

Control de calidad internacional para medir los contaminantes en el medio marino — 15 años de progreso en el Laboratorio Internacional de Radiactividad Marina

Un equipo internacional de analistas trabaja por un objetivo común

por L. Mee, V. Noshkin y A. Walton

Hace sólo tres decenios el público no consideraba que la contaminación marina fuera un problema. Uno de los factores que modificó esta situación fue la amenaza de contaminación con radionucleidos procedentes de los ensayos en gran escala de dispositivos nucleares en la atmósfera. En efecto, esto suscitó tanta preocupación que en 1961 el OIEA estableció en Mónaco una instalación de carácter singular: el Laboratorio Internacional de Radiactividad Marina (LIRM).

Durante los primeros años del decenio de 1960, el público se percató de pronto de que existían muchas otras formas de contaminación marina a raíz de la publicación en la prensa mundial de noticias sobre importantes catástrofes: el hundimiento del Torrey Canyon (frente a las costas de Inglaterra) hizo que el público adquiriera plena conciencia de las sombrías consecuencias de la contaminación con petróleo; el trágico envenenamiento en gran escala con mercurio metílico, ocurrido en Minamata, Japón, demostró los riesgos que entrañan los metales pesados; y las pruebas de la bioacumulación de DDT y del adelgazamiento de la cáscara de los huevos de aves marinas y terrestres, presentadas poco después de la publicación del libro de Rachel Carson *Silent Spring*, aumentaron los temores del público de los plaguicidas clorados.

Sin embargo, hace tres decenios los químicos no disponían de técnicas de análisis adecuadas para cuantificar los contaminantes que originaban la contaminación, ni para evaluar sus efectos. Dado el aumento del interés por medir los posibles agentes contaminantes del medio marino, se adaptaron rápidamente técnicas de otras esferas de la química pura y aplicada, y empezó a aparecer en las publicaciones científicas un gran número de metodologías y conjuntos de datos.

Algunos de los conjuntos de datos que se publicaron inicialmente no eran coherentes, sobre todo, en los niveles básicos o de referencia más bajos. En algunos casos, las modificaciones periódicas de las estrategias analíticas produjeron cambios espectaculares en nuestro conocimiento de las concentraciones de referencia: la

evidente disminución de las concentraciones de plomo en el agua de mar de referencia, de tres órdenes de magnitud en cuatro decenios; de tres órdenes de magnitud en dos decenios en el caso del estaño; y de un orden de magnitud en un decenio en el caso del mercurio. Desde luego, todos esos cambios permitían aumentar la precisión del análisis a medida que se iban comprendiendo más los problemas de la contaminación de las muestras y de las interferencias metodológicas.

Garantía de calidad de los datos

Para evaluar las tendencias espaciales o temporales de las concentraciones de contaminantes, definir criterios (y en algunos casos leyes) relativos a la calidad de las aguas costeras e interpretar los estudios de los efectos biológicos, era evidente que se necesitaban datos que pudieran compararse entre sí y que fueran lo más precisos posible. La tarea de garantizar la calidad de los datos no era fácil y estaba fuera del ámbito de las organizaciones nacionales, en especial cuando se trataba de datos relativos a la contaminación transfronteriza. Por ser el único laboratorio del sistema de las Naciones Unidas que podía llevar a cabo estudios sobre contaminación marina, el LIRM reunía las condiciones ideales para asumir la función de organizar a escala mundial ejercicios de intercalibración para especialistas.

