



***FUENTE EMISORA DE CONTAMINANTES, VINCULACION
CON EFECTO AMBIENTAL:
DESARROLLO DE FINGERPRINTS Y ROL DEL TESTIGO
EXPERTO EN FORENSE AMBIENTAL.***

Dr. Jorge Muñoz S.

Facultad de Ciencias Ambientales | Universidad de Concepción

Abril 2016

J., Muñoz, R. Barra V. Hernández, A. Farias, F. Ñanco & R. Loyola
Fuente emisora de contaminantes, vinculación con efecto ambiental:
desarrollo de fingerprints y rol del testigo experto en forense
ambiental. Primera Jornada de Forénsica Ambiental; La Forénsica en
el marco de la nueva Institucionalidad Ambiental, Santiago 6 y 7 de
Abril 2016



Facultad de Ciencias Ambientales y Centro EULA, Universidad de
Concepción



Laboratorio de Química de productos Naturales, Facultad de
Ciencias Naturales y Oceanográficas



La Declaración de Río 1992, reconoce este principio en los siguientes términos:

Principio 16 – Declaración de Río

Las autoridades nacionales **deberían** procurar fomentar la **internalización de los costos ambientales** y el uso de instrumentos económicos, teniendo en cuenta el criterio de que **el que contamina debería**, en principio, **cargar con los costos de la contaminación**, teniendo en cuenta el interés público y sin distorsionar el comercio ni las inversiones internacionales.

Después de Río, todos los tratados económicos importantes comenzaron a incluir la protección del medio ambiente. Un caso ejemplar es el **Acuerdo de Marrakech**, por el cual se creó la **Organización Mundial del Comercio** en **1994**, y que fue el **primer tratado económico** en reconocer las metas de **desarrollo sostenible** y protección del medio ambiente.



ORGANIZACIÓN
MUNDIAL
DEL COMERCIO



Principios de Derecho Ambiental Internacional.

1. Principio de soberanía sobre los recursos naturales y la responsabilidad de no causar daño al ambiente de otros Estados o en áreas fuera de la jurisdicción nacional.
2. Principio de acción preventiva.
3. Principio de buena vecindad y cooperación internacional.
4. Principio de derecho sustentable o derecho sostenible.
5. Principio precautorio o de precaución.
6. **Principio del que contamina paga o contaminador-pagador.**
7. Principio de la responsabilidad común, pero diferenciada.

Las implicancias prácticas de este principio se manifiestan en la asignación o adscripción de **obligaciones económicas** en relación a actividades que dañan el medio ambiente, particularmente en relación a la **responsabilidad**, el uso de instrumentos económicos, y la aplicación de reglas referidas a competencia y subsidios.



Polluter Pays



Who is the polluter?
Need to **demonstrate** that the correct operator has been identified

Pays for the damage that they have caused, not for what was there before or was someone else's

¿Cuándo se emplea la disciplina Forense Ambiental?

- Para probar que un posible factor de contaminación no es propio (Quitar o Imputar responsabilidad)
- Cuando la Contaminación proviene de múltiples fuentes (Determinar una cuota de responsabilidad)



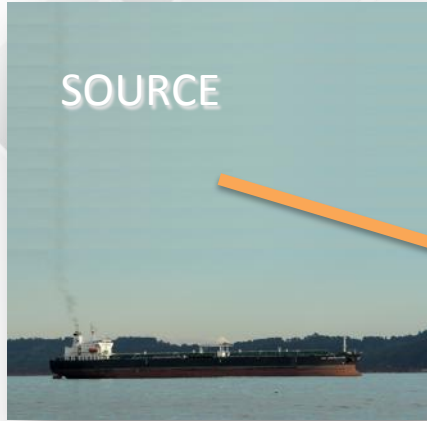
Identificación de la Fuente



Forense Ambiental y la importancia de Identificar la Fuente Contaminante

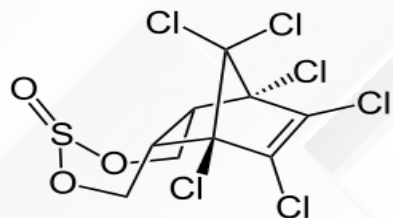
Demostrar relación CAUSA EFECTO



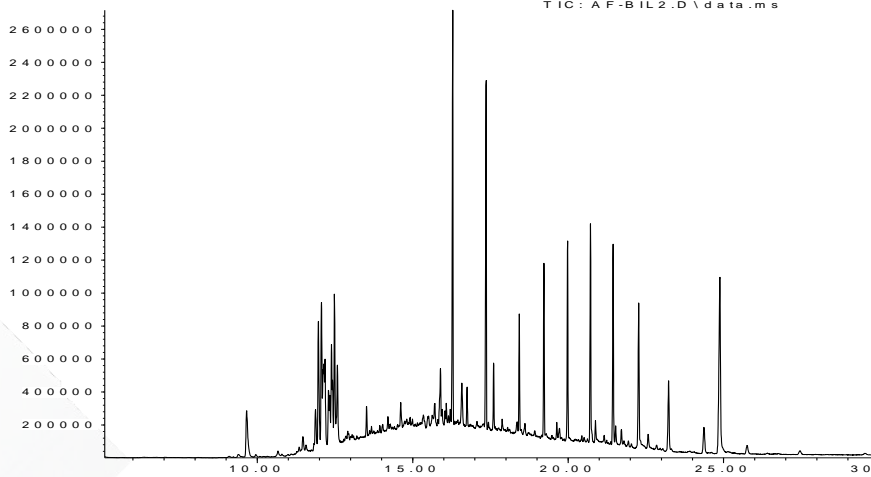




Burton

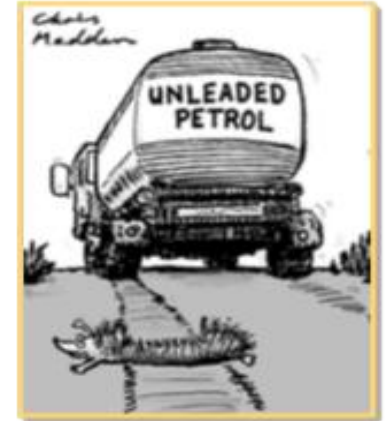
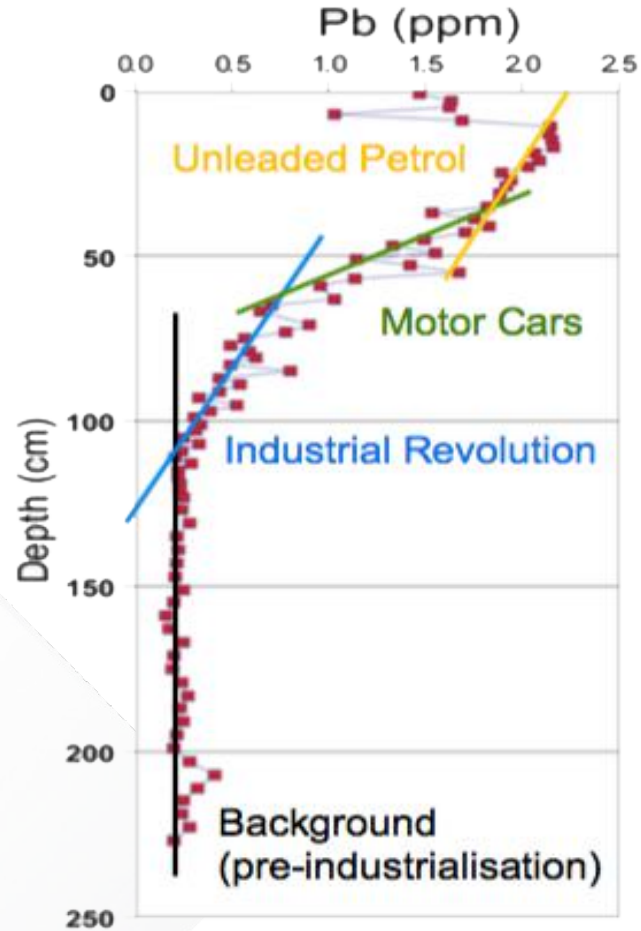


