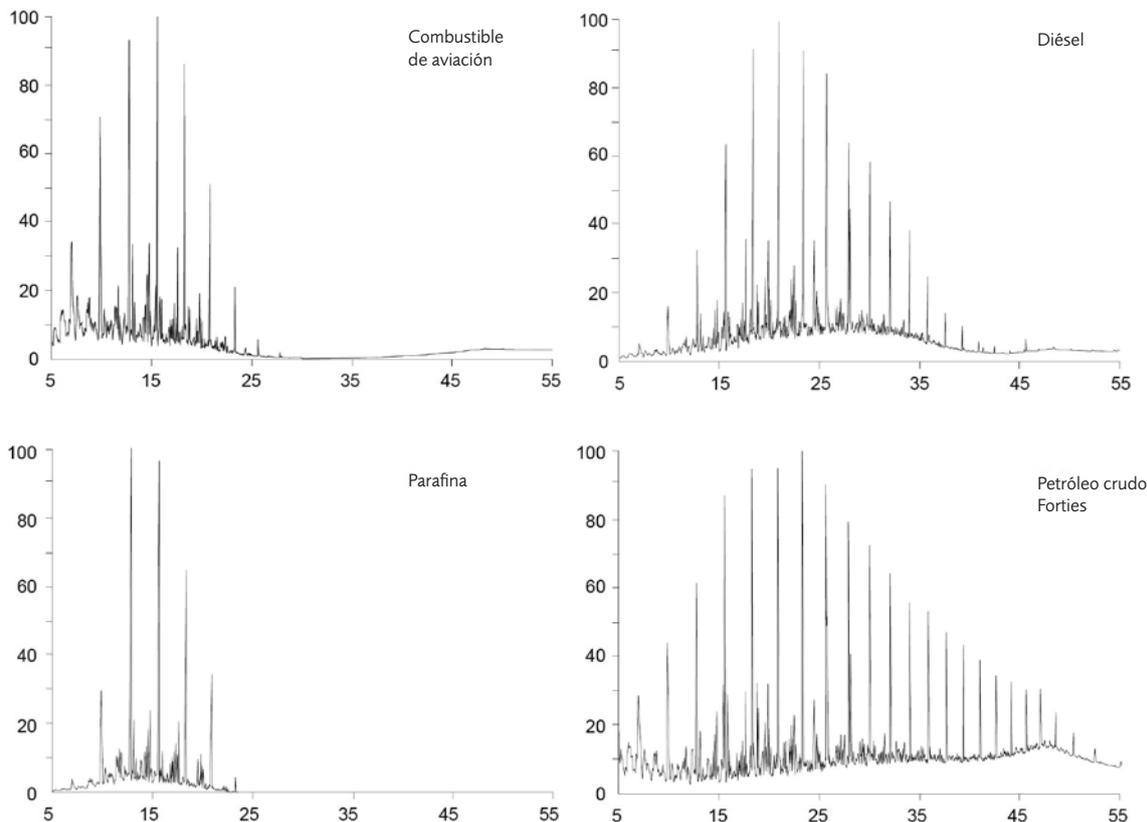
Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM)

El proceso CG-EM conjunto consiste en un cromatógrafo de gases vinculado con un espectrómetro de masas (EM), que detecta y analiza cada molécula independientemente, lo que permite la detección e identificación de alta resolución y precisa de moléculas. La espectroscopia de masas implica un proceso en cuatro pasos de ionización, fragmentación, desviación magnética y detección de iones positivos. El recuento y la representación gráfica de los diferentes fragmentos de iones permite mostrar la estructura general de la molécula (Figura 15).

Gracias a su alta resolución, la CG-EM es una técnica principal para identificar marcadores biológicos, COV y HAP específicos. Los límites de detección de la CG-EM son normalmente 0,1 µg/kg, aunque existen técnicas que pueden detectar niveles hasta partes por billón (esto es, µg/kg). No obstante, la pertinencia de este nivel de detección en el contexto de la monitorización de contaminación marina procedente de buques está abierta al debate.



▲ Figura 14: espectros de emisiones UVF para cuatro tipos de hidrocarburos diferentes combinados. Puede contrastarse con los cromatogramas CG-EM para los mismos hidrocarburos en el anverso. (Adaptado del CEFAS Aquatic Environmental Report Nº 12 – Methods for Analysis for Hydrocarbons and PAH in Marine Samples, 2000).



▲ **Figura 15:** cuatro cromatogramas de iones totales (CG-EM) típicos para un combustible de aviación, un combustible diésel, parafina y petróleo crudo Forties. El combustible diésel muestra una predominancia de componentes ligeros. El petróleo crudo Forties muestra un patrón dual de hidrocarburos ligeros e hidrocarburos más pesados. (Adaptado del CEFAS Aquatic Environmental Report N° 12 - Methods for Analysis for Hydrocarbons and PAH in Marine Samples, 2000.)

