

Evaluación de la Validez de los Datos Analíticos de los Peritos Sugeridos por los Demandantes Durante las Inspecciones Judiciales

Por el Dr. Gregory S. Douglas, Ph.D.

Resumen biográfico del autor

Dr. Gregory S. Douglas, Ph.D.: El Dr. Douglas es Consultor Sénior y Socio de NewFields Environmental Forensics Practice con más de 25 años de experiencia en el campo de la química ambiental, ha sido testigo calificado en litigos y perito en resolución de conflictos en más de 25 casos. El Dr. Douglas recibió su Licenciatura en Química Oceanográfica del Florida Institute of Technology y los grados de Maestría y Doctorado en Química Oceanográfica de la Facultad Superior de Oceanografía de la University of Rhode Island. Su experiencia incluye el desarrollo y la aplicación de métodos avanzados de química analítica para el estudio de las transformaciones y los efectos de los hidrocarburos de petróleo en suelos, residuos, aguas residuales y biota. Ha dirigido laboratorios del gobierno e industrias del sector privado que se abocan a la investigación de la contaminación por residuos de metales y petróleo en el medio ambiente. Su experiencia en proyectos incluye numerosos estudios de derrames de petróleo, entre los cuales destacan el de Exxon Valdez (Estados Unidos de América, EE. UU.), Haven (Italia), la explosión de Trecate (Italia), el oleoducto OSSA II (Bolivia), M/T Athos (EE. UU.), North Cape (EE. UU.), M/V New Carrissa (EE. UU.), T/V Julie N (EE. UU.), M/V Sea Empress (Gales), M/V Selendang (EE. UU.), Cosco Busan (EE. UU.) y los derrames de petróleo de la Guerra del Golfo de 1991 (Arabia Saudita). El Dr. Douglas también ha publicado y presentado extensamente trabajos sobre métodos analíticos para identificar y monitorear de manera confiable la degradación del petróleo crudo en sedimentos y suelos marinos. Sus actividades y proyectos de apoyo incluyen el diseño de programas analíticos y de campo, el desarrollo de métodos analíticos, la supervisión de programas de control y aseguramiento de calidad de laboratorios, estudios de "huella digital" de hidrocarburos ("fingerprinting") y apoyo en litigos para programas de evaluación de daños a recursos naturales (Natural Resource Damage Assessment, NRDA) y programas de asignación de fondos extraordinarios para la remediación de sitios (Superfund Allocation Programs).

El Dr. Douglas se ha desempeñado como Vicepresidente del Comité D3328 de la Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials, ASTM), *Comparación de los aceites de petróleo transportados por el agua mediante Cromatografía de gases*, y en el Comité del Centro Nacional para la Aplicación de Tecnologías Ambientales de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency, USEPA) en la evaluación de la eficacia de las acciones correctivas de biorremediación. Como resultado, las herramientas analíticas de este Comité se refinaron y adoptaron (fueron publicadas en el Registro Federal de los Estados Unidos) para la evaluación química de la biodegradación en muestras ambientales. Adicionalmente, ha servido en el Grupo de Trabajo de Hidrocarburos Totales de Petróleo (Total Petroleum Hydrocarbons, TPH) del Foro de Investigación Medioambiental del Petróleo (Petroleum Environmental Research Forum). Este grupo ha desarrollado métodos analíticos para evaluar los riesgos ecológicos y para la salud humana asociados con las áreas impactadas con petróleo.

Certificación del autor

El reporte adjunto representa con exactitud mis conocimientos y opiniones sobre este asunto.

Firma del autor: _____

Fecha: 2 de septiembre de 2008

Evaluación de la Validez de los Datos Analíticos de los Peritos Sugeridos por los Demandantes Durante las Inspecciones Judiciales

Resumen ejecutivo

La adecuada captación y análisis químico de muestras ambientales constituye una de las piedras angulares de cualquier investigación ambiental. Los peritos sugeridos por los demandantes durante las inspecciones judiciales cometieron graves errores durante la recolección, manejo y análisis de las muestras ambientales, afectando sustancialmente la objetividad de los resultados analíticos. Debido a ello, los datos producidos no son confiables y conducen a conclusiones erróneas con respecto al origen, transporte y transformación fisicoquímica de los compuestos químicos en el medio ambiente.

El laboratorio HAVOC (HAVOC) produjo el 76% de los datos químicos de los peritos sugeridos por los demandantes. Estos datos no son válidos y no se pueden utilizar para evaluar con exactitud las condiciones ambientales de los sitios que fueron parte de las Inspecciones Judiciales (IJ). Para garantizar que los resultados analíticos sean confiables, los protocolos estándar requieren que los laboratorios proporcionen un conjunto de análisis de control de calidad (QC, por sus siglas en inglés) que documenten la exactitud y la precisión para cada método analítico. HAVOC no proporcionó la información de QC primaria indispensable para determinar, objetiva e independientemente, la utilidad de sus datos. Por esta razón, se emplearon métodos de QC secundarios, tales como la evaluación de cuán “razonables” son los datos y la evaluación del rendimiento específico, de manera de estimar la confiabilidad de los resultados de los análisis químicos de HAVOC. El análisis exhaustivo de los datos disponibles de HAVOC indica, sin lugar a dudas, que existen graves problemas con la calidad de los datos del laboratorio, por lo cual no pueden ser utilizados para determinar la composición, el origen, el transporte y la transformación del petróleo crudo y el agua de producción en el Oriente. Los peritos sugeridos por los demandantes utilizaron programas de muestreo y programas analíticos que no cumplieron ni siquiera con los criterios más básicos para un estudio ambiental serio y defendible, tal como se demuestra a continuación.

1. Antes de iniciar las labores de campo de las Inspecciones Judiciales, los demandantes y la Demandada acordaron seguir un plan sistemático de muestreo y análisis. El propósito de este plan era garantizar que se usaran las mismas metodologías y el mismo nivel de QC, de manera que los datos generados por las dos partes fueran comparables y brindaran la información necesaria para responder preguntas ambientales específicas. Lamentablemente, HAVOC no siguió el programa analítico acordado. Como resultado, disminuyeron radicalmente el nivel de calidad de los datos y la mayoría de los resultados generados por el laboratorio carecen de la calidad necesaria para ser utilizados.
2. La calidad de los datos comienza con la recolección de muestras “representativas” por parte de personal de campo con experiencia. Los equipos de campo de los peritos sugeridos por los demandantes utilizaron métodos inadecuados para la recolección de muestras y el análisis de componentes orgánicos y metales, por lo cual afectaron gravemente los resultados analíticos. Entre estos problemas se incluyen métodos inadecuados para la recolección de muestras y un inadecuado método para su almacenamiento y conservación. Además, la recolección de

muestras de “agua” de pozos abiertos con alto contenido de sedimentos no proporciona una medida precisa de la calidad del agua.

3. HAVOC no utilizó los métodos de laboratorio correctos para ciertos análisis químicos, incluyendo las metodologías para el cromo VI, hidrocarburos totales de petróleo (TPH) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP).
4. Los peritos de los demandantes no completaron correctamente la “Cadena de Custodia,” que es un formulario requerido para la documentación de las condiciones durante las actividades de recolección, transporte y almacenamiento de las muestras ambientales. Como resultado, el laboratorio no puede comprobar que la cadena de custodia se haya mantenido durante todo el proceso de manejo de las muestras, o que las muestras se almacenaron correctamente en un sitio seguro, bajo las condiciones recomendadas.
5. Los informes del laboratorio no se incluyeron en varios de los informes de las inspecciones judiciales de los peritos de los demandantes. Dichos informes son necesarios para comprobar que los datos se reportaron y utilizaron correctamente.
6. El laboratorio HAVOC no estaba acreditado por la Organización de Acreditación Ecuatoriana (OAE), la Organización Internacional para la Estandarización (International Organization for Standardization, ISO) 17025 ni por ninguna otra organización para realizar los análisis químicos reportados en las Inspecciones Judiciales. Con la excepción del laboratorio CESAQ-PUCE que está acreditado para analizar cloruros, plomo y cobre en agua, los otros laboratorios utilizados por los peritos sugeridos por los demandantes tampoco están acreditados por la OAE para realizar todos los análisis de laboratorio que reportaron.
7. HAVOC y los demás laboratorios utilizados por los peritos sugeridos por los demandantes, no brindaron ninguna información de control y aseguramiento de calidad (Quality Assurance/Quality Control o QA/QC por sus siglas en inglés) requerida para evaluar la validez de los resultados de los análisis químicos.
8. El laboratorio HAVOC excedió el límite de tiempo recomendado para el procesamiento y el análisis de las muestras analíticas. El laboratorio no señaló estos datos para advertir al lector sobre el posible error analítico (es decir, variaciones en las concentraciones medidas que son creadas por la metodología utilizada, no por la concentración real del contaminante en la muestra) asociado al límite de tiempo recomendado u otros problemas con la calidad de los datos.
9. En algunos casos, el laboratorio HAVOC reportó los límites de detección como concentraciones reales. Además, HAVOC no proporcionó un estudio de los límites de detección de sus métodos analíticos para validar el rango de análisis para cada método y matriz.
10. HAVOC ha utilizado criterios de control de calidad que no concuerdan con los métodos analíticos que supuestamente utilizaron ni con las matrices de las muestras (suelos y sedimentos con crudo) que se analizaron. Los resultados de los análisis de HAP son dudosos al no contar con documentación de soporte tal como: datos de control de laboratorio, porcentaje de recuperación de compuestos marcadores o “surrogates,” porcentaje de desviación relativa de las muestras de

campo y laboratorio duplicadas y datos que demuestren la recuperación cuantitativa de compuestos agregados sobre la misma matriz de las muestras. Por lo tanto, no es posible validar que sus datos cumplen con sus inapropiados e irreales criterios de calidad para suelos contaminados con petróleo.

11. En sitios afectados por petróleo, se utilizan ciertas tendencias químicas reproducibles para evaluar si es que los datos químicos están dentro de un nivel “razonable,” es decir, si están dentro de un rango esperado. Por ejemplo, existe por lo general una relación lineal entre los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) o entre el níquel y el vanadio (los dos metales principales en los petróleos crudos de la antigua concesión Petroecuador-Texaco). Los datos que parecen tener una distribución aleatoria bajo estas condiciones por lo general son el resultado de un error analítico. Dentro de los datos recolectados durante las Inspecciones Judiciales, los datos de HAVOC parecen tener una distribución aleatoria mientras que los datos producidos por los peritos sugeridos por la Demandada demuestran una relación lineal, como se espera tener en un grupo de datos válidos. El carácter aleatorio de los datos de HAVOC indica que los métodos empleados por ellos produjeron una cantidad enorme de errores analíticos.
12. Debido a que HAVOC no proporcionó información de QC para evaluar su capacidad técnica para procesar y analizar correctamente las muestras ambientales, se realizó un estudio “doble ciego” de evaluación del rendimiento para determinar sus verdaderas capacidades analíticas para la mayoría de los análisis químicos críticos realizados para las Inspecciones Judiciales. Los resultados de dicho estudio demuestran, con un alto grado de certeza científica, que el laboratorio HAVOC no puede producir datos analíticos precisos, exactos y justificables que se puedan utilizar para tomar decisiones en materia medio ambiental.
13. El Sr. Cabrera, perito designado por la Corte, no cuenta con una base técnica para afirmar que *“la información generada por todos los laboratorios analíticos es válida y confiable.”*

1. Antecedentes

Las cuatro bases fundamentales de una investigación ambiental apropiada son: 1) la recolección de muestras representativas de las condiciones ambientales; 2) una cadena de custodia completa desde la recolección de las muestras hasta el análisis; 3) un análisis químico de las muestras realizado por un laboratorio acreditado que utilice metodologías apropiadas y comprobadas para lograr los objetivos de la investigación; y 4) suficiente documentación para evaluar la calidad y utilidad de los datos. El objetivo final es generar datos ambientales precisos, exactos y trazables. **Los peritos sugeridos por los demandantes (en adelante denominados "peritos de los demandantes") utilizaron programas de muestreo y análisis que no cumplen aun con los criterios más básicos de un estudio ambiental apropiado y defendible ante una corte de justicia.** El presente informe es un análisis detallado de por qué los programas de muestreo y análisis de los peritos de los demandantes son débiles y poco confiables ya que no se basan en principios sólidos de transparencia y calidad.

Durante las inspecciones judiciales en los alrededores de los pozos y estaciones de producción en el área de la antigua concesión Petroecuador-Texaco, los peritos de los demandantes utilizaron cuatro laboratorios para el análisis de sus muestras, como se muestra en la Tabla 1. Es importante señalar que uno de estos laboratorios, HAVOC, fue utilizado por los peritos de los demandantes para analizar el 76% de los sitios de inspección judicial (31 de los 41 sitios donde se recolectaron y se reportaron datos) lo cual corresponde al 76% de los datos (352 de las 465 muestras analizadas) que fueron presentados a la Corte dentro de sus informes periciales. Por consiguiente, la mayor parte de este informe corresponde a una evaluación de los datos del laboratorio HAVOC.

Tabla 1. Resumen de los laboratorios empleados por los peritos de los demandantes para analizar las muestras de las inspecciones judiciales.

Área	CESAQ-PUCE	Gruntec	HAVOC	Calscience
SA-006	El perito de los demandantes no presentó el informe pericial para este sitio			
SA-021	El perito de los demandantes no presentó el informe pericial para este sitio			
SA-053	X	X ¹		
SA-094	X	X ¹		
SSF-48	X	X ¹		
SA-010	X	X ²		
SA-051	X	X ²		
Estación de Producción SSF Suroeste	X	X ¹		
Estación de producción SSF Sur	X	X ³		
SA-013	X	X ¹		

¹ Se incluyó una nota en el informe de laboratorio de CESAQ-PUCE que indica que los análisis de TPH, HAP y BTEX fueron realizados por Gruntec. No se incluyeron informes de laboratorio de Gruntec en el informe pericial.

² Se incluyó una nota en la cadena de custodia indicando que las muestras serían enviadas al laboratorio Selva Viva. No se pudo encontrar ninguna información sobre este laboratorio. El informe pericial contiene datos del laboratorio CESAQ-PUCE. Se incluyó una nota en el informe de laboratorio del CESAQ-PUCE que indica que los análisis de TPH, HAP y BTEX fueron realizados por Gruntec. No se incluyeron informes de laboratorio de Gruntec en el informe pericial.

³ Se incluyó una nota en el informe de laboratorio del CESAQ-PUCE que indica que los análisis de TPH y HAP fueron realizados por Gruntec. No se incluyeron informes de laboratorio de Gruntec en el informe pericial.

Área	CESAQ-PUCE	Gruntec	HAVOC	Calscience
SA-057	El perito de los demandantes no presentó los datos de laboratorio con el informe pericial (se utilizaron los datos de la parte Demandada)			
SA-014	X	X ³		
SA-065	X	X ³		
Estación de Producción SSF Norte	El perito de los demandantes no presentó los datos de laboratorio en el informe pericial			
Estación de Producción LA Norte		X ⁴	X	
SA-018			X	
SA-085			X	
Estación de Producción SA Central			X	
SSF-67			X	
SSF-08			X	
SSF-04			X	
SSF-13			X	
SSF-07			X	
SSF-21			X	
Estación de Producción SSF Central			X	
SSF-18			X	
SSF-25			X	
SSF-24			X	
SSF-27			X	
Estación de Producción Aguarico			X	
SSF-45A			X	
SSF-38			X	
LA-02			X	
LA-06			X	
Estación de Producción SA Norte 2			X	
Estación de Producción SA Sur			X	
LA-11A			X	
LA-15			X	
Estación de Producción LA Central			X	
GU-07			X	
GU-06			X	
Estación de Producción SA Norte 1			X	
Yuca-02			X	X ⁵

⁴ Se incluyó una nota en el informe de laboratorio de HAVOC que indica que el análisis de “huella digital” de hidrocarburos fue realizado por Gruntec. No se incluyeron informes de laboratorio de Gruntec en el informe del perito.

⁵ Se incluyó una nota en el informe de laboratorio de HAVOC que indica que los análisis de Cr^{VI} y HAP fueron realizados por Calscience. No se incluyeron informes de laboratorio de Calscience en el informe del perito.

Área	CESAQ-PUCE	Gruntec	HAVOC	Calscience
Auca-01			X	X ⁵
Cononaco-06			X	X ⁵
Estación Palanda	La Corte designó a un solo perito. El perito de los demandantes no recolectó muestras.			
Refinería SSF	La Corte designó a un solo perito. El perito de los demandantes no recolectó muestras.			

Notas:

CESAQ-PUCE = Centro de Servicios Ambientales y Químicos - Pontificia Universidad Católica del Ecuador

SA = Sacha

SSF = Shushufindi

LA = Lago Agrio

GU = Guanta

2. *Los peritos de los Demandantes no acataron los Planes de Muestreo y Análisis que fueron acordados.*

Como se mencionó anteriormente, uno de los cuatro pilares de cualquier investigación ambiental defendible en una corte de justicia, es la selección de metodologías apropiadas y comprobadas para alcanzar los objetivos del programa. Para asegurar que los datos químicos tanto de los peritos sugeridos a la Corte por la demandada (en adelante denominados los "peritos de la demandada") como la de los peritos de los demandantes fueran comparables, ambas partes desarrollaron un plan de muestreo (SP, por sus siglas en inglés) y un plan de análisis (AP, por sus siglas en inglés) aprobados por La Corte⁶. Los SP y los AP se preparan antes de iniciar un estudio ambiental con el fin de proveer orientación detallada necesaria para recolectar exitosamente muestras representativas y generar datos químicos correctos y precisos. Los planes incluyen una descripción de los métodos de muestreo a utilizarse y de los métodos analíticos aceptados internacionalmente, así como los objetivos de calidad de datos, relacionados con estos métodos, contra los cuales se evaluaría la información.

La Corte adoptó los planes SP y AP⁶ para el programa de inspección judicial en Agosto de 2004, para ser utilizados en todos los muestreos y análisis requeridos por el programa. Los peritos de la demandada siguieron la orientación técnica suministrada en el SP y el AP, tal como lo determinó la Corte; no así los peritos de los demandantes. ***Los métodos alternativos de muestreo y análisis utilizados por los peritos de los demandantes parecen haber sido determinados por lo que podieron hacer, no por lo que tenían que hacer*** y en ciertos casos, utilizaron métodos inapropiados o incorrectos. Como profesionales ambientales, el desviarse ligeramente del método recomendado es razonable; sin embargo, estas variaciones deben documentarse y reportarse adecuadamente. Dado que los peritos de los demandantes no han suministrado información sobre QC, no hay documentación disponible que explique la no conformidad con el AP por parte de los laboratorios. Un ejemplo característico del alcance de las desviaciones del método del AP se presenta en la Tabla 2 para el lugar de inspección judicial Lago Agrio-02. Se agrega a la complejidad de esta evaluación el hecho de que los peritos de los demandantes solicitaron métodos de laboratorio que no coinciden con los utilizados por HAVOC para ciertos análisis, según su reporte de laboratorio. No obstante, en muchos casos los métodos (ya sea aquéllos requeridos por el perito de los demandantes, o aquéllos usados por el laboratorio) se desvían de los métodos del AP. Estas desviaciones

⁶ 2004. Plan de muestreo y plan de análisis, Agosto de 2004.

pueden resultar en una variación de órdenes de magnitud entre los resultados presentados por el laboratorio de los peritos de la demandada y aquéllos presentados por HAVOC para muestras compartidas, como se explicará en detalle más adelante en este informe.

Tabla 2. Listado de métodos analíticos empleados por el perito de los demandantes en la inspección judicial del sitio Lago Agrio-02. En este ejemplo, el informe del laboratorio HAVOC contiene métodos diferentes a los solicitados por el perito de los demandantes.

Análisis	Método empleado según el perito de los demandantes	¿Está incluido el método en el Plan de muestreo y en el Plan de análisis?	Método empleado según HAVOC	¿Está incluido en el Plan de muestreo y análisis?
TPH-suelo	EPA 8440	No	EPA 418.1	No
HAPs-suelo	EPA 8100	No	EPA 8100	No
Bario-Suelo	EPA 7131 A	(1)	EPA 7081	Sí
Cromo VI-Suelo	EPA 7951	No (2)	EPA 7191	No (2)
Níquel-suelo	EPA 7521	Sí	EPA 7521	Sí
Cadmio-suelo	EPA 7081	(1)	EPA 7131 A	Sí
Zinc-suelo	EPA 7191	(1)	EPA 7951	Sí
TPH-agua	EPA 8440	No	APHA 5520-F	No
HAPs-agua	EPA 8100	No	APHA 6440	No
Bario-agua	EPA 7131 A	(1)	APHA-3500 Ba-B	No
Cromo VI-agua	EPA 7951	No (2)	EPA 7196 A (2)	No (2)
Níquel-agua	EPA 7521	Sí	APHA-3500 Ni-B	No
Cadmio-agua	EPA 7081	(1)	APHA-3500 Cd-B	No
Zinc-agua	EPA 7191	(1)	APHA-3500 Zn-B	No

Notas:

- (1) El analito se incluye en el AP y en el SP pero el perito de los demandantes cambio métodos y parámetros erróneamente.
- (2) El cromo VI no estaba incluido en el Plan de Análisis ni en el Plan de Muestreo.

3. Los peritos de los Demandantes utilizaron métodos inapropiados de muestreo de campo que sesgaron los resultados.

La utilización de procedimientos adecuados para la recolección de muestras *representativas* son críticos para generar información confiable. Por ejemplo, la presencia de material particulado en muestras de agua puede resultar en que las concentraciones de ciertos parámetros (como metales) sean mayores que las existentes en muestras de agua verdadera. En muchos casos durante las inspecciones judiciales, los peritos de los demandantes tomaron muestras de lodo (Figura 1) en vez de muestras de agua. El lodo contiene trazas de contaminantes, así como compuestos que naturalmente se adsorben a las partículas y por lo tanto no representa las concentraciones de las sustancias químicas presentes en la fase acuosa. Por esta razón, el AP exige la filtración de las muestras que serán analizadas para presencia de metales y de las muestras con una cantidad excesiva de sedimentos y desperdicios presentes en el agua. Los informes de las inspecciones judiciales de los peritos de los demandantes indican que no se filtraron muchas de sus muestras o que no se documentó la filtración. Tal como se señala a continuación, dos de los peritos de los demandantes y el perito designado por

la Corte, Sr. Richard Cabrera, han reconocido que la presencia de sedimentos influye en los resultados analíticos de las muestras de agua⁷.

Figura 1. Los peritos de los demandantes emplean métodos de muestreo inapropiados que sesgan sus resultados. Este ejemplo proviene de la inspección judicial del área del pozo Shushufindi-08.

Las muestras de lodo no son representativas del agua subterránea

Solamente después de que se completaron 43 Inspecciones Judiciales, los peritos de los demandantes se dieron cuenta de que una muestra de lodo no corresponde a una muestra válida de agua subterránea. En este sitio la muestra de lodo fue descartada durante la Inspección Judicial.



Muestra de lodo recolectada en SSF-08



Los métodos para la recolección de muestras representativas de agua están bien documentados y descritos en el AP. El objetivo es recolectar una muestra de agua que esté libre de cualquier contaminación o de sedimentos introducida por el dispositivo de muestreo. El método de muestreo de agua utilizado por el perito de los demandantes en la Figura 2, no asegura la recolección de muestras de agua representativas por las siguientes razones:

⁷ "... pongo menos énfasis en alguna información sobre aguas subterráneas recolectada por los demandantes debido a que los métodos que utilizaron fueron los que probablemente causaron que las muestras de agua subterránea tengan altos contenidos de tierra suspendida en ellas, y ese material puede tergiversar los resultados de las muestras." Informe Sumario del Examen Pericial. Richard Cabrera. Sección 3.2.6

"Se había planificado tomar agua subterránea pero las condiciones de turbidez de la muestra no lo permitieron" Informe Pericial de la Inspección del sitio AUCA 01. Luís Villacreces Carvajal. 23 de Marzo del 2007. Sección 2.3

"Piscina 1 se tomo una muestra de agua demasiado turbia, por lo que se decidió desechar esta muestra ya que no cumplía con las condiciones para el análisis." Respuestas a las Aclaraciones Solicitadas sobre el Informe Pericial de la Inspección Judicial de la Estación Sacha Sur. Perito: Orlando Felicitá. Enero 2007. PETICIÓN 4.

- El agujero en el suelo no está cubierto con un revestimiento para pozos y por lo tanto la tierra entrará en la muestra mientras el dispositivo de recolección de muestras desciende dentro del agujero. El suelo contiene, naturalmente, concentraciones sustanciales de metales y compuestos orgánicos naturales que interferirán con el análisis químico de las muestras de agua.
- La utilización de rocas envueltas en plástico para agregar peso a las botellas de la muestra es inaceptable porque es imposible limpiar la superficie del plástico de acuerdo a estándares aceptables para la medición de partículas orgánicas y de metales (por ejemplo HAP) en muestras de agua subterránea o superficial. Por lo tanto, si el mismo sistema de muestreo se usa en diversos agujeros, la contaminación cruzada de muestras es probable. Aparentemente, los equipos de campo de los peritos de los demandantes no recogieron, muestras de control para evaluar el grado de contaminación cruzada que pudiera haber ocurrido.
- El uso de envolturas plásticas en el dispositivo de muestreo puede resultar en una contaminación sustancial de la muestra con ftalato⁸ y dar como resultado posibles "falsos positivos"⁹ durante el análisis de HAP.

Figura 2. Los peritos de los demandantes emplean métodos de muestreo inapropiados que sesgan sus resultados. Este ejemplo ha sido extraído de la inspección judicial en el área Sacha-53.



⁸ El ftalato es un componente común del plástico.

⁹ Un falso positivo es un artificio del método donde se detectan concentraciones de metales o hidrocarburos en la muestra cuando en verdad no están presentes.

Dada la cantidad de datos analíticos que están directamente relacionados con la calidad de los métodos de muestreo para obtener muestras representativas y libres de interferencia (tales como muestras de agua que estén libres de partículas de suelo), aún en el caso de que los peritos de los demandantes hubieran usado métodos de laboratorio del AP (que frecuentemente no usaron), los resultados hubieran estado fuertemente sesgados ¹⁰ debido al uso de metodologías de muestreo no documentadas e inapropiadas.