Los primeros ejercicios de intercalibración, realizados en el LIRM hace más de 18 años, se dedicaron a la medición de radionucleidos en la biota y los sedimentos marinos. En el medio marino la radiactividad está dominada por la presencia de radionucleidos que se producen naturalmente, por lo que se requiere realizar el análisis con sumo cuidado para determinar los contaminantes radiactivos artificiales y cuantificarlos con precisión. Esto es particularmente válido en el caso de los elementos transuránicos portadores de emisores alfa como el plutonio. Sin una separación química cuidadosa, la señal del plutonio (239 y 240) puede quedar completamente enmascarada por algunos isótopos de uranio que se producen naturalmente. A los laboratorios que estuvieron de acuerdo en participar en los ejercicios del LIRM se les enviaron muestras de materiales que habían sido desecados, molidos y cuidadosamente homogeneizados. Los resultados de los

El Sr. Walton es director del Laboratorio Internacional de Radiactividad Marina del OIEA (LIRM) en Mónaco; el Sr. Noshkin es Jefe del Laboratorio de Radioquímica del LIRM y el Sr. Mee es Jefe de Grupo del Laboratorio de Estudios de Ambientes Marinos del LIRM.

análisis de cada laboratorio se compararon con cuidado y todo el conjunto de datos fue sometido a una evaluación estadística. A partir del valor de consenso de cada uno de los parámetros y la dispersión de los datos en torno a este valor, se pudo evaluar el trabajo analítico de cada laboratorio (y del grupo en general). Cuando los datos quedaban bien agrupados (es decir, cuando el valor de consenso era, que supiésemos, la medición precisa del parámetro en cuestión), el material se "certificaba" para que después pudiera ser utilizado como referencia por otros laboratorios al verificar la precisión y la exactitud de sus propias técnicas de análisis.

Un "club internacional" de analistas

En el transcurso de los años, el número de participantes asiduos en los ejercicios de intercalibración del LIRM fue creciendo gradualmente hasta llegar a formar un "club internacional" de analistas. Las técnicas nucleares pueden aplicarse a otros análisis de contaminantes marinos, en particular de trazas metálicas (por ejemplo, mediante el análisis de activación neutrónica) y el "club" se extendió rápidamente a esos parámetros también. Ello brindó una oportunidad singular a los laboratorios que empleaban técnicas de análisis convencionales (no nucleares), de comparar sus datos con los de otros colegas que tenían acceso a las técnicas nucleares más complejas. Así pues, hacia fines del pasado decenio, el LIRM había consolidado ya su

posición como centro mundial de datos de calidad para contaminantes marinos. Otros organismos de las Naciones Unidas —en particular el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y la Comisión Oceanográfica Intergubernamental (COI) de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO)— pidieron ayuda al LIRM para organizar programas de garantía de calidad de los datos en materia de contaminantes orgánicos (plaguicidas, hidrocarburos del petróleo, etc.). En la actualidad, el "club internacional" se ha extendido hasta abarcar casi 100 instituciones y más de 300 participantes. (*Véase el mapa adjunto.*)

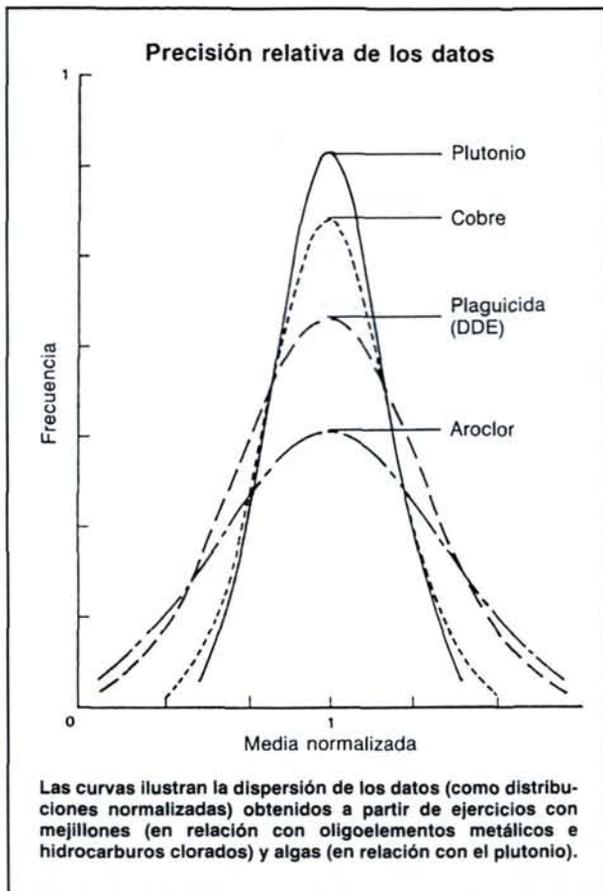
Realizar ejercicios de intercalibración para tantos participantes no es cosa de juego. Por ejemplo, en el caso de las muestras de tejido de mejillones, hay que recolectar más de media tonelada de mejillones, que deben extraerse de su caparazón, desecarse, desmenuzarse y mezclarse de manera tal que sea posible garantizar que dos muestras cualesquiera de medio gramo de la mezcla sean químicamente idénticas. La comprobación de la homogeneidad es un proceso riguroso y largo, y no se da salida a las muestras hasta encontrar homogeneidad (con una probabilidad del 95%) en 10 submuestras, cada una de las cuales se analiza 10 veces para cuatro tipos diferentes de trazas metálicas.