Selección de la técnica de análisis

La selección de la técnica apropiada depende de los objetivos del programa de monitorización (Tabla 6). Si el objetivo es demostrar que las muestras del derrame provienen de una presunta fuente, el análisis cualitativo que utiliza selección CG-FID y análisis CG-EM de marcadores biológicos es el método más habitual. Las técnicas UVF o CG-FID podrían emplearse si el programa de monitorización simplemente pretende obtener las siguientes concentraciones totales de hidrocarburos en muestras medioambientales y registrar el retorno a los niveles de fondo. La técnica CG-EM se utilizaría normalmente para el análisis de la biota y, especialmente, para el análisis de las especies destinadas al consumo humano, cuando pueda requerirse la medición de las concentraciones de HAP.

Interpretación e informe de los resultados del análisis

La interpretación de los resultados de las técnicas analíticas descritas anteriormente requiere un conocimiento profundo de la metodología utilizada y experiencia en la revisión de los resultados del análisis y, en consecuencia, queda fuera del alcance de las personas no especializadas. Entre los retos a superar para interpretar los resultados se incluyen los procesos de meteorización a los que se sometió a los hidrocarburos antes de realizarse el muestreo, así como la presencia de otras fuentes petrogénicas y biogénicas de compuestos de hidrocarburos que suelen estar presentes habitualmente en estas muestras.

Los resultados y las conclusiones de los análisis de los hidrocarburos deben interpretarse en el contexto de las observaciones realizadas in situ después del siniestro. Para comprender completamente el alcance y las vías de la contaminación provocada por el derrame de hidrocarburos, deben interpretarse los resultados de las

muestras de los sedimentos, la biota y la columna de agua en diferentes ubicaciones con respecto a los niveles de fondo de los hidrocarburos para cada ubicación.

Al informar de los resultados de un programa de monitorización, es importante presentar los detalles de los protocolos de muestreo y análisis aplicados. La interpretación de los resultados debe ir acompañada de los datos sin procesar recopilados, incluyendo, por ejemplo, los cromatogramas elaborados.

El uso de tablas numéricas, gráficas y descripciones de texto podría resultar adecuado para informar sobre observaciones visuales y datos cuantitativos cuando el número de muestras analizadas sea relativamente reducido (Figura 16). No obstante, cuando la contaminación esté distribuida a lo largo de una geografía compleja, las tablas numéricas pueden ir acompañadas de mapas que indiquen el grado de contaminación observado o los resultados de las distintas estaciones de muestreo.

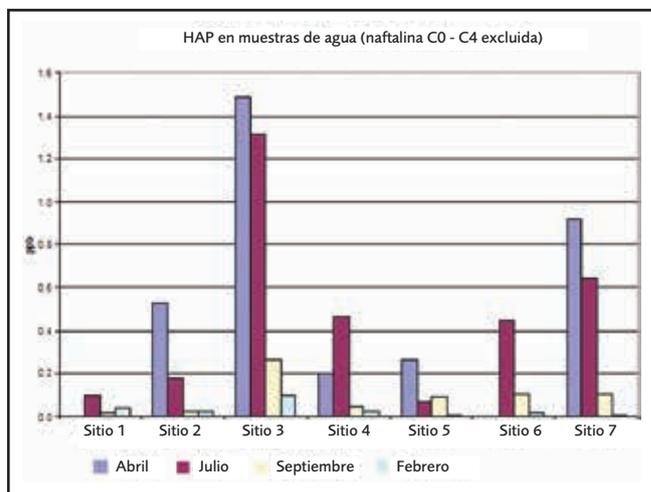
Compuestos	UVF	GC-FID	GC-MS
n-alcano		X	X
alcano Iso		X	X
marcadores biológicos		X	X
COV		X	X
HAP	X	X	X
CTH	X	X	

▲ **Tabla 6:** técnicas de análisis utilizadas para analizar grupos moleculares

Finalización de las actividades de monitorización

Durante la fase de diseño de un programa de monitorización, debe considerarse la duración esperada de cualquier muestreo sobre el terreno y los criterios utilizados para finalizar el programa. Puede resultar difícil predecir una duración adecuada para la monitorización, ya que numerosos factores, tanto naturales como derivados de la respuesta, influyen en la permanencia de la contaminación por hidrocarburos en el medio marino. Como consecuencia, los programas de monitorización suelen ser iterativos y los resultados de los eventos de muestreo anteriores se utilizan como fundamento para determinar el requisito y la escala del siguiente evento de muestreo y para ayudar a decidir cuándo finalizar el programa de monitorización.