4. Los peritos de los Demandantes usaron métodos de laboratorio que son incorrectos para los químicos medidos.

En lugar de seguir los planes SP y AP, los peritos de los demandantes desarrollaron sus propios procedimientos analíticos que parecen ser independientes de los objetivos del proyecto. En muchos casos, estos métodos son inapropiados y producen resultados inexactos. Los párrafos siguientes describen algunos métodos que los peritos de los demandantes utilizaron para analizar sus muestras recolectadas en las inspecciones judiciales y los problemas de análisis asociados con cada uno de estos métodos.

1. TPH en suelos y agua: Métodos EPA 418.1 y APHA 5520F

Los métodos 418.1¹¹ y APHA 5520F¹² se basan en la Espectroscopía infrarroja (IR) para la medición de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) en muestras de agua y suelo.¹³ Si bien estos métodos fueron ampliamente utilizados hace muchos años, ahora se reconoce que pueden producir concentraciones inexactas de TPH por lo que solo se utilizan para la evaluación preliminar o de “screening.”

La afirmación de que los datos provenientes de las mediciones IR de muestras ambientales representan concentraciones de TPH exactas e inequívocas no es cierta. Esto se debe a que la respuesta instrumental de los TPH en muestras ambientales se compara con la respuesta de compuestos estándar usados para calibrar el instrumento de IR y medir la concentración de TPH de la muestra. Sin embargo, los TPH no son un compuesto simple sino una mezcla de muchos hidrocarburos con respuestas instrumentales diferentes las cuales varían según el tipo de producto (por ejemplo, combustible diésel frente a petróleo crudo) y su grado de degradación. Por ende, la calibración del instrumento IR usando el estándar requerido por el método (una mezcla de clorobenceno/iso-octano/hexadecano) simplemente no refleja el contenido de hidrocarburo de la muestra¹⁴ y es ampliamente reconocido que puede producir

¹⁰ El sesgo analítico se produce cuando el método analítico empleado influye directamente en los resultados químicos desviándose del valor verdadero. El sesgo analítico puede traer como resultado una sobreestimación (sesgo positivo) o subestimación (sesgo negativo) de la verdadera concentración química en la muestra.

¹¹ USEPA (1983). Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-79-020 Revised March 1983.

¹² APHA (American Public Health Association). 2006. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

¹³ George, S. (1992). Positive and negative bias associated with the use of EPA Method 418.1 for the determination of total petroleum hydrocarbons in soil. In Proceedings of the 1992 Petroleum Hydrocarbons & Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection & Restoration, Nov. 4-6, 1992, Houston, TX API/NGWA Conference.

¹⁴ Quantitative measurements are not possible because the standard used to calibrate the instrument had a different IR response/mass than the petroleum.

concentraciones inexactas^{15,16}. En segundo lugar, una amplia gama de compuestos comunes no derivados del petróleo (por ejemplo, ceras de plantas) son extraídos de muestras cuando se usan los métodos de IR, lo que lleva a mediciones *falsas positivas*^{9,10} de TPH en muestras de suelos y agua. Esto es particularmente común en muestras de agua que contienen bajas concentraciones de hidrocarburos (menos de 5 partes por millón [ppm] de TPH). Sin un método adicional de confirmación, tal como la cromatografía de gases, resulta imposible identificar la naturaleza de los hidrocarburos que son analizados mediante la técnica de IR. Es decir, el analista no puede determinar si los "TPH" medidos en la muestra provienen del petróleo o de algún tipo de hidrocarburo no derivado del petróleo, tal como las ceras presentes en hojas en descomposición. En otras palabras, la medición de TPH no necesariamente indica contaminación por petróleo pues los resultados podrían indicar la presencia de sustancias húmicas o ceras de plantas. Esto último ocurrió en la inspección judicial Shushufindi-18, donde la fuente de TPH en una muestra de agua subterránea (JI-SSF-18-GW01, TPH = 0,38 mg/l) se confirmó como de ceras de plantas¹⁷. También se han reportado resultados de TPH falsos positivos en suelos con concentraciones de aproximadamente 6000 ppm¹⁶.

2. HAPs en suelos: Método EPA 8100

El petróleo crudo es una mezcla compleja de cientos, quizás miles, de compuestos químicos que pueden agruparse a *grosso modo* como hidrocarburos o no hidrocarburos^{18,19}. Los hidrocarburos consisten en dos grupos: alifáticos y aromáticos, mientras que los no hidrocarburos consisten en diversos compuestos que contienen nitrógeno, azufre y oxígeno (NSO) o metales (p. ej., vanadio y níquel). Los no hidrocarburos incluyen compuestos polares de tipo resina,²⁰ así como compuestos complejos más pesados llamados asfaltenos. En el petróleo crudo, los 16 HAPs contaminantes prioritarios (según la USEPA), representan sólo una pequeña fracción (menos del 0,06% en el caso del petróleo crudo de Sacha Central: Tabla 3) de los compuestos presentes. Debido a que sus concentraciones son relativamente muy bajas dentro de la compleja "sopa" de hidrocarburos de petróleo, se requieren procedimientos analíticos complejos y específicos para cada HAP con el fin de producir datos cuantitativos que sean confiables.^{21,22,23,24}

¹⁵Douglas, G.S., K.J. McCarthy, D.T. Dahlen, J.A. Seavey, W.G. Steinhauer, R.C. Prince, D.L. Elmendorf. The use of hydrocarbon analyses for environmental assessment and remediation. *Journal of Soil Contamination* (1992), 1(3), 197-216.

¹⁶Nadim, Farhad, Shili Liu, George E. Hoag, Jianping Chen, Robert J. Carley, y Peter Zack. (2002). A comparison of spectrophotometric and gas chromatographic measurements of heavy petroleum products in soil samples. *Water, Air and Soil Pollution* (2002), 134: 97-109.

¹⁷ Escrito de observaciones para SSF-18, presentado a la Corte.

¹⁸ Tissot, B.P. y D.H. Welte. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, New York, New York.

¹⁹ National Research Council. 2003. *Oil In The Sea III. Inputs, Fates, and Effects*. The National Academies Press. Washington, DC.

²⁰ Los compuestos polares en el petróleo crudo incluyen un grupo de moléculas orgánicas complejas con una carga eléctrica pequeña llamadas resinas que actúan para mantener los asfaltenos (partículas similares al asfalto) en suspensión en el petróleo crudo.

²¹ National Oil and Hazardous Substances Pollution Contingency Plan – Final Rule 40 CFR Parts 9 and 300. Federal Register 1994.

²² Douglas, G.S., Burns, W.A., Bence, A.E., Page, D.S. y Boehm, P.B. 2004. Optimizing detection limits for the analysis of petroleum hydrocarbons in complex samples. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 38, No. 14, pp. 3958-3964.

Tabla 3. Concentraciones promedio de contaminantes HAP (HAP prioritarios según la USEPA) en el petróleo crudo de Sacha central.

HAP según EPA 8270C modificado	Número de anillos aromáticos	CAS#	Sacha Central
			(mg/kg)
			Media (n=21)
Naftaleno (N)	2	91-20-3	360
Acenaftileno (AC)	3	208-96-8	5,1
Acenafteno (AE)	3	83-32-9	11
Fluoreno (F)	3	86-73-7	32
Antraceno (A)	3	120-12-7	1,5
Fenantreno (P)	3	85-01-8	130
Fluoranteno (FL)	4	206-44-0	2,6
Pireno (PY)	4	129-00-0	5,8
Benz[a]antraceno (BA)	4	56-55-3	2,3
Criseno (C)	4	218-01-9	21
Benzo[b]fluoranteno (BB)	5	205-99-2	2,4
Benzo[k]fluoranteno (BK)	5	207-08-9	0,53
Benzo[a]pireno (BAP)	5	198-55-0	2
Indeno[1,2,3-cd]pireno (IP)	6	193-39-5	0,79
Dibenz[a,h]antraceno (DA)	5	53-70-3	0,76
Benzo[g,h,i]perileno (BP)	6	191-24-2	2,2

Notas:

CAS: Chemical Abstract Service: base de datos de químicos a través de una división de la American Chemical Society

El primer paso para medir de manera cuantitativa los HAPs en el petróleo crudo es “resolver” (lo que significa que pueden ser identificados en un cromatógrafo de gases como una señal discreta) tantos compuestos (HAPs) como sea posible de modo que puedan ser identificados y cuantificados con precisión. Esto se hace inyectando una pequeña cantidad de petróleo en el cromatógrafo de gases. El cromatógrafo de gas contiene una columna delgada y larga (30-100 metros de largo) que está recubierta con una fase líquida que interactúa con los hidrocarburos a medida que van pasando por ella. Algunos de los hidrocarburos interactúan con la fase líquida más que otros y por ende las diferentes moléculas se separan. Los compuestos salen de la columna y pasan a través de un detector que produce una señal eléctrica proporcional a la concentración

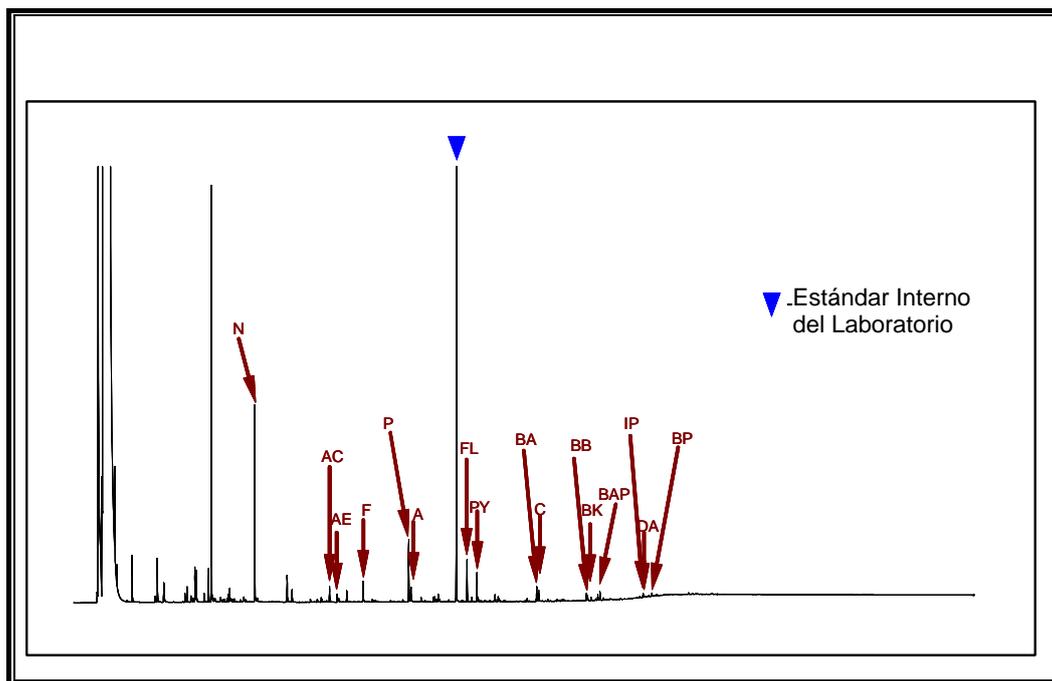
²³ Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S. and Bence, A.E. 1995. Identification of hydrocarbon sources in benthic sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska following the *Exxon Valdez* oil spill. In: *Exxon Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters*, ASTM Special Technical Publication #1219, Peter G. Wells, James N. Butler, and Jane S. Hughes, eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.

²⁴ Sauer, T and Boehm, P.D. 1991. The use of defensible analytical chemical measurements for oil spill Natural Resource Damage Assessment. In: *Proceedings of the 1991 Oil Spill Conference*. pp 363-369.

del compuesto. El tiempo en el que el compuesto sale de la columna se denomina *tiempo de retención*, y se usa para identificar el compuesto HAP específico al comparar este tiempo con el tiempo de retención de los compuestos HAP estándar analizados bajo las mismas condiciones del cromatógrafo de gases.

La selección del detector apropiado es fundamental para producir datos exactos de los HAPs. Cuando los HAPs son claramente resueltos (es decir que se han separado del petróleo y entre ellos por la columna del cromatógrafo) y son los compuestos dominantes en la muestra (como en hulla de carbón²⁵), un detector de ionización de llama no específico podría producir resultados confiables (Figura 3). El Método EPA 8100 describe los criterios para el análisis de cromatografía de gases usando un detector de ionización de llama. Usando este método, se identifican señales desconocidas las cuales se comparan con los tiempos de retención de compuestos estándar (p.ej., los 16 HAP contaminantes prioritarios de la USEPA). Sin embargo, la confiabilidad de este método disminuye a medida que la complejidad de la matriz aumenta²⁶ y la concentración de los compuestos de interés en la muestra disminuye (Figura 4). Las interferencias para la determinación de los HAPs comunes (p.ej., HAP de 4-6 anillos) incluyen las ceras pesentes en plantas, compuestos biomarcadores (p.ej., triterpenos) y los ftalatos.

Figura 3. Separación de los HAPs en una muestra de hulla de carbón estándar analizada por cromatografía de gases con detector de ionización de llama (en la Tabla 3 se presenta el significado las abreviaturas de los compuestos).



²⁵ Douglas, G.S., McCarthy, K.J., Dahlen, D.T., Seavey, J.A., Steinhauer, W.G., Prince, R.C. and Elmendorf, D.L. The use of hydrocarbon analyses for environmental assessment and remediation. *J Soil Contam.* Vol. 1, pp.197-216.

²⁶ Una parte sustancial de los compuestos en petróleo *no puede separarse* del petróleo por medio de la cromatografía de gases. Esta compleja mezcla de hidrocarburos se observa como una “joroba” o mezcla compleja no resuelta en la cromatografía de gases/detección de ionización de llama e interfiere seriamente con la identificación y cuantificación de aquellos hidrocarburos que normalmente se hubieran separado e identificado (p. ej., los HAP).

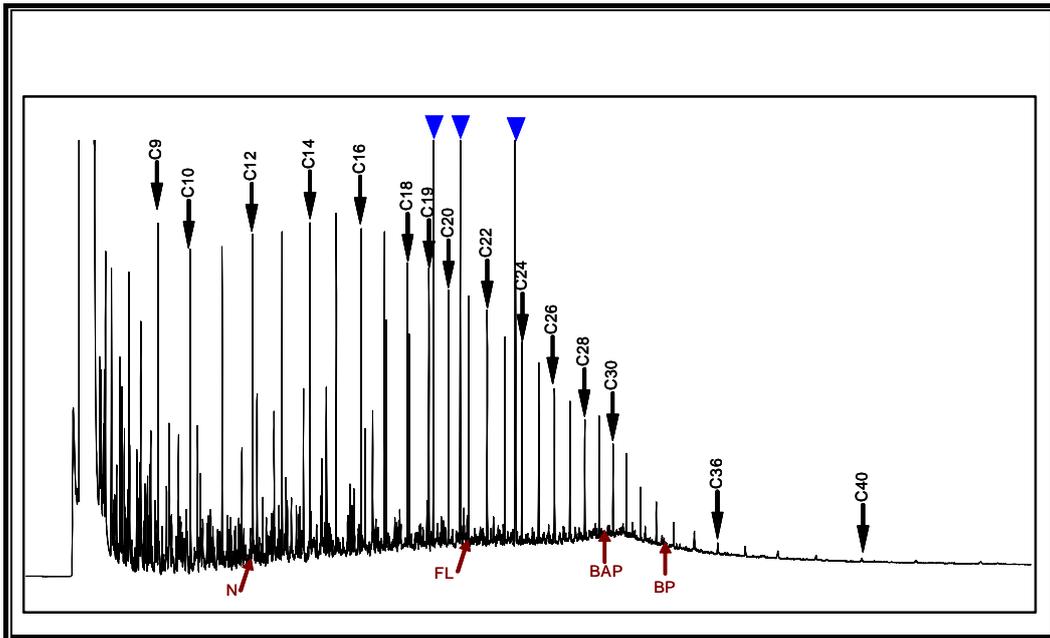
El petróleo es una de las matrices más complejas observadas en muestras ambientales (p. ej., suelos contaminados). Además, las concentraciones de los contaminantes prioritarios HAP también son muy bajas en el petróleo crudo (Tabla 3)^{22,23}. Estos dos factores reducen la capacidad de la cromatografía de gases con detección de ionización de llama (Método EPA 8100, Método APHA 6440-B) para separar muchos de los HAPs (p.ej., benzo[a]pireno) en el petróleo crudo de modo que puedan ser identificados a partir únicamente de sus tiempos de retención en el cromatógrafo de gases. De hecho, a menudo se señala que si se identifica un HAP en un área contaminada de petróleo usando el Método EPA 8100, es mandatorio realizar un **segundo análisis de confirmación por medio de cromatografía de gases** con un detector de masas selectivo (Método EPA 8270) o de cromatografía líquida de alta resolución con un detector de fluorescencia ultravioleta (Método EPA 8310)²⁷.

La Figura 4 es un cromatograma con detector de ionización de llama, también conocido como GC/FID, realizado según el Método EPA 8100. Este cromatograma corresponde al petróleo crudo de Sacha Central. La mayoría de los compuestos de 3-6 anillos de la Tabla 4 están presentes pero confundidos con el ruido (señal del equipo)²⁸ próximos a la línea base del cromatograma. Por ello están sujetos a interferencias de los hidrocarburos más concentrados y de la mezcla compleja no resuelta. La Figura 5 corresponde al cromatograma GC/FID de una muestra de petróleo crudo biodegradado de Sacha Central obtenido mediante el mismo Método EPA 8100. En este caso sucede lo mismo que con el petróleo fresco. Es decir, los compuestos HAP se confunden con el ruido (señal del equipo)²⁸ cerca de la línea base. Esta es una situación crítica, particularmente para el análisis del benzo[a]pireno de suelos con petróleo crudo. La concentración de este compuesto dentro del petróleo fresco puro, es tan baja (menos de 2 partes por millón) en relación a la sensibilidad del método y los otros compuestos en el mismo rango de detección, que es altamente improbable que se puedan producir mediciones exactas con el Método EPA 8100. Por otra parte, a medida que el petróleo se degrada en el medio ambiente, los biomarcadores se van volviendo más dominantes en el mismo rango de tiempo de detección de este compuesto, lo que aumenta la probabilidad de obtener resultados falsos positivos.

²⁷ APHA Method 6440. Hidrocarburos aromáticos polinucleares.

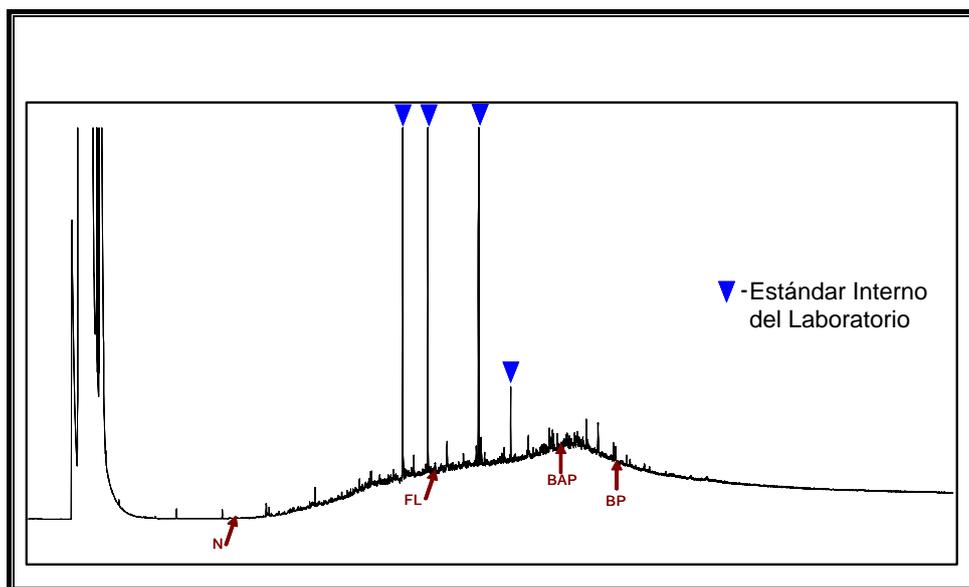
²⁸ El término “ruido” se refiere a la variabilidad inherente en la línea base en la Cromatografía de gases con detector de ionización de llama.

Figura 4. Cromatograma con detector de ionización de llama del petróleo crudo de Sacha Central



Algunos investigadores tratan de purificar y aislar los HAP de las mezclas complejas de petróleo usando cromatografía de columna de sílice o alúmina (Métodos EPA 3630 y 3611, respectivamente) en un esfuerzo por reducir interferencias y niveles de compuestos co-eluidos. Cuando se utiliza este paso preliminar de limpieza, la detección de algunos de los HAP de más alta concentración mejora notablemente. Sin embargo, no hay mejoría en la confiabilidad de los resultados para los HAP de 4-6 anillos en concentraciones de pocas partes por millón. Dada la pobre documentación de los informes presentados por HAVOC, no contamos con datos que indiquen la utilización de estos métodos para mejorar la calidad de sus resultados.

Figura 5. Cromatograma con detector de ionización de llama del petróleo crudo biodegradado de Sacha Central.



El método analítico más confiable y predominantemente empleado para la medición de HAPs en muestras ambientales complejas, incluidos derrames de petróleo, es el Método USEPA 8270^{21,22,23,24}. Este método basado en la cromatografía de gases utiliza un detector de masa selectivo para cuantificar e identificar de manera confiable el compuesto en el momento que sale de la columna del cromatografo de gases. Además, si dos compuestos no pueden ser separados en la columna del cromatografo de gases, el resultado del detector se puede utilizar para discriminar los dos compuestos y producir resultados cuantitativos con límites de detección extremadamente bajos en el suelo.²²

Debido a las razones señaladas anteriormente y considerando las concentraciones tan bajas de la mayoría de los contaminantes HAP prioritarios en el petróleo, los resultados cuantitativos derivados del Método EPA 8100 muy probablemente estarían afectados por sesgo falso positivo o producirían una seria sobreestimación. Los procedimientos adicionales de limpieza de muestras pueden mejorar la exactitud del resultado analítico en cierto grado dependiendo de la concentración de HAP en la muestra, pero no hay evidencia de que los laboratorios utilizados por los peritos de los demandantes hayan utilizado ninguno de estos procedimientos de limpieza de muestras.

3. HAP en agua: APHA 6440-F

El método usado por HAVOC para medir cuantitativamente los HAP en agua es el Método APHA 6440: “Hidrocarburos aromáticos polinucleares.” Mediante este método, se extrae una muestra de agua (usualmente un litro) con diclorometano²⁹. El extracto obtenido se concentra y analiza en un cromatografo liquido de alta presion HPLC, equipado con un detector ultravioleta/fluorescencia. Los límites de detección del método (MDL por sus siglas en ingles) para este método varían según cada HAP (de 0,000043 mg/l a 0,0018 mg/l) y, en general, disminuyen con el aumento del número de anillos aromáticos (p.ej., naftaleno [HAP de 2 anillos] versus indeno(1,2,3-cd)pireno [HAP de 6 anillos] como se muestra en la Tabla 4).

Tabla 4. Límites de detección para los HAPs por el Método APHA 6440 y HAVOC

Compuestos	Límites de detección del Método 6440 (mg/l)	Límites de detección del Método empleado por HAVOC ¹ (mg/l)
Naftaleno	0,0018	0,000001
Acenaftileno	0,0023	0,000001
Acenafteno	0,0018	0,000001
Fluoreno	0,00021	0,000001
Fenantreno	0,00064	0,000001
Antraceno	0,00066	0,000001

²⁹ Las muestras de agua se extraen con 100 ml del solvente orgánico por volumen de muestra. El solvente se separa del agua como una fase separada para luego ser removido y concentrado hasta un pequeño volumen (solvente más hidrocarburos del petróleo) de donde se inyecta una pequeña porción al cromatógrafo de gases o HPLC.

Compuestos	Límites de detección del Método 6440 (mg/l)	Límites de detección del Método empleado por HAVOC ¹ (mg/l)
Fluoranteno	0,00021	0,000001
Pireno	0,00027	0,000001
Benzo(a)antraceno	0,000013	0,000001
Criseno	0,00015	0,000001
Benzo[b]fluoranteno	0,000018	0,000001
Benzo[k]fluoranteno	0,000017	0,000001
Benzo[a]pireno	0,000023	0,000001
Dibenzo[a,h]antraceno (DA)	0,000030	0,000001
Benzo(ghi)perileno	0,000076	0,000001
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,000043	0,000001

Nota:

1. Derivado de los informes de datos de HAVOC.

Límites de Detección del Método y Límites de Cuantificación Prácticos

La USEPA define los límites de detección y los límites de cuantificación práctica de la siguiente manera:

Límite de Detección del Método (MDL): “Es la mínima concentración de un analito en una muestra, la cual puede ser detectada con un 99% de confianza de que el analito es mayor a cero. Se determina a partir del análisis del analito en cuestión en una muestra de un tipo de matriz específica.”³⁰

Límite Práctico de Cuantificación (PQL): "Es la concentración mas baja de un analito, la cual puede ser cuantificada con precision y exactitud.”³¹ El límite de cuantificación es usualmente de 5 a 10 veces el límite de detección del método.³⁰

Los MDLs reportados por HAVOC para las muestras de agua son inconsistentes con aquéllos reportados para el método³². La Tabla 4 es un listado de los MDLs para HAPs en agua grado Reactivo (una matriz con poca o ninguna interferencia) y los MDLs de HAP reportados por HAVOC. En todos los casos, los MDLs de HAVOC, son entre una y tres órdenes de magnitud más bajos que aquéllos reportados por el método y, para mayor sorpresa, son todos iguales (0,000001 mg/l). Dada la composición química de los 16 HAPs y su respuesta diferencial a los detectores ultravioleta y UV/F (obsérvense los MDLs variables en la columna de Límite de Detección del Método 6440 en la Tabla 4), es técnicamente imposible lograr los mismos límites de detección del método para cada HAP. Aún si HAVOC usara la opción³² del método de cromatografía de gases, sería imposible conseguir MDLs tan bajos. Aunque ha sido solicitado por la demandada, HAVOC ha fallado en proporcionar cualquier dato de QA que sustente sus resultados analíticos. La incapacidad para definir de manera precisa los MDLs para el análisis, nos lleva a preguntarnos por la calidad asociada de las concentraciones de HAP que ellos han reportado en las muestras de campo.

³⁰ EPA 1997. Test methods for evaluating solid waste. (SW-846). United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. Chapter One – Quality Control.

