

## MONITOREO DE CRUDO EN AGUA DE MAR PARA SU USO EN IDENTIFICACIÓN DE DERRAMES

Tomas, Germán Javier<sup>1</sup> y Acuña, Adrián Javier<sup>2</sup>

1: Grupo de Estudios Ambientales  
Facultad Regional Santa Cruz  
Universidad Tecnológica Nacional  
Río Gallegos (C.P. 9400)  
e-mail: germanjaviertomas@frsc.utn.edu.ar

2: Grupo de Estudios Ambientales  
Facultad Regional Santa Cruz  
Universidad Tecnológica Nacional  
Río Gallegos (C.P. 9400)  
e-mail: adrianjacuna@yahoo.com.ar

**Resumen.** *Los derrames de petróleo representan una problemática para las autoridades responsables de regular este tipo de siniestros ambientales. Esto se debe a que una vez que los hidrocarburos han impactado sobre sistemas acuáticos comienzan a actuar sobre ellos diferentes procesos de meteorización que modifican su composición. Como resultado se dificulta la asignación de responsabilidades respecto a las contaminaciones producidas con este recurso. Sin embargo, en el petróleo existen moléculas capaces de permanecer estables durante las agresivas condiciones en las que este se formó conocidas como biomarcadores. En el presente trabajo se analizó la estabilidad ambiental de estos marcadores biológicos en un crudo sometido a intemperización artificial en agua de mar, con el objetivo de probar su utilidad en problemáticas vinculadas a derrames y/o hurtos de petróleo. Para tal fin, se analizaron los perfiles de biomarcadores por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas a partir del crudo previamente tratado con sílica gel en primer lugar y de su fracción alifática obtenida mediante separación por cromatografía sólido-líquido en columna en segunda instancia. Parámetros específicos tales como  $P/n-C_{17}$ ,  $F/n-C_{18}$ ,  $G_{30}/H_{30}$ ,  $M_{30}/H_{30}$  y  $M_{30}/H_{29}$  conocidos como relaciones de diagnóstico se modificaron en torno a valores menores del 5% respecto de su desviación estándar relativa para un período de un año. Cabe destacar que la relación  $P/F$  fue la única que sufrió variaciones por encima del límite del 5%. Estos resultados, más el análisis de los cromatogramas obtenidos, indicó que el proceso de meteorización predominante sobre la composición general del crudo fue la evaporación, sin embargo, la mayoría de los biomarcadores permanecieron inalterados a lo largo del tiempo de estudio lo que demuestra su efectividad en la resolución de los problemas antes mencionados.*

**Palabras clave:** Petróleo, Biomarcadores, Estabilidad Ambiental, Cromatografía.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las reservas de hidrocarburos no están distribuidas homogéneamente en el planeta, pero su demanda es elevada especialmente en la mayoría de los países industrializados, esto implica que el transporte internacional a través del mundo se lleve a cabo principalmente de barcos. En consecuencia, este consumo excesivo de petróleo genera impactos negativos sobre el ser humano y el medio ambiente, ya sea de forma indirecta, por las emisiones de CO<sub>2</sub>, o directamente por los posibles vertidos de crudo y/o sus derivados (Price, 1995). Una vez producido este tipo de siniestros, inicia un mecanismo de defensa natural en los ecosistemas afectados conocido como meteorización, el cual promueve la remediación de las zonas afectadas por los componentes del crudo (Wang *et al.*, 2007). Este es un proceso físico, geoquímico y biológico que altera la composición de este recurso no renovable. Tanto en la geoquímica del petróleo como en los estudios de impacto ambiental, el conocimiento de mecanismos, los tiempos de permanencia y los intermediarios químicos son esenciales para describir las bases científicas y técnicas de este fenómeno (Reyes *et al.*, 2014). Los estudios más recientes informan de los mecanismos implicados en la degradación de petróleo, y es bien sabido que, de acuerdo con la naturaleza de este el proceso de desgaste diferirá. Además de las características fisicoquímicas, también influyen los factores biofísico-geoquímicos alrededor de la zona afectada (Ron y Rosenberg, 2014). Todos los componentes del petróleo pueden ser alterados física y geoquímicamente por factores bióticos y abióticos aún en la roca yacimiento, durante los procesos de exploración y/o transporte y posibles vertidos (Joo *et al.*, 2013). Sin embargo, existen unas moléculas recalcitrantes conocidas como biomarcadores capaces de soportar en menor o mayor medida procesos de meteorización tales como biodegradación, dispersión, emulsión, evaporación, fotooxidación y deposición que actúan sinérgicamente, descomponiendo, deteriorando u oxidando los componentes del petróleo (Cai *et al.*, 2013). Los biomarcadores son moléculas de naturaleza compleja presentes en el petróleo que se caracterizan por una elevada estabilidad térmica durante las etapas que originan el crudo (Peters *et al.*, 2005). Esa propiedad intrínseca está asociada a la estructura química de cada uno de los biomarcadores, permaneciendo sin grandes cambios moleculares, respecto de sus precursores biológicos (Killops y Killops, 2005).