Los programas de monitorización de hidrocarburos en el medio ambiente no serán necesarios en todos los casos y normalmente estarán más justificados en siniestros importantes, donde los hidrocarburos se hayan esparcido por una zona geográfica amplia y si existe la posibilidad de provocar daños medioambientales importantes, plantear un riesgo para la inocuidad del pescado o marisco o cuando la monitorización pueda ayudar directamente a realizar las actividades de respuesta. Resulta importante que la monitorización se realice con rigor científico y de forma objetiva y equilibrada, con el propósito de proporcionar información fiable que pueda servir para evaluar la escala y el alcance de la contaminación. En algunos casos, los resultados de un programa de muestreo y monitorización bien ejecutado pueden emplearse en combinación



▲ *Figura 16: resultados de un estudio para monitorizar el retorno del contenido de HAP a los niveles de fondo en aguas costeras durante la limpieza de la costa. Los sitios 1 y 6 son sitios de referencia.*

con un estudio más complejo y a más largo plazo de los impactos medioambientales o para justificarlo.

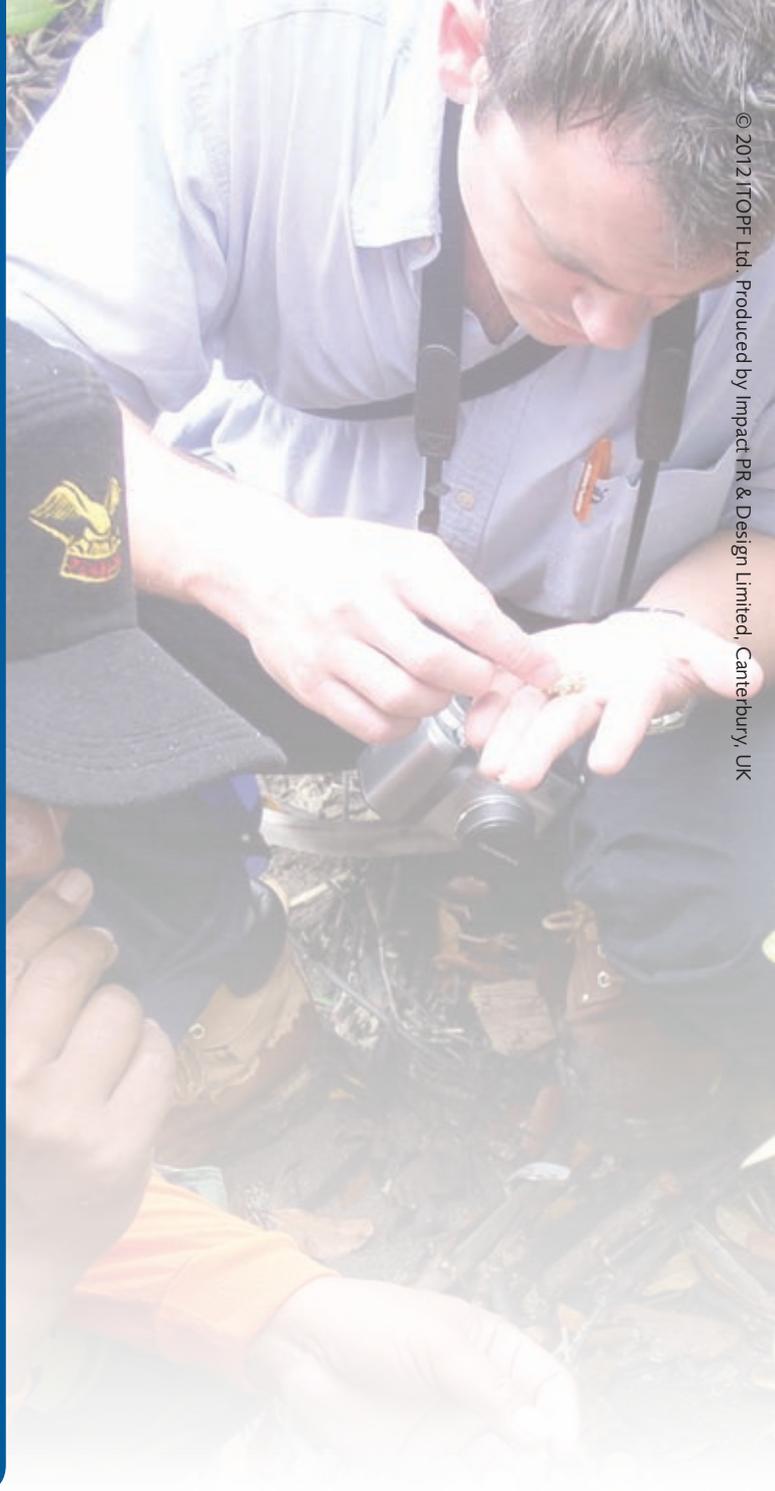
Aunque la presión política y de la opinión pública puede exigir que se realicen amplios programas de monitorización después de un siniestro, en muy pocas ocasiones resulta necesario o práctico monitorizar todos los recursos y ecosistemas que podrían haberse visto afectados. Según la experiencia de ITOPF, los programas de monitorización bien planificados y centrados, con objetivos claros vinculados directamente al siniestro, tienen más posibilidades de ofrecer resultados eficaces.