³¹ Green, M. 1996. A practical guide to analytical method validation. *Analytical Chemistry*, **68**. pp 305A-309A.

³² American Public Health Association 2000. APHA Method 6440 Hidrocarburos aromáticos polinucleares.

En relación al Método APHA 6440, la American Public Health Association afirma que *“Si bien las condiciones descritas para el análisis por HPLC permiten la resolución exclusiva de HAP específicos, otros HAP pueden interferir.”* El material particulado del agua, proveniente del suelo, puede adsorber HAPs, los cuales serían detectados en la muestra de agua, interfiriendo de esta forma con la medición exacta de las concentraciones de HAP, tanto en aguas superficiales como subterráneas. La utilización de la cromatografía de gases de alta resolución o de la espectrometría de masas para la detección, pueden corregir esta situación.³² El método de cromatografía de gases/espectrometría de masas permite MDLs más bajos y minimiza los problemas ocasionados por la interferencia de otros compuestos²². De hecho, el Método APHA 6440 también afirma que: *“Al analizar HAPs en muestras desconocidas, se debe sustentar su identificación mediante al menos una técnica cualitativa adicional. El método para compuestos básicos/neutros y ácidos (Sección 6410B) provee condiciones apropiadas para la confirmación cualitativa y cuantitativa mediante el análisis del extracto producido por cromatografía de gases/espectrometría de masas.”*³² Esta afirmación es relevante para la evaluación de los datos de las inspecciones judiciales debido a que los peritos de los demandantes a menudo recolectaron muestras de agua con grandes cantidades de sedimento (Figura 2). Dado que HAVOC no ha reportado ningún dato de QC, no existe información que sugiera que HAVOC haya realizado o tenga la capacidad para llevar a cabo un análisis confirmatorio de la concentración de HAPs en muestras de agua. Con base en este análisis, está claro que los valores HAP en agua reportados por HAVOC son altamente sospechosos y no pueden ser utilizados para evaluar si las concentraciones superan los niveles de fondo o para evaluar potenciales riesgos a la salud o al ambiente.

4. A pesar de desconocer los métodos analíticos que se emplearon en el laboratorio HAVOC, el experto designado por la Corte, Sr. Cabrera, asevera que *“la información generada por todos los laboratorios analíticos es válida y confiable.”*³³

En su informe⁷, el Sr. Cabrera proporcionó un listado detallado de “Métodos Analíticos y Criterios de Control de Calidad Seguida por HAVOC.”³⁴ En este anexo, el señor Cabrera lista los métodos analíticos y los Límites de Cuantificación y Detección asociados para cada compuesto HAP (ver Anexo 1). De acuerdo con lo expuesto por el señor Cabrera en su informe, el único análisis llevado a cabo por HAVOC en muestras de agua/suelos, estuvo basado en los métodos de detección HPLC-ultravioleta/fluorescencia (APHA 6440 para las muestras de agua y el método EPA 8310 para las muestras de sedimento/suelos). Esta información es *incorrecta porque los informes individuales de HAVOC muestran claramente que este laboratorio analizó todas las muestras de sedimentos/suelos (Tabla 5) utilizando el método EPA 8100, un método de análisis mediante cromatografía de gases y detección por ionización de llama. Esta total falta de comprensión respecto a los métodos analíticos empleados por cada laboratorio reduce significativamente la credibilidad de la aseveración del Sr. Cabrera en el sentido de que *“la información generada por todos los laboratorios analíticos es válida y confiable.”*³⁵*

³³ Informe Sumario del Examen Pericial. Richard Stalin Cabrera. 24 de Marzo de 2008. Sección 3.2.6

³⁴ Informe Sumario del Examen Pericial. Richard Stalin Cabrera. 24 de Marzo de 2008. Anexo B: Evaluación del Uso de la Información. Apéndice A.

³⁵ Informe Sumario del Examen Pericial. Richard Stalin Cabrera. 24 de Marzo de 2008. Sección 3.2.6

Tabla 5. Lista de los métodos analíticos supuestamente empleados por HAVOC para el análisis de HAPs durante las inspecciones judiciales.

Matriz	Método analítico	Instrumento	Número de muestras
Agua subterránea	APHA 6440	HPLC-UVF ¹	10
Agua lodosa	APHA 6440	HPLC-UVF	40
Agua superficial	APHA 6440	HPLC-UVF	16
Sedimento	EPA 8100	GC/FID ²	26
Sedimento de drenaje	EPA 8100	GC/FID	3
Fondo del pozo	EPA 8100	GC/FID	8
Suelo	EPA 8100	GC/FID	214

Notas:

1. HPLC-UVF = Cromatografía Líquida de Alta Presión con Detección por Fluorescencia Ultravioleta
2. GC/FID = Cromatografía de gases con detector de ionización de llama

Basados en los criterios de control de calidad de HAVOC, proporcionados por el Sr. Cabrera en su informe técnico³⁴ (Anexo 1) y a falta de cualquier documento que lo sustente por parte del laboratorio HAVOC, se hacen las siguientes observaciones: 1) HAVOC carece de una clara falta de experiencia en los procedimientos analíticos usando detector ultravioleta/fluorescencia, 2) El Sr. Cabrera aparentemente no entiende que el método primario para HAP utilizado por HAVOC para el análisis de sedimentos y suelos (cuyos datos aprobó y utilizó para su evaluación) era el Método EPA 8100 y no el Método EPA 8310 tal y como lo consignó en su informe, 3) El Sr. Cabrera no revisó de manera crítica los resultados analíticos de HAVOC y parece no tener la experiencia necesaria para la evaluación de datos químicos del ambiente y 4) El Sr. Cabrera es incapaz de proporcionar resultados de control de calidad relevantes del laboratorio HAVOC que sustenten su aseveración de que “*la información generada por todos los laboratorios analíticos es válida y confiable.*”³⁶

Las concentraciones de TPH y HAP en suelos con petróleo, como los que se encuentran en las áreas de producción y exploración, son altamente variables inclusive dentro de una misma muestra. HAVOC afirma que cada vez que analiza una muestra, ellos analizan una muestra duplicada de laboratorio y que el criterio de control de calidad (QC) para este análisis es una diferencia porcentual relativa (RPD) de $\pm 15\%$ (Anexo 1). En realidad, no es posible satisfacer este criterio, lo cual sugiere una completa falta de experiencia en el análisis químico de muestras ambientales en áreas impactadas por petróleo (por ejemplo muestras de piscinas). Pero además, HAVOC no presenta **la documentación de soporte, la cual comprende documentos de control de laboratorio, resultados de estudios de recuperación de “surrogates” y resultados de RPDs de muestras duplicadas, entre otros, para validar el cumplimiento de estos criterios de control de calidad no realistas en suelos contaminados por petróleo. En consecuencia, se puede afirmar que la información es sospechosa.**

La supuesta utilización del criterio de adición de estándar (“Matrix Spike” o MS por sus siglas en inglés) por HAVOC, es aún más sospechosa que el supuesto uso del

³⁶ Informe Sumario del Examen Pericial. Richard Stalin Cabrera. 24 de Marzo de 2008. Sección 3.2.6

criterio de duplicados de laboratorio. HAVOC afirma que cada vez que ellos analizan una muestra, preparan/analizan una muestra mediante adición de estándar (Anexo 1). Las muestras de adición de estándar, son muestras de control de calidad en las que cantidades conocidas de los compuestos a ser determinados se añaden a una muestra de campo para luego calcular el % de recuperación. El problema que tienen los químicos ambientales con las muestras de adición de estándar en áreas contaminadas con petróleo, es la contribución del compuesto a ser determinado presente en la muestra de campo (por ejemplo naftaleno), en relación a la cantidad añadida del mismo compuesto. Si la cantidad añadida es baja en relación a la cantidad presente en la muestra de campo, la recuperación será altamente variable, mientras en muestras de campo "limpias" (p.ej., muestra de suelo no impactado por petróleo) la recuperación seguramente estará dentro de límites aceptables siempre y cuando los sistemas analíticos funcionen de manera apropiada,. El problema es que el laboratorio no conoce la concentración en la muestra de campo antes de añadir el estándar y por lo tanto es muy común obtener recuperaciones altamente variables en muestras de adición de estándar en sitios contaminados por petróleo. Por este motivo, el criterio de recuperación de 90-110% para las muestras de adición de estándar, que afirma haber usado HAVOC, no es alcanzable para TPH y compuestos HAP en muestras de suelos contaminados con petróleo. Ya que además HAVOC no presenta **ninguna documentación, es altamente improbable que tenga la capacidad de satisfacer el criterio de QC de muestras de adición de estándar. En consecuencia, los datos producidos por HAVOC resultan sospechosos.**

5. *Los peritos de los Demandantes suministraron cadenas de custodia incompletas.*

La cadena de custodia es un formulario que se utiliza para documentar dónde, cómo, cuándo y por quién fue tomada y almacenada una muestra durante su transporte. Desde el momento en que se toma una muestra ambiental hasta el momento en que se reportan los datos, *la cadena de custodia* debe acompañar a la muestra desde el campo hasta el laboratorio y debe estar firmada y fechada por los custodios de la muestra. La finalidad de la cadena de custodia es asegurar que la muestra esté en posesión segura de una persona responsable en todo momento. **La cadena de custodia debe eliminar cualquier duda sobre la identificación de la muestra o de que la muestra haya sido adulterada, ya que este documento identifica a cada persona que estuvo en posesión de la muestra.** Este documento también suministra información que demuestra que las muestras fueron manipuladas de acuerdo con los protocolos establecidos y aceptados (p. ej., temperatura de almacenamiento) durante el proceso de recolección, transporte y almacenamiento de manera de minimizar el sesgo (p. ej., pérdida de benceno en la muestra). Los datos ambientales se usan como base de evidencia real. Por ejemplo, el reporte de la presencia de benceno en una muestra de agua por parte de un laboratorio se convierte en un hecho del caso. Sin embargo, si la cadena de custodia de la muestra se rompe, los datos pasan a ser sospechosos. En resumen, los datos producidos sin una cadena de custodia apropiada deben considerarse inválidos e inadmisibles ante un tribunal judicial.

La cadena de custodia integra una serie de controles para garantizar la confiabilidad de los resultados de las muestras. Dichos controles incluyen, entre otros, las firmas, la hora y la fecha de cuando las personas estuvieron en posesión de las muestras. Este es uno de los documentos más importantes para garantizar la integridad de la muestra en cualquier litigio.

Un elemento que no fue incluido por los peritos de los demandantes en ninguna de sus cadenas de custodia, fue el registro de la hora. Esto es en extremo importante para los análisis que tienen un tiempo de espera corto (tiempo máximo de almacenamiento de las muestras antes de que pierdan validez), como el caso del cromo hexavalente en agua. Por ejemplo, si se solicita el análisis de cromo hexavalente en una muestra de agua que se tomó a las 10:00 a.m. y la muestra no se envió al laboratorio hasta las 5 p.m. del día siguiente, la muestra habrá excedido el límite de tiempo de 24 horas. Es decir, la fecha por sí sola no es suficiente en este caso para determinar si la muestra cumplió el límite de tiempo establecido y, por consiguiente, no puede determinarse la calidad de los resultados analíticos.

Todas las cadenas de custodia preparadas por los peritos de los demandantes han omitido alguno o todos los siguientes datos: firmas, fecha, hora, preservante de la muestra y si las muestras se mantuvieron o no a la temperatura correcta desde el momento de la recolección hasta que fueron recibidas por el laboratorio. La Figura 6 proporciona un ejemplo de las fallas de los peritos de los demandantes en relación con el uso apropiado de cadenas de custodia.

Figura 6. Uso de cadenas de custodia incompletas por parte del perito de los demandantes (Ejemplo obtenido de la inspección judicial del sitio Shushufindi-67).

Las condiciones de almacenamiento de las muestras no son identificadas en esta Cadena de Custodia.





HAVOC LABORATORIO DE SERVICIOS ANALITICOS
El comercio E7-79 y Ultimas Noticias Telefax 2446014
Mail: havoc@interactive.net.ec

Otro Laboratorio

NOMBRE DEL PROYECTO: <i>Shushufindi</i>		Número del Proyecto: <i>Shushufindi 08</i>		Localización Proyecto:		Matriz		Análisis Requerido				Rapidez de Análisis					
Cliente: <i>Dr. Xavier Grandes</i>		Teléfono cliente		Mail Cliente				<input type="checkbox"/> TPA's <input type="checkbox"/> HAP's <input type="checkbox"/> Metales <input type="checkbox"/> Fungos <input type="checkbox"/> Microbiología <input type="checkbox"/> Termofitobacterias <input type="checkbox"/> VOS's				<input type="radio"/> Regular <input type="radio"/> Rápido					
Dirección del Cliente				No. Contrato				PRESERVANTES									
Muestras tomadas por: <i>Vazio AOB</i>																	
Fecha		Hora		IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA		AIRE LIQUIDO SUELO SEDIMENTOS		Numero de Envases				OBSERVACIONES					
<i>10. III. 2005</i>		<i>10:30</i>		<i>59 F 67 - AP₂ - 1 lat: 0°13'48.56" S lon: 76°38'56.46" W</i>		<input checked="" type="checkbox"/> <i>Ducha</i>		<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>				<i>comp: 59 F 67 - 11 - 6 W 1</i>					
<i>10. III. 2005</i>		<i>11:20</i>		<i>59 F 67 - A93 - 1 lat: 0°13'38.21" S lon: 76°39'07.47" W</i>		<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>				<i>comp: 59 F 67 - 11 - 6 W 2</i>					
<i>10. III. 2005</i>		<i>11:30</i>		<i>59 F 67 - 51 - 01 lat: 0°13'48.81" S lon: 76°39'01.20" W</i>		<input checked="" type="checkbox"/> <i>Ampl</i>		<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>				<i>comp: 59 F 67 - 11 - 6 B 1 prof: 1.60 - 2.00 m</i>					
<i>10. III. 2005</i>		<i>12:15 pm</i>		<i>59 F 67 - 82 - 01 lat: 0°13'44.21" S lon: 76°39'06.50" W</i>		<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>				<i>comp: 59 F 67 - 11 - 6 B 2 prof: 1.80 - 2.00 m</i>					
<i>10. III</i>																	
<i>10. III</i>																	
<i>10. III</i>																	
Entregado por ?		Fecha ?		Hora ?		Entregado por ?		Fecha ?		Hora ?		Entregado por ?		Fecha ?		Hora ?	
Recibido por ?		Fecha ?		Hora ?		Recibido por ?		Fecha ?		Hora ?		Recibido por ?		Fecha ?		Hora ?	

La Cadena de Custodia proporcionada por el Sr. Grandes, perito de los demandantes para Shushufindi-67, no presentaba firmas, fechas ni horas.

La preservación de las muestras durante las investigaciones ambientales es una práctica sumamente importante. Las muestras se preservan para prevenir la degradación de contaminantes a causa de elementos físicos, químicos y biológicos desde el momento en que

son tomadas hasta que son analizadas. Por ejemplo, las muestras de agua obtenidas durante la inspección judicial que fueron analizadas para detectar hidrocarburos orgánicos de petróleo en el rango de la gasolina (GRO) y metales, tenían que ser preservadas con ácido con el fin de prevenir alteraciones de los compuestos en el recipiente de la muestra. Además, las muestras deben mantenerse a una temperatura de 6 grados Celsius o menos para evitar la descomposición de los compuestos orgánicos. Los peritos de los demandantes no documentaron que habían preservado la muestra con el ácido apropiado o que habían guardado las muestras por debajo de la temperatura apropiada. La Figura 7 es un ejemplo de la cadena de custodia del perito de los demandantes en donde no se proporciona ninguna indicación de que la muestra fue preservada adecuadamente.

Figura 7. La cadena de custodia anexa al informe de la inspección judicial del perito de los demandantes sobre Sacha-Sur, no contiene información con respecto a la preservación adecuada de la muestra.

El Perito de los demandantes erróneamente indica que las muestras de agua no necesitan ser preservadas. Los metales necesitan ser preservados con ácido nítrico y el TPH-GRO con ácido clorhídrico. El Perito de los demandantes tampoco demuestra que las muestras fueron mantenidas a la temperatura que se especifica en esta cadena de custodia

MUESTREO No.	Hora	CODIFICACION		UBICACION UTM (WGS 84)			ENVASES		CONSERVACION		ANALISIS SOLICITADOS									
		Código Final (PARTE ACTORA)	Código Equivalente (PARTE DEMANDADA)	E	N	Altura (msnm)	Número	Tipo	Temperatura (C)	Preservante	PH	TPH	BE	DB	CO (m)	AS	SE	U		
1	11:19	ESS-E1-SU1 -R(1.35-0.80)m					1	VIDRIO	4°C	NO		X	X	X	X	X	X	X	X	
2	11:40	ESS-E1-SU2 -R(1.35-0.19)m					1	VIDRIO	4°C	NO		X	X	X	X	X	X	X	X	
3	12:30	ESS-P1T3-SU1 -R(1.4-1.8)m					2	VIDRIO	4°C	NO		X	X	X	X	X	X	X	X	
4	12:40	ESS-P1T3-SU2 -R(1.4-2.6)m					2	VIDRIO	4°C	NO		X	X	X	X	X	X	X	X	
5	13:00	ESS-P1T3-SU1 -NE(2.3)m					2	VIDRIO	4°C	NO		X	X	X	X	X	X	X	X	
6	13:50	ESS-E1-SU3 -R(1.4-1.0)m					2	VIDRIO	4°C	NO		X	X	X	X	X	X	X	X	
7	13:50	ESS-E1-SU4 -NF(1.25m)					2	VIDRIO	4°C	NO		X	X	X	X	X	X	X	X	
8	14:00	ESS-E1-SU2 -NF(1.05m)					1	VIDRIO	4°C	NO		X	X	X	X	X	X	X	X	
9	14:19	ESS-E1-SU3 -NF(1.05m)					1	VIDRIO	4°C	NO		X	X	X	X	X	X	X	X	
10	14:40	ESS-P1-SU1 -R(1.2-1.4)m					2	VIDRIO	4°C	NO		X	X	X	X	X	X	X	X	

SD: Sonda An: Área fuera de la piscina En: Estero Pn: Pantano AS: Agua superficial GW: Agua subterránea SU: Subio SE: Sedimento
R(m): Rango de profundidad NF(m): Nivel freático

6. Los peritos de los demandantes no presentaron los reportes de laboratorio en varios de sus informes sobre las inspecciones judiciales..

La presentación de los reportes por parte del laboratorio que realizó los análisis, es una práctica estándar que permite la verificación de las concentraciones reportadas y los métodos de laboratorio utilizados. Los peritos de los demandantes no presentaron los reportes de laboratorio correspondientes a 14 de las inspecciones judiciales. Sin esta información, los datos sobre estos sitios y las conclusiones que se extraigan de estos datos, deben considerarse inválidas.

7. Los laboratorios utilizados por los peritos de los demandantes carecen de la acreditación por parte del OAE, ISO 17025, o de cualquier otra organización de acreditación para los análisis requeridos.

El laboratorio HAVOC, que fue utilizado por los peritos de los demandantes en 31 inspecciones judiciales, no está acreditado por el OAE ni por ninguna organización similar, para los análisis que se realizaron durante las inspecciones judiciales. El OAE supervisa los laboratorios analíticos en Ecuador y acredita que poseen el equipo y la experiencia necesarios para el empleo de un método de laboratorio particular para una matriz dada (suelo, sedimento o agua) con un nivel de exactitud y precisión determinados. El proceso de acreditación es similar a los procesos de certificación que se utilizan en los Estados Unidos para el Programa Nacional de Acreditación de Laboratorios Ambientales (National Environmental Laboratory Accreditation Program, NELAP)³⁷ y la Organización Internacional de Normalización (International Standards Organization, ISO)³⁸, que son los utilizados por los laboratorios confiables de los Estados Unidos. HAVOC no ha sido acreditado por el OAE ni por ISO para analizar TPH, HAP o metales en muestras de suelo, sedimento o agua. Por lo tanto, la participación del laboratorio HAVOC en las inspecciones judiciales no fue apropiada ya que no era apto ni estaba acreditado para realizar los análisis químicos requeridos. Además, es muy poco usual que se opusiera a permitir cualquier tipo de inspección de sus instalaciones (lo que se explica en mayor detalle en la Sección 13 de este informe), a fin de documentar que de hecho poseen el equipo necesario y que cuentan con los procedimientos operativos estándar. Esta falta de transparencia pone en duda **todos** sus resultados analíticos. En definitiva, **los resultados de HAVOC no pueden y no deben considerarse válidos.**

Reconociendo la necesidad de cumplir los protocolos de acreditación de laboratorios locales exigidos por el OAE o los de cualquier otro protocolo internacional aceptable y reconociendo además el efecto que la falta de acreditación tiene sobre la aceptabilidad de los datos, HAVOC solicitó y obtuvo la acreditación por parte del OAE para TPH, bario, níquel, cadmio y zinc en suelo, sedimentos y agua en enero del 2007. Esta acreditación no se obtuvo sino hasta *después* de que HAVOC analizó todas las muestras de las inspecciones judiciales. Asimismo, los peritos de los demandantes no han utilizado este laboratorio desde que HAVOC obtuvo la acreditación.

En cuanto a las tres últimas inspecciones judiciales en las que los peritos de los demandantes y los peritos de la demandada tomaron muestras (Yuca-2B, Cononaco-06 y Auca -01), el perito de los demandantes seleccionó algunas muestras de suelo para analizar HAP y cromo hexavalente en un laboratorio de los Estados Unidos (Calscience). El perito de los demandantes no solicitó cromo hexavalente en las muestras de *agua* de dichos sitios porque: 1) Reconoció que HAVOC no es apto para realizar el análisis y/o 2) Reconoció que el límite de tiempo de 24 horas para el cromo hexavalente en muestras de agua es crucial para obtener resultados confiables y no era posible garantizar que Calscience pudiera cumplirlo debido al tiempo que toma el envío de las muestras. Con base en estas acciones de los peritos de los demandantes, es razonable concluir que concuerdan en que: 1) El laboratorio HAVOC no era competente para realizar los análisis químicos requeridos para las inspecciones judiciales y 2) Los datos de cromo hexavalente de las muestras de agua analizadas fuera del límite de tiempo de 24 horas carecen de valor científico para las inspecciones judiciales.

³⁷ <http://www.nelac-institute.org/index.php>

³⁸ <http://www.fasor.com/iso25/>

El laboratorio utilizado por los peritos de los demandantes para 10 de las inspecciones judiciales (CESAQ-PUCE) tenía acreditación parcial para realizar los análisis solicitados durante dichas inspecciones judiciales³⁹. Los informes de laboratorio de CESAQ-PUCE indican que ciertos análisis fueron realizados por los laboratorios GRUNTEC y Selva Viva. Esto no pudo verificarse ya que no se suministró ningún informe por parte de estos dos laboratorios. El laboratorio Selva Viva no cuenta con acreditación por parte del OAE⁴⁰ y la información sobre la acreditación de GRUNTEC por parte del OAE indica que GRUNTEC no estaba acreditado para realizar los análisis solicitados para las inspecciones judiciales⁴¹.

8. *Los peritos de los demandantes no suministraron ninguna información sobre QA/QC que permitiera una evaluación independiente de sus datos.*

Los informes de las inspecciones judiciales de los peritos de los demandantes no muestran ningún plan de QA/QC, ni tampoco proporcionan suficientes datos analíticos como para evaluar los resultados de QA/QC asociados con los análisis de las muestras. Los planes de QA/QC y los objetivos de calidad de los datos (DQO) asociados a los laboratorios representan la documentación estándar para cualquier estudio ambiental defendible⁴². Esta información determina el marco a partir del cual se realiza la validación de los datos y se evalúa la *calidad* (es decir la precisión y exactitud) y *utilidad* de los datos químicos. Esto es importante porque todos los datos químicos incluyen cierto sesgo asociado con los métodos analíticos y el QA/QC permite al químico evaluar cuánto sesgo existe y cómo afecta la interpretación de los resultados. Cuando se identifica un problema con los resultados de QC, el analista puede entonces tomar medidas correctivas como volver a extraer y analizar. En todos los casos, cuando los datos exceden los objetivos de calidad de los datos (DQO), el usuario final (cliente) debe recibir una notificación por escrito la cual se añade a lo que se conoce como la “narrativa del paquete de datos” y se debe indentificar el resultado “calificado” en el informe de laboratorio⁴³. Estos resultados “calificados” alertan a la persona que utiliza los datos de la existencia de un sesgo en la información, el cual se tiene en cuenta al interpretar los datos para tomar decisiones ambientales. Por consiguiente, cuando los informes analíticos ambientales no incluyen un nivel estándar de información de QA/QC (p. ej., % de recuperación de “surrogates,” contaminación de blancos, información sobre calibración) no hay manera de validar la exactitud de los resultados. La Figura 8 muestra la cantidad mínima de datos de QA/QC que los peritos de los demandantes deberían haber suministrado por cada uno de los análisis químicos que realizaron durante las inspecciones judiciales. Lamentablemente, **los laboratorios utilizados por los peritos de los demandantes nunca suministraron esta información estándar para su evaluación.**

³⁹ En cuanto a las 10 inspecciones judiciales en las cuales CESAQ-PUCE fue el laboratorio utilizado por los peritos de los demandantes, dicho laboratorio estaba acreditado para realizar análisis de detección de cloruros, plomo y cobre en muestras de agua potable, agua superficial y agua subterránea. El laboratorio no estaba acreditado para realizar análisis de detección de otros metales en agua, ni tampoco estaba acreditado para realizar ningún tipo de análisis de muestras de suelo o sedimentos.

