





Detección de Residuos Orgánicos de Disparo (ROD) mediante *Selected Reaction Monitoring (SRM)* en manos de tiradores

Valdés Vergara, Cristian Rodrigo

Doctor en Ciencias Aplicadas, Universidad de Talca, Chile
Centro de Investigación de Estudios Avanzados del Maule,
Universidad Católica del Maule, Chile
Perito en Biología y Química Forense
Depto. Criminalística Labocar Talca, Chile

Valdebenito Zenteno, Gabriela Andrea

Químico, Universidad de Chile, Chile
Magister en Ciencias Forenses, University of Strathclyde, Glasgow,
Reino Unido
Perito en Química Forense
Depto. Criminalística Labocar, Chile

Correspondencia Cristian Valdés e-mail: cristian.valdesv@carabineros.cl

Detection of Organic Shooting Residues (ROD) by Selected Reaction Monitoring (SRM) in the hands of shooters

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue generar metodologías de química forense más robustas respecto al análisis de residuos de disparo, se diseñó un método para la detección de residuos orgánicos de disparo (ROD). Se seleccionaron cinco tipos de cartuchos balísticos comunes en el país, se realizó una extracción con solvente de las pólvoras para un análisis GC/MS mediante *fullscan*. De los compuestos detectados, se seleccionaron los más representativos del cartucho, analizando el patrón de fragmentación de cada uno, y seleccionando 2 masas (m/z) padre para diseñar un método “*Selected Reaction Monitoring*” (SRM) en los compuestos elegidos.

Para poder comprobar la utilidad del método diseñado, se realizaron levantamientos de residuos de disparo en manos de tiradores a tiempo cero, utilizando hisopos de algodón. Las muestras obtenidas fueron extraídas, para ser analizadas por GC/MS/MS en modo SRM, detectando los compuestos de interés en todas las muestras. La presente investigación permitirá el uso de nuevas metodologías de investigación forense y criminalística, mejorando así la detección de residuos de disparo orgánico en manos de personas que han utilizado armas de fuego, generando mayor certeza a este tipo de análisis y posibilitando la aplicación de un procedimiento químico más robusto en el ámbito forense.

PALABRAS CLAVE

Residuo orgánico de disparo; balística; monitoreo de reacción seleccionado.

ABSTRACT

The objective of this research was to generate more robust forensic chemistry methodologies with respect to the analysis of gunshot residue a method for the detection of organic shot residue (ROD) was designed. Five types of ballistic cartridges common in the country were selected, a solvent extraction of the gunpowder was carried out for GC/MS analysis using full scan. From the compounds detected the most representative of the cartridge were selected analysing the fragmentation pattern of each one and selecting two parent masses (m/z) to design a method “*Selected Reaction Monitoring*” (SRM) in the chosen compounds.

In order to verify the usefulness of the design method shot residue surveys were carried out in the hands of zero-time shooters using cotton swabs. The samples obtained were extracted for analysis by GC/MS/MS in SRM mode, detecting the compounds of interest in all the samples. The present investigation will allow the use of new forensic and criminal investigation methodologies, thus improving the detection of organic gunshot residue in the hands of people who have used firearms generating greater certainty for this type of analysis and enabling the application of a more robust chemical procedure in the forensic field.

KEYWORDS

Organic Shooting Residue, ballistics, Selected Reaction Monitoring.

INTRODUCCIÓN

Uno de los procedimientos forenses más utilizados en el país, es el análisis de residuos de disparo. Cuando se dispara mediante un arma de fuego, se desprenden una variedad de partículas provenientes del proyectil, las cuales son dispersadas en el Sitio del Suceso, sobre ropas, superficies y principalmente en las manos de quien hace uso del arma de fuego. Estas partículas, químicamente se pueden dividir en 2 grandes grupos de residuos, los Residuos Orgánicos de Disparo (ROD) y los Residuos Inorgánicos de Disparo (RID) (Bueno & Lednev, 2014).