Abundance



Time -->

Age dating example



Capacidades Analíticas

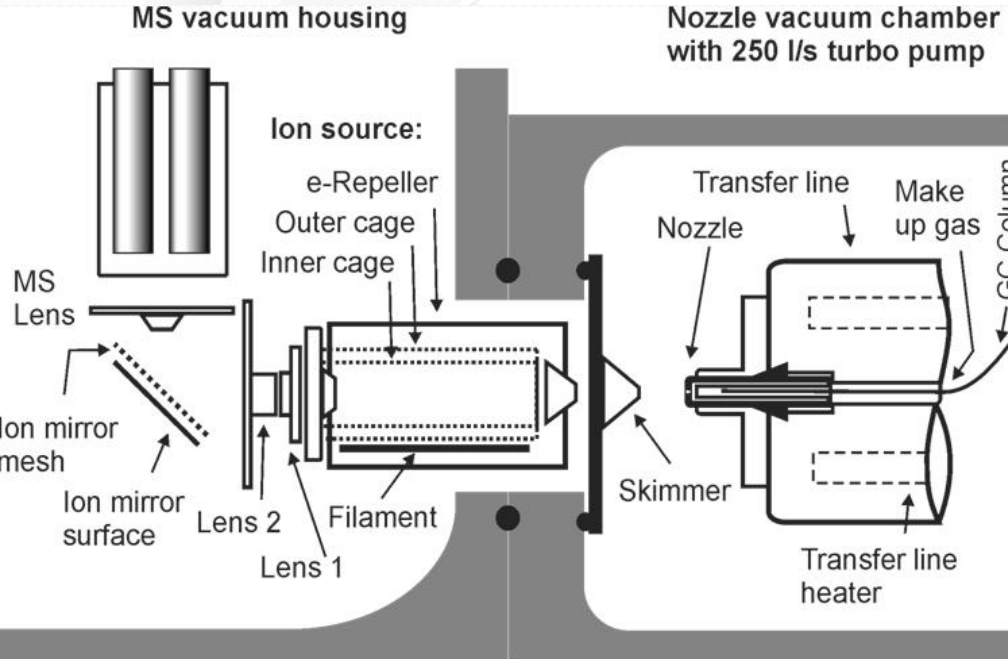


Desarrollo tecnologías químicas analíticas a partir del año 2000:
Ha permitido detectar compuestos a altos niveles de sensibilidad, tanto en identidad y complejidad molecular, como en mediciones cuantitativas en ordenes de magnitud en ppt y ppq: ug hasta pg 10^{-6} – 10^{-12} g.

- GC- MS –HR
- HPLC- MS
- ICP – MS

La disponibilidad hoy casi estándar en lo laboratorios de investigación en química hace posible determinar identificar y cuantificar compuestos orgánicos emergentes y persistentes con grados de certeza 99.9%.

Capacidades Analíticas



- Cuando eventos catastróficos ambientales, ocurren, lo primero que desaparecen son las certezas y precisiones, **las que son reemplazadas por relativizaciones**. ¿Cuanto petróleo crudo de derramó?
- **¿Quienes deberían saber?** Responsabilidades individuales de cargo, pasan a ser corporativas.
- Evaluación de Impacto Ponderado: **¿Cuanto petróleo es mucho?**
- Los derrames crónicos de contaminantes, pueden tener similar o mayor impacto que un derrame puntual con características de catástrofe

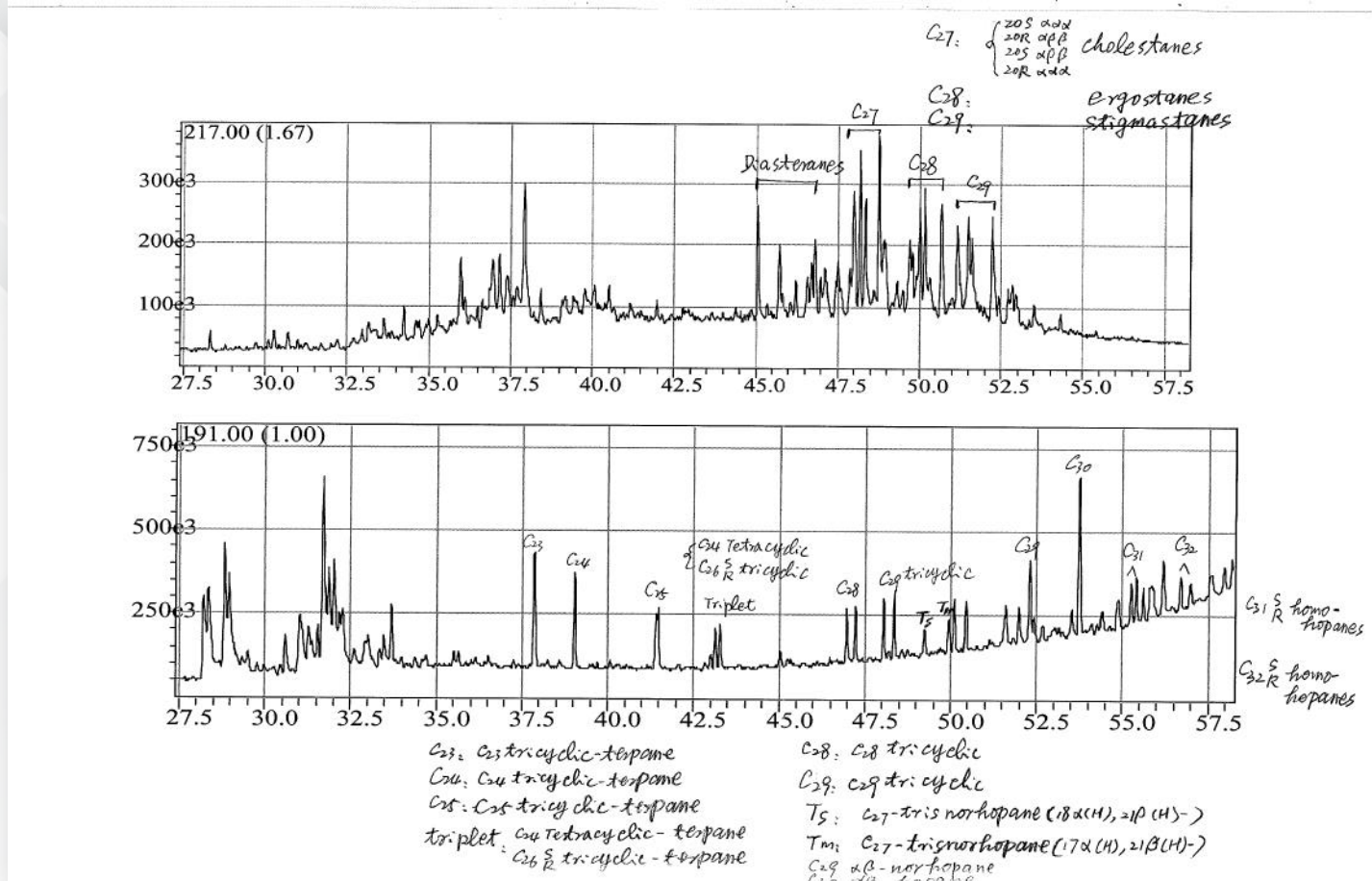
OIL SPILL

- In May 2007, The *New Constellation* delivered Caño Limon crude oil from Colombia to the Bío Bío refinery of the national oil company ENAP.