La meteorización del petróleo puede evaluarse de tres maneras diferentes: 1) por la presencia o ausencia de sus componentes (Wang y Stout, 2007); 2) por la abundancia molecular relativa del petróleo (Reyes *et al.*, 2014) y 3) de forma paramétrica, utilizando relaciones entre alturas, áreas o concentraciones de biomarcadores y/o compuestos de interés geoquímico (Stout *et al.*, 2005). Esto constituye la base de los análisis ambientales relacionados al derrame de petróleo, ya que los biomarcadores tienen la capacidad de permanecer casi inalterados bajo la intemperie y vincular potenciales fuentes de contaminación o diferenciar entre distintos tipos de crudos involucrados en el suceso. En la mayoría de los casos, la coincidencia o no en la distribución de biomarcadores, es una fuerte evidencia para la correlación positiva o negativa del crudo derramado y las fuentes potenciales. Sin embargo, lo expuesto anteriormente no es concluyente, debido a que, en las zonas de meteorización, los patrones de distribución se modifican perdiendo su información original, haciendo más difícil la correlación y generando la necesidad del uso de otras herramientas (Wang *et al.*, 2006). La meteorización afecta el estado de diferentes biomarcadores y compuestos del crudo (Wang y Stout, 2007) y su abundancia molecular indica el nivel de meteorización y el tiempo de permanencia de

determinados petróleos. En general, los biomarcadores retienen gran cantidad de información del crudo original, y esta similitud estructural revela información bien específica sobre la fuente del crudo derramado. Por lo tanto, las características químicas de la fuente y de los biomarcadores persistentes a la meteorización, proporcionan información de gran importancia para las investigaciones forenses ambientales al momento de determinar la fuente, diferenciar y correlacionar crudos (Wang *et al.*, 2007). El objetivo del presente trabajo fue demostrar la estabilidad de los biomarcadores de una muestra de crudo frente a los procesos de meteorización que se producen en agua de mar en un período de tiempo de un año para utilizarlos como herramientas de validez en litigios por hurtos o derrames de crudo.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Muestra

La muestra de crudo fue recolectada en el Yacimiento Del Mosquito (51°51'51"S, 68°57'7"W) perteneciente a la Cuenca Austral (Formación Springhill). Se transportó al laboratorio en una botella limpia de vidrio (un litro de capacidad color ámbar) para evitar la fotooxidación. En el llenado de la botella, se evitó la presencia de cámara de aire para minimizar el impacto del oxígeno en la estabilidad de la muestra y prevenir su biodegradación, luego fue almacenada en un lugar oscuro y seco a temperatura ambiente hasta la realización de la experiencia dentro de las siguientes 72 h.

### 2.2. Acondicionamiento de muestras de crudo

En primer lugar, se añadieron 100 ml de agua de mar en 18 frascos de vidrio transparentes de 300 ml de capacidad. Posteriormente se agregó 1 ml de crudo con pipeta Pasteur en cada uno de ellos y se agitaron los sistemas formados con varilla de vidrio. Los frascos se dejaron durante un período de tiempo previamente establecido a la intemperie (Tabla 1) para que fenómenos de meteorización tales como fotooxidación, evaporación y biodegradación modificaran la composición química del crudo.

**Tabla 1.** Tiempos de permanencia de los crudos

TIEMPO	DENOMINACIÓN	FRASCOS
0 DÍAS	T0	3
2 MESES	T1	3
4 MESES	T2	3
6 MESES	T3	3
9 MESES	T4	3
1 AÑO	T5	3

Cumplido el tiempo de permanencia de las muestras de crudo en tales condiciones se procedió a extraerlas del sistema acuoso. Se adicionó mediante pipeta aforada 10 ml de n-pentano. Posteriormente se trasvasó con el apoyo de un embudo de vidrio la mezcla (agua de mar – n-pentano – crudo) a una ampolla de decantación de 200 ml. Una vez estabilizado el sistema, se recogió primero el agua (más densa) en el frasco de vidrio y luego la fase oleosa (crudo + n-pentano) en un vial. Teniendo en consideración trabajos tales como Stashenko *et al.* (2014) y Tomas *et al.* (2020), se llevó a cabo la obtención de la fracción alifática a partir de las muestras de crudo mediante el empleo de cromatografía de adsorción sólido-líquido en columna. Las muestras contenidas en los viales se sometieron a una separación en columna de vidrio (20 cm x 1.2 cm) empacada con 3 g de gel de sílice (activado a 150°C durante un período de 24 horas en la estufa), al

que se le adicionó 50 mg de sulfato de sodio activado y 50 mg de alúmina activada en su parte superior. Se sembraron aproximadamente 100  $\mu\text{l}$  de crudo en la columna y luego se eluyeron con 10 ml de n-pentano, para obtener el extracto de hidrocarburos saturados. La fracción se concentró hasta 0,5 ml bajo corriente de nitrógeno, se transfirió a un vial, y se almacenó a  $-15^{\circ}\text{C}$  hasta su análisis.