Los RID, en manos de disparadores, se pueden analizar por técnicas de análisis elemental como espectroscopia de Absorción Atómica (AA) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Respecto a AA, se necesita realizar una curva de calibración, ya que se requiere obligatoriamente cuantificar los residuos levantados en el Sitio del Suceso, para poder ser comparados con otras situaciones en las cuales no hubo disparo y así darle un sentido criminalístico. En materia forense continuamente se está en búsqueda de mejores metodologías para optimizar los límites de detección, los cuales pueden provenir tanto de la sensibilidad instrumental como el levantamiento de la muestra en sí (Yüksel, Ozlcr-Yigiter, Bora, Sen, & Kayaalti, 2016)). La MEB puede entregar información más certera acerca de evidenciar un proceso de disparo, esto también es beneficiado por la utilización de métodos de levantamientos específicos para este instrumental, sin embargo, se ha reportado que MEB puede también entregar falsos positivos, específicamente partículas de plomo, bario y antimonio (Pb-Ba-Sb) en muestra donde no se produjeron disparos de armas de fuego ni otra manipulación de armamento (Torre, Mattutino, Vasino, & Robino, 2001).

De acuerdo con la evidencia empírica existente, el análisis de RID mediante instrumental, puede carecer de certeza criminalística según el contexto del Sitio del Suceso (Torre et al., 2001; Yüksel et al., 2016), lo que además puede verse complejizado aún más ante la actual utilización de munición libre de metales como el plomo, medidas que se han comenzado a adoptar con el fin de evitar la toxicidad que se puede generar entre las personas que utilizan armas de fuego (Taudte et al., 2014). Considerando las debilidades que se pueden generar a través del uso de RID, los ROD pueden ser una buena alternativa, ya que las moléculas analizadas, en gran medida, son específicas de la munición, aumentando la certeza del forense (Maitre et al., 2018). Una característica poco explorada, es estudiar la capacidad de utilizar los ROD como marcadores potenciales del tipo de munición utilizada, como por ejemplo, cartucho balístico vs cartucho de escopeta, y de esta manera poder entregar información más específica, permitiendo mejores procedimientos forenses.

El objetivo de esta investigación fue generar metodologías de química forenses más robustas respecto al análisis de residuos de disparo, se diseñó un método para la detección de residuos orgánicos de disparo (ROD). Para ello se estableció un método SRM (*Selected Reaction Monitoring*) mediante GC / MS / MS para la determinación de compuestos característicos de la pólvora, para luego hacer pruebas en disparadores en tiempo cero. De esta manera poder, evidenciar presencia del disparo y además, en algunos casos, discriminar el tipo de munición utilizada.

METODOLOGÍA

Inicialmente se realizó un análisis de ROD en pólvora, utilizando las municiones descritas en la tabla 1, donde se señala el tipo de cartucho y la marca. Se diseñó un método simple de extracción, utilizando acetona grado HPLC y mediante ultrasonido, por 24 horas a 40 °C, de esta manera, obtener una concentración de 0,01 % m/v de cada pólvora.

Tabla 1. Municiones analizadas.

Cartucho	Marca
9 mm	Luger
Calibre 16 (escopeta)	TEC
.22 largo	CBC
Calibre 32 (escopeta)	CBC
.38	CBC

Condiciones GC/MS/MS

El equipamiento utilizado fue un GC/MS/MS, marca Thermo, modelo TSQ DUO. Las condiciones del equipo GC/MS/MS fueron las siguientes: Inyector modo Split, flujo de Split 50 mL/min, volumen de inyección 1 uL, temperatura de inyector 250 °C y flujo de purga de 5 mL/min. Las condiciones de cromatografía gaseosa (25 min en total) se muestran en la tabla 2, en relación a temperatura, velocidad y tiempo de temperatura constante en minutos. Para el método SRM se utilizó como apoyo el software AutoSRM de Thermo Fisher Scientific.