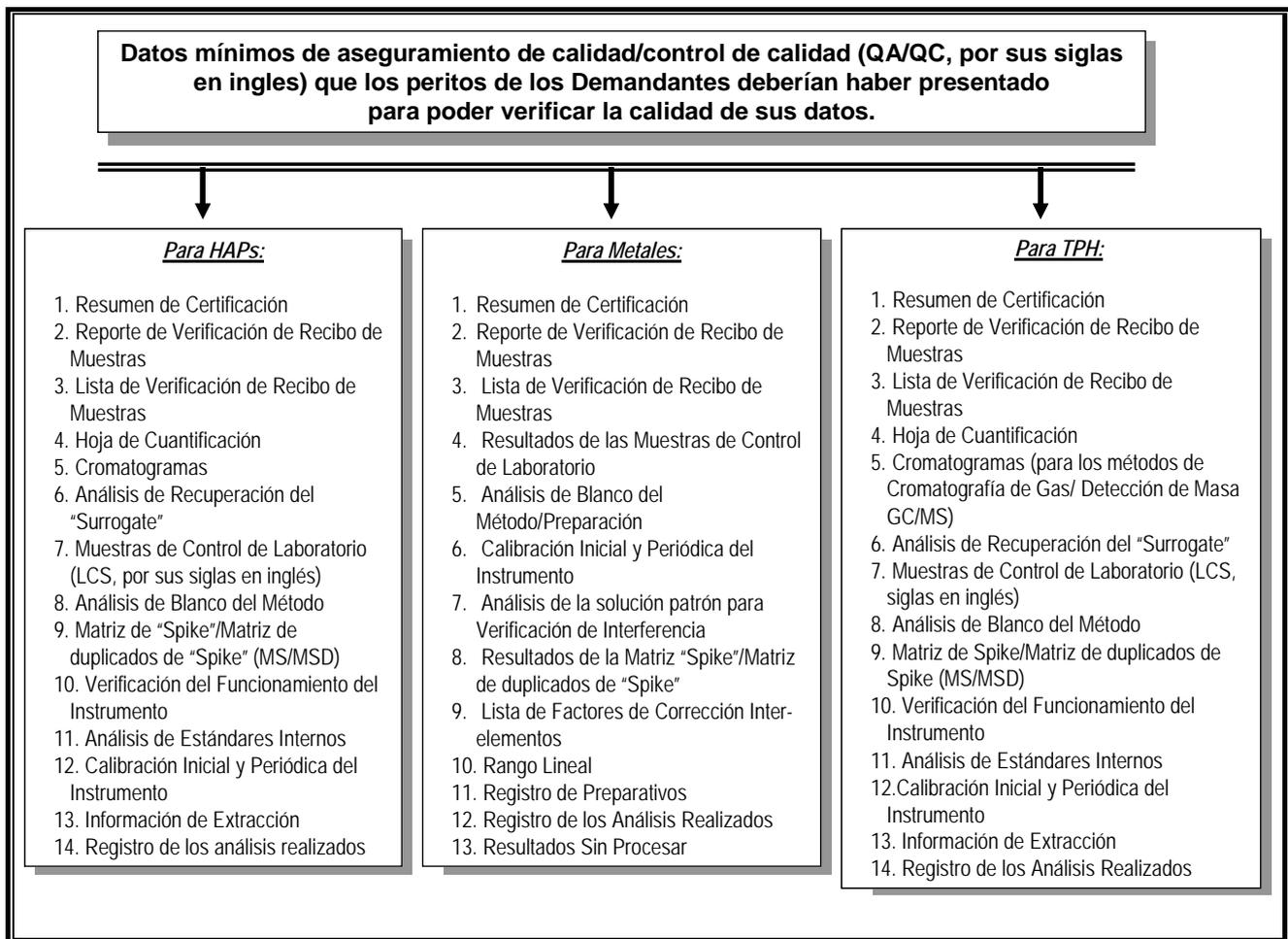
⁴⁰ De hecho, no se pudo obtener ninguna evidencia con respecto a la existencia de un laboratorio llamado Selva Viva.

⁴¹ GRUNTEC no contaba con la acreditación del OAE para realizar análisis de detección de TPH, HAP y BTEX en muestras de agua, suelo o sedimento hasta el 9/7/2007. De hecho, no se realizó ninguno de los análisis para los cuales GRUNTEC contaba con acreditación del OAE en las muestras de agua tomadas en las 10 inspecciones judiciales.

⁴² EPA 2006. Guidance on systematic planning using the data quality objective process. EPA QA/G-4. EPA/240/B-06/001.

⁴³ EPA 1997. Test methods for evaluating solid waste. (SW-846). United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC. Chapter One – Quality Control.

Figura 8. Cantidad mínima de datos de QA/QC que los peritos de los demandantes deberían haber suministrado conjuntamente con sus resultados de laboratorio^{6,30,31,42}.



HAVOC analizó el 76% de las muestras reportadas por los peritos de los demandantes a la Corte. Sin embargo no existe información de QA/QC y además HAVOC no tenía acreditación para realizar los análisis, por lo que no es posible analizar la calidad de sus datos de manera convencional. Por esta razón sus resultados solo pudieron evaluarse en cuanto a su razonabilidad, lo cual se presenta más adelante en este informe.

9. Los peritos de los demandantes excedieron los límites de tiempo para el procesamiento de las muestras.

El límite de tiempo de procesamiento de las muestras se define como el período transcurrido entre la recolección de una muestra y su primera extracción en el laboratorio. Para algunos análisis, el límite de tiempo es de tan solo 24 horas. Este es el caso de las muestras de agua que necesitan ser analizadas para detectar cromo hexavalente. En 16 de las 21 inspecciones judiciales en las que los peritos de los demandantes tomaron muestras de agua, las muestras se analizaron para detectar cromo hexavalente. En el 74% de los 21 sitios, se excedió el límite de tiempo para análisis de la muestra, y en el 26% restante, no se pudo determinar si se había excedido el tiempo ya que no se especificó ni en la cadena de custodia ni en la hoja de resultados la hora en la cual el laboratorio recibió la muestra. Si las muestras no se analizan dentro del periodo de tiempo especificado por el método en particular, los resultados se consideran inválidos. La Figura 9 muestra un ejemplo de cómo se excedió el límite de tiempo

para el análisis de cromo hexavalente en muestras tomadas durante la inspección judicial del sitio SSF-18.

Figura 9. El límite de tiempo de procesamiento o de retención de las muestras para el análisis de cromo hexavalente se excedió (Ejemplo: inspección judicial del sitio SSF-18)

Cadena de Custodia, ubicada en el Anexo B del Informe del Perito:
Sección donde se observa la fecha en que se tomaron las muestras.

NOMBRE DEL POZO O ESTACION <i>Pozo Sirishuifindi-18</i>		PAGINA: <i>2</i>					
SOLICITANTE: <i>Dr. Luis Villacreses</i>		FECHA: <i>2005-10-13</i>					
PROCEDIMIENTO SGA No. 001:							
CODIFICACIÓN		UBICACIÓN	ANÁLISIS SOLICITADOS				
CÓDIGO FINAL	CÓDIGO DE CHEVRONTEXACO	Longitud	Latitud	Altura msnm	HAPs	TPHs	Ba, Cr, Ni, Zn
<i>SSF18-1111-ED2-GWI-NF(2,0)</i>					X	X	X

El cromo hexavalente tiene un tiempo de retención de 24 horas. Esta muestra se tomó el 13 de octubre del 2005 y solo pudo haber sido analizada después del 15 de octubre del 2005, por lo tanto, el tiempo de retención se excedió.

FECHA DE RECEPCIÓN: *15 de Octubre de 2005*
 LUGAR DE MUESTREO: *Pozo Sirishuifindi-18*
 FECHA DE ANÁLISIS: *Del 15 al 25 de Octubre de 2005*
 FECHA DE EMISIÓN: *26 de Octubre de 2005*

Resultados de Laboratorio, ubicados en el Anexo C del Informe del Perito:
Sección donde se observa la fecha de recepción de las muestras

BARIO mg/l	CROMO ^{VI} mg/l	NIQUEL mg/l	CADMIO mg/l
<i>F APHA 3500 Ba-B</i>	<i>EPA 7196 A</i>	<i>APHA 3500 NI-B</i>	<i>APHA 3500 C</i>

10. Los datos de laboratorio del perito de los demandantes carecen de “calificadores” de datos.

La falta de calificadores de datos en los informes del laboratorio HAVOC hace imposible la evaluación de la utilidad de los resultados analíticos. Los calificadores de datos son exigidos por las agencias de protección ambiental del mundo entero para identificar fallas o problemas de calidad de los datos. Por ejemplo, si un compuesto específico está presente en la muestra del blanco (muestra de control de calidad) del método y en la muestra de campo, entonces se puede colocar una “B” junto al resultado de la muestra. De esta forma el usuario de los datos sabrá que la concentración del compuesto analizado puede ser sospechosa. En la Tabla 6 se suministra una lista de los calificadores de datos típicamente utilizados.

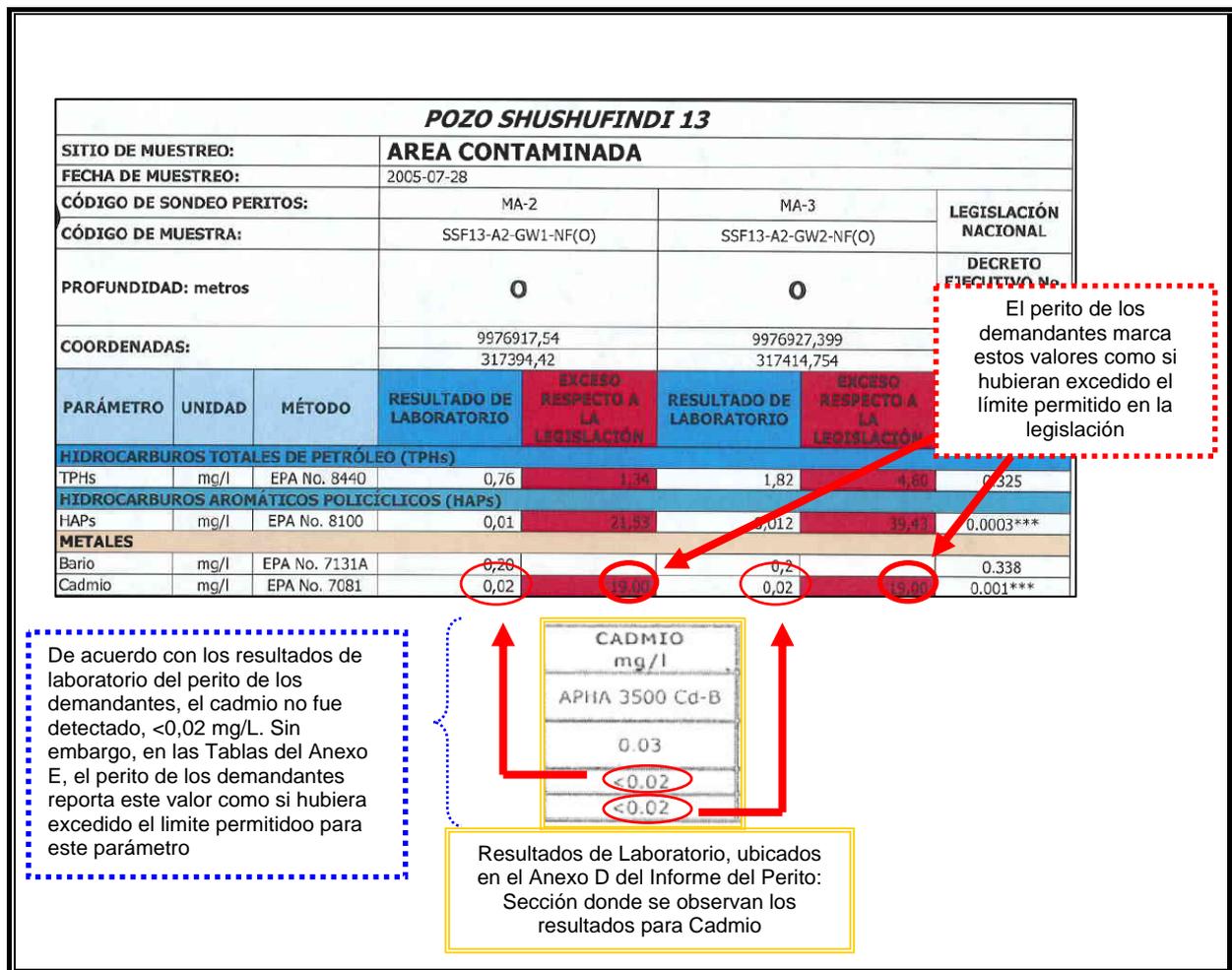
Tabla 6: Lista de calificadores de datos típicamente utilizados para identificar problemas de control de calidad en los reportes de laboratorio.

Calificador	Uso
U	El analito fue analizado pero no se detectó al nivel específico para la muestra reportada.
B	Se detectó en la muestra analizada en una concentración 5 veces menor a la detectada en el blanco.
J	Valor estimado, inferior al límite de cuantificación.

Calificador	Uso
E	Valor estimado, excede el límite superior de calibración.
NA	No aplica.
D	Se realizó una segunda dilución.
D1	Se realizó una tercera dilución
^a	Valor fuera de los límites de QC.
§	Valor del “surrogate” fuera del rango aceptable.
X	No es posible calcular la diferencia porcentual relativa (RPD); un resultado se encuentra debajo del límite de detección, el otro está por encima del límite de reporte.
G	Interferencia de la matriz
P	Más de 40% RPD entre las dos columnas, el mayor valor se reporta de acuerdo al método.
I	Debido a la interferencia, se reporta el menor valor.
N	Recuperación del estándar añadido (Spike) fuera de los límites del QC.
E	Estimado debido a interferencia (metales).
∞	Duplicado fuera de los límites de 1 QC.
P	Compuesto estándar (Spike) añadido (metales).
C	La concentración de la muestra es > 4 veces mayor al nivel del estándar añadido (spike), los límites de recuperación no aplican (metales).

Hay varios casos en los que los peritos de los demandantes afirman que la presencia de compuestos químicos en las muestras analizadas, cuando de hecho estos compuestos no se detectaron. Los peritos de los demandantes también han cometido el tremendo error de aducir que las concentraciones de compuestos químicos exceden las normas regulatorias, cuando estos compuestos químicos no han sido detectados. En los informes de laboratorio utilizados por los peritos de los demandantes, cuando las concentraciones de un compuesto específico son menores que el límite de detección, estos resultados se expresan con el signo “<” que se lee “menor que.” En varios casos, estos resultados fueron alterados intencionalmente por los peritos de los demandantes (y por el Sr. Cabrera), quien omitió el signo “<” y reportó los límites de detección como concentraciones reales. Este tipo de alteración intencional de los datos de laboratorio es inaceptable. En la Figura 10 se puede ver un ejemplo en el que el perito de los demandantes cometió este error.

Figura 10. El perito de los demandantes omitió el signo “<” y señaló que se había excedido la norma regulatoria (Ejemplo: inspección judicial del pozo Shushufindi-13).



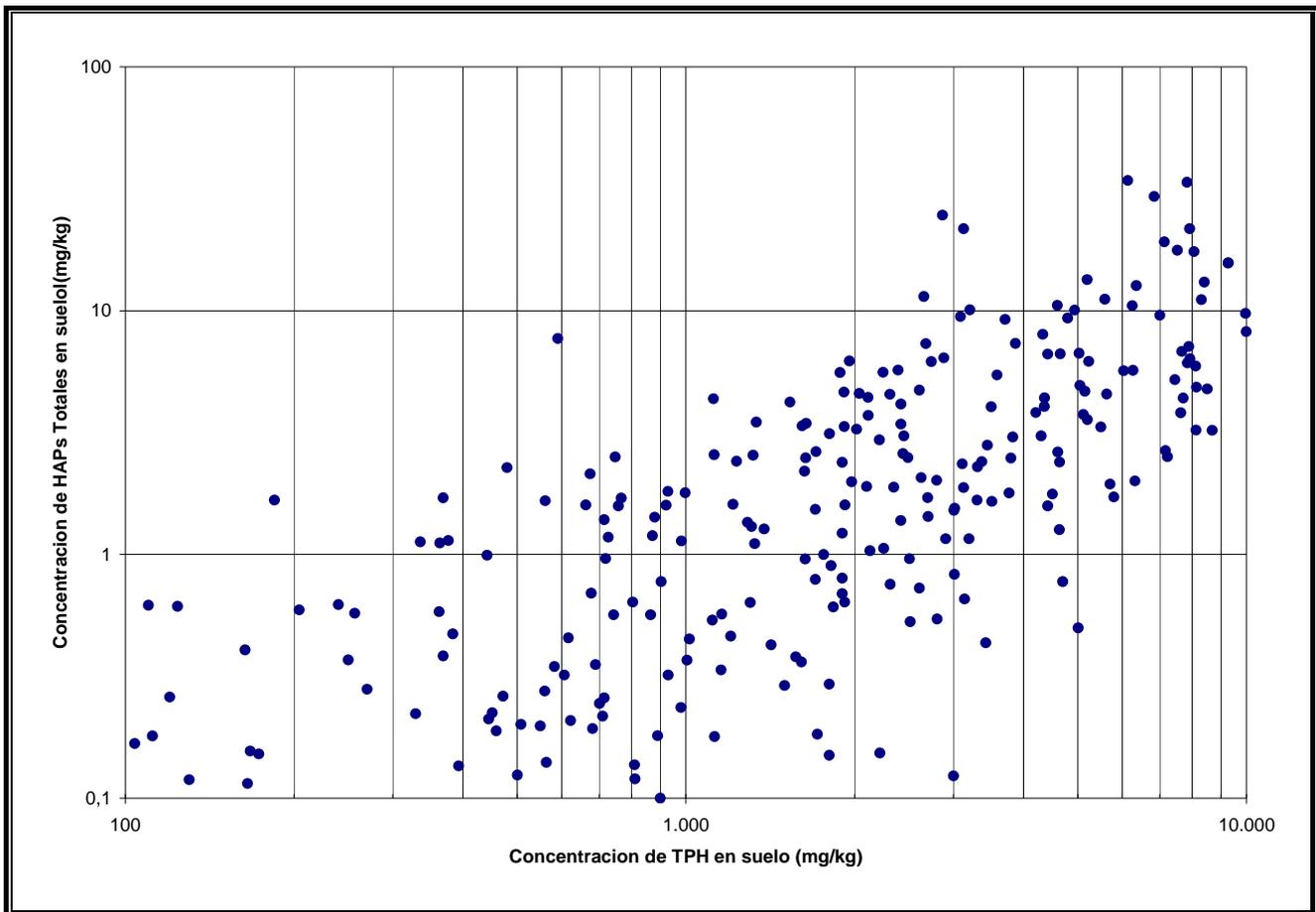
11. La evaluación técnica de los análisis químicos de HAVOC indica que los datos de HAVOC no son razonables y están seriamente errados.

a. Los resultados de TPH y HAP de HAVOC están seriamente errados. Debido a que la información que ha suministrado HAVOC sobre su control de calidad es insuficiente, la calidad de los datos se evaluó examinando cuan razonables son, es decir, si tienen sentido desde el punto de vista técnico. Dentro de las áreas impactadas con petróleo existen ciertas tendencias reproducibles que pueden ser utilizadas para evaluar si los datos químicos son razonables. Por ejemplo, existe una relación generalmente lineal entre los TPH y la concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) totales, que son un subgrupo de los TPH. Cuando los datos no muestran esta tendencia sino que parecen aleatorios, la mayoría de las veces se debe a sesgo analítico. La Figura 11 representa la distribución de TPH vs HAP en las muestras de suelo analizadas por los peritos de la demandada durante las inspecciones judiciales⁴⁴. La Figura 12 representa la misma gráfica para los datos de los peritos de

⁴⁴ Se utilizaron los 6 HAP: benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, criseno, naftaleno, fenantreno y pireno para tener datos comparables para los peritos de la demandada y los peritos de los demandantes. Se seleccionaron estos 6

los demandantes que suministró el laboratorio HAVOC. Dentro de los datos de los peritos de la demandada, se observa una clara tendencia entre los TPH y los HAPs, mientras que los resultados de HAVOC indican una distribución aleatoria. La aleatoriedad observada en los resultados de HAVOC indica que los métodos de laboratorio empleados por HAVOC introducen un enorme sesgo analítico.

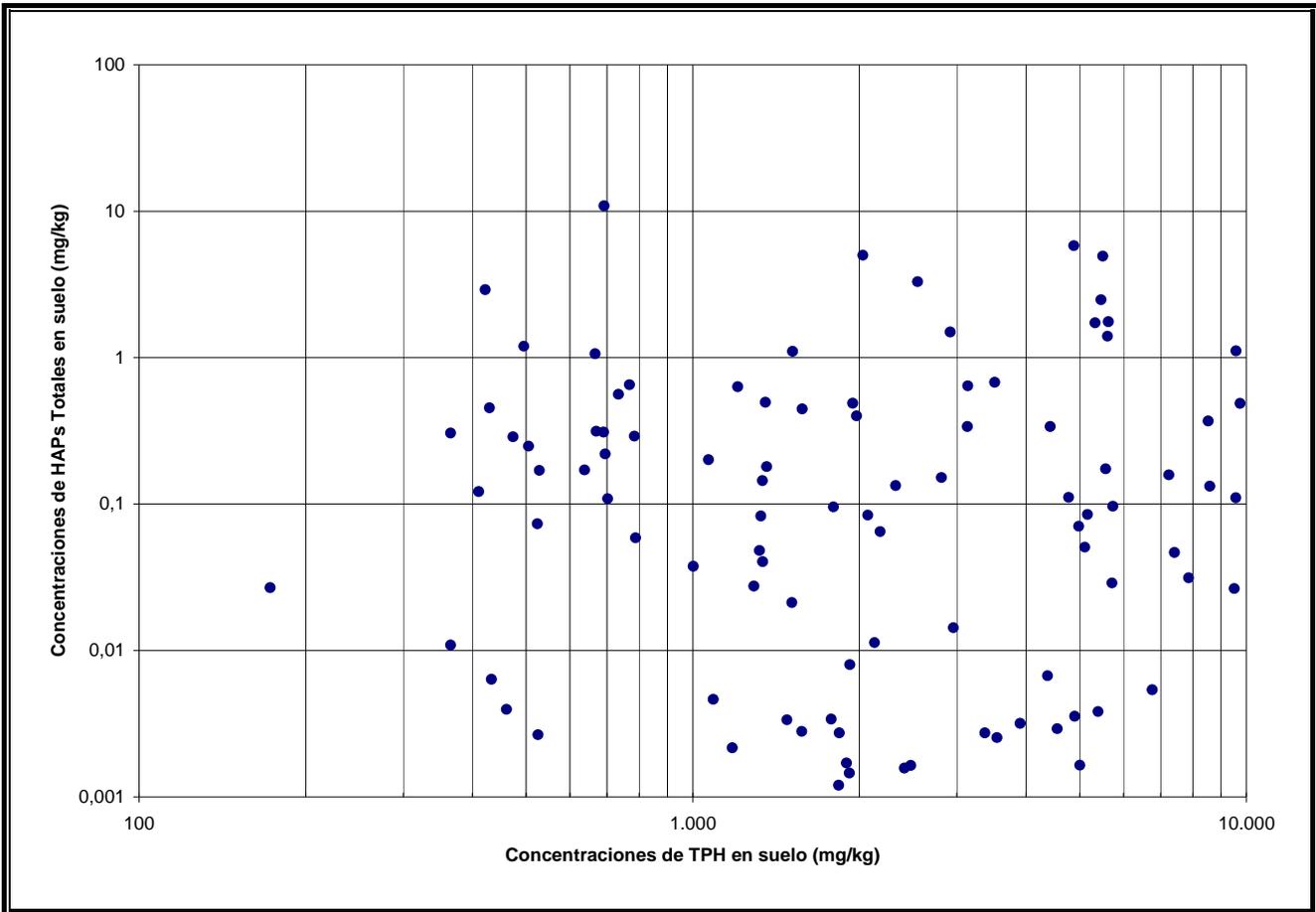
Figura 11. Concentración de TPH vs HAP totales en las muestras de suelo analizadas por los peritos de la demandada en las inspecciones judiciales⁴⁵. Se observa una tendencia lineal entre los TPH y los HAP lo que significa que los datos son razonables.



HAPs porque fueron los HAPs analizados con mayor frecuencia por los peritos de los demandantes y era necesario asegurar que la suma de los HAPs fuera equivalente para ambas partes.

⁴⁵ Para este análisis, las concentraciones de los HAPs individuales se sumaron para obtener el valor de HAP total, lo cual no es apropiado para evaluar riesgos potenciales para la salud o el medio ambiente.

Figura 12. Concentración de TPH vs HAP totales en las muestras de suelo analizadas por los peritos de los demandantes en las inspecciones judiciales⁴⁶ los cuales fueron obtenidos por HAVOC. Se observa una distribución aleatoria por lo que los datos no son razonables.



Se realizó un segundo análisis para evaluar cuan razonables son los resultados de HAP en suelos. Se conoce que los dos compuestos HAP, criseno y benzo(a)antraceno, se biodegradan a la misma velocidad y se comportan de manera similar en el ambiente⁴⁷. Dentro de los límites razonables de error, la relación criseno/benzo[a]antraceno debe estar dentro del rango presentado en la Tabla 7 para suelos del Oriente impactados con petróleo. Por lo tanto, si la relación criseno/benzo[a]antraceno en suelos impactados con petróleo de diferentes fuentes, es muy diferente a la misma relación en el crudo de fuente, entonces las concentraciones de HAP reportadas son sospechosas, ya que violan las relaciones químicas básicas explicadas previamente.

La Figura 13 compara la relación criseno/ benzo[a]antraceno en las muestras de suelo impactado con petróleo reportadas por HAVOC para los peritos de los demandantes, y las reportadas por el laboratorio utilizado por los peritos de la demandada. Como se explicó anteriormente, la relación criseno/benzo[a]antraceno debe estar dentro de un rango bastante

⁴⁶ Para este análisis, en algunos casos se computaron las concentraciones de HAP totales sumando las concentraciones de los HAP individuales. Esto no es apropiado para evaluar riesgos potenciales para la salud o el medio ambiente. En otros casos, los peritos de los demandantes sólo informaron los HAP totales.

⁴⁷ Uhler, A.D., Emsbo-Mattingly, S.D. 2006. Environmental stability of HAP source indices in pyrogenic tars. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 76:689-696.