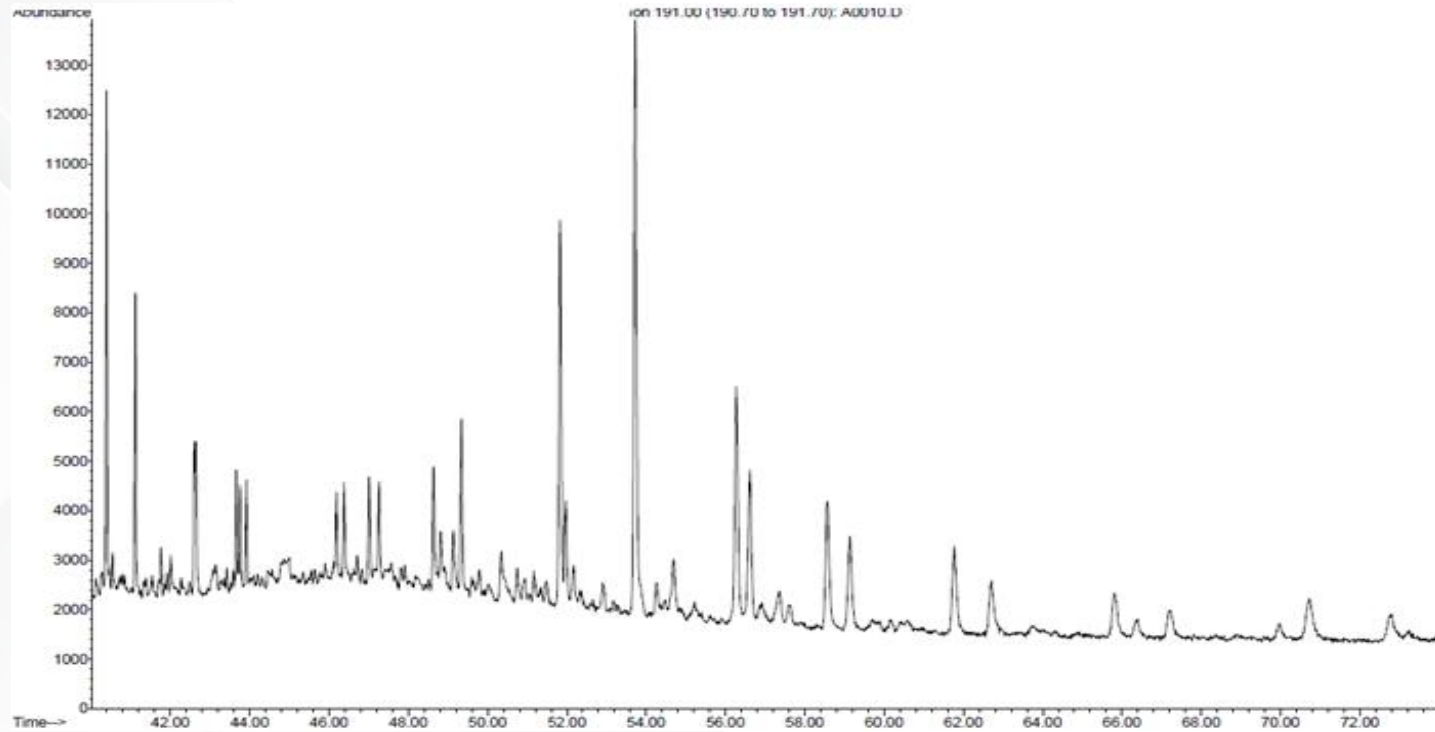
Fresh Fingerprint Crude Oil



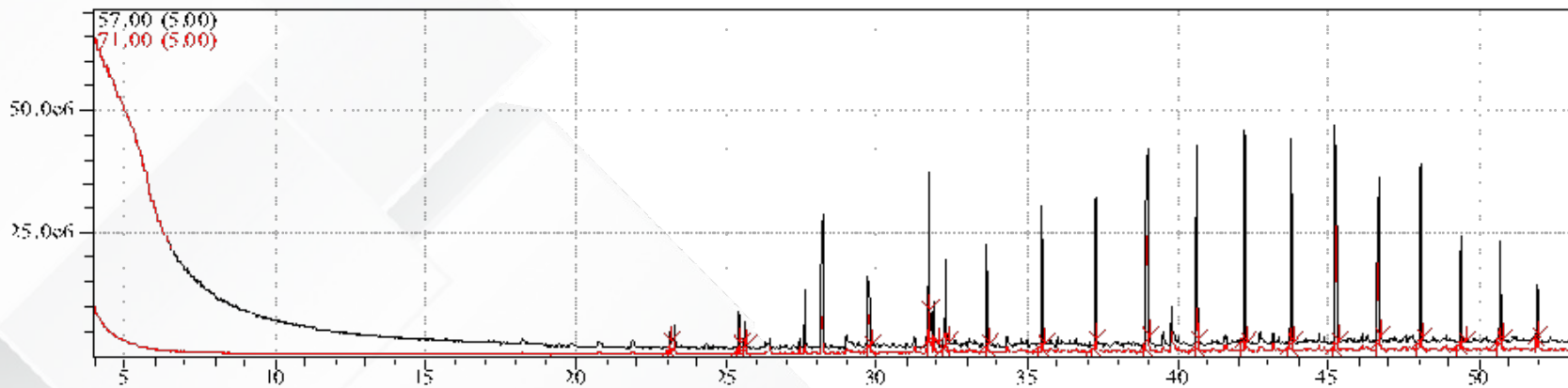
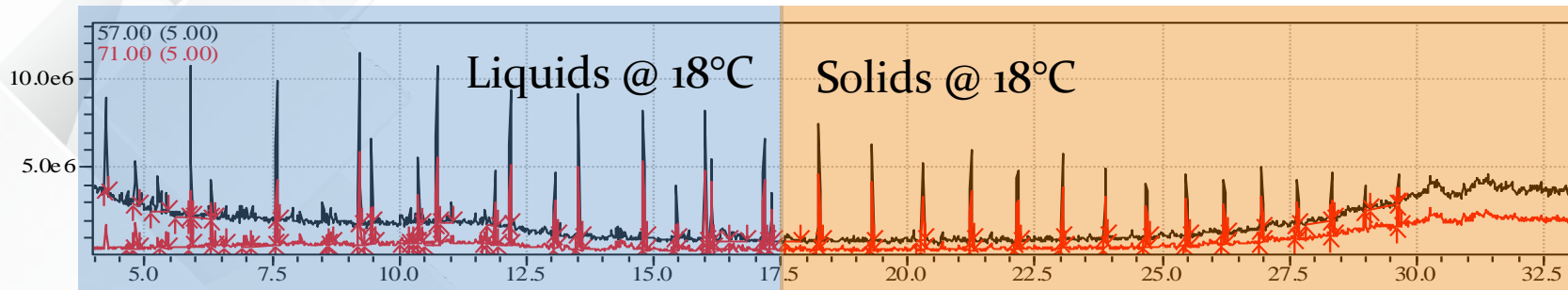
CAÑO LIMON
MEDIUM SWEET
25 Mayo 2007