Mucho más complicada es la organización de algunos ejercicios de intercalibración, en especial cuando se

Instituciones que participan en los ejercicios de control de calidad del Laboratorio Internacional de Radiactividad Marina



Casi 100 instituciones de todo el mundo participan en los ejercicios de intercalibración para el control de calidad, en la medición de los contaminantes marinos.



miden niveles de ultratrazas de contaminantes o cuando el contaminante experimenta alteraciones químicas importantes durante su transporte y almacenamiento. La intercalibración de los productos de fisión en agua de mar exigió el envío de tanques de 50 litros de agua desde Mónaco a todas partes del mundo (así como la solución de los problemas inherentes a la recolección de muestras tan grandes en el mar). En lo que respecta a la intercalibración de contaminantes del compuesto orgánico del estaño (componentes altamente tóxicos presentes en algunas de las pinturas antimoho que se usan para buques) en el agua de mar, resultó más eficaz en función de los costos que el grupo de científicos se trasladara a Mónaco para realizar un ejercicio conjunto de muestreo y tratamiento previo de las muestras.

Resultados generales

Los resultados de las prácticas llevadas a cabo en todo el mundo nos permiten evaluar los progresos alcanzados por la comunidad científica en el análisis de los contaminantes para definir con exactitud el rendimiento de los distintos laboratorios en ese contexto y si algunas técnicas de análisis producen un sesgo en los datos que generan. Desde luego, algunos resultados son obviamente incorrectos (con frecuencia, a causa de errores de cálculo), y se excluyen del conjunto de datos con la clasificación de "excluíbles". En tales casos, se pide a los laboratorios que revisen cuidadosamente sus métodos de manipulación y análisis.

De unos 33 ejercicios que se han realizado en los últimos 10 años en relación con contaminantes metálicos y orgánicos, más de 20 000 mediciones incluyen resultados obtenidos a partir de una amplia gama de materiales como pescado, plantas marinas, mejillones,

ostras, sedimentos costeros y de aguas profundas y zooplancton. Muchos de esos materiales están ya disponibles dentro de la categoría de "materiales de referencia normalizados" (que tienen concentraciones certificadas de una amplia variedad de parámetros) mediante el programa de Servicios para el Control de Calidad de los Análisis (SCCA) del Organismo.

La precisión de los análisis de contaminantes en muestras ambientales depende en parte de la naturaleza de los materiales que se analizan y de la concentración de las muestras para análisis (en términos generales, a menor concentración más difícil resulta el análisis). Cada material, o "matriz", como los analistas prefieren llamarlos, presenta sus dificultades propias (y sus interferencias químicas con el análisis). No basta calibrar los instrumentos con una solución normalizada ideal y esperar que los resultados de una muestra verdadera se sitúen en la curva de calibración. Las mediciones deben comprobarse con materiales "verdaderos" de composición conocida. Aquí es donde los materiales de referencia del Organismo son especialmente útiles y permiten al analista comprobar la calidad de sus datos a intervalos periódicos. En la actualidad algunas revistas científicas insisten en que se mencione concretamente el empleo de materiales de referencia antes de que los datos se consideren listos para publicar.