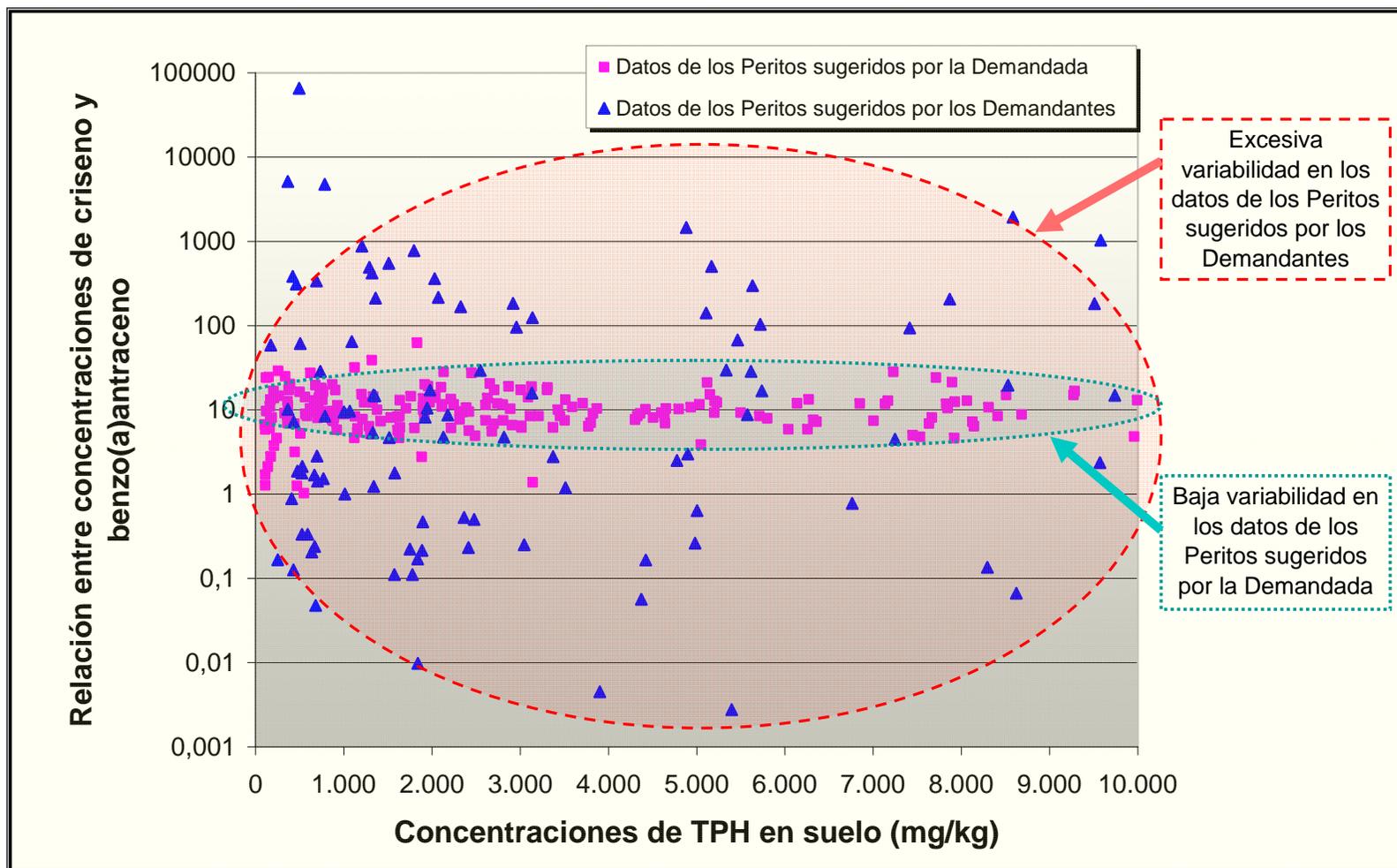
estrecho, independientemente de la concentración de TPH. Los resultados de los peritos de la demandada generalmente se encuentran dentro del mínimo y el máximo que se muestran en la Tabla 7 y sus resultados no dependen de la concentración de TPH (es decir, el contenido de petróleo).

Las muestras de los peritos de la demandada se analizaron bajo estrictos criterios de calidad para asegurar que los complejos datos analíticos fueran reportados con la suficiente exactitud y precisión. Los resultados químicos de HAVOC documentan una tendencia contraria. Sus datos varían en más de cuatro (4) órdenes de magnitud y parecen ser aleatorios, y no mantienen relaciones criseno/benzo[a]antraceno constantes al aumentar los TPH. Esto significa que los datos de HAVOC no son razonables, violan los principios científicos básicos y están seriamente errados. Además, no se suministró ninguna información de QC para documentar la exactitud y la precisión de los datos o para permitir al científico interesado entender si el origen del problema yace en los datos de TPH, HAP o ambos.

Tabla 7. Relación criseno/benzo[a]antraceno en 19 muestras de petróleo crudo del Oriente. Los valores de dicha relación entre los HAPs se encuentran en un rango relativamente estrecho.

Fuente	n	Benzo[a]antraceno (BAA) Concentración en mg/kg de petróleo	Criseno (CHR) Concentración en mg/kg de petróleo	CHR/BAA Relación
Oriente	1	1,4	13	9,3
Shushufindi	1	1,0	14	14
Shushufindi-Sudoeste	26	2,2	17	7,7
Shushufindi-Norte	3	2	15	7,5
Shushufindi-Sur	5	1,8	19	10,6
Shushufindi-Central	11	1,9	18	9,5
Sacha-Central	21	2,3	21	9,1
Sacha-Sur	3	0,94	14	14,9
Sacha-Norte 1	5	0,71	17	23,9
Sacha-Norte 2	3	1,3	19	14,6
Lago Agrio	1	1,5	15	10,0
Lago Agrio-Norte	12	2,6	30	11,5
Lago Agrio-Central	3	1,1	23	20,9
Aguarico	3	1,5	23	15,3
Guanta	3	1,5	24	16,0
Yuca	3	0,79	17	21,5
Cononaco	3	0,6	14	23,3
Auca	3	0,87	18	20,7
Atacapi	7	1,4	25	17,9
			Mínimo	7,5
			Máximo	23,9

Figura 13. Los resultados del laboratorio HAVOC demuestran que la relación $\text{riseno}/\text{benzo(a)antraceno}$ varía en muchos órdenes de magnitud, por lo que los valores de HAP están seriamente errados.



b. Los resultados de metales obtenidos por HAVOC están seriamente errados. Además de los problemas con los resultados analíticos de TPH y HAPs, HAVOC ha exhibido problemas similares con los análisis de metales en las muestras ambientales. Por ejemplo, Proctor (2008)⁴⁸ realizó un estudio exhaustivo de cientos de muestras de suelo, sedimento y agua que fueron analizadas en cuanto a cromo total y hexavalente [Cr(VI)] en las muestras tomadas en las inspecciones judiciales por los peritos de los demandantes y la demandada. Basándose en su propio análisis, la Sra. Proctor llegó a la conclusión de que “*más del 98% de los datos de Cr(VI) de los demandantes no se analizaron utilizando un método que sea válido para Cr(VI).*”⁴⁸

Comparar muestras de agua compartida es una prueba de razonabilidad química que se usa con frecuencia para evaluar el sesgo analítico entre dos laboratorios. Se prevé una pequeña variabilidad siempre que dos laboratorios distintos analizan las mismas muestras, sin embargo, una diferencia de varios órdenes de magnitud entre los resultados de las muestras indica que hay un problema de control de calidad. Los peritos de los demandantes y los peritos de la demandada analizaron cuarenta y dos (42) muestras de agua compartida para detectar trazas de metales. Las pequeñas concentraciones de los metales traza (p. ej., cobre, zinc, cadmio) en las muestras de agua muchas veces son sobreestimaciones (los resultados de laboratorio tienden a ser altos) debido a la presencia natural de estos metales en el polvo suspendido en el aire. Cuando se miden metales traza en niveles de partes por billón en el agua, es necesario tomar medidas extremas para asegurar que las muestras de laboratorio no se contaminen. Estas medidas incluyen una exhaustiva limpieza de todos los frascos y equipos con ácidos libres de trazas, y trabajar en un ambiente controlado para minimizar la exposición al aire urbano/ambiente no filtrado que puede ser una fuente importante de contaminación de trazas metálicas en las muestras de agua. Se usan blancos de laboratorio para evaluar si se podrían haber agregado a las muestras contaminantes presentes en el laboratorio. Sin embargo, los laboratorios utilizados por los peritos de los demandantes no suministraron información suficiente para evaluar si esto ocurrió.

Los laboratorios utilizados por los peritos de los demandantes y los peritos de la demandada analizaron cuarenta y una (41) muestras de agua compartida para detectar cadmio. De los 41 grupos de resultados de las muestras, sólo el 39% (16/41) obtuvieron resultados similares (ninguna de las partes detectó cadmio en las muestras). El sesenta y un por ciento (61% ó 24/41) de las muestras demostraron que los datos de los peritos de los demandantes tendieron a ser altos. De hecho, los resultados de los peritos de los demandantes con frecuencia fueron de uno a cuatro órdenes de magnitud *más altos* que los resultados de la demandada. Además, la presencia de resultados repetitivos de cadmio de 0,001 mg/l en los datos de los peritos de los demandantes sin ningún calificador asociado, probablemente se deban a que se confundieron concentraciones verdaderas con los límites de detección de cadmio. Las elevadas concentraciones de cadmio en las muestras de agua de los peritos de los demandantes indican un control deficiente de la calidad en el laboratorio, en donde es probable que haya habido exposición a partículas de aire urbano.

El gran sesgo positivo de los datos de HAVOC tiene un efecto significativo sobre la interpretación exacta de los datos. Por ejemplo, existen criterios de la USEPA y la

⁴⁸ Proctor, D. 2008. Refutación de la Afirmación del Señor Cabrera con Relación a la Presencia de Cromo Total y Hexavalente en Sitios de Exploración y Producción de Petróleo en Ecuador. Afirmación Relacionada con el Proceso Judicial de María Aguinda y otros en contra de Chevron Corporation. Exponent, Inc. Irvine, CA.

Organización Mundial de la Salud (OMS) para la concentración de ciertos metales en el agua potable. Por lo tanto, el sesgo positivo aumenta erróneamente el número de muestras que exceden estos criterios. En la Tabla 8 se muestra una comparación de los resultados de los peritos de la demandada y de los resultados de HAVOC utilizados por los peritos de los demandantes.

Tabla 8. Comparación de los resultados del análisis químico del agua presentados por los peritos de la demandada y los peritos de los demandantes (HAVOC) en las muestras compartidas.

Metal	N.º de muestras que excedieron las normas de USEPA u OMS con respecto al agua potable (Peritos de la Demandada)	N.º de muestras que excedieron las normas de USEPA u OMS con respecto al agua potable. (Peritos de los Demandantes)	Concentración máxima (mg/l) (peritos de la Demandada)	Concentración máxima detectada (mg/l) (peritos de los Demandantes)
Bario	4*	25	3,77	4
Cadmio	0	15	0,0029J	7,9
Níquel	1	15	0,244	1,191

Notas:

*Las 4 muestras se tomaron en la estación Aguarico donde Petroecuador tenía una fuga documentada de 1000 barriles por día de agua de producción no tratada.

J: concentración estimada

Esta es una muestra muy clara de cómo una técnica de laboratorio inapropiada y deficiente se traduce directamente en una evaluación ambiental también deficiente. Los peritos de los demandantes reportaron muchas más muestras que excedían los criterios de la EPA u OMS para el agua potable en comparación con los resultados de los peritos de la demandada. Esto es asombroso si consideramos que ambas partes tomaron muestras exactamente en los mismos lugares. Dado el sesgo positivo observado en las muestras compartidas y en el estudio denominado “doble ciego” (explicado en mayor detalle en la Sección 12 de este informe), y considerando el hecho de que los peritos de los demandantes no han suministrado datos de control de calidad que respalden sus resultados analíticos, **los datos de HAVOC sobre trazas de metales en el agua no son confiables y no pueden usarse para monitorear, evaluar o tomar decisiones sobre el medio ambiente.**

12. *La evaluación de una muestra desconocida por duplicado (evaluación “doble ciego”) del laboratorio HAVOC confirma que este no es apto para realizar los análisis químicos ambientales establecidos en el programa de inspecciones judiciales.*

En una evaluación de muestras desconocidas por duplicado, un tercero (laboratorio) no relacionado, prepara y entrega muestras testigo al laboratorio a ser evaluado, el cual desconoce que las concentraciones de las sustancias químicas objeto de la evaluación están predeterminadas. El tercero entonces evalúa los resultados y envía su informe final al cliente (en este caso, la demandada). Este tipo de estudio a menudo se usa para determinar *de*

manera independiente si un laboratorio es idóneo para realizar los análisis químicos requeridos dentro de un programa ambiental específico.

Ya que el laboratorio HAVOC se negó a suministrar la información de control de calidad estándar necesaria para determinar la validez de sus resultados analíticos, se decidió evaluar su capacidad de análisis químico mediante el análisis de muestras desconocidas por duplicado. ***Los resultados de este estudio muestran que HAVOC no posee la infraestructura ni los conocimientos necesarios para medir de manera confiable los compuestos requeridos en las inspecciones judiciales.***

Dos organizaciones separadas y respetables se encargaron de este estudio independiente: Wibby Environmental (un laboratorio ambiental ubicado en Golden, Colorado, EE. UU.) y Entrix (una firma de consultoría ambiental con una oficina en Quito). Wibby Environmental suministró muestras estándar de suelo y agua a HAVOC siguiendo una cadena de custodia de Entrix. HAVOC remitió los resultados a Entrix, quien a su vez envió los resultados directamente a Wibby Environmental para que los evaluara. Los resultados de este estudio de muestras desconocidas por duplicado, tal como se resumen en la Tabla 9, demuestran con un alto grado de certeza científica que HAVOC rutinariamente comete serios errores al realizar análisis de detección de metales, cromo hexavalente y HAPs en muestras de suelo y agua.

Tabla 9. Resumen de la evaluación de HAVOC mediante muestras desconocidas por duplicado.

Matriz	Análisis	Resultados
Agua	Metales	<i>75% de los resultados son inaceptables</i> - Ba, Cd, Cu, Ni. No informó sobre Cr o Pb.
Agua	Cromo VI	<i>50% inaceptable</i>
Agua	HAP total	<i>100% inaceptable</i>
Agua	HAP individuales	<i>> 97% inaceptable</i>
Suelo	Metales	<i>> 43% inaceptable.</i>
Suelo	Cromo VI	<i>100% inaceptable</i>
Suelo	HAP total	<i>100% inaceptable</i>
Suelo	HAP individuales	<i>> 69% inaceptable</i>

Las Figuras 14 a 17 suministran los resultados detallados de los análisis de HAP y trazas de metales. Las concentraciones analíticas y las matrices asociadas no se consideran complejas o difíciles de analizar y deben encontrarse perfectamente dentro de las capacidades analíticas y los límites de detección aducidos por HAVOC para el programa de inspecciones judiciales. La mayoría de los laboratorios ambientales certificados con experiencia en química ambiental pueden informar incorrectamente uno o dos compuestos y eso es de esperarse. ***Sin embargo, el rendimiento del laboratorio HAVOC es desastrosamente deficiente.*** En ninguna muestra ambiental fueron capaces de medir de manera confiable los HAPs (Figuras 14a (para los 8 HAPs en agua: acenaftileno, acenafteno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluorantreno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno), 14b, (para los 8 HAPs en agua: criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluorantreno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno, pireno), Figuras 15a (para los 8 HAPs en suelo: acenaftileno, acenafteno, antraceno,

benzo(a)antraceno, benzo(b)fluorantreno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno), Figura 15b (para los 8 HAPs en suelo: criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluorantreno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno, pireno)), y son sumamente deficientes en la mayoría de los análisis de trazas de metales tanto en las matrices de agua como de suelo (Figuras 16 y 17). Como se indicó anteriormente, también presentan graves problemas para el análisis de cromo hexavalente.

Figura 14a Resultados del estudio de muestras desconocidas duplicadas del laboratorio HAVOC – concentraciones de 8 HAPs en agua (acenaftileno, acenafteno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluorantreno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno).

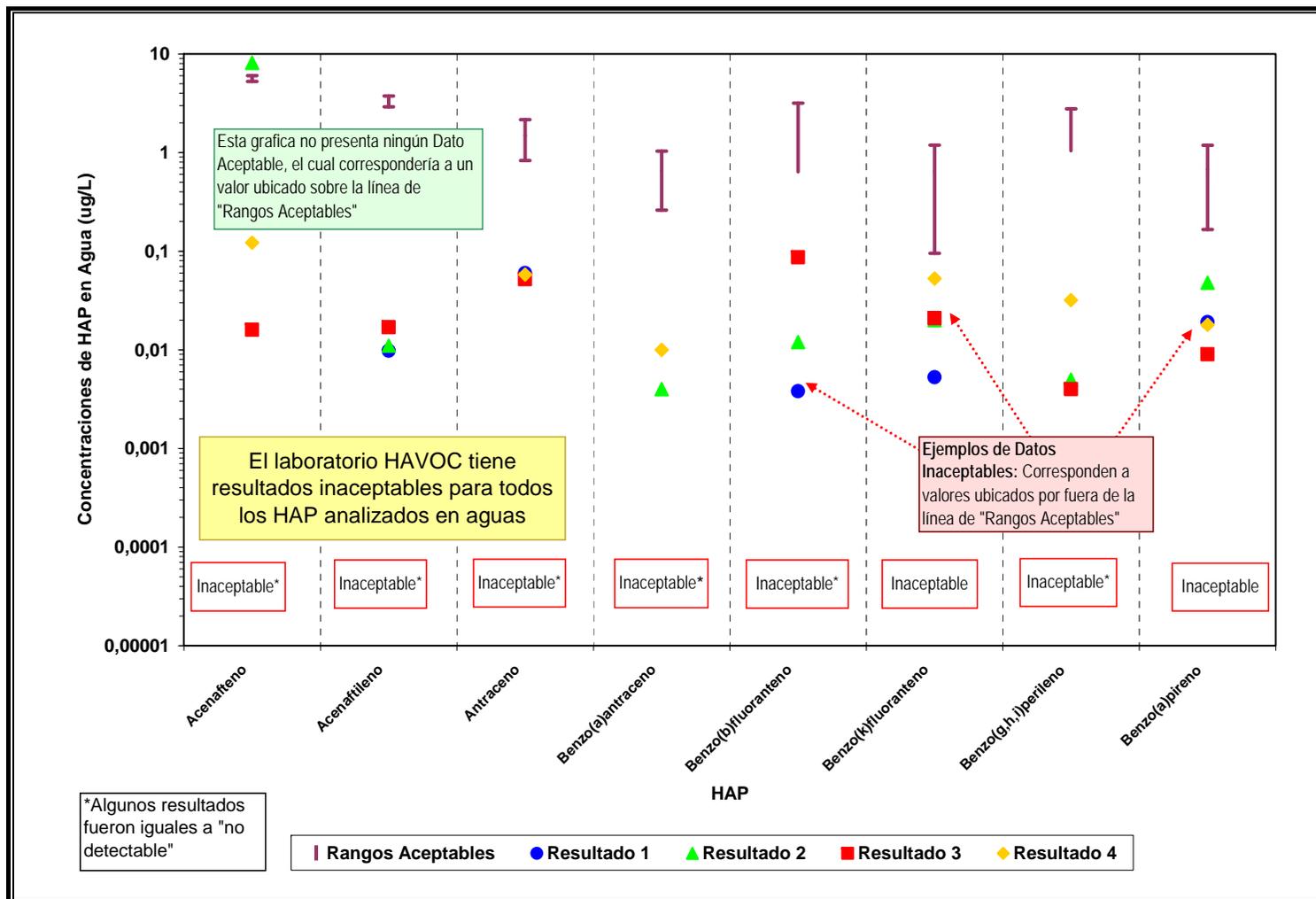


Figura 14b Resultados del estudio de muestras desconocidas duplicadas del laboratorio HAVOC – concentraciones de 8 HAPs en agua (criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluorantreno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno, pireno).

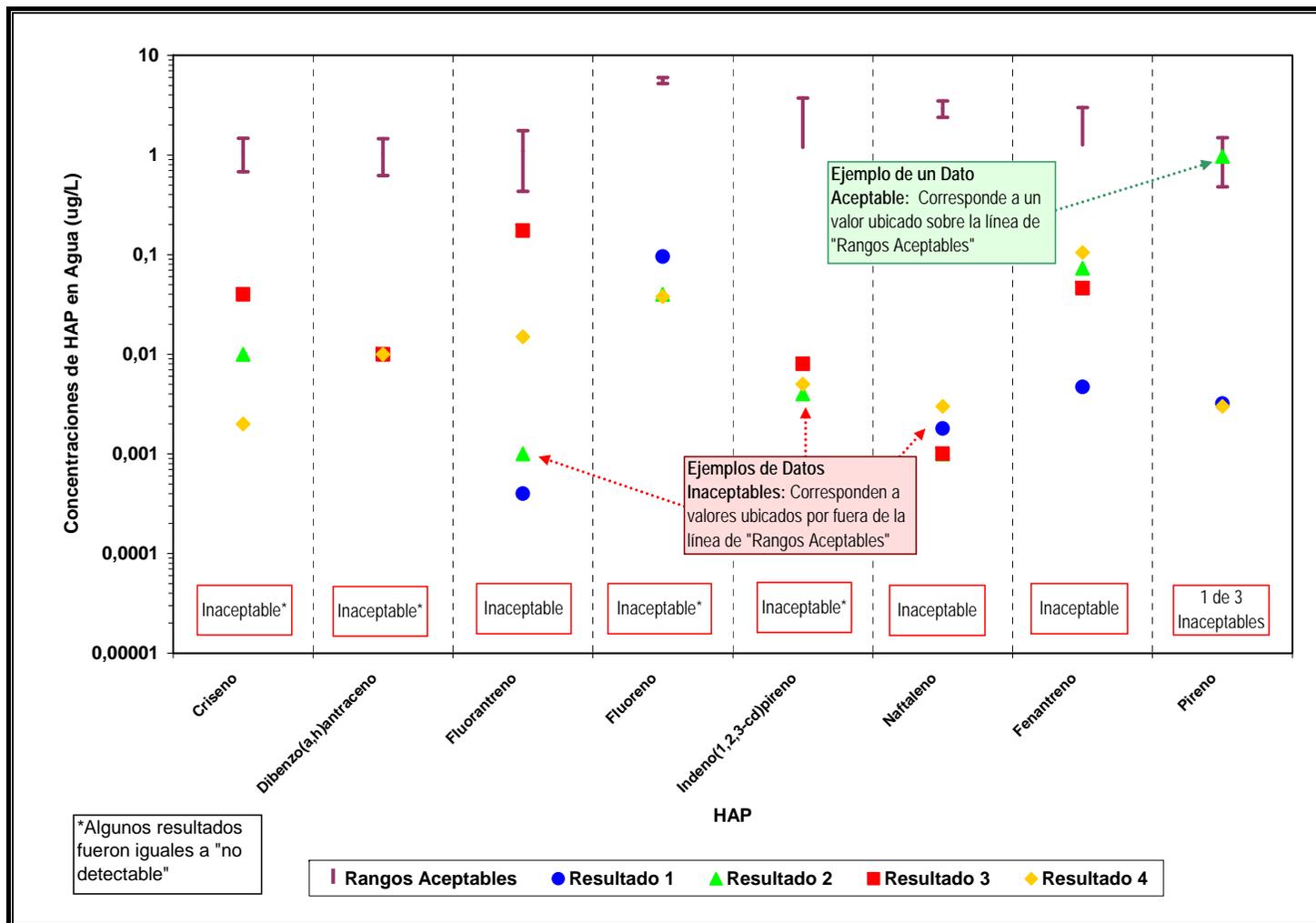


Figura 15a Resultados del estudio de muestras desconocidas duplicadas del laboratorio HAVOC – concentraciones de 8 HAPs en suelo (acenaftileno, acenafteno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluorantreno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno).

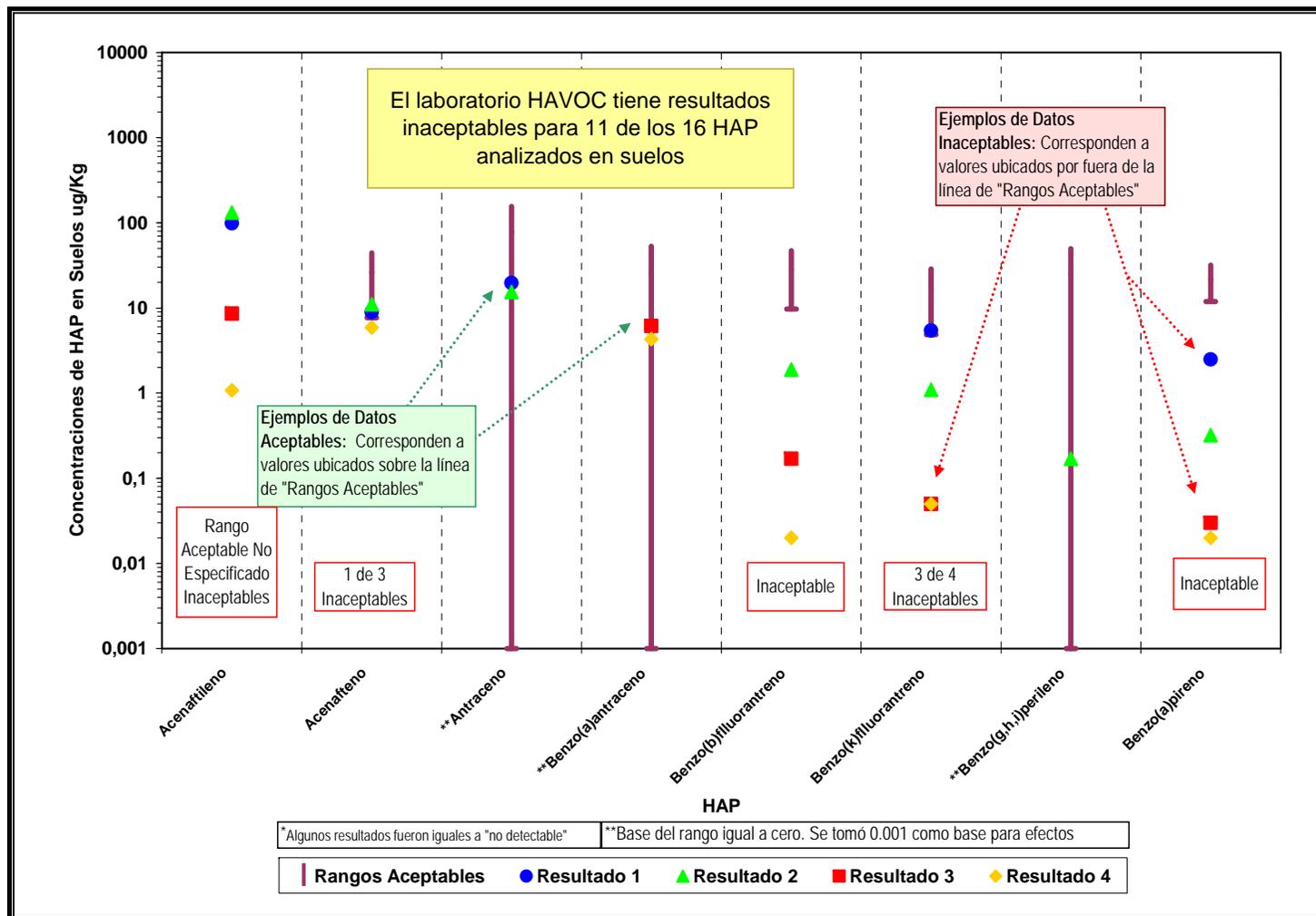


Figura 15b Resultados del estudio de muestras desconocidas duplicadas del laboratorio HAVOC – concentraciones de 8 HAPs en suelo (criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluorantreno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno, fenantreno, pireno).