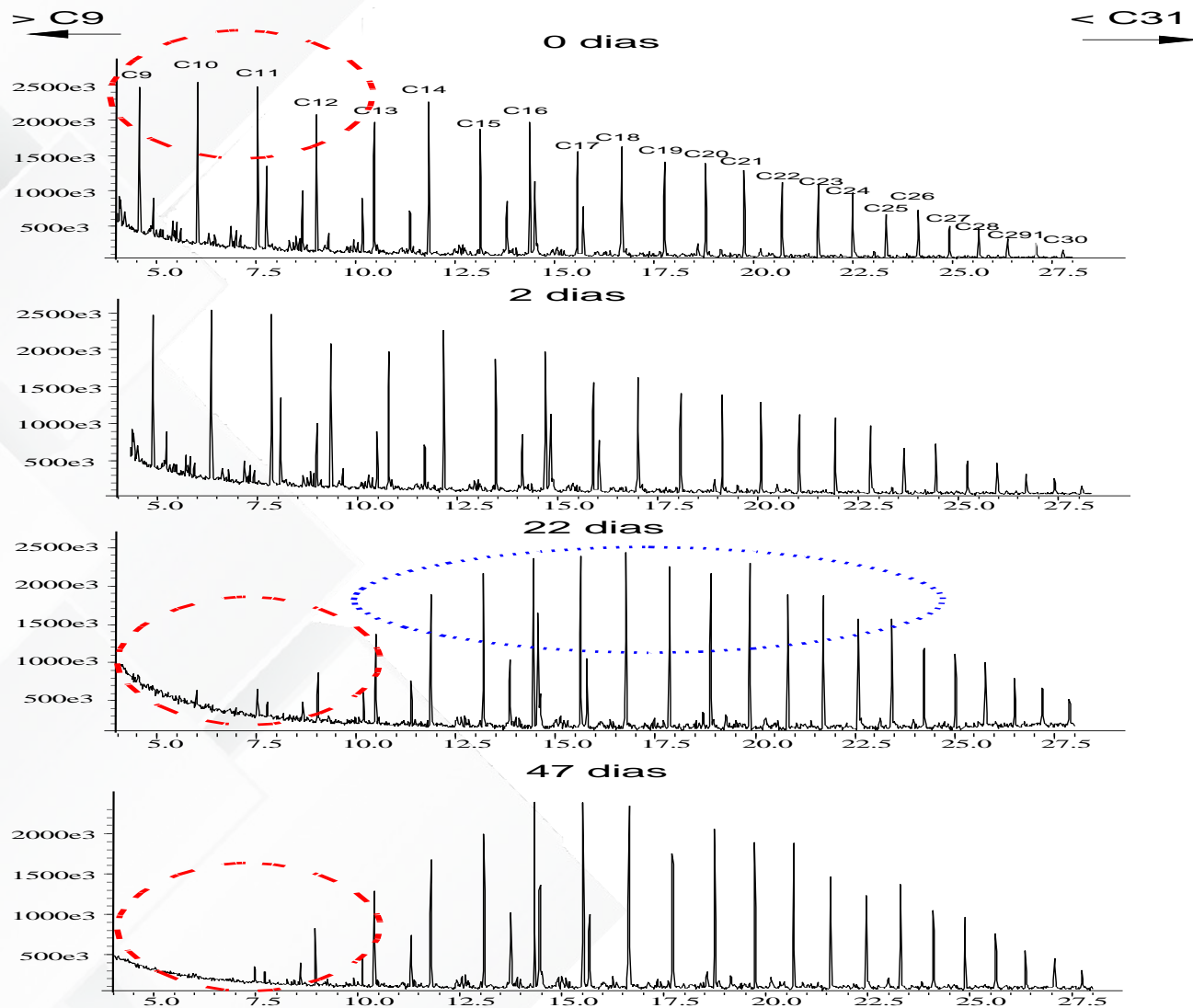


Fingerprint Alaskan North Slope

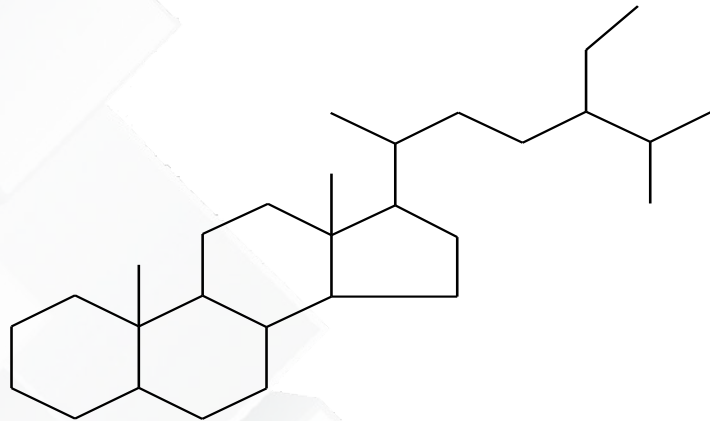


Loss of smaller compounds



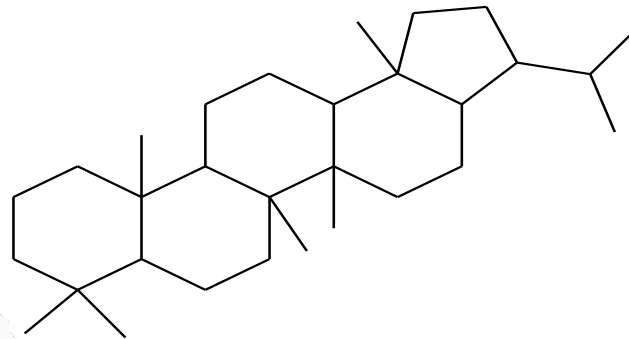


Tracemarker structures



Steranes

Terpanes



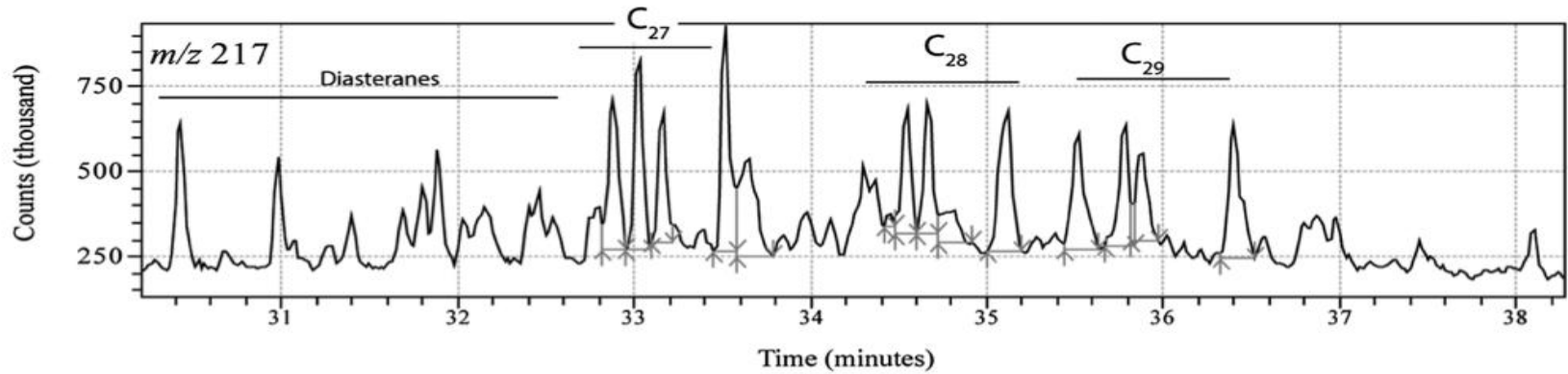


Fig. 6 The Single Ion Monitoring traces for the steranes (m/z 217) in the Caño Limon oil.

Fragmentación molecular es única para cada elemento o molécula:
Fingerprint

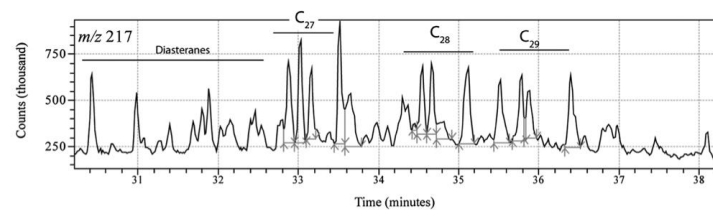
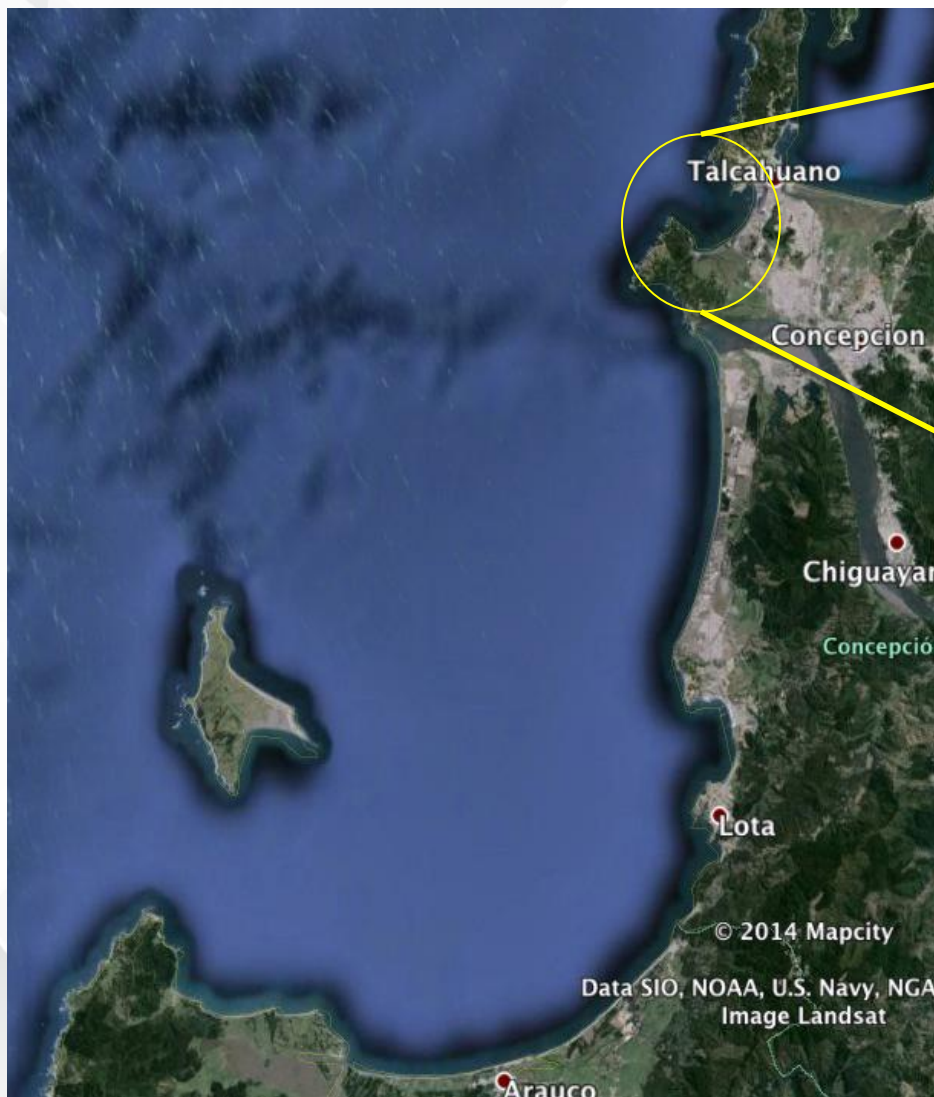


Fig. 6 The Single Ion Monitoring traces for the steranes (m/z 217) in the Caño Limon oil.



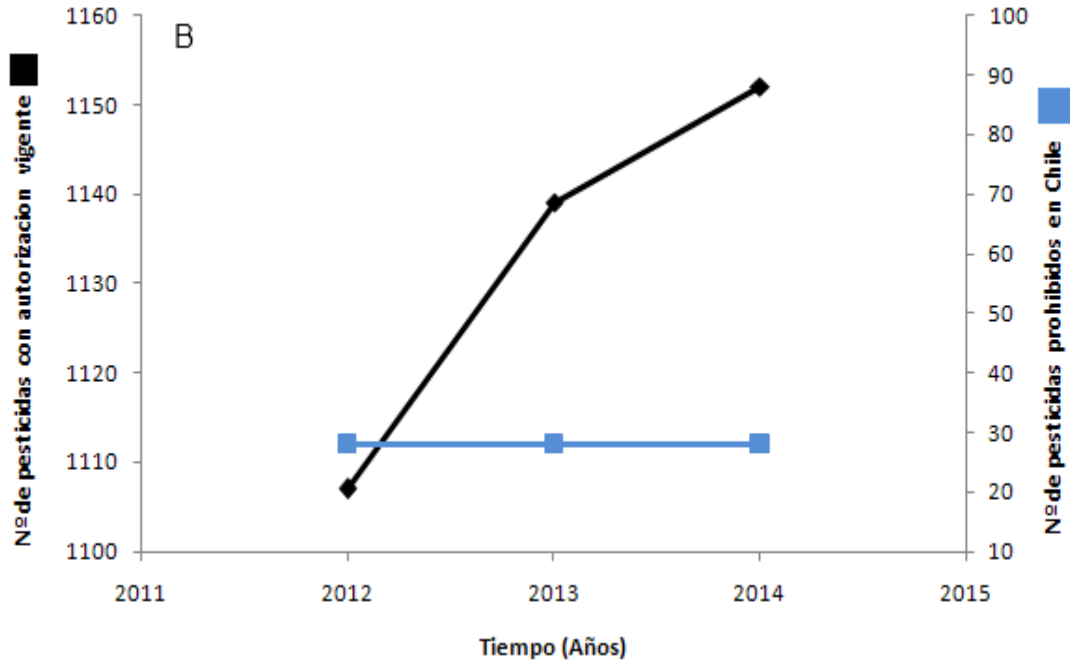
LISTA DE PLAGUICIDAS CON AUTORIZACIÓN VIGENTE