### 2.3. Análisis por GC/MS

El análisis mediante cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) se llevó a cabo teniendo en cuenta las publicaciones de Stashenko *et al.* (2014) y Tomas *et al.* (2020). Se inyectó en un cromatógrafo de gases un  $\mu\text{l}$  de los extractos alifáticos en modo Splitless. La separación se realizó en un equipo Agilent modelo 7890A, con un detector de espectrometría de masas de la misma marca (modelo 5975C). Se utilizó una columna HP5ms de 30 m de largo, con un diámetro interno de 0,32 mm y un espesor de película de 0,25  $\mu\text{m}$ . La temperatura del inyector se ajustó a  $290^{\circ}\text{C}$  y se utilizó helio como gas acarreador con una velocidad de flujo de  $1,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . El programa de temperatura utilizado fue el siguiente: temperatura inicial de  $55^{\circ}\text{C}$  durante 2 min, seguido de una rampa de  $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta alcanzar los  $270^{\circ}\text{C}$ , pasando directamente a otra rampa de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  hasta alcanzar  $300^{\circ}\text{C}$ , temperatura que se mantuvo durante 17 min. El tiempo total de corrida fue de 65 min. El detector de masas se utilizó con una temperatura de la fuente de iones y de la línea de transferencia de  $230^{\circ}\text{C}$  y  $180^{\circ}\text{C}$  respectivamente y una energía de impacto de 70 eV. El escaneo de masas entre 30 y 400 uma se realizó para obtener el cromatograma de iones totales (TIC) con el fin de determinar la distribución de n-parafinas y los isoprenoides acíclicos pristano y fitano. Por su parte, el monitoreo de iones seleccionados (modo SIM Scan) se usó para analizar los iones  $m/z = 191$  (terpanos) y 217 (esteranos). De esta manera se obtuvieron los fragmentogramas de interés correspondientes a cada muestra, haciendo uso del software “MSD ChemStation Data Analysis Application”. A partir de los tiempos de retención, bibliografía de referencia e integración manual de los picos se identificaron semicuantitativamente los n-alcanos y los biomarcadores.

### 2.4. Reproducibilidad del análisis

Para la identificación de las señales y la selección de las relaciones de diagnóstico (RD) a evaluar se siguió lo planteado en la norma europea CEN/TR 15522-2. En general en la Norma, los compuestos que se incluyen para poder identificar la fuente de un derrame o comparar si dos muestras pertenecen a una misma fuente original contemplan compuestos específicos y diversos que se mantienen estables durante los procesos de envejecimiento y biodegradación del crudo, por tal motivo se utilizaron biomarcadores (terpanos y esteranos; Comité Europeo de Normalización, 2009). Todos los crudos se analizaron por triplicado en cada uno de los 6 períodos de tiempo definidos para la experiencia, eliminando así el efecto de la variabilidad analítica y la heterogeneidad de las muestras. La desviación estándar relativa (RSD) se empleó como indicador para evaluar la estabilidad de las relaciones de diagnóstico (Zhang *et al.*, 2015).

## 2.5. Análisis de los datos

Las relaciones de diagnóstico derivadas de los n-alcenos y de los biomarcadores han sido utilizadas desde 1990 para identificar fuentes de petróleo, vigilar procesos de degradación biológica e interpretar datos químicos asociados a vertidos de petróleo. La metodología implicada fue de tipo semicuantitativa, lo que permitió inducir un efecto de auto normalización sobre los datos y evitar así una laboriosa cuantificación de un número impráctico de sustancias (Wang *et al.*, 2006). De acuerdo con la literatura publicada por Fernández-Varela *et al.* (2010), se calcularon 12 relaciones de diagnóstico (Tabla 2) derivadas de hopanos y esteranos comúnmente utilizados para la identificación de fuentes de contaminación por hidrocarburos, con el fin de evaluar su recalcitrancia frente a los procesos de meteorización. Además, en base a trabajos de Wang *et al.* (2000) y Lemkau *et al.* (2010) se consideraron índices de diagnóstico generados a partir de alcanos e isoprenoides (Tabla 2). Para demostrar la estabilidad ambiental de los biomarcadores frente a las condiciones de meteorización se analizaron las relaciones de diagnóstico en función del tiempo a través de la desviación estándar relativa (DSR). Para que una relación de diagnóstico se considere estable a lo largo del tiempo definido debe ser menor al 5 % (Zhang *et al.*, 2015).