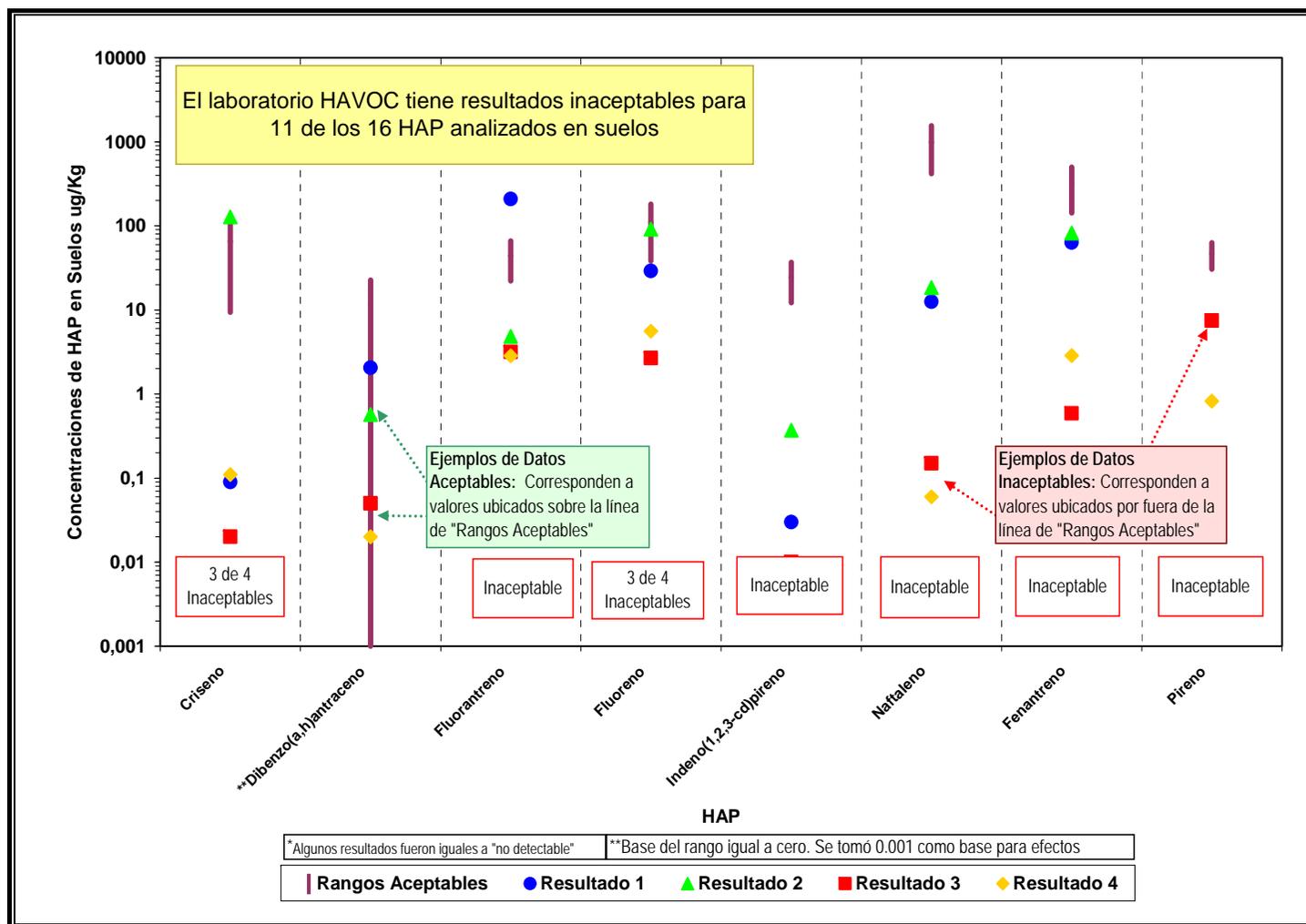


Figura 16 Resultados del estudio de muestras desconocidas duplicadas del laboratorio HAVOC – metales en agua

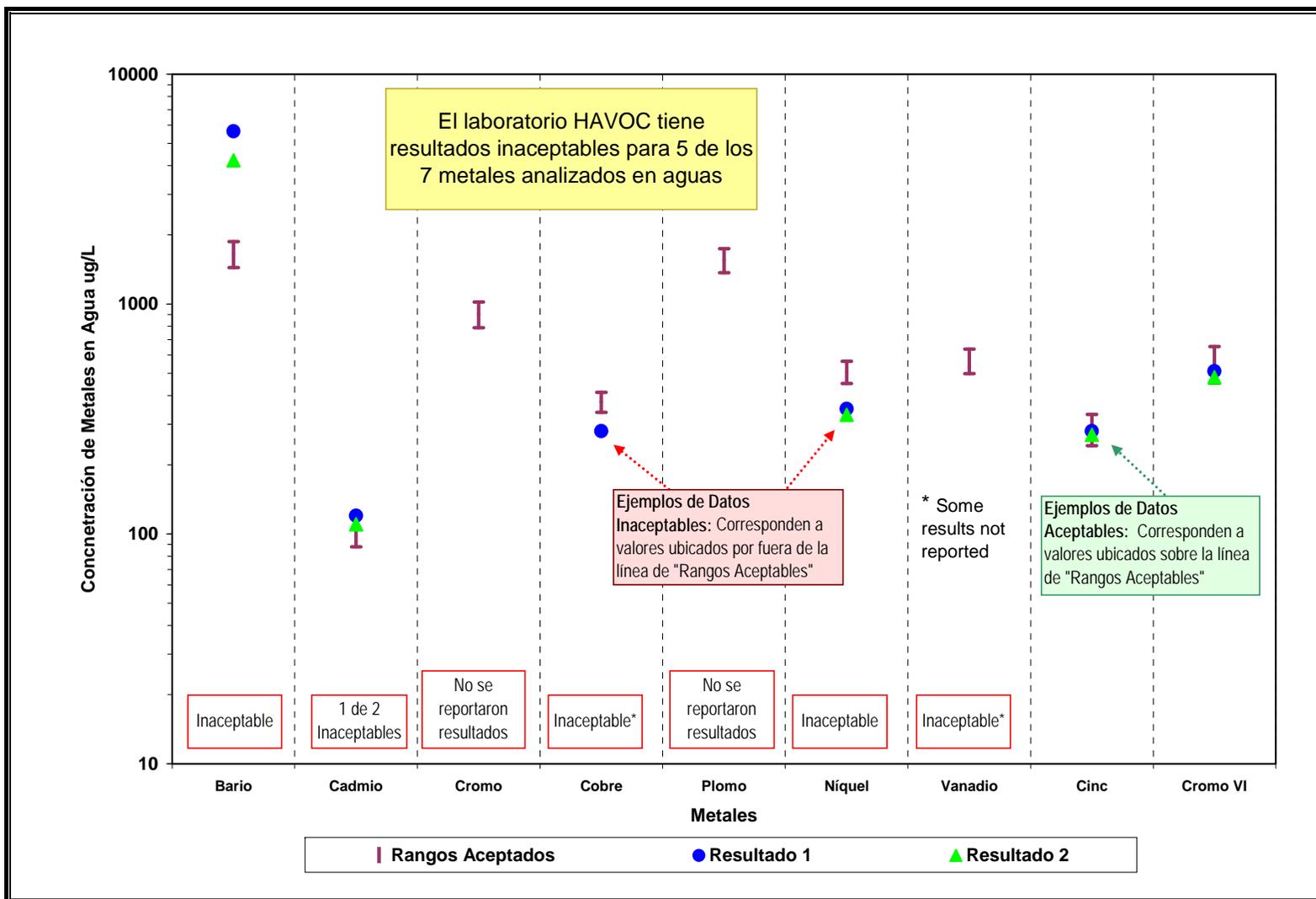
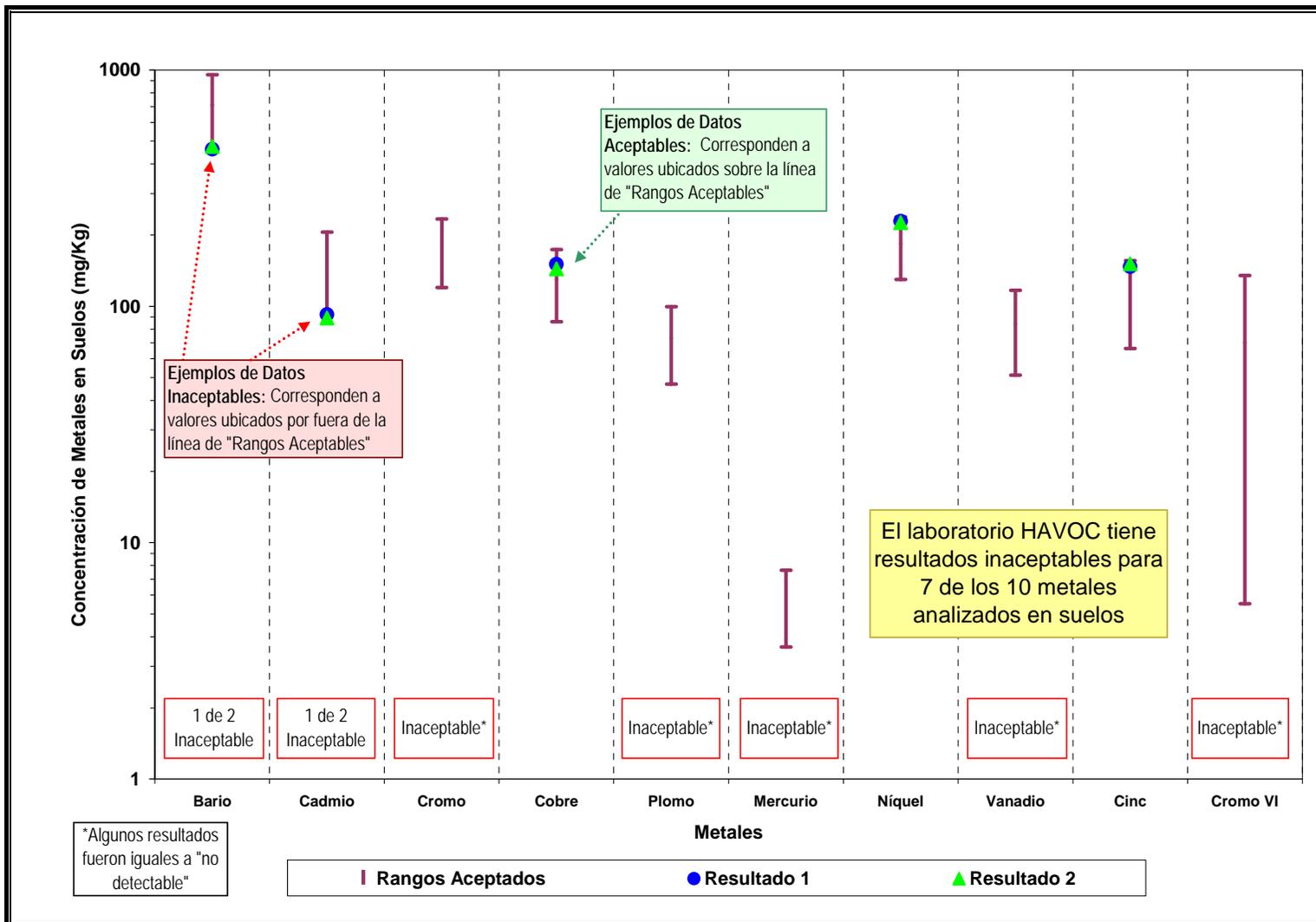


Figura 17 Resultados del estudio de muestras desconocidas duplicadas del laboratorio HAVOC – metales en suelo



13. *La incapacidad de examinar las instalaciones de HAVOC, los equipos y el Manual de Aseguramiento de la Calidad del laboratorio, en combinación con las cuestiones técnicas mencionadas anteriormente tienen un fuerte impacto en la transparencia y credibilidad del trabajo de HAVOC.*

En base a la revisión de la razonabilidad química, la evaluación de muestras desconocidas duplicadas y la gran variación observada en las muestras compartidas, resulta dudoso que: 1) HAVOC poseyera y mantuviera el equipo adecuado para llevar a cabo los análisis químicos de las inspecciones judiciales con algún nivel aceptable de exactitud o precisión y 2) HAVOC tuviera implementado un Programa válido de Aseguramiento de la Calidad en el Laboratorio (por ejemplo, Manual de Aseguramiento de la Calidad, Objetivos de Calidad, Procedimientos Estándar de Operación, estudios de validación de métodos y de límites de detección). A fin de evaluar esta cuestión, un tribunal en Quito intentó inspeccionar las instalaciones de HAVOC. Por desgracia, el personal de HAVOC o los abogados de los demandantes negaron el acceso a las instalaciones en ocho ocasiones distintas y el perito designado por el tribunal no pudo verificar las capacidades analíticas del laboratorio⁴⁹.

El laboratorio HAVOC se encuentra ubicado en el segundo piso de un edificio residencial (ver Figura 18). Durante una visita a las instalaciones se observó una manguera de escape en una ventana trasera abierta al lado de la cual funciona una guardería para niños. A fin de llevar a cabo los análisis químicos reportados por HAVOC, se deben usar y almacenar, de manera segura materiales peligrosos de forma de proteger a los trabajadores del laboratorio y a los residentes locales. Por ejemplo solventes y productos químicos explosivos, gases a alta presión, ácidos y muestras contaminadas. Además, los desechos peligrosos producidos durante la operación del laboratorio deben almacenarse cuidadosamente y desecharse en forma adecuada. Los laboratorios ambientales por lo general están ubicados en áreas comerciales o industriales con una extensa infraestructura (por ejemplo, sistema de incendios, campanas para gases, área de almacenamiento de gases a alta presión, área segura para almacenamiento de muestras refrigeradas, etc.) diseñada para manipular materiales peligrosos en forma segura. A excepción del sistema de ventilación con una manguera de escape cercano a la guardería (Figura 18), no se observó infraestructura de este tipo. Esta falta de infraestructura en un barrio residencial combinado con la desestimación de la orden del Juez para realizar una inspección a las instalaciones, no solo lleva a cuestionar la calidad del trabajo analítico de HAVOC, sino también su preocupación por los ciudadanos locales.

⁴⁹ Comunicado de prensa de Chevron.

Figura 18. Fotos del personal técnico de la demandada intentando inspeccionar el laboratorio HAVOC y foto de una manguera de escape del laboratorio HAVOC que cuelga de una ventana abierta cerca de una guardería.



14. Conclusiones

En base a mi análisis de los resultados analíticos de las inspecciones judiciales proporcionados por los peritos de los demandantes (76% de los cuales fueron analizados por el laboratorio HAVOC), los datos de los peritos de los demandantes fallan en todas las pruebas de calidad y no son confiables para ser utilizados en ninguna investigación ambiental. Las razones para ello se detallan a continuación:

- a) El personal de campo y de laboratorio empleado por los peritos de los demandantes no cumplió con el plan de muestreo (SP) y el plan de análisis (AP) aprobados por el tribunal.
- b) Los métodos de muestreo y el diseño del equipo de muestreo, utilizados para la toma de muestras de agua por parte de los peritos de los demandantes no son aceptables y tienden a introducir desviaciones falso positivas a través de la contaminación por material particulado.
- c) Los métodos de muestreo y el diseño del equipo de muestreo utilizado para la toma de muestras de agua por parte de los peritos de los demandantes tienden a presentar problemas de contaminación cruzada. Los peritos de los demandantes no proporcionaron muestras blanco a fin de evaluar el alcance de este problema.
- d) Los métodos de TPH utilizados por los peritos de los demandantes violan el AP y son métodos no específicos con tendencia a resultados falso positivos.
- e) El Método 8100 de la EPA utilizado por HAVOC para medir HAPs en suelos viola el AP y resulta inapropiado en muestras de suelo impactadas con petróleo.

- f) Los métodos de detección por fluorescencia en ultravioleta APHA 6440 y EPA 8310 utilizados por los peritos de los demandantes para medir HAPs en muestras de agua, resultan altamente sospechosos debido a que se reportaron límites de detección injustificadamente bajos y al impacto del material particulado en el análisis.
- g) La cadena de custodia, toma de muestras, temperaturas de almacenamiento y los informes de los peritos de los demandantes fueron pobremente o nada documentados.
- h) Los laboratorios de los peritos de los demandantes no proporcionaron datos de QC a fin de validar de manera independiente los datos analíticos.
- i) El laboratorio HAVOC utilizó el método incorrecto para el análisis de cromo hexavalente.
- j) La mayoría, posiblemente todos, los tiempos de espera para el análisis del cromo hexavalente en muestras de agua fueron violados.
- k) La falta de calificadores de datos en los informes de laboratorio hace que sea imposible la evaluación del uso de los datos químicos. Las agencias ambientales de todo el mundo requieren calificadores de datos para identificar desviaciones de calidad de los datos.
- l) Los datos analíticos de HAVOC no aprobaron las pruebas de razonabilidad química para metales y HAPs.
- m) El laboratorio HAVOC no aprobó la evaluación de muestras desconocidas duplicadas de suelo y agua para la mayoría de los metales traza y los HAPs.
- n) La negación de HAVOC de permitir una inspección de su laboratorio y su desaprobación de una evaluación de desempeño relativamente simple indican que este laboratorio no estaba calificado para llevar a cabo los análisis químicos de las inspecciones judiciales según se definió en el SP y el AP aprobados por el tribunal.
- o) El experto designado por el tribunal, el Sr. Cabrera, no tiene fundamentos técnicos para afirmar que *“la información generada por todos los laboratorios analíticos es válida y confiable.”*⁵⁰

En base a este exhaustivo análisis de los datos de los peritos de HAVOC, en mi opinión, existen graves fallas relacionadas con la calidad de los datos de laboratorio que efectivamente excluyen el uso de todos sus datos químicos para la determinación de la composición, fuente, transporte y destino del petróleo crudo y el agua de producción en el Oriente. Además, los peritos de los demandantes utilizaron, durante todas las inspecciones judiciales, programas de muestreo y programas analíticos que no reunieron ni siquiera los criterios más básicos para un estudio ambiental defendible. Por lo tanto, ninguno de los datos presentados por los peritos de los demandantes analizados por HAVOC, o los otros laboratorios, pueden considerarse datos válidos, legalmente justificables, por lo que no pueden ni deben usarse para la toma de decisiones en una demanda ambiental.

⁵⁰ Informe Sumario del Examen Pericial. Richard Stalin Cabrera. 24 de Marzo de 2008. Sección 3.2.6

Anexo 1.

**CONTROL DE CALIDAD DE DATOS DE LOS DEMANDANTES:
CONTROL DE CALIDAD Y MÉTODOS ANALÍTICOS DE HAVOC
EXTRAÍDO DEL INFORME TÉCNICO DEL SR. CABRERA³⁴**

Tabla 1. Información sobre el análisis de parámetros

Tipo de parámetro	Clase	Parámetro	Matriz	Método/Referencia	Límite de detección	Límite de cuantificación	Unidades
Orgánicos	TPH	TPH	Suelo/sedimento	EPA 8440, 418.1	0,2	30	mg/kg
			Agua	APHA 5520 F	0,2	0,3	mg/l
	HAP	HAP totales	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,003	0,003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,0003	0,0003	mg/l
	HAP individuales	Acenafteno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,0025	0,0025	mg/l
		Acenaftileno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,0025	0,0025	mg/l
		Antraceno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,0025	0,0025	mg/l
		Benzo(a)antraceno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,00025	0,00025	mg/l
		Benzo(a)pireno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,0025	0,0025	mg/l
		Benzo(b)fluoranteno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,0025	0,0025	mg/l
		Benzo(ghi)perileno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,00025	0,00025	mg/l
		Benzo(k)fluoranteno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg

Tipo de parámetro	Clase	Parámetro	Matriz	Método/Referencia	Límite de detección	Límite de cuantificación	Unidades
			Agua	APHA 6440	0,000026	0,000026	mg/l
		Criseno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,000026	0,000026	mg/l
Orgánicos		Dibenzo(ah)antraceno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,0025	0,0025	mg/l
		Fenantreno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,0025	0,0025	mg/l
		Fluoranteno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,0005	0,0005	mg/l
		Fluoreno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,0025	0,0025	mg/l
		Indeno(1,2,3-cd)pireno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,000025	0,000025	mg/l
		Naftaleno	Suelo/sedimento	EPA 8310 / 3545	0,0003	0,0003	mg/kg
			Agua	APHA 6440	0,035	0,035	mg/l
	Fenoles	Fenoles	Agua	APHA 5530 C	0,001	0,005	mg/l

Tabla 1. Información sobre el análisis de parámetros

Tipo de parámetro	Clase	Parámetro	Matriz	Método/Referencia	Límite de detección	Límite de cuantificación	Unidades
Inorgánicos	Metales	Bario	Suelo/sedimento	EPA 3050 / 7081	0,02	8,33	mg/kg
			Agua	APHA 3113	0,02	0,12	mg/l
		Cadmio	Suelo/sedimento	EPA 3050 / 7130	0,02	3,33	mg/kg
			Agua	APHA 3111-Cd B	0,02	0,02	mg/l
		Cobre	Suelo/sedimento	EPA 7210	0,09	8,33	mg/kg
			Agua	APHA 3111-Cu B	0,09	0,06	mg/l
		Cromo	Suelo/sedimento	EPA 7190	0,09	0,1	mg/kg
			Agua	APHA 3111-Cr B	0,09	0,1	mg/l
		Cromo VI	Suelo/sedimento	EPA 7196A / 3060A	0,09	0,1	mg/kg
			Agua	APHA 3500-Cr D	0,01	0,03	mg/l
		Níquel	Suelo/sedimento	EPA 7520	0,1	8,33	mg/kg
			Agua	APHA 3111-Ni B	0,1	0,05	mg/l
		Plomo	Suelo/sedimento	EPA 7420	0,5	16,67	mg/kg
			Agua	APHA 3111-Pb B	0,5	0,08	mg/l
		Vanadio	Suelo/sedimento	EPA 7011	0,08	8,33	mg/kg
			Agua	APHA 3113	0,08	0,08	mg/l
		Zinc	Suelo/sedimento	EPA 7950	0,02	8,33	mg/kg
			Agua	APHA 3111-Zn B	0,02	0,20	mg/l

Tabla 2. Control de calidad: preguntas generales

Preguntas generales	Respuestas
¿Revisa la cadena de custodia y compara con las muestras?	SÍ, Protocolo Técnico Interno, PT-12 Manipulación de ítems a analizar
¿Verifica las condiciones de los recipientes de las muestras al recibirlos (integridad del recipiente, tapas, sellos)?	SÍ, Protocolo Técnico Interno, PT-12 Manipulación de ítems a analizar
¿Implementa un sistema de rastreo (registros) para el progreso de la muestra y las partes responsables (preparación previa, medición y eliminación)?	SÍ, Protocolo Técnico Interno, PT-12 Manipulación de ítems a analizar
¿Verifica las temperaturas de la hielera al recibirla?	SÍ, Protocolo Técnico Interno, PT-12 Manipulación de ítems a analizar
¿Es el rango de temperatura aceptable en la hielera?	4 – 10°C
¿Verifica la adecuada preservacion de las muestras?	SÍ, Protocolo Técnico Interno, PT-12 Manipulación de ítems a analizar
¿Cuáles son las técnicas de preservacion requeridas y el tiempo de almacenamiento máximo para el análisis?	Referencia APHA / EPA para análisis de agua y suelo
¿Asegura que el análisis se realiza dentro del límite de almacenamiento de la muestra?	SÍ, Protocolo Técnico Interno, PT-12 Manipulación de ítems a analizar
¿Rastrea y registra las observaciones relacionadas con las cuestiones antes mencionadas?	SÍ, Protocolo Técnico Interno, PT-12 Manipulación de ítems a analizar
¿Dónde se registran las observaciones?	Protocolo Técnico Interno, PT-12 Manipulación de ítems a analizar

Tabla 3. Control de calidad: preguntas específicas

Preguntas específicas	TPH	HAP totales	HAP individuales	Fenoles	Metales
¿Usa el estándar de control de calidad del laboratorio?	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
Si la respuesta a la pregunta anterior es afirmativa, ¿cuál es el criterio de aceptación?	Recuperación del 90-110%	Recuperación del 90-110%	Recuperación del 90-110%	Recuperación del 85-115%	Recuperación del 90-110%
¿Utiliza un blanco de extracción?	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
¿Cuál es el criterio de aceptación para las concentraciones de muestras de extracción de blancos?	No Detectado	No Detectado	No Detectado	No Detectado	No Detectado
¿Utiliza muestras de control de calidad? ¿Con qué frecuencia?	SÍ/ Cada vez que se analiza una muestra				
¿Cuál es el criterio de aceptación para las muestras de control de calidad?	No Detectado	No Detectado	No Detectado	No Detectado	No Detectado
¿Utiliza muestras de control del laboratorio? ¿Con qué frecuencia?	Mensualmente	Mensualmente	Mensualmente	Mensualmente	Mensualmente
Utiliza métodos para determinar posibles interferencias de la matriz [marcada (spiked) de ejemplo, dilución serial, agregado de estándares]. ¿Con qué frecuencia?	SÍ/ Cada vez que se analiza una muestra				
¿Cuáles son los límites aceptables para los métodos antes mencionados?	Recuperación del 90-110%	Recuperación del 90-110%	Recuperación del 90-110%	Recuperación del 90-110%	Recuperación del 90-110%
¿Utiliza muestras duplicados de laboratorio? ¿Con qué frecuencia?	SÍ/ Cada vez que se analiza una muestra				
¿Cuáles son los límites aceptables para las muestras	recuperación de +/- 15% es aceptable				

Preguntas específicas	TPH	HAP totales	HAP individuales	Fenoles	Metales
duplicadas de laboratorio? (RPD) Diferencia de porcentaje relativo					
¿Realiza digestión de las muestras para el análisis de metales?					Siempre
¿Verifica las muestras para detectar turbidez antes de la extracción o el análisis?	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
Si las muestras son turbias, ¿se las filtra antes de la extracción del análisis?	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
Si se filtran, ¿cuál es el criterio de aceptación?	filtro de 0,45 µm				
¿Cuántos puntos de muestreo se utilizan para la calibración inicial y con qué frecuencia se realiza?	SÍ/ Se realiza una calibración inicial. Por lo general, se genera una curva de calibración de 5 puntos cada vez que se analizan muestras				
¿Cuál es el criterio de aceptación para la calibración?	Curva de calibración $R^2 \geq 0,995$				
¿Se realiza una calibración continua? ¿Con qué frecuencia se realiza (para cuántas muestras)?	SÍ/ Se realiza una calibración inicial. Por lo general, se genera una curva de calibración de 5 puntos cada vez que se analizan muestras				
¿Se emplea algún otro criterio de control de calidad? ¿Cuáles?	Muestras ciegas – Gráficos de control - Intercomparación				

GREGORY S. DOUGLAS, Ph.D.