Fecha de actualización: 21 de Marzo de 2016

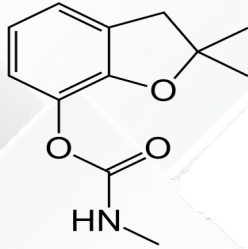
**TOTAL DE 1190 FORMULAS
COMERCIALES**

| GRUPO QUIMICO | NUMERO DE PRODUCTOS | EFFECTO NEUROTOXICO |
|-------------------------------|---------------------|---|
| Neonicotinoides y Espinosinas | 49 | Antagonistas del receptor nicotínico de la acetilcolina |
| Fenilpirazoles | 14 | Antagonistas del receptor GABA |
| Carbamatos | 75 | Inhibidor de la acetilcolinesterasa |
| Organofosfatos | 48 | Bloquean acción de la enzima acetilcolinesterasa |
| Triazol | 90 | Cambios en la neurotransmisión de la Dopamina |
| Piretroides | 50 | Modulador de los canales de sodio |

362 Pesticidas: Principio
Activo Neurotoxinas



Variación del número de pesticidas autorizados y prohibidos en Chile, desde los años 2012 al 2014, (Generado utilizando información del Servicio Agrícola y Ganadero de Chile)

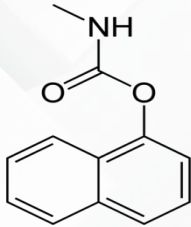


Carbofurano



Fungicida

Neurotoxina

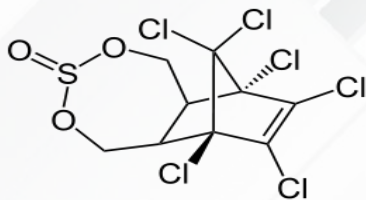


Carbaril



Nematocida

Neurotoxina

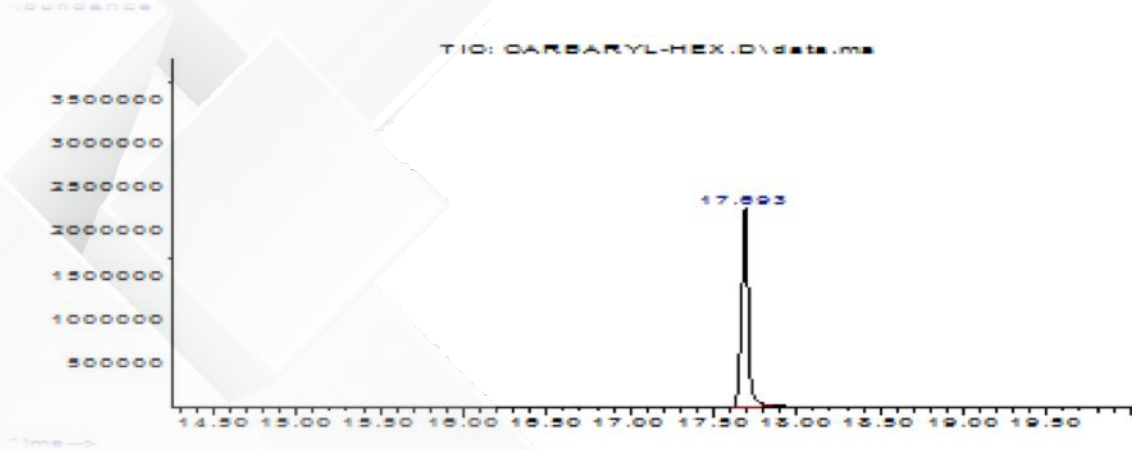


Endosulfan

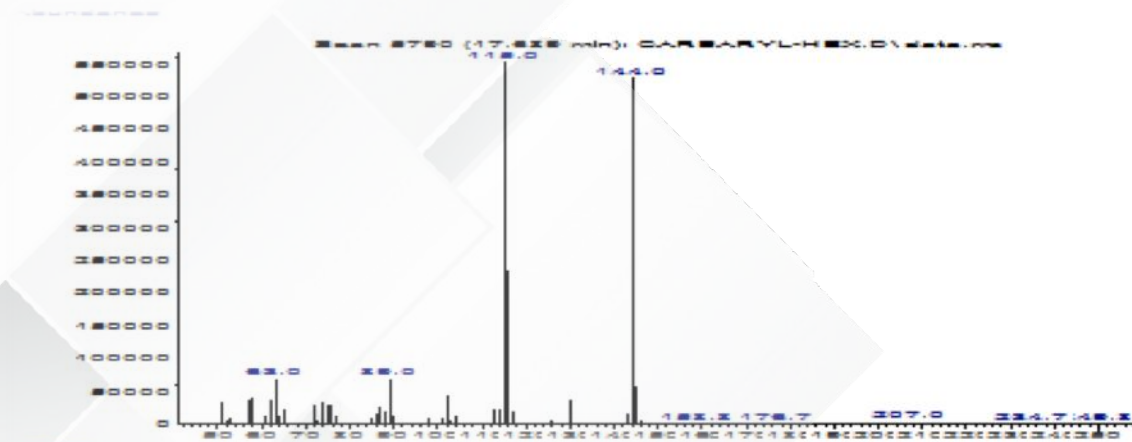


Acaricida

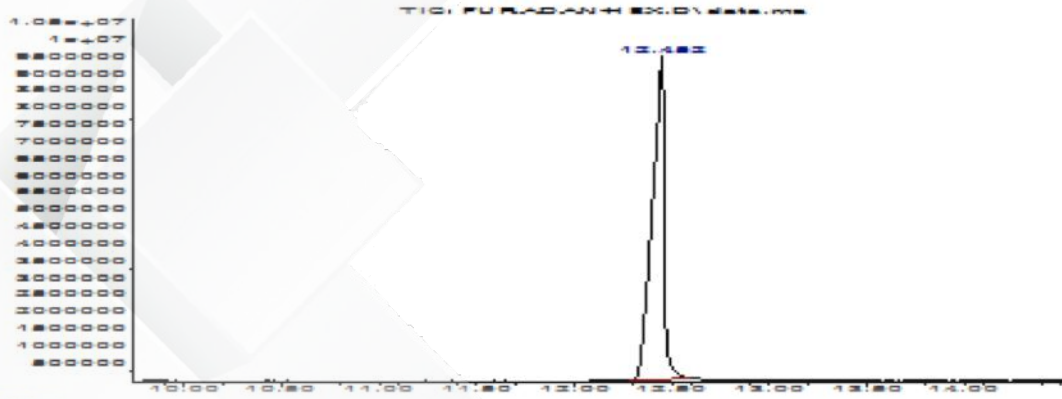
Disruptor endocrino
Neurotoxina



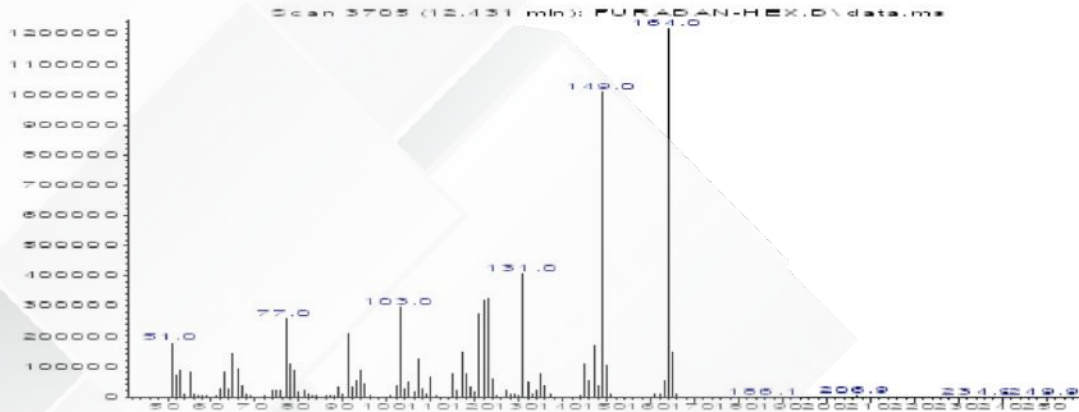
Cromatograma carbaril.



Espectrograma de masa carbaril.