Puntos clave

- Puede que la monitorización no siempre sea necesaria si el derrame fuera pequeño y ningún recurso estuviera en riesgo, o si los efectos de los hidrocarburos en un recurso determinado fueran bien conocidos.
- El muestreo y análisis conjunto proporciona un método de cooperación constructiva para la monitorización.
- Un programa de monitorización debe definir claramente los objetivos del estudio y la información y datos necesarios para lograr estos objetivos.
- Los objetivos y factores específicos del siniestro determinan la ubicación óptima y el número de estaciones de muestreo.
- Deben presupuestarse claramente los costes del programa y, cuando resulte pertinente, se discutirán con el organismo que pague la indemnización antes de comenzar el trabajo.
- Los sitios de referencia seleccionados deben ser representativos de los tipos de hábitats afectados y sujetos a estudio.
- La recolección de muestras de la fuente debe tener carácter prioritario, aunque podría exigir la participación de personal cualificado para acceder a espacios confinados.
- Deben cumplirse los protocolos de manipulación y almacenamiento adecuados para garantizar la integridad del análisis.
- Los resultados del análisis de las muestras tomadas anteriormente en el programa de monitorización pueden definir el alcance y la duración de los trabajos de monitorización adicionales.
- Las técnicas empleadas para analizar muestras dependerán de los objetivos de la monitorización, aunque la aplicación de técnicas de selección puede resultar útil para limitar el número de muestras que requieren análisis más avanzados.

DOCUMENTO DE INFORMACIÓN TÉCNICA

- 1 Observación aérea de derrames de hidrocarburos en el mar
- 2 Destino de los derrames de hidrocarburos en el medio marino
- 3 Uso de barreras en la respuesta a la contaminación por hidrocarburos
- 4 Uso de dispersantes para el tratamiento de derrames de hidrocarburos
- 5 Uso de skimmers en la respuesta a la contaminación por hidrocarburos
- 6 Reconocimiento de hidrocarburos en costas
- 7 Limpieza de costas contaminadas por hidrocarburos
- 8 Uso de materiales adsorbentes en la respuesta a derrames de hidrocarburos
- 9 Eliminación de hidrocarburos y desechos
- 10 Liderazgo, control y gestión de derrames de hidrocarburos en el medio marino
- 11 Efectos de la contaminación por hidrocarburos en el sector de la pesca y acuicultura
- 12 Efectos de la contaminación por hidrocarburos en las actividades sociales y económicas
- 13 Efectos de la contaminación por hidrocarburos en el medio marino
- 14 Muestreo y monitorización de derrames de hidrocarburos en el medio marino
- 15 Preparación y presentación de reclamaciones de contaminación por hidrocarburos
- 16 Planificación de contingencias para derrames de hidrocarburos en el medio marino
- 17 Respuesta a siniestros relacionados con productos químicos en el medio marino



ITOPF es una organización sin ánimo de lucro constituida en nombre de los armadores de todo el mundo y sus aseguradoras para fomentar la respuesta eficaz a los derrames marinos de hidrocarburos, productos químicos y otras sustancias peligrosas. Los servicios técnicos incluyen respuesta a emergencias, asesoramiento en materia de técnicas de limpieza, evaluación de daños, análisis de reclamaciones, asistencia en la planificación de la respuesta a derrames y la prestación de servicios de capacitación. ITOPF es una fuente de información integral sobre contaminación marina por hidrocarburos y este documento pertenece a una serie basada en la experiencia del personal técnico de ITOPF. La información que se incluye en este documento puede reproducirse con la autorización expresa previa de ITOPF. Para obtener información adicional póngase en contacto con:



ITOPF Ltd

1 Oliver's Yard, 55 City Road, London EC1Y 1HQ, United Kingdom

Tel: +44 (0)20 7566 6999
Fax: +44 (0)20 7566 6950
24hr: +44 (0)20 7566 6998

E-mail: central@itopf.org
Web: www.itopf.org