Tabla 2. Condiciones cromatográficas.

Temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)	Tiempo de temperatura constante (min)
40	-	2
250	15	2

Levantamiento de residuos de disparo en manos y preparación de muestra para GC/MS/MS:

Para cada muestra problema, se realizaron 2 disparos consecutivos y se levantó en tiempo cero, muestra mediante hisopos de algodón. Se utilizaron dos hisopos de algodón, con los cuales se frotó en palma y dorso de las manos del disparador (una tórula por mano), agregando 200 uL de agua tipo milliQ en cada mano antes de frotar con la tórula. Luego las muestras fueron dejadas en reposo por 2 horas. A continuación de esto, se realizó una extracción de los posibles residuos de disparos contenidos en 1 mL de acetona, mediante baño de ultrasonido por 30 minutos a 30°C, todos los análisis de cada uno de los tiradores fueron ejecutados 2 veces (disparo A y B). Después las muestras fueron filtradas (filtro 0,22 um) e inyectadas al equipo GC/MS/MS.

RESULTADOS

Se realizó inicialmente un análisis de cada muestra de pólvora solubilizada en acetona, mediante *fullscan* de 50 a 550 u.m.a. Los ROD mediante las condiciones mencionadas se muestran en la tabla 3, indicando el tipo de cartucho y los residuos orgánicos detectados. De estos, se seleccionaron: Etil centralita, Difenilamina, 2,4 nitrotolueno y 1 metil 3,3 difenilurea. Luego, para realizar SRM a cada una de las moléculas, se seleccionaron 2 masas padres, cada una con su respectiva masa hijo. Esto se detalla en la tabla 4, donde se relaciona el compuesto, tiempo de retención en minutos, masa padre, energía de colisión (eV) y masa hijo.

Tabla 3. ROD detectados con el método cromatográfico utilizado.

Cartucho	Residuos Orgánicos Detectados
Calibre 32	Etil Centralita
9 mm	Etil Centralita
.22 Largo	Etil nitrato/difenilamina/etil centralita/2 nitrodifenilamina/1 metil 3,3 difenilurea/4 nitro fenilfenzamina
Calibre 16	2,6 dinitrotolueno/2,4 dinitrotolueno/difenilamina/2 nitrodifenilamina
.38	Etil Centralita

Tabla 4. Condiciones para SRM de compuestos seleccionados.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Masa padre	Energía de colisión (eV)	Masa Hijo
Etil centralita (268 g/mol)	15,19	120	15	77
		148	5	120
Difenilamina (169 g/mol)	13,18	51	15	50
		8	10	70
2,4 dinitrotolueno (182 g/mol)	15,72	89	10	63
		165	5	119
1 metil 3,3 difenilurea (226 g/mol)	16,05	77	15	51
		169	20	167

Una vez establecidas las condiciones del SRM, si realizaron pruebas en cada uno de los tiradores con la munición asignada, obteniendo los resultados describen en tabla 5, considerando munición percutada, compuesto detectado, relación señal ruido SRM de masa 1 y relación señal ruido SRM de masa 2. Se utilizó como control negativo, levantamiento en la zona de pantorrilla, no detectando los compuestos de interés en dichos controles.

También se obtuvo un cromatograma modo *fullscan*, donde se aprecia el peak de masas de etil centralita (Figuras 1 y 2), y se muestra además un resultado de la detección en modo SRM de ROD en manos de disparador y control (Figura 3) para etil centralita con munición de 9 mm.

Tabla 5. Resultados obtenidos en disparadores.