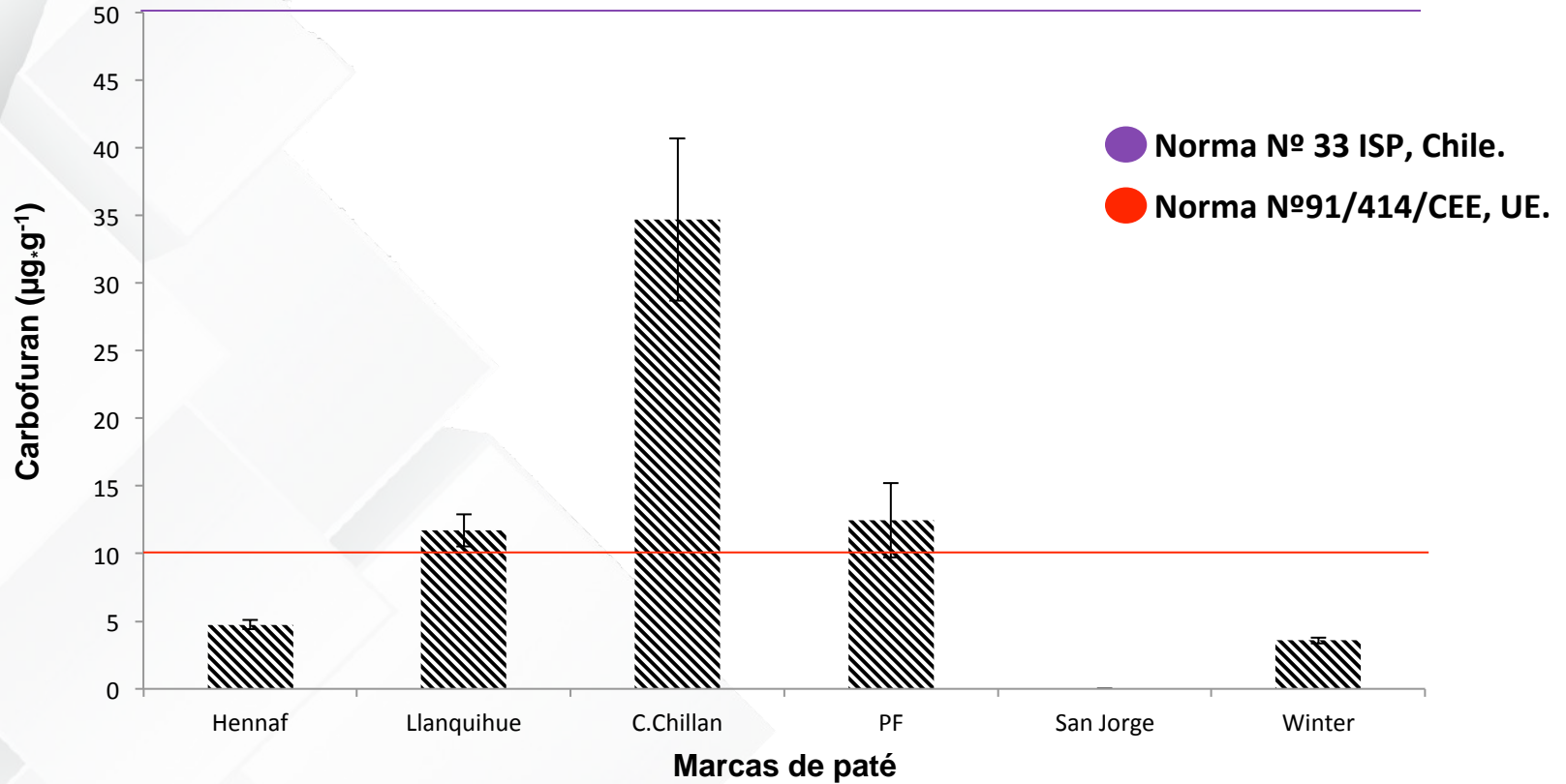


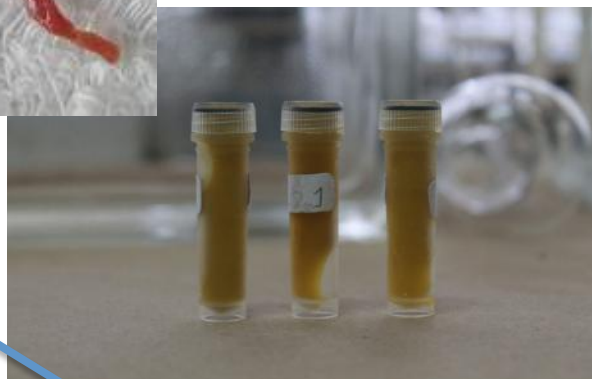
Cromatograma carbofuran.

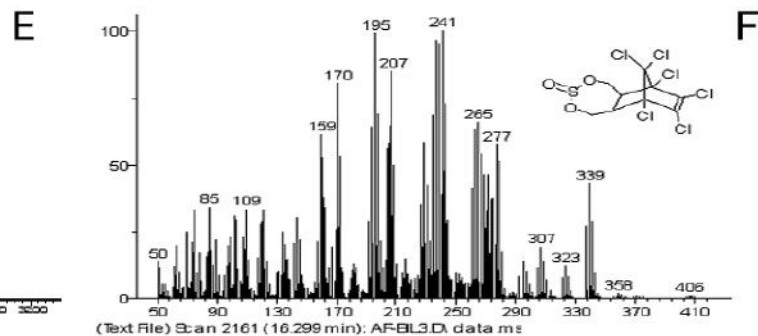
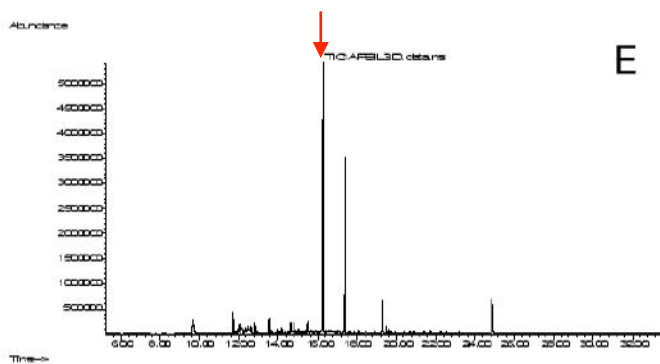
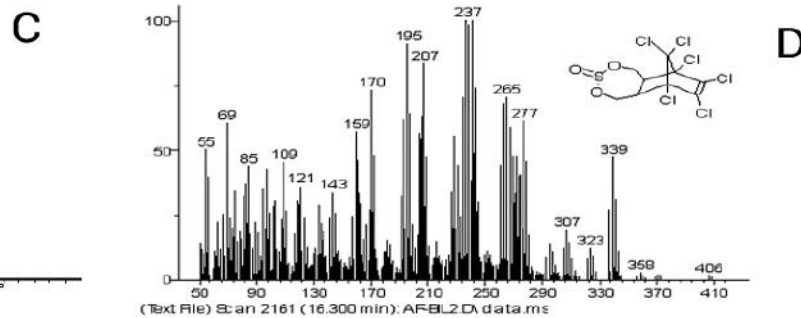
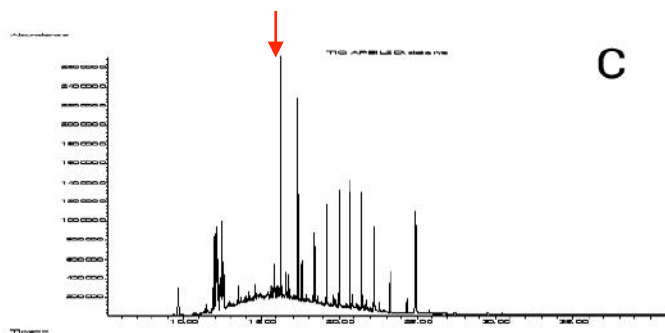
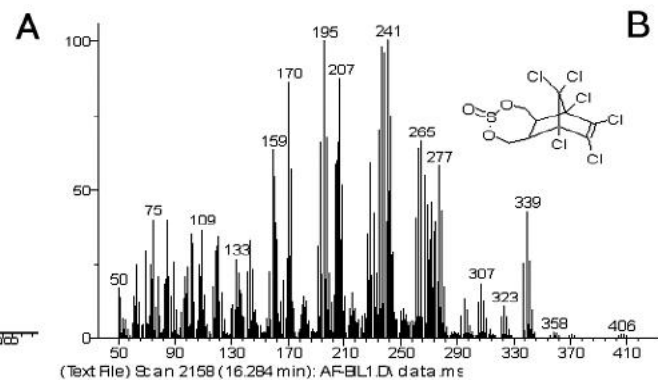
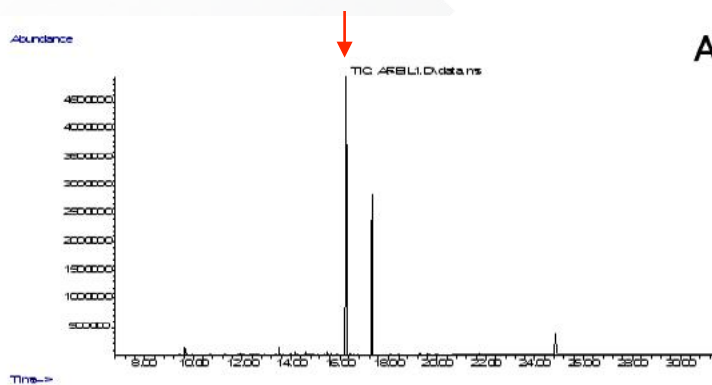