Consultor sénior y Socio

Newfields Environmental Forensics Practice

RESUMEN DE LA EXPERIENCIA

El Dr. Douglas es Consultor Sénior y Socio de NewFields Environmental Forensics Practice con más de 25 años de experiencia en el campo de la química ambiental. El Dr. Douglas recibió su Licenciatura en Química Oceanográfica del Florida Institute of Technology y los grados de Maestría y Doctorado en Química Oceanográfica de la Facultad Superior de Oceanografía de la University of Rhode Island. Su experiencia incluye el desarrollo y la aplicación de métodos avanzados de química analítica para el estudio de las transformaciones y los efectos de los hidrocarburos de petróleo en suelos, residuos, aguas residuales y biota. Ha dirigido laboratorios del gobierno e industrias del sector privado que se abocan a la investigación de la contaminación por residuos de metales y petróleo en el medio ambiente. Su experiencia en proyectos incluye numerosos estudios de derrames de petróleo, entre los cuales destacan el de Exxon Valdez (Estados Unidos de América, EE. UU.), Haven (Italia), la explosión de Trecate (Italia), el oleoducto OSSA II (Bolivia), M/T Athos (EE. UU.), North Cape (EE. UU.), M/V New Carrissa (EE. UU.), T/V Julie N (EE. UU.), M/V Sea Empress (Gales), M/V Selendang (EE. UU.), Cosco Busan (EE. UU.) y los derrames de petróleo de la Guerra del Golfo de 1991 (Arabia Saudita). El Dr. Douglas también ha publicado y presentado extensamente trabajos sobre métodos analíticos para identificar y monitorear de manera confiable la degradación del petróleo crudo en sedimentos y suelos marinos. Sus actividades y proyectos de apoyo incluyen el diseño de programas analíticos y de campo, el desarrollo de métodos analíticos, la supervisión de programas de control y aseguramiento de calidad de laboratorios, estudios de levantamiento de huellas de hidrocarburos ("fingerprinting") y apoyo en litigios para programas de evaluación de daños a recursos naturales (Natural Resource Damage Assessment, NRDA) y programas de asignación de fondos extraordinarios para la remediación de sitios (Superfund Allocation Programs).

El Dr. Douglas se ha desempeñado como Vicepresidente del Comité D3328 de la Sociedad Estadounidense de Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials, ASTM), *Comparación de los aceites de petróleo transportados por el agua mediante Cromatografía de gases*, y en el Comité del Centro Nacional para la Aplicación de Tecnologías Ambientales de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency, USEPA) en la evaluación de la eficacia de las acciones correctivas de biorremediación. Como resultado, las herramientas analíticas de este Comité se refinaron y adoptaron (fueron publicadas en el Registro Federal de los Estados Unidos) para la evaluación química de la biodegradación en muestras ambientales. Adicionalmente, ha servido en el Grupo de Trabajo de Hidrocarburos Totales de Petróleo (Total Petroleum Hydrocarbons, TPH) del Foro de Investigación Medioambiental del Petróleo (Petroleum Environmental Research Forum). Este grupo ha desarrollado métodos analíticos para evaluar los riesgos ecológicos y para la salud humana asociados con las áreas impactadas con petróleo.

EDUCACIÓN Y CAPACITACIÓN

Doctorado en Oceanografía (especialización en Química), University of Rhode Island, 1986

Maestría en Oceanografía (especialización en Química), University of Rhode Island, 1981

Licenciatura en Química Oceanográfica, Florida Institute of Technology, 1976

CARGOS PROFESIONALES

Consultor Sénior, NewFields Environmental Forensics Practice, Rockland, MA., febrero de 2004–actualidad.

Líder de Investigación Sénior, Battelle Memorial Institute, Duxbury, MA., 2001–febrero de 2004.

Vicepresidente, Environmental Forensics Laboratory, Arthur D. Little Inc., Cambridge, MA., 1997–2001.

Director, Environmental Forensics Laboratory, Arthur D. Little Inc., Cambridge, MA., 1994–2001.

Investigador científico sénior, Battelle Memorial Institute, Duxbury, MA., 1989–1994.

Director, Marine Organics Laboratory, Enseco/Corning Corporation, Cambridge, MA., 1986–1989.

Director del Laboratorio Ambiental, Barnstable County Health Department, Barnstable, MA., 1985–1986.

Investigador Asociado, Facultad Superior de Oceanografía, University of Rhode Island, 1976–1985.

ANTECEDENTES TESTIGO CALIFICADO EN LITIGIOS

Eva Reyna Ayala, et ál. y Aurelio Acosta, et ál., contra Phillips Properties, Inc., et ál. Corte del Distrito de Hidalgo County, Texas. Causa n.º C-4597-92-B. Programa de campo, informes de especialistas y declaraciones al tribunal.

TA Operating Corporation, Inc. contra BP Exploration & Oil, Inc. a/k/a BP Products North American, Inc. Acción n.º 50 T 192 00173 03. Asociación Estadounidense de Arbitraje (American Arbitration Association). Julio de 2003. Programa de campo, informes de especialistas, sesión de testimonios.

Port Liberty Partners contra Exxon Corporation. Corte Superior de New Jersey. División Penal – Hudson County. Caso n.º HUD-L-9858-98. Programa de campo, informe de especialistas, declaraciones juradas y testimonio en el juicio.

Clausen Oysters, Inc. contra M/V New Carissa. Corte del Distrito de los Estados Unidos para el Distrito de Oregon. Acción civil n.º 00-6078-TC. Junio de 2001. Informe de especialistas, declaración jurada y testimonio en el juicio.

Consolidated Rail Corporation contra American Premier Underwriters Inc. Corte del Distrito de los EE. UU., Acción civil n.º 98-CV-5663. (E.D. PA). 2002. Programa de campo, informe de especialistas y declaración jurada.

Director ejecutivo de la Comisión de Conservación de Recursos Naturales de Texas (Texas Natural Resource Conservation Commission) contra Fina Oil & Chemical Company. 9 de diciembre de 1998. Programa de campo, informe de especialistas, declaración jurada y testimonio en el juicio.

Kennington Ltd. contra ITT Corp., et ál. Corte del Distrito de los Estados Unidos, Distrito Central de California, Mayo de 1996, Los Ángeles, California. 1999. Programa de campo, informe de especialistas, declaración jurada.

División de Protección Ambiental de Nevada (Nevada Division of Environmental Protection) contra Santa Fe Pacific Pipeline, Inc., et ál. Corte Judicial del Segundo Distrito del estado de

Nevada, en y para Wahoe County. 27 de octubre de 1995, Reno, Nevada. Evaluación de datos y declaración jurada.

El estado de Alaska contra Exxon. En Corte del Distrito de los Estados Unidos para el Distrito de Oregon. 1 de octubre de 1993. Programa de campo, informes de especialistas y declaración jurada.

EXPERIENCIA EN PROYECTOS REPRESENTATIVOS

Director de proyecto y perito ante el tribunal en un proyecto sobre contaminación de agua subterránea relacionado con gasolina, combustible diésel y aceites pesados. Responsable de determinar si un viejo escape de aceite pesado de un oleoducto fue la fuente de la contaminación masiva del agua subterránea. El análisis forense del suelo, los líquidos en fase no acuosa (non-aqueous phase liquids, NAPL) y las muestra de agua, reveló que el agua subterránea estaba contaminada con gasolina, combustible diésel y aceite pesado. El análisis también reveló que el aceite pesado no tenía nada que ver con el escape del oleoducto. Además, la investigación del Dr. Douglas determinó que el aceite pesado detectado en las muestras del demandante se debió a contaminación en el laboratorio.

Director de proyecto de un estudio de huellas de hidrocarburos (“finger printing”) en relación con el proceso de Weyerhaeuser contra la Guardia Costera de los EE. UU. El Dr. Douglas diseñó e implementó el estudio de huellas de hidrocarburos el cual demostró en forma concluyente a la Guardia Costera de los EE. UU. y a la agencia reguladora del Estado de Hawái que los resultados de levantamiento de huellas de hidrocarburos de la Guardia Costera de los EE. UU. eran erróneos y que Weyerhaeuser no era responsable por el derrame del producto.

Especialista técnico del grupo de investigación del ENEA del Ministerio de Medio Ambiente italiano para la evaluación de la transformación, el transporte y los efectos del petróleo derramado del petrolero *Haven* frente a la costa de Génova, Italia. Director del proyecto de evaluación química. Diseñó el programa analítico, recopiló las muestras de campo y preparó el informe final.

Especialista para el estudio de huellas, realizado para determinar que los NAPL en el subsuelo de una propiedad no eran combustible de aviación provenientes de una refinería (JP-4) sino un producto con hidrocarburos de una fuente prima a la propiedad. En el mismo proyecto se evaluaron los escapes de condensados de tuberías de gas natural a alta presión. La identificación de que el producto no era JP-4 fue definitiva para la resolución del conflicto y le ahorró al proveedor de combustible de aviación aproximadamente 50 millones de dólares en gastos por medidas correctivas y por daños debidos a la exposición a sustancias tóxicas.

Especialista forense para el derrame de petróleo de Selendang AYU en Unalaska Island, AK. El Dr. Douglas diseñó e implementó el programa de análisis químico para caracterizar muestras ambientales contaminadas con el combustible marino derramado. La caracterización química del combustible fuente se utilizó para discriminar en forma exacta la contaminación marina relacionada con el derrame de la no relacionada con el derrame.

Director de proyecto para el estudio sobre contaminación con gasolina de varias fuentes potenciales que involucró una gran refinería y varias gasolineras. Se utilizó un estudio de huellas de hidrocarburos en gasolina para demostrar que la fuente en uno de los sectores principales no era la gasolinera del cliente.

Investigador principal del estudio Exxon Subtidal Sediment Point Source. El Dr. Douglas fue responsable de la preparación de los planes de navegación y de recopilación de muestras, fue el científico principal del trabajo de campo y responsable de todas las actividades relacionadas con los análisis químicos y preparación de los informes. El estudio de huellas de hidrocarburos realizado por el Dr. Douglas identificó de forma definitiva las fuentes de hidrocarburos presentes en los sedimentos del lecho marino de Prince William Sound. Tanto los fiduciarios estatales como los federales aceptaron los resultados de este trabajo el cual se publicó en revistas científicas arbitradas

Director de un estudio para la identificación de las fuentes de contaminación en una zona portuaria provenientes de una zona de almacenamiento de petróleo y una ex planta de gas manufacturado (Manufactured Gas Plant, MGP). Se utilizó un estudio avanzado de huellas químicas para establecer el grado de contaminación y adjudicar la responsabilidad entre las fuentes.

Director de múltiples proyectos para pequeños distribuidores de gasolina en los cuales se discriminaron y dataron las fuentes (NAPL), se asignaron responsabilidades ambientales y se determinaron las condiciones para el manejo y saneamiento de las propiedades.

Director de un proyecto para la evaluación de la contaminación de agua subterránea mediante un estudio de huellas de hidrocarburos en un gran depósito de combustible a granel en Reno, Nevada. Las actividades incluyeron la revisión y evaluación de datos químicos históricos sobre escapes de gasolina, combustible de aviación y productos de diésel. La evaluación que hizo el Dr. Douglas de los productos de petróleo degradados utilizando el análisis del componente principal y las huellas de hidrocarburos (Principal Component Analysis and Hydrocarbon Fingerprinting) permitió identificar la fuente geográfica de contaminación en el sitio.

Director de proyecto y experto ante un tribunal en un proyecto de contaminación de agua subterránea con combustible diésel. El estudio incluyó el análisis forense de los combustibles diésel y del NAPL para determinar la relación química entre ambos, la datación del escape y la adjudicación de la responsabilidad entre los operadores anteriores y los actuales. La química forense proporcionó los datos necesarios para identificar un escape activo en el sitio para el momento del estudio. El escape que provocó la contaminación histórica con diésel fue datado y se preparó un modelo detallado que permitió a la defensa discriminar exitosamente las responsabilidades en el proceso de arbitraje.

Director de un estudio de contaminación con gasolina para evaluar los escapes históricos y recientes en el sitio. El análisis GRO de alta resolución de más de 140 compuestos en el rango de las gasolinas y el análisis de la relación $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ de compuestos individuales, se utilizaron para determinar la fuente de la contaminación.

Director de un estudio forense sobre hidrocarburos en una instalación de acopio y procesamiento de condensados. Se utilizó un estudio avanzado de huellas químicas para detectar niveles bajos de productos secundarios (tales como aceites lubricantes) en los condensados para determinar las fuentes de las fugas de líquidos livianos en fase no acuosa al agua subterránea (Light, Non-Aqueous Phase Liquids, LNAPL) .

Director de proyecto y experto ante un tribunal para una importante compañía petrolera en relación con la contaminación del agua subterránea y de NAPL de una propiedad adyacente a una gran refinería.

Director de proyecto para evaluar la solubilidad en agua de productos de petróleo en agua subterránea para varios clientes industriales. Estos estudios implicaron la preparación de fracciones solubles en agua (water-soluble fractions, WSF) y un análisis de las WSF y del petróleo para detectar BTEX, PAH y los hidrocarburos totales. La capacidad para medir estos compuestos a niveles de partes por billón en agua proporcionó datos del coeficiente de distribución para respaldar los estudios de evaluación de riesgos.

Gerente de Proyecto de un estudio de contaminación por combustible Jet A en el aeropuerto LAX en California. Se utilizaron métodos basados en las huellas de hidrocarburos para caracterizar los productos de combustible Jet A en el sitio, en muestras de suelo y LNAPL. Estos datos se evaluaron utilizando el análisis de componente principal y el análisis discriminante (Discriminant Analysis) para identificar la presencia de sustancias tóxicas LNAPL químicamente distintas y para vincular en forma concluyente los productos presentes en el suelo con la contaminación del agua subterránea.

Gerente de Proyecto para la evaluación de un sitio contaminado con LNAPL de composición compleja donde durante varios años se liberaron combustibles de aviación y otros productos a través de ductos. La identificación concluyente de los residuos de JP-4 en el suelo y en las rutas de migración desde el suelo al agua subterránea, utilizando un estudio avanzado de huellas químicas, proporcionó datos fundamentales para la identificación y el saneamiento de la fuente de la contaminación con combustibles de aviación.

Gerente de Proyecto de un estudio de contaminación por combustible Jet A en el aeropuerto de Oakland en California. Se utilizaron métodos basados en las huellas de hidrocarburos para caracterizar los productos de combustible Jet A en el sitio, en muestras de suelo y en el LNAPL. Estos datos se evaluaron utilizando el análisis de relación de fuente y el análisis de componente principal para detectar la presencia de zonas químicamente distintas de contaminación con combustible Jet A que luego pudieran relacionarse con fuentes potenciales.

Gerente de un programa multimillonario de la Comisión de Reclamos de las Naciones Unidas (United Nation Claims Commission, UNCC) para desarrollar un laboratorio analítico en el Reino de Arabia Saudita con la finalidad de evaluar las fuentes de contaminación por petróleo en la costa después de la Guerra del Golfo de 1991. Proporcionó el diseño del laboratorio, la gestión y el respaldo de química forense y el personal para un programa de laboratorio ambiental a gran escala. Declaró en las Naciones Unidas respecto de las fuentes de contaminación por petróleo a lo largo de la costa de Arabia Saudita.

Investigador principal de un importante proyecto de bioremediación en una refinería de Exxon. El proyecto se desarrolló en más de 80 acres de tierra históricamente utilizada para desechar residuos del proceso de flotación por aire disuelto (dissolved air flotation, DAF) provenientes del funcionamiento de la refinería. Durante 5 años se había utilizado el “landfarming” para reducir la contaminación del suelo por hidrocarburos. El plan de cierre del sitio aprobado por el Estado se basó en alcanzar niveles asintóticos de degradación de hidrocarburos sobre la base de mediciones de aceites y grasas (oil & grease, O&G). Debido a la variabilidad en el análisis de O&G, no se pudo demostrar la degradación asintótica. Por ello se realizaron estudios de degradación en el laboratorio para demostrar que el potencial de biodegradación residual de la DAF era menor de 10%. Después se realizó una evaluación de todo el sitio para vincular los estudios de laboratorio con los resultados de campo. Estos resultados demostraron que el tratamiento por “landfarming” había alcanzado niveles asintóticos. Además, también se demostró la inmovilidad de los residuos degradados.

Gerente de Programa del programa de monitoreo ambiental en Arkutun Dagide de Exxon (Exxon Arkutun Dagi Environmental Monitoring Program) en Sakhalinsk, Rusia. Responsable de la preparación de los planes de muestreo, gestión del equipo de campo, logística de insumos, y de todas las actividades de análisis químico y de preparación de informes. El equipo dirigido por el Dr. Douglas trabajó estrechamente con los científicos rusos para recoger muestras de agua, sedimento e ictiofauna en las proximidades del sitio de perforación de pozos de petróleo para evaluar el impacto de los ripsos de perforación sobre el sistema marino. Además, el equipo de estudio instaló medidores de marea y corrientímetros con tecnología ADCP y realizó mediciones de CTD utilizando un sistema "Seabird". El equipo le brindó a Exxon una interpretación detallada de los datos fisicoquímicos oceanográficos, lo cual incluyó un levantamiento avanzado de huellas químicas en los sedimentos marinos.

Gerente de Proyecto del programa de química ambiental para la Evaluación de Contaminantes en el Humedal de Bolsa Chica (Bolsa Chica Wetlands Contaminant Assessment) de 1996 realizado por Tetra Tech. Se realizaron análisis a nivel de trazas (PAH, VOC, Pesticidas/PCBs) en invertebrados benthicos, ratones, peces y plantas, para respaldar la Evaluación ambiental (Environmental Assessment, EA). La medición de los analitos de interés con límites de detección bajos en estas matrices complejas fue determinante para la EA.

Gerente de Proyecto del programa de química ambiental para la investigación de la instalación RCRA (RCRA Facility Investigation): Estación Naval Aérea North Island en San Diego, California. Este proyecto requirió detectar muy bajas concentraciones de congéneres de PCB, pesticidas, TBT, TPH, PAH no sustituidos y alquilados, y trazas de metales en muestras de sedimento marino. La alta calidad de los datos y los niveles de detección bajos que alcanzó el laboratorio ambiental forense (Environmental Forensics Laboratory) proporcionaron los datos cruciales necesarios para evaluar el riesgo ecológico marino. Además, el análisis de los PAH alquilados proporcionó datos fundamentales para el estudio de huellas de hidrocarburos utilizado para identificar las fuentes de contaminación en el sitio. Los reguladores locales y regionales identificaron este proyecto como un estudio de referencia (EEPA Region 9, CAL-DTSC, CAL-RWQCB, U.S. Fish & Wildlife). El Director del Programa de la Marina recibió una carta de elogio del Secretario de Defensa por este trabajo.

Gerente de Proyecto de un estudio para la Marina de los EEUU que tuvo como objeto evaluar el uso de bivalvos para la detección de derrames de hidrocarburos de petróleo en el puerto de San Diego. Se colocaron mejillones contiguos a la costa a varias profundidades, y luego se los recogió en una fecha posterior. El estudio avanzado de huellas químicas del tejido de los mejillones detectó derrames difusos (por ej., PAH de combustión) y una clara huella de combustible diésel en uno de los lugares. Otros estudios de la Marina en ese lugar detectaron una pérdida de combustible diésel activa que posteriormente se reparó.

Especialista técnico de AGIP para la evaluación de los efectos ambientales de la explosión de Trecate 24 en Trecate, Italia. Diseñó el plan inicial de monitoreo de sitio y el programa analítico para evaluar la transformación del petróleo crudo derramado y el efecto del petróleo en los suelos para agricultura y el agua subterránea.

Director del programa Marine Spill Response Corporation Oil Weathering Program. Este programa de varios años involucró la transferencia de tecnología de evaluación de la degradación a Battelle desde una firma noruega y la construcción de un equipo para estudiar y modelar la degradación del petróleo.

Director de un proyecto para evaluar la contaminación por derrames de petróleo y condensados en Bolivia. El análisis químico detallado de las muestras de la fuente y de campo proporcionó una caracterización detallada del material derramado y una medición exacta de su degradación en el medio ambiente único de este sitio muy elevado. Los estudios de laboratorio de las fracciones solubles en agua y la evaporación brindaron datos adicionales para determinar las vías de migración y el riesgo relativo de exposición.

Especialista técnico del grupo NRDA de Exxon responsable de la revisión y la interpretación de los datos ambientales sobre hidrocarburos del petróleo de una serie de estudios de sedimentos de Exxon asociados con el derrame de petróleo del Exxon Valdez. Miembro del Grupo de trabajo de asesoramiento analítico de Exxon (Exxon Analytical Advisory Work Group) responsable del desarrollo de métodos analíticos de mayor nivel para el programa de evaluación del derrame de petróleo de Exxon Valdez.

Director de varios proyectos para evaluar la eficacia de diferentes enmiendas orgánicas para la mitigación de la contaminación causada por hidrocarburos del petróleo.

Director de proyecto de un caso que incluyó la explosión de un tambor que provocó lesiones severas a personas. El Dr. Douglas utilizó las huellas de hidrocarburos en los restos quemados recogidos del tambor para identificar en forma concluyente el contenido del tambor antes de la explosión.

Especialista forense del estudio del derrame de petróleo de New Carissa. Aportó su opinión como especialista con respecto a la identificación de la fuente de los restos de combustible marino en muestras de tejido recopiladas en la zona del derrame.

Director de proyecto de un estudio forense para identificar la fuente de contaminación por petróleo en los cascarones de los huevos de águila.

Director de proyecto de un estudio para evaluar la composición química de productos domésticos y aceites minerales.

Director de proyecto de un estudio forense para evaluar la fuente de contaminación por vertidos en una instalación industrial. Se compararon las huellas químicas del petróleo y de lubricantes no derivados del petróleo utilizados en el sitio con las huellas químicas de los vertidos para identificar qué proceso en la planta era responsable del derrame.

Especialista ante un tribunal en un litigio forense que incluyó el derrame histórico de PCBs en el suelo y en el agua subterránea. Los PCBs fueron utilizados por el dueño anterior del sitio (cliente) en líquidos para transmisión de calor (Therminol) utilizados en procesos de fundición. Los PCBs se evaluaron en concreto, suelo, LNAPL y agua para determinar si los PCB relacionados con Therminol eran la única fuente responsable del contenido en el agua subterránea. También se determinó si el dueño actual había aumentado la contaminación por PCBs del agua subterránea debido a la limpieza de los pisos de concreto y a la disposición inadecuada de los residuos de limpieza en los desagües.

Director de proyecto en el proyecto SINKEX de la Armada de los EEUU. La Armada históricamente dispuso de los barcos fuera de servicio en el mar. Debido a cambios en las regulaciones ambientales, la EPA le solicitó a la Armada proporcionar una declaración de

impacto ambiental por cada procedimiento de disposición de los barcos. Se logró un acuerdo mediante el programa SINKEX para evaluar el impacto ambiental de los sitios seleccionados en aguas profundas donde se habían dispuesto las embarcaciones. Se utilizaron vehículos remotos en alta mar y sistemas precisos de ubicación para recopilar muestras de sedimento a aproximadamente 3000 pies de profundidad cerca de los buques hundidos. Para evaluar el grado de contaminación y datar las posibles fugas desde el barco, se realizaron análisis químicos, como la datación con ^{210}Pb y análisis de PCBs y PAHs. Actualmente se está realizando una evaluación del riesgo para la salud de los seres humanos.

Director de proyecto de un estudio para determinar si los residuos de una ex planta de MGP era la fuente de la contaminación por alquitrán de carbón en un relleno de un sitio donde se construía una instalación comercial. El análisis químico y los documentos históricos indicaron que los residuos de MGP en efecto eran la fuente de la contaminación.

Director de proyecto de un contrato multimillonario de varios años con el Naval Command, Control & Ocean Surveillance Center en San Diego, California. Como parte de este programa, el laboratorio dirigido por el Dr. Douglas proporcionó asesoramiento técnico y de química analítica a la Marina en temas de contaminación ambiental y química forense.

Director de proyecto de varios estudios para evaluar la transformación, el transporte y la fuente de los residuos de MGP en estuarios urbanos.

Director de proyecto de un estudio del Petroleum Environmental Research Forum para evaluar la composición química de un conjunto amplio de muestras de gas natural condensado. La biblioteca forense que se produjo fue entregada a la Comisión ferroviaria de Texas (Texas Railroad Commission) para ser utilizados en sus evaluaciones de riesgo ambiental.

Director de proyecto de un proyecto de la Fuerza Aérea de los EEUU para caracterizar las vías de degradación ambiental de un derrame de combustible de aviación. Las muestras de combustible de aviación, NAPL y suelo se caracterizaron de los sitios seleccionados utilizando cromatografía de gases de alta resolución. Los datos químicos detallados se utilizaron para determinar la variabilidad química de la composición del combustible de aviación, cómo se formuló el combustible de aviación y los cambios químicos que se produjeron durante la degradación ambiental. Esa información demostró ser fundamental para identificar con precisión los productos degradados en el medio ambiente.