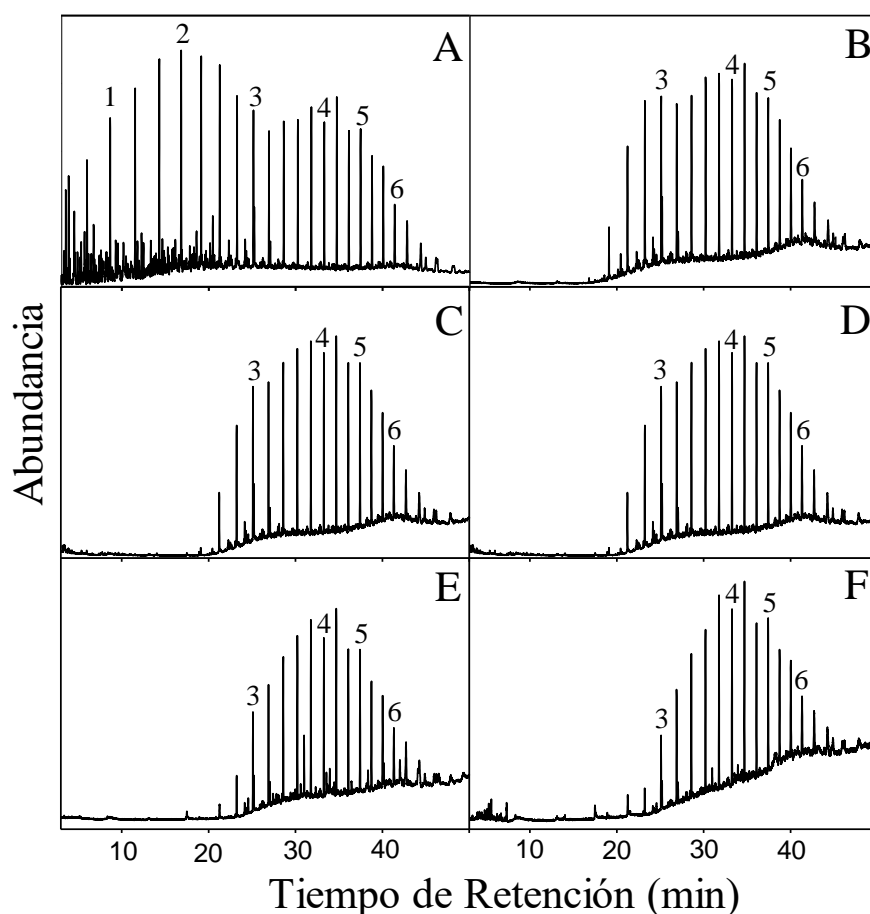
**Tabla 2.** Relaciones de diagnóstico de las muestras de crudo en agua

RD	T0	T1	T2	T3	T4	T5	DSR
P / F	1,85 ± 0,19	1,90 ± 0,04	1,85 ± 0,19	1,84 ± 0,09	1,93 ± 0,08	1,06 ± 0,01	33,3 %
P / N-C <sub>17</sub>	0,42 ± 0,01	0,46 ± 0,01	0,42 ± 0,02	0,50 ± 0,04	0,44 ± 0,01	0,44 ± 0,02	2,94 %
F / N-C <sub>18</sub>	0,26 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,02	0,22 ± 0,00	0,18 ± 0,02	0,25 ± 0,01	2,85 %
TS / H <sub>30</sub>	0,10 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,12 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,95 %
G <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,56 %
M <sub>30</sub> / H <sub>30</sub>	0,08 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,08 ± 0,00	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,10 ± 0,00	0,69 %
TS / TM	0,49 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,50 ± 0,02	0,50 ± 0,00	0,50 ± 0,01	0,52 ± 0,02	1,20 %
M <sub>30</sub> / H <sub>29</sub>	0,18 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,11 ± 0,00	0,13 ± 0,00	3,12 %
H <sub>31</sub> (R) / H <sub>31</sub> (S)	0,57 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,55 ± 0,01	0,54 ± 0,01	0,57 ± 0,01	0,57 ± 0,01	1,38 %
D <sub>27</sub> BA(R) / H <sub>30</sub>	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,57 %
D <sub>27</sub> BA (S) / D <sub>27</sub> BA (R)	2,34 ± 0,03	2,32 ± 0,14	2,33 ± 0,04	2,30 ± 0,04	2,35 ± 0,08	2,32 ± 0,05	1,63 %
S <sub>28</sub> ABB (R + S) / H <sub>30</sub>	0,05 ± 0,00	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00	1,17 %
D <sub>27</sub> BA (R) / S <sub>29</sub> AAA (S)	0,20 ± 0,01	0,24 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,29 ± 0,03	0,28 ± 0,01	0,26 ± 0,01	3,33 %
S <sub>29</sub> AAA (S) / H <sub>30</sub>	0,14 ± 0,00	0,16 ± 0,00	0,18 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,16 ± 0,00	2,68 %
S <sub>29</sub> AAA(S)/S <sub>29</sub> ABB(R+S)	2,30 ± 0,10	2,24 ± 0,13	2,26 ± 0,19	2,24 ± 0,10	2,23 ± 0,07	2,20 ± 0,10	3,20 %