Precisión de los datos

Pero, ¿hasta qué punto son precisos los datos de los análisis? Los resultados obtenidos en los ejercicios con mejillones (en relación con las trazas metálicas y los hidrocarburos clorados) y algas (en relación con el plutonio) son, a primera vista, algo sorprendentes. (Véase el gráfico adjunto.) El cobre, por ejemplo, puede medirse con bastante precisión (su coeficiente de variación, medida de la dispersión de los datos, se sitúa normalmente en un 25% a un 35%). Por el contrario, el Aroclor, mezcla de PCB (hidrocarburos clorados altamente tóxicos que se usan en los transformadores eléctricos) sólo puede medirse con muy escasa precisión (tiene un coeficiente de variación del 70% al 85%). La precisión de los análisis en las mediciones de radionucleidos es sorprendentemente buena, sobre todo si se tiene en cuenta lo difícil que resulta medir los emisores alfa como, por ejemplo, el plutonio (239 y 240) a bajas concentraciones ambientales. Probablemente esto indique la naturaleza altamente especializada de los 45 laboratorios que aportan datos sobre radionucleidos (el personal de muchos de esos laboratorios recibió adiestramiento en el LIRM). Por otra parte, la poca precisión de los datos sobre los plaguicidas (como, por ejemplo, el DDE) y los PCB limita seriamente nuestra capacidad para hacer evaluaciones ambientales de esos importantísimos contaminantes y exige la futura adopción de medidas conjuntas en el plano internacional.

Actividades regionales

No todo el trabajo del LIRM se realiza a escala mundial. El LIRM, en colaboración con el Programa de Mares Regionales del PNUMA, ha venido organizando desde 1983 ejercicios especiales de intercalibración en materia de contaminantes no nucleares para la región del Mediterráneo (MEDPOL), la región del Golfo (ROPME), la región del África central y occidental

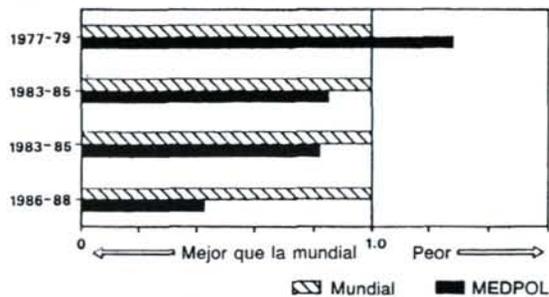
(WACAF), los mares del Asia oriental y, más recientemente, en América del Sur, para la Comisión Permanente para el Pacífico Sur (CPPS). Dicha labor se facilitó notablemente con la creación, en 1986, de una nueva sección del LIRM denominada Laboratorio de Estudios de Ambientes Marinos (LEAM), que está a cargo de los trabajos del LIRM sobre contaminantes no nucleares en colaboración con otros organismos. Los trabajos que realiza el LEAM en colaboración con el PNUMA y la COI proporcionan amplio apoyo a las actividades de garantía de calidad que se llevan a cabo para las regiones. Junto con el PNUMA, la COI, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización Meteorológica Mundial (OMM), el laboratorio realiza ensayos y publica una nutrida colección de "métodos de referencia para estudios sobre la contaminación marina", que ofrece un conjunto de técnicas y directrices fiables para el muestreo del medio marino; la medición de una extensa gama de contaminantes químicos y microbiológicos; la evaluación de los efectos biológicos de los contaminantes y la organización de un programa de control de calidad. El laboratorio también participa en grupos internacionales de expertos que tratan de racionalizar la disponibilidad de metodologías y materiales de referencia normalizados fiables.

Fomento de la participación

Los ejercicios de intercalibración proporcionan información sobre la calidad de los datos de los laboratorios que devuelven los conjuntos de datos, pero ¿qué sucede con los que no envían sus datos o con los que están clasificados en la categoría de "excluíbles"? Desafortunadamente, el número de científicos que envían información suele ser sólo un 50% de los que originalmente aceptan participar en un ejercicio determinado. Hay muchas razones para esto: razones técnicas, como roturas del equipo, escasez de personal, etc., o bien la creencia de que quizás el laboratorio no esté "a la altura de la norma". Esta última razón es lamentable, ya que los ejercicios son absolutamente confidenciales.