Director de proyecto para un proyecto forense sobre hidrocarburos para evaluar la fuente, el transporte y la transformación de un escape de productos condensados de un gasoducto.

Director de proyecto para un estudio forense de evaluación de escapes de condensados de un sistema de distribución de una importante empresa proveedora de gas natural.

Director de proyecto para la evaluación de la presencia de NAPL y la contaminación de agua subterránea cerca de un oleoducto con productos refinados y un gasoducto con gas natural. Se utilizó un estudio avanzado de huellas químicas para determinar que el NAPL se debía a gasolina y productos de condensación de gas natural. Al identificar el producto como un producto de condensación, se redujo la responsabilidad del cliente en relación con la contaminación.

Director de proyecto para un proyecto del Petroleum Environmental Research Forum para construir un biorreactor para la biorremediación de hidrocarburos y la evaluación de métodos analíticos que actualmente se usan para medir la efectividad de la biorremediación.

Director de proyecto para un proyecto del Petroleum Environmental Research Forum para evaluar la fitorremediación de suelos contaminados con petróleo.

Director de proyecto para múltiples proyectos de la Marina de los Estados Unidos en California. Estos incluyen (1) evaluación de productos de hidrocarburos en puertos marinos en instalaciones de la Marina, (2) calibración de mediciones por fluorescencia en tiempo real en columnas de agua, (3) calibración de sondas de fluorescencia láser para suelos aplicables a hidrocarburos y (4) evaluación de la eficiencia de separadores agua-petróleo.

Director de proyecto del estudio de campo: Site Characterization and Analysis Penetrometer System, SCAPS para la Marina de los EEUU. El Dr. Douglas realizó un estudio avanzado de huellas químicas en muestras de suelo analizadas por SCAPS con el fin de calibrar esa herramienta de reconocimiento de campo con tecnología de punta.

Director de proyecto para la evaluación de las fuentes de un derrame de productos de hidrocarburos que contaminaron las aguas subterráneas en un sitio contaminado clasificado como un "Superfund Site".

Director de proyecto para el desarrollo de métodos analíticos utilizados para evaluar la biodegradación de petróleo de Exxon en Prince William Sound, Alaska.

Director de tareas de varios laboratorios y estudios de campo para evaluar la efectividad y consecuencias ambientales de la limpieza de playas.

PUBLICACIONES

Emsbo-Mattingly, S.D., Uhler, A.D., Stout, S.A., Douglas, G.S, and Coleman A. 2006. Determining the source of PAHs in sediments. *Land Contamination & Reclamation* 14 (2): 403-411.

Stout, S.A., Douglas, G.S. Uhler, A.D. 2005. Monitoring the natural recovery of hydrocarbon-contaminated sediments with chemical fingerprinting. *Env. Claims J.* 7(3-4): 287-314.

Stout, S.A., Douglas, G.S., Uhler, A.D., McCarthy, K.J., Emsbo-Mattingly, S.D. 2005. Identifying the source of mystery waterborne oil spills – A case for quantitative chemical fingerprinting. *Env. Claims J.* 17(1/Winter):71-88.

Stout, S.A. and Douglas, G.S. 2004. Diamondoid hydrocarbons – Application in the chemical fingerprinting of natural gas condensate and gasoline. *Environmental Forensics Journal.* 5:225-235.

Douglas, G.S., Burns, W.A., Bence, A.E., Page, D.S. and Boehm, P.B. 2004. Optimizing detection limits for the analysis of petroleum hydrocarbons in complex samples. *Environ. Sci. Technol.* 38(14):3958-3964.

- Douglas, G.S., Hardenstine, J., Owens, E.H., and Prince, R.C. 2002. The OSSA II pipeline oil spill: the character and weathering of the spilled oil. *Spill Science & Technology Bulletin* 7(3-4):135-148.
- McCarthy, K.J., Healey, E., Smith, S.A., Stout, S.A., Uhler, A.D., Douglas, G.S., Emsbo-Mattingly, S.D. 2002. Allocation of commingled hydrocarbon contamination using GC with simultaneous FID/MS. *Soil and Sediment Contamination*. 11(3):114.
- Beall, P.W., Stout, S.A., Douglas, G.S., and Uhler, A. 2002. On the role of process forensics in the characterization of fugitive gasoline. *Env. Claims Journal* 14(4):487-505.
- Prince, R.C., Stibrany, R.T., Hardenstine, J., Douglas, G.S. and Owens, E.H. 2002. Aqueous vapor extraction: A previously unrecognized weathering process affecting oil spills in vigorously aerated water. *Environ. Sci. Technol.* 36:2822-2825.
- Stout, S.A., Douglas, G.S. and Uhler, A.D. 2002. Managing future liability at petroleum impacted sites through proactive strategic environmental baselining. *Env. Claims Journal* 14(2):201-221.
- Uhler, A.D., Stout, S.A., McCarthy, K.J., Emsbo-Mattingly, S.D., Douglas G.S. and Beall, P.W. 2002. The influences of refining on petroleum fingerprinting – Part 4. Residual fuels. *Journal of Contaminated Soil, Sediment & Water*, April/May Issue, pp. 20-22.
- Stout, S.A., Uhler, A.D., McCarthy, K.J., Emsbo-Mattingly, S.D., Douglas, G.S., and Beall, P.W. 2002. The influences of refining on petroleum fingerprinting – Part 3. Distillate fuel Production Practices. *Journal of Contaminated Soil, Sediment & Water*, January/February Issue, pp. 1-6.
- Harvey, E., McMillen, S., and Douglas G. 2002. Total petroleum hydrocarbons detected in naturally occurring materials. Proceedings of the 12th Annual West Coast Conference on Contaminated Soils, Sediments and Water, March 18-20, 2002 [Soils and Sediment Contamination 11(3):412, 2002].
- Emsbo-Mattingly, S.D., McCarthy, K.J., Uhler, A.D., Stout, S.A., Boehm, P.D. and Douglas, G.S. 2001. Identifying and differentiating high and low temperature tars at contaminated sites. *Journal of Contaminated Soil, Sediment & Water*, June/July Issue, pp. 59-60.
- Emsbo-Mattingly, S.D., Uhler, A.D., Stout S.A., McCarthy, K.J., Douglas, G.S., Brown, J.S. and Boehm, P.D. (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) chemistry of MGP tar and source identification in sediment. In: *Sediments Guidance Compendium* (A. Coleman, Ed). Electric Power Research Institute, Technical Report 1005216, pp. 1-41.
- Boehm, P.D., Douglas, G.S, Brown, J.S. 2000. Comment on “natural hydrocarbon background in benthic sediments of Prince William Sound, Alaska: oil vs. coal”. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2064-2065.
- Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A. and Mankiewicz, P.J. 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound Alaska. *Marine Pollution Bulletin.* 38(4): 247-260.

Boehm, P.D., Douglas, G.S., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., Page, D.S. and Bence, A.E. 1997. Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the *Exxon Valdez* oil spill. *Marine Pollution Bulletin*. 34(8):599-613.

Prince, R.C., Drake, E.N., Madden, P.C. and Douglas, G.S. 1997. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in historically contaminated soil. *In proceedings: 1997 Bioremediation Conference*, New Orleans, April 28-30.

Drake, E.N., Douglas, G.S. and Prince, R.C. 1997. Nutrient stimulated biodegradation of aged land farm hydrocarbons in soil. *In proceedings: 1997 Bioremediation Conference*, New Orleans, April 28-30.

Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A. and Mankiewicz, P.J. 1997. An estimate of the annual input of natural petroleum hydrocarbons to seafloor sediments in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*. 34(9):744-749.

Douglas, G.S., Bence, A.E., Prince, R.C., McMillen, S.J. and Butler, E.L. 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environ. Sci. Technology*, 30(7):2332-2339.

Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A. and Mankiewicz, P.J. 1996. The natural petroleum hydrocarbon background in subtidal sediments of Prince William Sound, Alaska, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 15(8):1266-1281.

Prince, R.C., Drake, E.N., Rothenburger, S.J., Stokely, K.E. and Douglas, G.S. 1996. Biodegradation of polynuclear aromatic hydrocarbons in the environment. *In Proceedings: American Chemical Society Meeting: Division of Environmental Chemistry*. New Orleans, LA, March 24-29.

Boehm, P.D., Douglas, G.S. and Brown, J.S. 1995. Advanced chemical fingerprinting for oil spill identifications and natural resource damage assessments. *In Proceedings: 1995 Oil Spill Conference*, Long Beach, CA.

Prince, R.C., Elmendorf, D.L., Lute, J.R., Hsu, C.S., Haith, C.E., Senius, J.D., Dechert, G.J., Douglas, G.S. and Butler, E.L. 1994. 17a (H) 21 β (H)-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. *Environ. Sci. Technol.* 28(1):142-145.

Elmendorf, D.L., Haith, C.E., Douglas, G.S. and Prince, R.C. 1994. Relative rates of biodegradation of substituted polycyclic aromatic hydrocarbons. In R.E. Hinchee, A.E. Leeson, L. Semprini, and S.K. Ong (eds), *Bioremediation of Chlorinated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds*. Ann Arbor, Michigan: Lewis Publishers.

Douglas, G.S., and Uhler, A.D. 1993. Optimizing EPA methods for petroleum contaminated site assessments. *Env. Test. Anal.* 2:46-53.

Prince, R.C., Hinton, S.M., Bragg, J.R., Elmendorf, D.L., Lute, J.R., Grossman, M.J., Robbins, W.K., Hsu, C.S., Douglas, G.S., Bare, R.E., Haith, C.E., Senius, J.D., Minak-Serero, V., McMillen, S.J., Roffall, J.C. and Chianelli, R.R. 1993. Laboratory studies of oil spill bioremediation; toward understanding field behavior. ACS.

Douglas, G.S., McCarthy, K.J., Dahlen, D.T., Seavey, J.A., Steinhauer, W.G., Prince, R.C. and Elmendorf, D.L. 1992. The use of hydrocarbon analysis for environmental assessment and remediation. *J. Soil Contam.* 1:197-216.

Douglas, G.S. 1991. Fingerprinting of petroleum hydrocarbons in water. In 14th Annual EPA Conference on Analysis of Pollutants in the Environment. Norfolk, VA. Invited paper.

Butler, E.L., Douglas, G.S., Steinhauer, W.G., Prince, R.C., Aczel, T., Hsu, C.S., Bronson, M.T., Clark, J.R. and Lindstrom, J.E. 1991. Hopane, a new chemical tool for measuring oil biodegradation. In: R.E. Hinchee and R.F. Olfenbittel (eds.), *On-Site Bioreclamation: Processes for Xenobiotic Hydrocarbon Treatment*. Stoneham, Mass.: Butterworth-Heinemann. pp. 515-521.

Douglas, G.S., Mills, G.L. and Quinn, J.G. 1986. Organic copper and chromium complexes in interstitial water of Narragansett Bay sediments. *Mar. Chem.* Vol. 19:161-174.

Mills, G.L., Douglas, G.S. and Quinn, J.G. 1989. Dissolved organic copper isolated by C reverse-phase extraction in an anoxic basin located in the Pettaquamscutt River Estuary. *Mar. Chem.* Vol. 26:277-288.

LIBROS

Douglas, G.S., Emsbo-Mattingly, S.D., Stout, S.A., Uhler, A.D., McCarthy, K.J. 2006. Chemical fingerprinting methods. In: B. Murphy and R. Morrison, Eds., Introduction to Environmental 2nd Edition. American Chemical Society. .

Douglas, G.S., Stout, S.A., Uhler, A.D., McCarthy, K.J., Emsbo-Mattingly, S.D. 2006. Advantages of quantitative chemical fingerprinting in oil spill source identification. In: Spill Oil Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification. Z. Wang and S.A. Stout, Eds. Elsevier Publishing Co., Boston, MA.

Uhler, A.D., Stout, S.A., Douglas, G.S. 2005. Chemical heterogeneity in modern marine residual fuel oils. In: Spill Oil Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification. Z. Wang and S.A. Stout, Eds. Elsevier Publishing Co., Boston, MA.

Stout, S.A., Douglas, G.S., and Uhler, A.D. 2006. Automotive gasoline. In: Environmental Forensics: A Contaminant Specific Approach. B. Murphy and R. Morrison, Eds. Elsevier Publishing Co., San Francisco, CA. pp. 466-531.

Prince, R. C. and Douglas, G.S. 2005. Quantification of hydrocarbon biodegradation using internal markers. In: R. Margesin and F. Schinner, Eds. Manual of Soil Analysis – Monitoring and Assessing Soil Bioremediation. pp. 179-188. Springer-Verlag, Berlin.

Douglas, G.S., G. Naughton, I. Rhodes, and J.M. Kerr. 2001. Performance of TPHCWG analytical method for crude oils in soils. In: S.J. McMillen, R.I. Magaw and R.L. Carovillano Eds. Risk-Based Decision-Making for Assessing Petroleum Impacts at Exploration and production Sites. Department of Energy and the Petroleum Environmental Research Forum. Government Printing Office. ISBN 0-9717288-0-1.

Hinchee, R.E., Douglas, G.S., Ong, S.K. (Editors). 1995. Monitoring and Verification of Bioremediation. Columbus, OH: Battelle Press, Columbus, OH.

Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S. and Bence, A.E. 1995. Identification of hydrocarbon sources in benthic sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska following the *Exxon Valdez* oil spill. In: Exxon Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters, ASTM Special Technical Publication #1219, Peter G. Wells, James N. Butler, and Jane S. Hughes, Eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.

Drake, E.N., Stokely, K.E., Calcavecchio, P., Bare, R.E., Rothenburger, S.J., Douglas, G.S. and Prince, R.C. 1995. Nutrient-stimulated biodegradation of aged refinery hydrocarbons in soil. In: R.E. Hinchee, G.S. Douglas, Say Kee Ong Eds. Monitoring and Verification of Bioremediation. Columbus, Ohio: Battelle Press.

Baird, Colin, Environmental Chemistry (Textbook). 1995. An interview with Gregory S. Douglas. W.H. Freeman and Company, New York, New York.

McMillen, S.J., Gray, N.R., Kerr, J.M., Requejo, A.G., McDonald, T.J. and Douglas, G.S. 1995. Assessing bioremediation of crude oil in soils and sludges. In R.E. Hinchee, G.S. Douglas, Say Kee Ong Eds. Monitoring and Verification of Bioremediation. Columbus, OH: Battelle Press, Columbus, OH.

Douglas, G.S., Prince, R.C., Butler, E.L. and Steinhauer, W.G. 1994. The use of internal chemical indicators in petroleum and refined products to evaluate the extent of biodegradation. In R.E. Hinchee, B.C. Alleman, R.E. Hoeppe, R.N. Miller Eds. Hydrocarbon Bioremediation. Ann Arbor, Michigan: Lewis Publishers.

Douglas, G.S., McCarthy, K.J., Dahlen, D.T., Seavey, J.A., Steinhauer, W.G., Prince, R.C. and Elmendorf, D.L. 1992. The use of hydrocarbon analysis for environmental assessment and remediation. In: P.T. Kosteki and E.J. Calabrese Eds. Contaminated Soils: Diesel Fuel Contamination. Ann Arbor, MI: Lewis Publishers.

Douglas, G.S., and Quinn, J.G. 1989. The geochemistry of dissolved chromium-organic matter complexes in Narragansett Bay interstitial water. In: I.H. Suffet and P. McCarthy, Eds. Aquatic Humic Substances: Influences on Fate and Treatment of Pollutants. Advances in Chemistry Series 219. Washington, DC: ACS Press.

PRESENTACIONES

Douglas, G.S., Emsbo-Mattingly, S.D, Stout, S.A., Uhler, A.D., McCarthy, K.J. 2006. Behavior of alkyl leads in gasoline NAPL during long term contact with water. 22nd Annual Conference on Soils, Sediments and Water, University of Massachusetts, Amherst, MA. October 19, 2006.

Hardenstine, J., Douglas, G.S., McCarthy, K.J. 2006. The application of the federal on road diesel fuel sulfur reduction act of 1993 to the age dating of diesel fuel NAPL-A case study. 22nd Annual Conference on Soils, Sediments and Water, University of Massachusetts, Amherst, MA. October 18, 2006.

Liu, B.S., Douglas, G.S., Hardenstine, J. 2006. The biodegradation of petroleum hydrocarbons in three Ecuadorian crude oils. 22nd Annual Conference on Soils, Sediments and Water, University of Massachusetts, Amherst, MA. October 18, 2006.

McCarthy, K.J., Mattingly, S.D., Uhler, A.D., Rezendes, A., Stout, S.A., and Douglas, G.S. 2006. Forensic Characterization of Subsurface and Indoor Air for Evidence of Vapor Intrusion at Contaminated Sites. 16th Annual AEHS Meeting & West Coast Conference on Soils, Sediments and Water, San Diego, CA.

Douglas, G.S., Ziegler, S., Pinzone, C., Hardenstine, J., and McCarthy, K. 2004. The application of the Federal On Road Diesel Fuel Sulfur Reduction Act of 1990 to the age dating of diesel fuels: A case study. 20th Annual Conference on Soils, Sediments and Water, University of Massachusetts, Amherst, MA. October 18-21, 2004.

Page, D.S., Bence A.E., Burns, W.A., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Brown, J.S. 2003. The role of petroleum geochemistry in defining oil spill recovery; examples from the ExxonValdez spill in Prince William Sound, Alaska. *In*: Proceedings of the 2003 Oil Spill Conference, Vancouver, Canada.

Page, D.S., Boehm, P.D., Brown, J.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Douglas, G.S., Neff, J.M. 2002. Baseline studies on the bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons in Prince William Sound, Alaska. Presented at the SETAC, 23rd Annual Meeting. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, November 16-20, Salt lake City, UT.

Boehm, P.D., Page, D.S., Douglas, G.S., Brown, J.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., Maki, A.W. 2001. The importance of characterizing the chemical baseline in oil spill and ecological risk assessments – Use and misuse of “pristine.” Presented at the SETAC, 22nd Annual Meeting. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, November 11-15, Baltimore, MD.

Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J. 2001. The application of chemistry to defining the fate, effects and sources of hydrocarbons in the *Exxon Valdez* spill zone in Prince William Sound Alaska. Presented at the SETAC, 22nd Annual Meeting. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, November 11-15, Baltimore, MD.

Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Brown, J.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J. 2000. Mass balance constraints on the sources of the petrogenic hydrocarbon background in offshore sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska. Presented at the: 23rd Arctic and Marine Oil Spill (AMOP) technical Seminar, Environment Canada. Vancouver, BC, Canada, June 14-16, 2000.

Douglas, G.S., and Galperin, Y.W. 2000. Gasoline versus condensate. Why is it still an issue between experts? Presented at the IBC Environmental Forensics Conference, Washington, DC, June 26-28, 2000. Invited Speaker.

Douglas, G.S., Philp, P. and Allen, J. 1999. Carbon isotope ratio analysis of individual compounds in complex hydrocarbon products – The next generation of advanced chemical fingerprinting tools. Presented at the IBC Environmental Forensics Conference, Washington, DC, June 24-25, 1999. Invited Speaker.

Douglas, G., Brown, J., Naughton, G. and Camp, H. 1998. Identification of non-point source related PAHs through pattern recognition. Presented at the: 19th Annual Meeting, Society of Environmental Toxicology and Chemistry. November, 1998.

Douglas, G.S., and Johnson, J. 1998. Forensic hydrocarbon fingerprinting saves the day. 14th Annual Conference on Contaminated Soils, Amherst, MA. October 19-22, 1998. Invited speaker in the Environmental Forensics session.

Douglas, G., Brown, J., Naughton, G., Camp, H. and O'Reilly, K. 1997. Methods for detection of pesticides, PCBs, and polynuclear aromatic hydrocarbons at trace levels in oily soils. Presented at the: 18th Annual Meeting, Society of Environmental Toxicology and Chemistry. November 16-20, 1997.

Douglas, G., Naughton, G., Camp, H. and Boehm, P. 1977. Characterization of petroleum degradation pathways of jet fuel and its impact on risk based corrective action criteria. Presented at the: 18th Annual Meeting, Society of Environmental Toxicology and Chemistry. November 16-20, 1997.

Douglas, G., Camp, H. and Naughton, G. 1977. Validation of a single method for the characterization of petroleum hydrocarbons in soil for risk-based corrective action. Presented at the: 18th Annual Meeting, Society of Environmental Toxicology and Chemistry. November 16-20, 1997.

Douglas, G.S., Prince, R.C., Bence, A.E. and Butler, E.L. 1993. The environmental stability of selected hydrocarbon fingerprinting source ratios. 14th Annual Meeting, Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Ecological Risk Assessment: Lessons Learned? Houston, TX. November 14-18, 1994.

Maxon, C, Douglas, G.S. 1993. Use of a neural network for the classification of petroleum hydrocarbons. Presented at the: 14th Annual Meeting, Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Ecological Risk Assessment: Houston, TX. November 14-18, 1994.

Douglas, G.S., McCarthy, K.J., Seavey, J.A., Steinhauer, W.G., Prince, R.C. and Elmendorf, D.L. 1991. Hydrocarbon fingerprinting analysis – fact or fiction? Sixth National Conference on Hydrocarbon Contaminated Soils. Analysis, Fate, Environmental & Public Health Effects and Remediation. Amherst, MA. September 23-26 1991.

Douglas, G.S. and Steinhauer, W.G. 1992. The importance of chemical analysis in the environmental assessment of marine oil spills. Conference on Mucilage and Oil Pollution – Two Threats to the Sea's Health. Palermo, Italy. February 20-22, 1991. Invited speaker.

Katz, C.K., Chadwick, D.B. and Douglas, G.S. 1991. Real-time fluorescence measurements intercalibrated with GC-MS. *Oceans* 91.

Steinhauer, G.W., Douglas, G.S., Durell, G.S. and McDowell, S.E. 1991. Spatial distribution in hydrocarbon levels in the New York – New Jersey Harbor Estuary. SETAC meeting. Washington, DC. November 3-7, 1991.

TALLERES

Douglas, G.S., Stout, S.A., Mattingly, S.D. and Plantz, G. 2007. Applied Chemical Fingerprinting in Environmental Forensics. Presented at the 22nd Annual Conference on Soils, Sediments and Water, University of Massachusetts, Amherst, MA. October 2007. Invited Speaker.

Stout, S.A., Douglas, G.S., and Plantz, G. 2006. Applied Chemical Fingerprinting in Environmental Forensics. Presented at the 22nd Annual Conference on Soils, Sediments and Water, University of Massachusetts, Amherst, MA. October 17, 2006. Invited Speaker.

Mattingly, S.D., Douglas, G.S. and Stout, S.A. 2005. Environmental Forensic Workshop. Presented at the 21st Annual Conference on Soils, Sediments and Water, University of Massachusetts, Amherst, MA. October 2005. Invited Speaker.

Mattingly, S.D., Douglas, G.S. and Stout, S.A. 2004. Environmental Forensic Workshop. Presented at the 20th Annual Conference on Soils, Sediments and Water, University of Massachusetts, Amherst, MA. October 2004. Invited Speaker.

Douglas, G.S. 2003. Environmental Forensic Chemistry. Petrobras/CENPES/PEDDS, Rio de Janeiro, Brazil. Invited Speaker.

Douglas, G.S. 2003. Environmental Forensics: Theory, Applications and Case Studies. International Society of Environmental Forensics, Stresa, Italy. May 19-20, 2003. Invited Speaker.

Douglas, G.S. 2000. Selected issues in Environmental Chemistry. How to get lower PAH detection limits from your environmental laboratory: Gasoline versus condensate: Why is it still an issue between experts: TPHCWG methods and the impact of mass discrimination on data quality: How to select a reliable laboratory: Presented at the Texas Natural Resource Conservation Commission, Austin, TX. November 15, 2000. Invited Speaker.

Douglas, G.S., Kaplan, I., Hurst, R. and Hinchee, R. 2000. Dating of hydrocarbon fuels and other chemical contaminants. Presented at the IBC Environmental Forensics Conference, Washington, DC. June 26-28, 2000. Invited Speaker and Moderator.

Douglas, G.S. 1998. Approaches to Chemical Fingerprinting of Fossil Fuels with Tissue Analysis. Also provided the lunchtime presentation entitled the Application of Advanced Chemical Fingerprinting of Oil Spills. Workshop on Forensics In Environmental Science Technical Applications. Sponsored by United States Environmental Protection Agency, Region 5, Chicago, IL. September 9-10, 1998. Invited Speaker.

Douglas, G. and Requejo, R. 1997. Workshop on the Application of Principal Component Analysis to Environmental Forensics Studies. Presented at the 18th Annual Meeting, Society of Environmental Toxicology and Chemistry. November 16-20, 1997. Invited Speaker.

Douglas, G.S. and Brown, J. 1996. Advanced Chemical Fingerprinting of petroleum contaminated soils and waters. Workshop presented at the 6th Annual Conference on Contaminated Soils, Irvine, CA. Invited Speaker.

Douglas, G.S. and Brown, J. 1995. Advanced Chemical Fingerprinting of Petroleum Contaminated Soils and Waters. Workshop presented at the 10th Annual Conference on Contaminated Soils, University of Massachusetts, Amherst, MA. October 23-26, 1995. Invited Speaker.

Douglas, G.S. 1995. The impact of data quality on hydrocarbon fingerprinting pattern recognition and source identification. Invited workshop presentation: Hydrocarbon Pattern Recognition: A Workshop on Technical Fingerprinting Methods and Case Studies. University of Wisconsin Workshop in Seattle, WA. October 18-20, 1995.

Douglas, G.S. 1993. Invited member of the NETAC committee concerning the Development of Analytical Methods for Evaluating the Efficacy of Bioremediation Agents. This committee was a subgroup supported by the EPA Bioremediation Action Committee. Analytical methods developed by Dr. Douglas and presented at the workshop were subsequently published in the Federal Register and used on multiple Industry and EPA projects (Dr. Al Venosa EPA Cincinnati).

Douglas, G.S., McCarthy, K.J., Lizotte, R.D. and Steinhauer, W.G. 1992. TPH Analysis by GC/FID – Is it Worth the Effort? Invited speaker at the American Petroleum Institute Workshop on Analytical Methods of Petroleum Hydrocarbons, Colorado Springs, CO. February 26-27, 1992.