P/F = pristano/fitano; P/n-C<sub>17</sub> = pristano/heptadecano; F/n-C<sub>18</sub> = fitano/octadecano; Ts/H<sub>30</sub> = trisnorhopano/hopano C<sub>30</sub>; G<sub>30</sub>/H<sub>30</sub> = gammacerano/hopano C<sub>30</sub>; M<sub>30</sub>/H<sub>30</sub> = moretano/hopano C<sub>30</sub>; Ts/Tm = trisnorhopano/ trisnorheohopano; M<sub>30</sub>/H<sub>29</sub> = moretano/hopano C<sub>29</sub>; H<sub>31</sub> (R)/H<sub>31</sub> (S) = homohopano (R)/homohopano (S); D<sub>27</sub> ba (R)/H<sub>30</sub> = diasterano C<sub>27</sub>/ hopano C<sub>30</sub>; D<sub>27</sub> ba (S)/D<sub>27</sub> ba (R) = diasterano C<sub>27</sub> (S)/diasterano C<sub>27</sub> (R); S<sub>28</sub> abb (R + S) / H<sub>30</sub> = ergostano C<sub>28</sub>/ hopano C<sub>30</sub>; D<sub>27</sub> ba (R)/S<sub>29</sub> aaa (S) = diasterano C<sub>27</sub>/estigmastano C<sub>29</sub>; S<sub>29</sub> aaa (S) / H<sub>30</sub> = estigmastano C<sub>29</sub>/hopano C<sub>30</sub>; S<sub>29</sub> aaa (S)/S<sub>29</sub> abb (R + S) = estigmastano C<sub>29</sub>/ estigmastano C<sub>29</sub> (R + S)

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

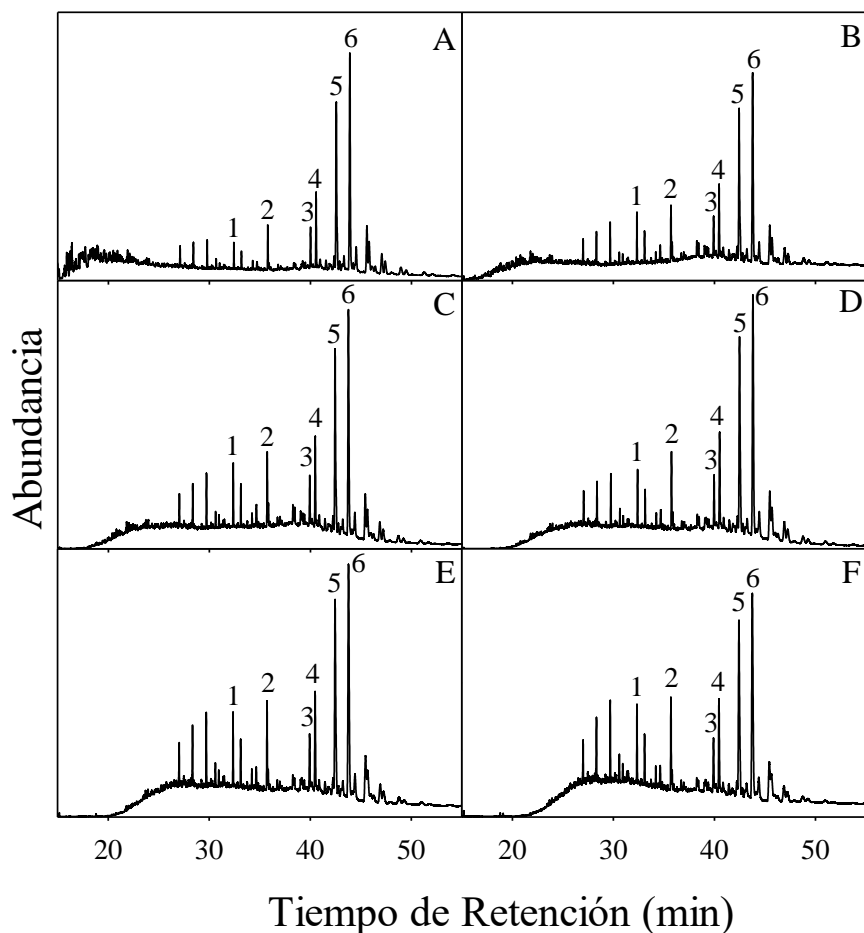
Una manera de corroborar si existieron modificaciones en la composición del crudo en primera instancia es mediante la visualización del TIC y de los fragmentogramas correspondientes a lo largo del tiempo de estudio. Para las muestras de crudo extraídas del sistema acuoso en el tiempo cero (T0) se observó una distribución bimodal de los n-alcenos, la cual empezó con el nonano (n-C<sub>9</sub>) y terminó con el triacontano (n-C<sub>30</sub>; Figura 1A).