No hace mucho que el LEAM, con ayuda del PNUMA, viene tratando de abordar el problema de la no participación dentro del marco del programa general de ayuda. Los laboratorios que se seleccionan como beneficiarios de la ayuda son visitados por el personal del LEAM a fin de evaluar sus respectivos problemas. Después, los laboratorios envían uno o más funcionarios a uno de los cursos de capacitación del LEAM. Luego de este período inicial de capacitación, un especialista y un ingeniero electrónico del LEAM visitan el laboratorio del Estado Miembro para participar en un ejercicio de vigilancia de rutina (el ingeniero electrónico da mantenimiento al equipo de laboratorio y brinda asesoramiento al personal en cuanto a la calibración correcta y el mantenimiento preventivo). Lo más importante es que el especialista del LEAM muestra al personal del laboratorio cómo preparar y calibrar materiales de referencia internos a los fines del control de calidad futuro, y se mantiene en contacto con el laboratorio cuando regresa a Mónaco. El control de calidad con materiales de referencia internos es la forma más eficaz de garantizar la precisión y la exactitud

Calidad de los datos sobre los oligoelementos metálicos (biota marina), Intercalibración mundial y en la región del Mediterráneo (MEDPOL)



Nota: Coeficiente de variación agrupada (para el cadmio, cobre, mercurio, manganeso y plomo). Normalizado a 1 para el ejercicio mundial.

Resultados obtenidos con coeficientes de variación agrupados estadísticamente (media de precisión) para cuatro ejercicios de intercalibración con biota homogeneizada liofilizada, según una distribución mundial y regional. Desde 1977, la calidad de los datos ha mejorado espectacularmente.

diariamente. El material de referencia interno se mide cada 10 muestras desconocidas, y con los resultados se traza un diagrama de control de calidad. De una ojeada se puede ver si los datos no tienen suficiente calidad (los límites de alerta y control están señalados en el diagrama) y en ese caso los análisis se detienen hasta que el problema queda resuelto. Los laboratorios que aplican este procedimiento deben obtener siempre buenos resultados en los ejercicios de intercalibración.

Garantía de calidad de los datos

El LIRM, y más recientemente el LEAM, han prestado particular atención a los laboratorios de la región del Mediterráneo en los últimos 10 años. Los resultados de los ejercicios de intercalibración constituyen la base sobre la cual funciona el enfoque global de la garantía de calidad. (Véase el gráfico adjunto.)

El primer ejercicio (antes de que comenzara el programa MEDPOL del PNUMA) demostró que los laboratorios de la región del Mediterráneo estaban por debajo de la media mundial. A medida que avanzaba el programa, la calidad de los datos mejoró notablemente. Hoy el programa de vigilancia del Mediterráneo cuenta con datos de buena calidad y está prestando una valiosa contribución a la protección y el desarrollo del medio ambiente de la región.

La necesidad de una acción concertada en materia de garantía de calidad de los datos es una esfera en que el OIEA desempeñará un importante papel en el futuro, en gran medida gracias a su singular experiencia en este campo y a su reconocida reputación. En los años venideros, seguirá aumentando la presión sobre los recursos del medio marino con el crecimiento de la demanda de alimentos, energía, materias primas, transporte y recreación, así como con la persistente e intencional práctica del hombre de evacuar desechos en los océanos. En la zona costera la presión sobre el medio ambiente será especialmente aguda. Al proporcionar un mecanismo flexible para la prestación de ayuda técnica, adaptado a los problemas ambientales reales, los organismos de las Naciones Unidas tratan de mantener bien armados a los científicos especializados en el medio marino para que puedan hacer frente a tales problemas, no solos, sino como parte de un equipo internacional con un objetivo común.