Munición percutada	Compuesto detectado	Relación señal ruido SRM de masa 1	Relación señal ruido SRM de masa 2
9 mm (disparo A)	Etil Centralita	36,9	202,5
9 mm (disparo B)	Etil Centralita	30,3	160,2
Calibre 16 (disparo A)	2,4 dinitrotolueno	29	55
	Difenilamina	15	13
Calibre 16 (disparo B)	2,4 dinitrotolueno	25	50
	Difenilamina	12	10
.22 Largo (disparo A)	Etil Centralita	44,5	72
	Difenilamina	4,7	4,3
	1 metil 3,3 difenil	4,1	5,5
	urea		
.22 Largo (disparo B)	Etil Centralita	67,2	116
	Difenilamina	5,3	4,5
	1 metil 3,3 difenil	5,3	6,5
	urea		
Calibre 32 (disparo A)	Etil Centralita	72,1	144,3
Calibre 32 (disparo B)	Etil Centralita	90,4	156,0
.38 (disparo A)	Etil Centralita	45,1	285,9
.38 (disparo B)	Etil Centralita	40,2	243,7

Figura 1. Espectro modo *fullscan*, para análisis de pólvora del cartucho de 9 mm.

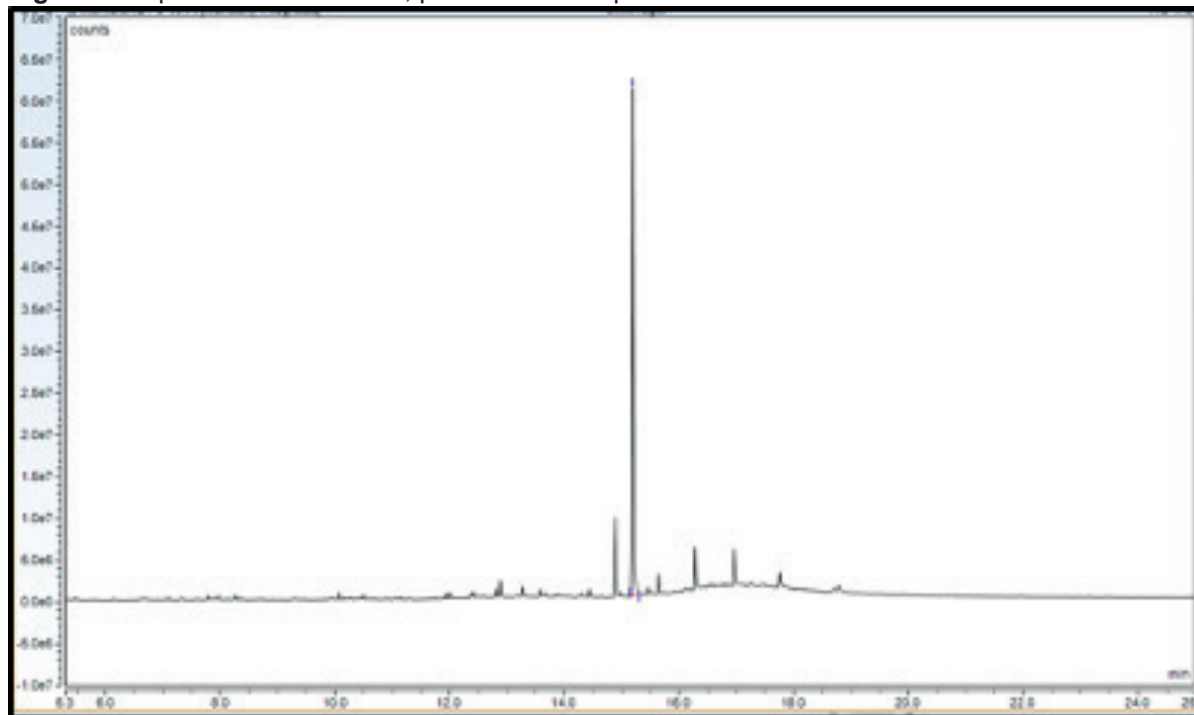


Figura 2. Espectro de masas de etil centralita obtenido desde pólvora de cartucho 9 mm, selección de masas padre y comparación con biblioteca NIST.