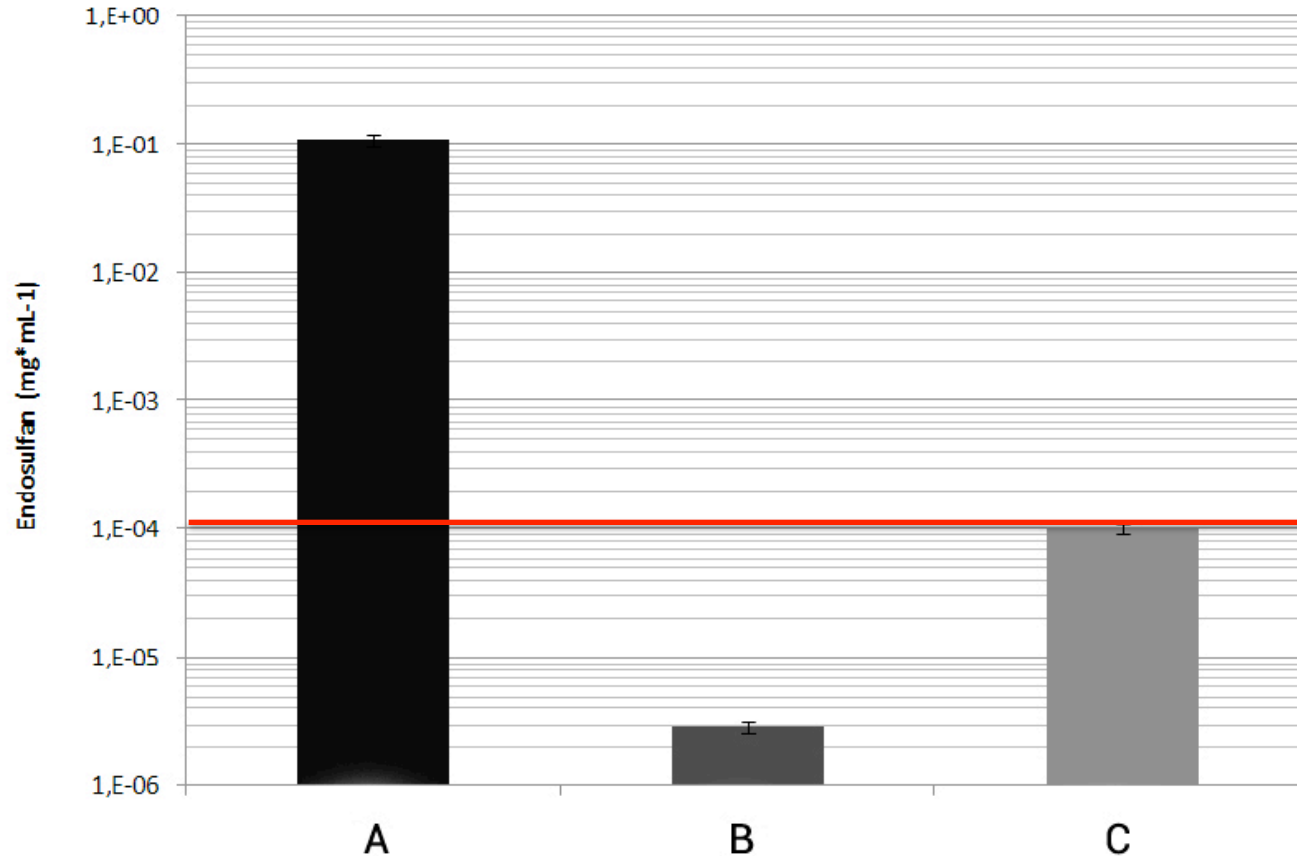
Espectrograma de masa carbofuran.

Contenido de neurotoxina ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en paté de hígado de cerdo, comercializados en Chile.









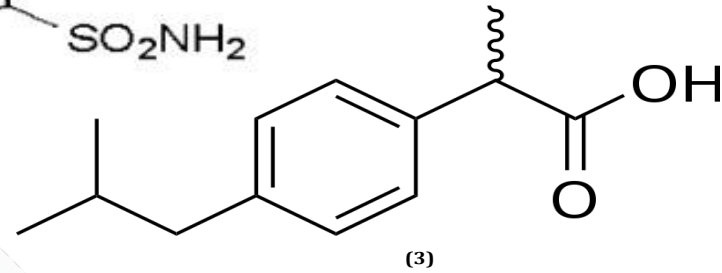
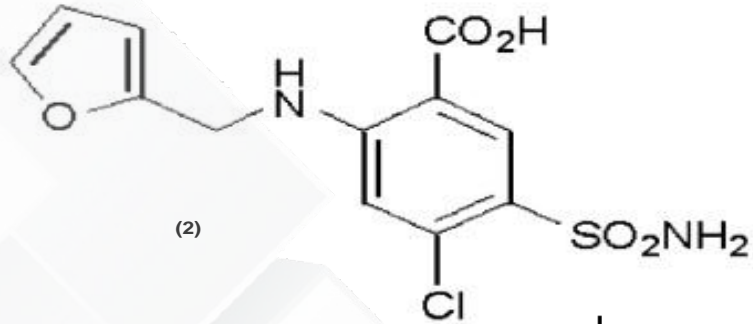
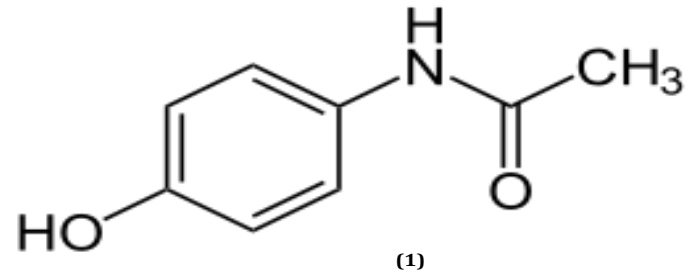
Contenido promedio de endosulfán en Bilis de cerdo (A), en aguas superficiales (B) y Límite Máximo de Residuos (LMR) en hígado de cerdo (C) (B) (Figuerola, 2009).

Contaminantes Emergentes

Existen numerosas clasificaciones de los contaminantes emergentes. Estos son algunos de los grupos de sustancias mas reconocidas y algunos ejemplos de cada grupo*:

- Pesticidas o plaguicidas utilizados en la agro industria.
- Fármacos, incluidos los de uso veterinario y humano: antibióticos, analgésicos desinflamatorios, psicotrópicos, antiepilépticos, reguladores lipídicos, B-bloqueantes, esteroides, hormonas

*Se confiere persistencia a principios activos: aumento vida media activa.



Estructura molecular de (1) Paracetamol, (2) Furosemida, (3) Ibuprofeno



Fotoproducto de la furosemida (diurético) Isidori et al, 2006)



Drugged Waters

Does it matter that pharmaceuticals are turning up in water supplies?

By JANET RALOFF

Treated municipal wastewater entering a Swiss stream. Treatment plants have not been designed to remove excreted drugs before releasing their effluent into public waterways.

MARCH 21, 1998

SCIENCE NEWS, VOL. 153

FÁRMACOS (20)

Atenolol
Atorvastatina
o-Hidroxi atorvastatina
p-Hidroxi atorvastatina
Carbamazepina
Diazepam
Diclofenaco
Dilantin
Enalapril
Fluoxetina
Norfluoxetina
Gemfibrozil
Meprobamato
Naproxen
Risperidona
Simvastatina
Acid simvastatin hidroxido
Sulfametoxazol
Triclosan
Trimetoprim

POTENCIALES EDCS (26)

Atrazina
Benzofenona
BHA
BHT
 α -BHC
 β -BHC
 γ -BHC
 δ -BHC
Bisfenol A
Butilbencil ftalato
DEET
Diazinon
Diocetil ftalato
Galaxolido
Linuron
Metoxiclor
Metolaclor
Musk cetona
Nonilfenol
Octaclorostireno
Octilfenol
TCEP
TCPP
Tonalida
Traseolida
Vinclozolin

ESTEROIDALES (5)

Estradiol
Estrona
Etinilestradiol
Progesterona
Testosterona

FITOESTROGENOS(11)

Apigenina
Biochanina A
Crisina
Cumestrol
Daidzeina
Equol
Formononetina
Genisteina
Gliciteina
Matairesinol
Naringenina