**Figura 1.** TIC para los crudos extraídos de agua de mar a los tiempos T0 (A), T1 (B), T2 (C), T3 (D), T4 (E) y T5 (F). 1: decano (n-C<sub>10</sub>), 2: tridecano (n-C<sub>13</sub>), 3: heptadecano (n-C<sub>17</sub>), 4: docosano (n-C<sub>22</sub>), 5: pentacosano (n-C<sub>25</sub>), 6: octacosano (n-C<sub>28</sub>).

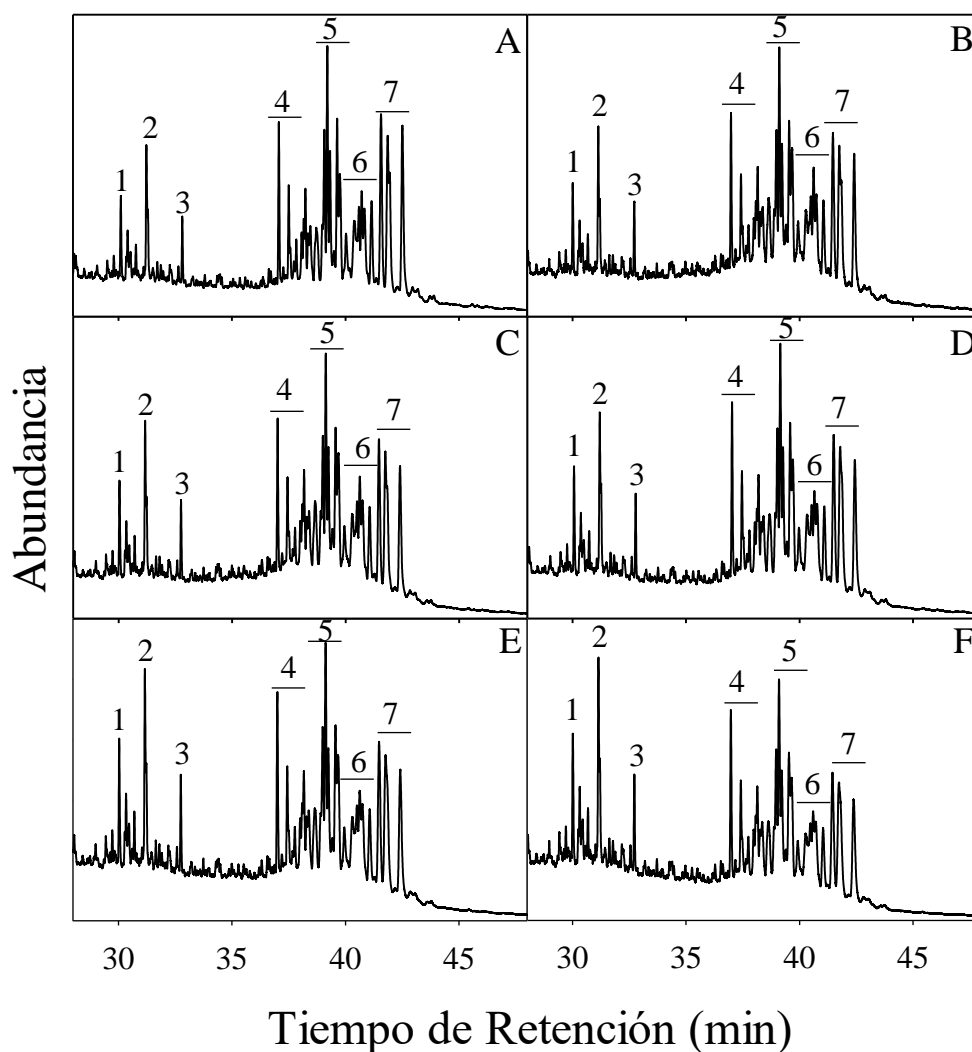
A los dos meses (T1, meteorización inicial) el proceso dominante ha sido la evaporación evidenciada por un levantamiento de la línea de base en el TIC y una pérdida de alcanos hasta el dodecano (n-C<sub>12</sub>) (Figura 1B). La mayoría de las muestras vinculadas a un vertido de crudo en China recogidas luego de tres meses estaban ligeramente erosionadas, y sólo faltaba la fracción de alcanos normales que van de n-C<sub>8</sub> a n-C<sub>13</sub> (Yim *et al.*, 2011). Durante T2, T3 y T4 (cuatros, seis y nueve meses, respectivamente) los cambios se agudizaron ligeramente en esa tendencia sin el significativo aporte de otro fenómeno de meteorización (Figura 1C-E). En este intervalo de tiempo el crudo perdió los alcanos n-C<sub>13</sub> a n-C<sub>15</sub> (meteorización moderada), lo cual es característico de derrames en agua donde las moléculas más livianas de este tipo se pierden por evaporación, debido a sus bajos pesos moleculares, durante los primeros meses de producido el derrame (Peters y Moldowan, 1993). Cumplido el año de experiencia se observó una sostenida pérdida de n-alcanos hasta n-C<sub>17</sub> que afectó al biomarcador pristano (Figura 1F). Respecto a los fragmentogramas, para el ion  $m/z = 191$  se observó un levantamiento de la línea de base sin modificaciones en la composición de los terpanos (Figura 2A-F) y para el ion  $m/z = 217$  correspondiente a los esteranos no se visualizaron cambios apreciables (Figura 3A-F).