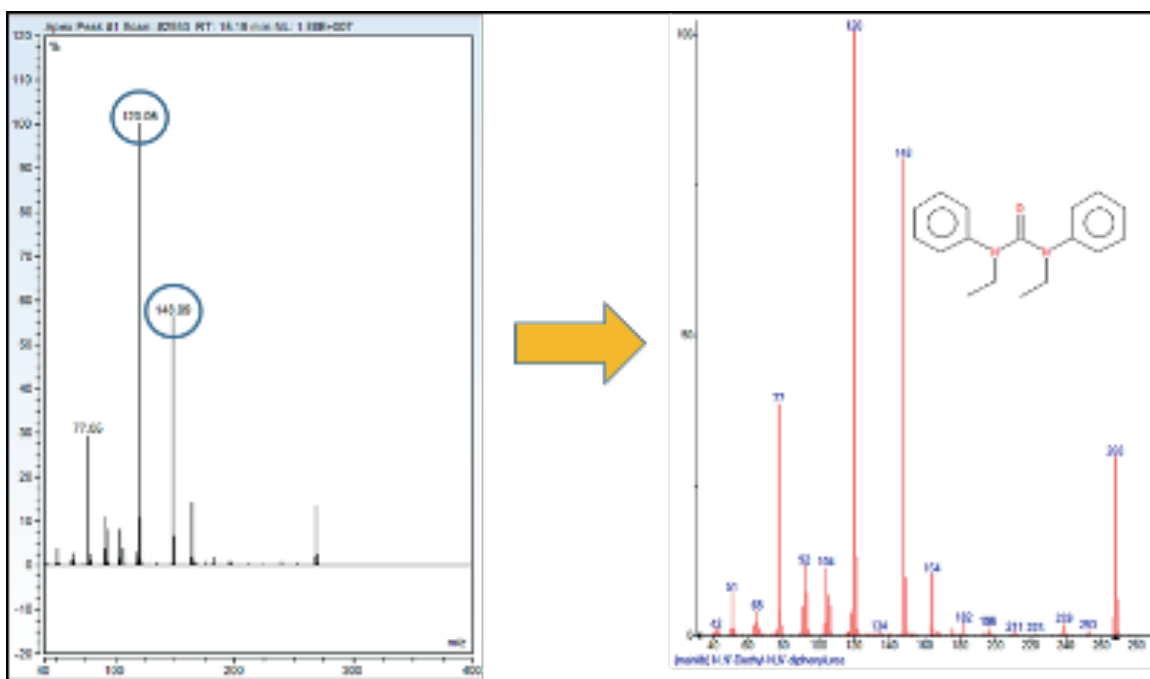
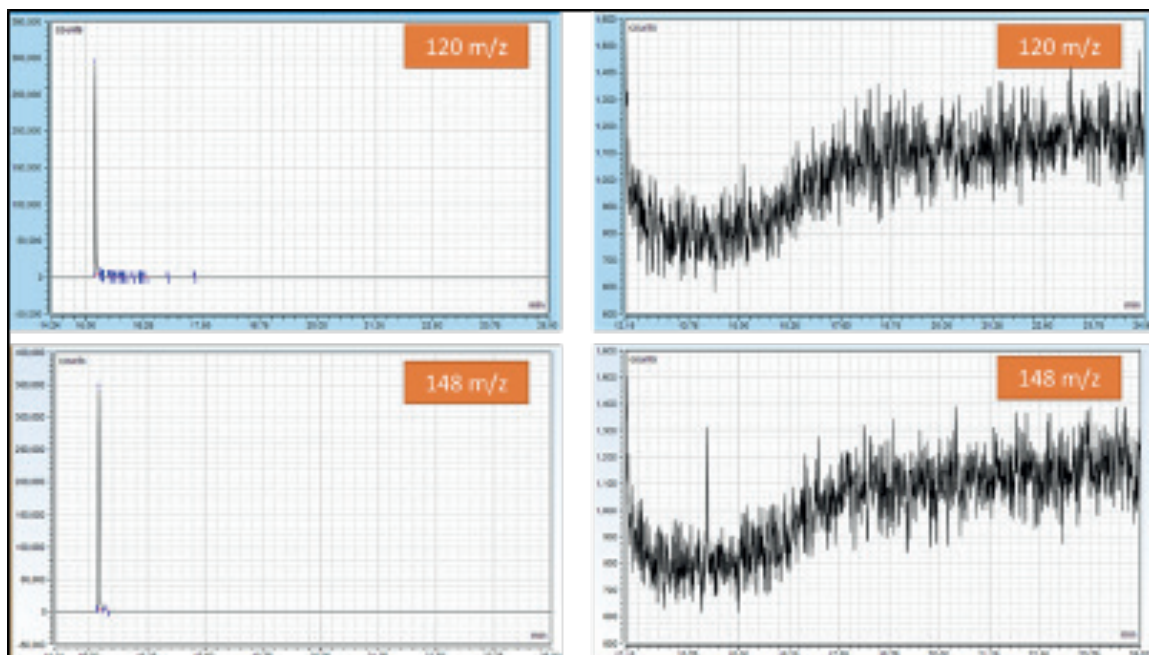