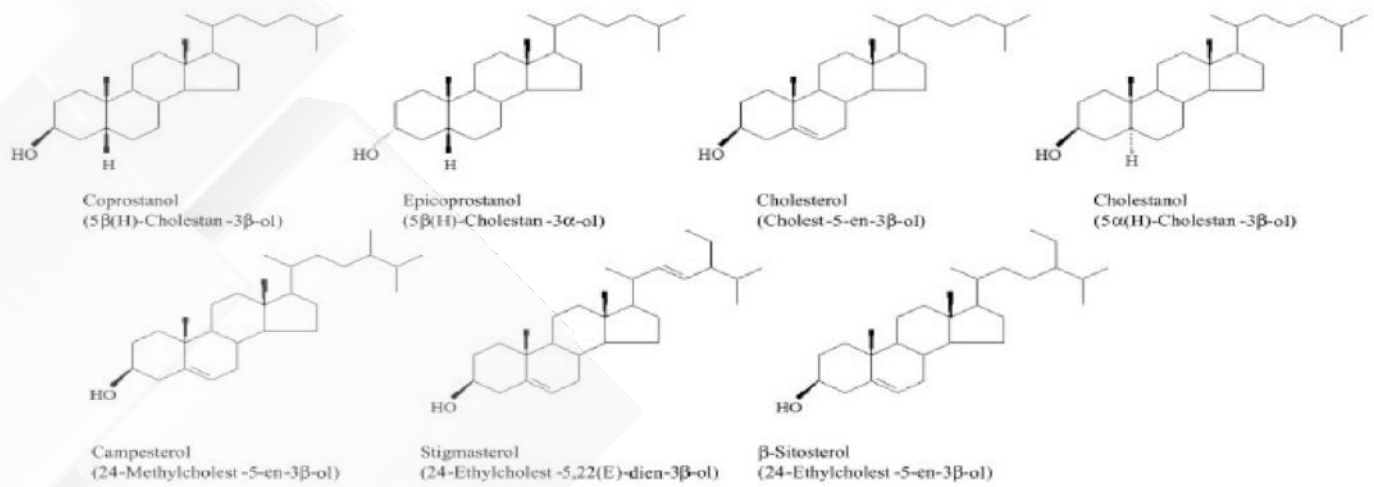
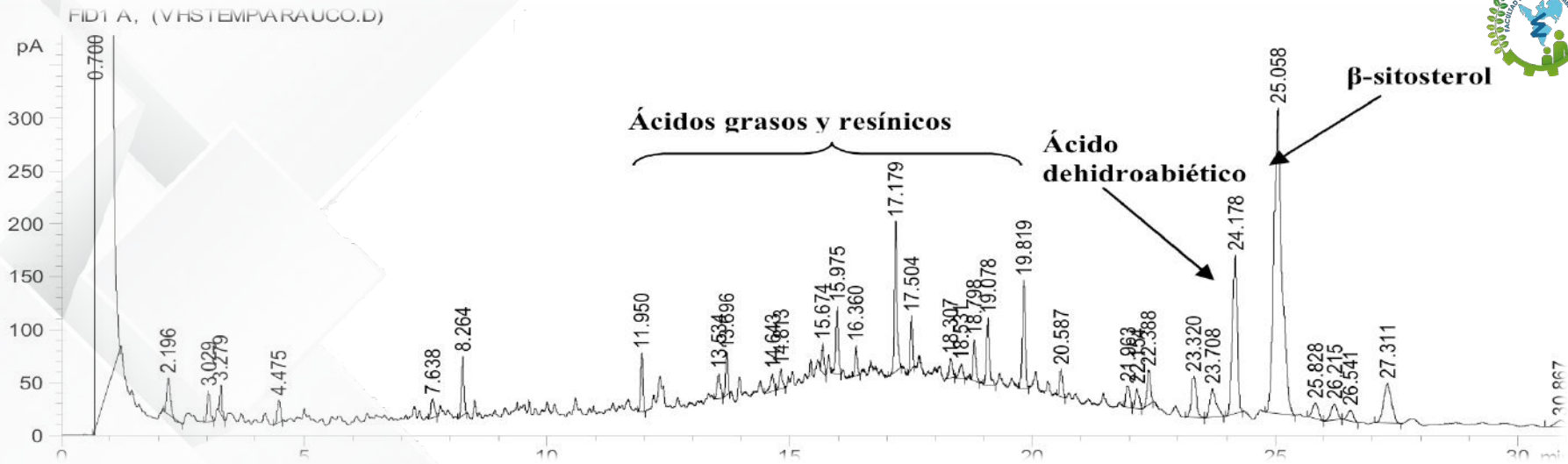


Figure 2. Chemical structures of the analyzed sterols and ketone.

Environmental forensics

Key to successful participation in **expert witness** cases involving the environment **has to be:**

- **good, scientifically defensible**
- **data from a wide range of approaches which all point to the same outcome.**

These data may need to be presented to lay members of a jury or magistrates bench, so clear, concise figures are usually best.

However,

if you cannot defend it scientifically, it is of no benefit to anyone.





Role of Expert Witness in Environmental Forensics.

Environmental forensics as a subject is developing apace, with:

New legal instruments and regulations to spur on investigations.

New tools are becoming available which are providing **ever more sensitive methods** to identify chemicals or changes in biological communities

- Source Identification
- Illegal Discharges
- Fugitive Emissions or Discharge
- Deliberate 'Fly-tipping'
- Historical Discharges
- Altered Environmental Processes
- Tools for Source Apportionment
- Chemical Approaches
- Complex Signatures
- Change of State.
- Stable Isotopes.
- Biological Approaches

Es necesario contar con aproximaciones de investigación científica y tecnológica de análisis, con el fin de encontrar resultados que conduzcan a una comprensión coherente del **origen de la contaminación**, proporcionando **evidencia** científicamente defendible y **explicable** a las partes involucradas, desde una perspectiva forense ambiental.

Los problemas ambientales globales están generando **nuevas normativas internacionales**, que se manifiestan en numerosos tratados. Chile, por su fuerte inserción en los mercados globales, **no puede sustraerse** a esta tendencia



Los compromisos internacionales **suscritos por Chile**, obligan a estar en una **mejora continua**.

- 1995, ONU, Convenio Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.
- 2005, Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes.
- 2008, Organización Marítima Internacional, Convenio Internacional para prevenir la contaminación por buques.
- 2010, Organización para la Cooperación de Desarrollo Económico (OCDE)

Es **necesaria y urgente** la implementación de un **Programa Forense Ambiental**, como una respuesta de desarrollo estratégico para el manejo de situaciones de crisis, incidentes, accidentes o eventos ambientales en el país.

En este sentido, la disciplina Forense Ambiental constituye una **poderosa herramienta** que **responde** a la relación **causa efecto** de un problema ambiental, identificando la fuente, la vía y el receptor, pudiendo determinar con ello las **presuntas responsabilidades**.

Desafíos pendientes en Forense Ambiental

Implementar un **centro Forense Ambiental** con infraestructura y facilidades analíticas necesarias.

Desarrollar programas de **entrenamiento y capacitación** a personal de las policías, tribunales ambientales, ministerio de medio ambiente, ministerio público y Poder Judicial

Implementar y desarrollar una **línea de especialización** de postgrado en Forense Ambiental como parte de programas de **postgrado en Ciencias Ambientales**.

Bancos de Finger Prints para petróleos crudos, combustibles refinados, solventes orgánicos derivados, otros contaminantes industriales, contaminantes Emergentes

Desarrollo de **líneas base actualizadas** de contaminantes en **receptores cercanos** a puntos de operación, **sujetos a contaminación**



I Jornada Forense Ambiental

Emissiones de Hidrocarburos y Contaminantes Emergentes

Exponen

- Michael Hantke D.
Presidente III Tribunal Ambiental
- Verónica Delgado S.
Facultad de Ciencias Jurídicas y Sociales
- Carlos Ramírez L.
Labocar
- Ricardo Barra R.
Decano Facultad de Ciencias Ambientales
- Jorge Muñoz S.
Facultad de Ciencias Ambientales
- Patricio Estay P.
Gerente ENAP Refinerías
- Rodrigo Loyola S.
Laboratorio de Oceanografía Química
- Víctor Hernández S.
Lab. Química de Productos Naturales

Facultad de Ciencias Ambientales y Centro EULA

25 Noviembre
2015

Informaciones: jornadas@udec.cl

09:00 - 13:00 hrs.

25 de Noviembre 2015
Universidad de Concepción
REGION DEL BIOBIO

Participan y patrocinan:





Source apportionment in oil spill remediation†

Jorge Muñoz,^a Stephen M. Mudge,^{*b} Rodrigo Loyola-Sepulveda,^c Gonzalo Muñoz^d and Claudio Bravo-Linares^e

Received 21st February 2012, Accepted 10th April 2012

DOI: 10.1039/c2em30156c

A pipe rupture during unloading led to a spillage of 350–700 tonnes of Caño Limon, a light sweet crude oil, into San Vicente Bay in 2007. Initial clean-up methods removed the majority of the oil from the sandy beaches although some oil remained on the rocky shores. It was necessary for the responsible party to clean the spilled oil even though at this location there were already crude oil hydrocarbons from previous industrial activity. A biosolvent based on vegetable oil derivatives was used to solubilise the remaining oil and a statistical approach to source apportionment was used to determine the efficacy of the cleaning. Sediment and contaminated rock samples were taken prior to cleaning and again at the same locations two days after application of the biosolvent. The oil was extracted using a modified USEPA Method 3550B. The alkanes were quantified together with oil biomarkers on a GC-MS. The contribution that Caño Limon made to the total oil hydrocarbons was calculated from a Partial Least

Bioterrorismo?