Es importante destacar que la elevación de la línea de base constituye la etapa previa a la formación de una mezcla compleja no resuelta (UCM) característica de un cromatograma que marca el inicio de procesos biodegradativos (Farrington *et al.*, 2015).



**Figura 2.** Fragmentogramas para el ion  $m/z = 191$  para los crudos extraídos de agua de mar a los tiempos T0 (A), T1 (B), T2 (C), T3 (D), T4 (E) y T5 (F). 1: terpano tricíclico  $C_{23}$  ( $T_{23}$ ), 2: terpano tricíclico  $C_{26}$  ( $T_{26}$ ), 3: trisnorneohopano (Ts), 4: trisnorhopano (Tm), 5: norhopano  $C_{29}$  ( $H_{29}$ ), 6: hopano  $C_{30}$  ( $H_{30}$ ).

Estudios de laboratorio asociados al hopano  $H_{30}$  expusieron una elevada recalcitrancia de este frente a fenómenos de biodegradación o de fotooxidación (Aeppli *et al.*, 2014). Su degradación biológica y la de otros biomarcadores se ha logrado en condiciones agresivas de laboratorio utilizando cultivos de enriquecimiento aeróbico (Douglas *et al.*, 2012). Por lo cual cabría esperar que los biomarcadores permanecieran invariables en el tiempo, ya que la evaporación ha sido el factor de desgaste predominante y estos no se ven afectados por la misma debido a sus elevados pesos moleculares (Peters *et al.*, 2005). Finalmente, los resultados cuantitativos durante las simulaciones controladas en el laboratorio de un crudo expuesto a agua de mar, produjo disminuciones relativas de las cadenas alifáticas de menor peso molecular en el rango de n-alcenos ( $n-C_{11}$  a  $n-C_{15}$ ). Por otro lado, en los n-alcenos  $> n-C_{15}$  y en los biomarcadores no se observaron disminuciones significativas después de 15 semanas (Agüero, 2019).



**Figura 3.** Fragmentogramas para el ion  $m/z = 217$  para los crudos extraídos de agua de mar a los tiempos T0 (A), T1 (B), T2 (C), T3 (D), T4 (E) y T5 (F). 1: esterano  $C_{20}$  ( $S_{20}$ ), 2: esterano  $C_{21}$  ( $S_{21}$ ), 3: esterano  $C_{22}$  ( $S_{22}$ ), 4: diasteranos  $C_{27}$  ( $D_{27}$ ). 5: colestanos ( $S_{27}$ ), 6: ergostanos ( $S_{28}$ ), 7: estigmastanos ( $S_{29}$ ).

Las relaciones de diagnóstico determinadas para las muestras de agua (Tabla 2) se situaron por debajo del 5% de la desviación estándar relativa, excepto para la relación entre el pristano y el fitano (P/F) que tuvo un valor superior al 30%. Si los índices son inferiores al 5%, significa que los mismos no han sido afectados por la intemperie, mientras que más del 5% sugiere que la meteorización tuvo efecto (Zhang, *et al.*, 2015). En general, estos resultados se vinculan a cambios poco significativos a lo largo del tiempo en el cual se llevó a cabo el estudio. Cuando la evaporación es el fenómeno predominante en un proceso de desgaste, moléculas semejantes pasan al estado gaseoso con la misma tendencia conservando la relación de diagnóstico. Por lo tanto, los valores de %DSR no deberían haberse modificado sustancialmente tal cual lo muestran los resultados obtenidos. Sin embargo, el menor peso molecular del fitano y por ende su mayor tasa de evaporación respecto al pristano generó una disminución en la relación de diagnóstico de estos dos compuestos (Peters *et al.*, 2005).



#### 4. CONCLUSIONES

- Este estudio demuestra la estabilidad de la mayoría de los biomarcadores en el período de tiempo investigado y bajo las condiciones a las que fueron sometidas las muestras.
- El uso de biomarcadores tales como terpanos y esteranos constituye un patrón o firma química fiable y única para cada crudo que puede ser empleado en la identificación de petróleos robados o derramados accidental y/o intencionalmente.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

Aeppli, C., Nelson, R., Radovic, J., Carmichael, C., Valentine, D., Reddy, C. (2014). Recalcitrance and Degradation of Petroleum Biomarkers Upon Abiotic and Biotic Natural Weathering of Deepwater Horizon Oil. *Environmental Science and Technology*, 48, 6726-6734.