Figura 3. SRM de etil centralita en manos del disparador (cromatogramas del lado izquierdo) vs control en pantorrilla (lado derecho).



DISCUSIÓN

Para poder conocer los RDO de las pólvoras, se realizó un escaneo de masas (m/z) en un rango establecido, se seleccionaron pólvoras de cartuchos balísticos y de escopeta, para obtener un rango más representativo de las municiones utilizadas en el país, tal como se describe en tabla 1. De esta manera se detectaron compuestos de interés que podrían ser utilizados como marcadores, como se puede observar en la tabla 3, se detectó etil centralita en las municiones .22 largo, 9 mm y calibre 32, esto apoya lo mencionado por Maitre et al. (2018), respecto a que la etil centralita es uno de los ROD más característicos de la munición en general. Las 2 masas padres, características por compuesto fueron, también, parte del espectro de fragmentación en la biblioteca NIST, como se muestra en las figuras 1 y 2. Para aumentar la certeza del análisis, las 2 masas seleccionadas por compuesto fueron sometidas a una segunda fragmentación (SRM), de esta manera se aumentó la sensibilidad y la especificidad del análisis. Respecto a las pruebas en disparadores, mostrados en la tabla 5, se puede observar que la relación señal ruido es dependiente tanto de las masas como el tipo de munición utilizada. Se realizaron controles negativos, en los cuales se utilizó el mismo método de levantamiento en una zona no vinculada al posible disparo, como lo es la pantorrilla. Se puede observar que en la figura 3 que el método SRM es específico para la detección de las masas seleccionadas, obteniendo resultados negativos en levantamiento de zonas no vinculadas al disparo.

Se realizó una comparación entre los disparos A y B, obteniéndose que: Respecto a la etil centralita detectada, en la munición 9 mm se observó una diferencia de señal de masas, entre los disparos A y B, menor al 27 %; para la munición calibre 16 se apreció una variación menor al 26 %; para munición .38 se constató una variación menor al 18 %. De la misma manera, para difenilamina, en la munición calibre 16 se encontró, una diferencia de señal de masas menor al 25% y para .22 mm una diferencia de señal de masas menor al 13%. Para 2-nitritolueno, se observó una diferencia de señal de masas detectada, entre los disparos A y B, menor al 14 % en la munición de calibre 16. Por último 1 metil 3,3 difenil urea, en el cual se detectó una diferencia de señal menor al 15 %.

Se puede mencionar también que existe, en todos los casos, una proporción característica, al comparar la relación señal/ruido entre municiones. Respecto a la variabilidad de la señal en los levantamientos con la misma munición, esto se puede explicar por múltiples factores, entre los cuales se destaca el proceso de levantamiento del ROD desde las manos mediante la tórula, ya que es muy difícil realizar un levantamiento en manos de manera similar, ya que la dispersión de la pólvora difiere entre disparos y la recolección de ROD con la tórula es variable, además de la variación entre cada proceso de extracción en sí. Respecto a las señales detectadas por munición, se destaca la presencia de etil centralita en valores más altos que los otros compuestos, esto es debido a que etil centralita es uno de los compuestos más utilizados en las pólvoras, sin embargo para dar certeza de la abundancia de los compuestos en las pólvoras, es necesario obtener las especificaciones del fabricante, o bien, tener los estándares necesarios, con el fin de profundizar este tipo de estudios y medir los rendimientos de extracción del proceso. Sin embargo, la detección de estos compuestos, desde el punto de vista criminalístico, no necesita ser estrictamente cuantificada, ya que la presencia de este tipo de componente, levantado desde las manos de un posible sospechoso indicaría la vinculación de este a la utilización de un arma de fuego, ya que las trazas de ROD son características de un proceso de disparo, a diferencia del análisis elemental de RID, donde los resultados pueden depender en gran medida del contexto criminalístico.

Mediante la metodología para levantamiento y detección de ROD implementada, se logró identificar satisfactoriamente la presencia de los compuestos característicos de la pólvora seleccionados. Pero además, mejorando el proceso de levantamiento y la sensibilidad instrumental, se podría incluso obtener el tipo de munición utilizada por el disparador. Se proyecta también verificar la residencia de estos RD en el tiempo, para así tener un análisis más representativo de un Sitio del Suceso.

Es necesario mencionar que para poder discriminar entre tipos de munición, habría que generar una biblioteca representativa de la munición utilizada en el país, por lo que se necesitaría en primera instancia conocer el armamento comercializado. Por otro lado resulta imprescindible mejorar el proceso de levantamiento de los residuos de disparo, ya que se sabe que, para el caso de los metales Pb-Ba-Sb, se pierde una cantidad considerable de muestra mediante el método de la tórula y la alta variabilidad de las condiciones en que se puede realizar un disparo.

Financiamiento: Departamento de Criminalística, Labocar Talca, Chile.

Conflicto de interés: Los autores declaran no tener algún conflicto de interés.

Recibido: 08 de octubre de 2019

Aprobado: 02 de diciembre de 2019

REFERENCIAS

- Bueno, J., & Lednev, I. K. (2014). Raman microspectroscopic chemical mapping and chemometric classification for the identification of gunshot residue on adhesive tape. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406(19), 4595-4599. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-014-7874-9>
- Maitre, M., Horder, M., Kirkbride, K. P., Gassner, A. L., Weyermann, C., Roux, C., & Beavis, A. (2018). A forensic investigation on the persistence of organic gunshot residues. *Forensic science international*, 292, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.08.036>
- Taudte, R. V., Beavis, A., Blanes, L., Cole, N., Doble, P., & Roux, C. (2014). Detection of gunshot residues using mass spectrometry. *BioMed research international*, 2014, 1-16. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/965403>
- Torre, C., Mattutino, G., Vasino, V., & Robino, C. (2001). Brake linings: a source of non-GSR particles containing lead, barium, and antimony. *Journal of Forensic Science*, 47(3), 494-504. <https://doi.org/10.1520/JFS2001093>
- Yüksel, B., Ozlcr-Yigiter, A., Bora, T., Sen, N., & Kayaalti, Z. (2016). GFAAS determination of antimony, barium, and lead levels in gunshot residue swabs: an application in forensic chemistry. *Atomic Spectroscopy*, 37(4), 164-169. Recuperado de https://www.researchgate.net/profile/Bayram_Yueksel/publication/306574019_GFAAS_Determination_of_Antimony_Barium_and_Lead_Levels_in_Gunshot_Residue_Swabs_An_Application_in_Forensic_Chemistry/links/57d1872508ae0c0081e03509/GFAAS-Determination-of-Antimony-Barium-and-Lead-Levels-in-Gunshot-Residue-Swabs-An-Application-in-Forensic-Chemistry.pdf