Agüero Manzano, Y. (2019). Las Relaciones Isotópicas de Compuestos Específicos de Hidrocarburos (CSIA) Aplicada en las Ciencias Forenses Ambientales Asociadas a los Derrames Petroleros Marinos. Tesis de Maestría, Área de Ingeniería, Universidad Católica Andrés Bello, Caracas.

Cai, M., Yao, J., Yang, H., Wang, R., Masakorala, K. (2013). Aerobic Biodegradation Process of Petroleum and Pathway of Main Compounds in Water Flooding Well of Dagang Oil Field. *Bioresource Technology*, 144, 100-106.

Comité Europeo de Normalización (2009). Oil Spill Identification - Waterborne Petroleum and Petroleum Products - Part 2: Analytical Methodology and Interpretation of Results Based on GC-FID and GC-MS Low Resolution Analyses (136). Comité Europeo de Normalización.

Douglas, G., Hardenstine, J., Liu, Bo., Uhler, A. (2012). Laboratory and Field Verification of a Method to Estimate the Extent of Petroleum Biodegradation in Soil. *Environmental Science Technology*, 46, 8279-8287.

Farrington, J., Quinn, J., Edu, J. (2015). Unresolved complex mixture (UCM): A Brief History of the Term and Moving Beyond It. *Marine Pollution Bulletin*, 96, 29-31.

Fernández-Varela, R., Andrade, J., Muniategui, S., Prada, D. (2010). Selecting a Reduced Suite of Diagnostic Ratios Calculated Between Petroleum Biomarkers and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Characterize a Set of Crude Oils. *Journal of Chromatography A*, 1217, 8279-8289.

Joo, C., Shim, W., Kim, G., Ha, S., Kim, M., An, J., Kim, E., Kim, B., Jung, S., Kim, Y., Yim, U. (2013). Mesocosm Study on Weathering Characteristics of Iranian Heavy Crude Oil with and without Dispersants. *Journal of Hazardous Materials*, 248, 37-46.

Killops, S., Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry*. Nueva Jersey: Blackwell Publishing.

Lemkau, K., Peacock, E., Nelson, R., Ventura, G., Kovacs, J., Reddy, C. (2010). The M/V Cosco

- Busan Spill: Source Identification and Short-Term Fate. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 2123-2129.
- Peters, K., Moldowan, J. (1993). *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey: Prentice Hall.
- Peters, K., Walters, C., Moldowan, J. (2005). *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Price, D. (1995). Weathering and Weathering Processes. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 28, 243-252.
- Reyes, C., Moreira, I., Oliveira, D., Medeiros, N., Almeida, M., Wandega, F., Soares, S., Oliveira, O. (2014). Weathering of Petroleum Biomarkers: Review in Tropical Marine Environment Impacts. *Open Access Library Journal*, 1, 1-2.
- Ron, E., Rosenberg, E. (2014). Enhanced Bioremediation of Oil Spills in the Sea. *Current Opinion in Biotechnology*, 27, 191-194.
- Stashenko, E., Martínez, J., Robles, M. (2014). Extracción Selectiva y Detección Específica de Biomarcadores Saturados del Petróleo. *Scientia Chromatographica*, 6, 251-268.
- Stout, S., Douglas, G., Uhler, A., McCarthy, K., Emsbo-Mattingly, S. (2005). Identifying the Source of Mystery Waterborne Oil Spills - A Case for Quantitative Chemical Fingerprinting. *Environmental Claims Journal*, 17, 71-88.
- Tomas, G., Vargas, W., Acuña, A. (2020). Evaluación Geoquímica por Biomarcadores del Yacimiento Del Mosquito de la Cuenca Austral de la Patagonia Argentina. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 33, 31-40.
- Wang, Z., Fingas, M., Sigouin, L. (2000). Characterization and Source Identification of an Unknown Spilled Oil Using Fingerprinting Techniques by GC-MS and GC-FID. *Lc-Gc North America*, 10, 1058-1067.
- Wang, Z., Stout, S., Fingas, M. (2006). Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Environmental Forensics*, 7, 105-146.
- Wang, Z., Stout, S. (2007). *Oil Spill Environmental Forensics*. En: *Fingerprint and Source Identification*. Waltham: Academic Press.
- Wang, Z., Yang, C., Yang, Z., Brown, C. (2007). Petroleum Biomarker Fingerprinting for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Oil Spill Environmental Forensics*, 3, 73-146.
- Yim, U., Ha, S., An, J., Won, J., Han, G., Hong, S., Kim, M., Jung, J., Shim, W. (2011). Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill. *Journal of Hazardous Materials*, 197, 60-69.
- Zhang, H., Yin, X., Zhou, H., Wang, J., Han, L. (2015). Weathering Characteristics of Crude Oils from Dalian Oil Spill Accident, China. *Aquatic Procedia*, 3, 238-244.