

Identificación de hidrocarburos derramados al subsuelo y estudio de riesgo en una instalación industrial

SUSANA SAVAL¹, JUAN MANUEL LESSER²

¹Instituto de Ingeniería, UNAM; ²Lesser y Asociados, S.A.

RESUMEN

Con la finalidad de identificar el tipo y concentración de los hidrocarburos derramados en el subsuelo de una instalación industrial, se realizaron análisis por cromatografía de gases a muestras de suelo, combustibles en fase libre y aguas freáticas. En la mayoría de las muestras de producto libre se encontró diesel y en algunas más, mezclas de diesel con gasolina. En las muestras de suelo provenientes de diferentes profundidades hasta 10 metros, se encontró acumulación de hidrocarburos contaminantes en varios estratos, que podrían ser el resultado de diferentes eventos de derrame, del tipo de material geológico, o bien, de las fluctuaciones del nivel freático. En algunos puntos la concentración de diesel fue cercana a los 20 mil mg/Kg., mientras que la gasolina se encontró en concentraciones menores a mil mg/Kg. También se detectó metilterbutiléter (MTBE) como parámetro indicador de la presencia de gasolinas oxigenadas, así como plomo orgánico, que es un constituyente de gasolinas antiguas. Respecto a los hidrocarburos monoaromáticos volátiles (BTEX), los xilenos se detectaron con mayor frecuencia, además de los hidrocarburos poliaromáticos cuya presencia se hizo evidente en casi todos los casos. A pesar de que el sitio está muy afectado, el hecho de que el principal combustible contaminante sea diesel y que este se encuentra "confinado" en el acuitardo por debajo de la losa de concreto, reduce los riesgos toxicológicos, geohidrológico y de explosividad bajo las condiciones actuales del sitio.

PALABRAS CLAVE: acuífero, acuitardo, análisis de contaminantes, diesel, hidrocarburos poliaromáticos, hidrocarburos monoaromáticos volátiles, riesgo

INTRODUCCIÓN

Las instalaciones destinadas al almacenamiento y distribución de combustibles desilados están constantemente expuestas a derrames, los cuales pueden suceder accidentalmente o por malas prácticas de operación. La infiltración de los combustibles al subsuelo, así como su distribución en los diferentes estratos y su destino, están función de las condiciones del sitio y de las características propias del subsuelo, entre las cuales, el tipo de material geológico, la presencia de un nivel de agua y el comportamiento del contaminante juegan un papel fundamental. Los hidrocarburos por su baja densidad tienden a flotar en el agua, por lo que cuando se encuentran en fase libre forman una capa cuyo movimiento depende del movimiento del agua. Su interacción con las partículas de suelo se da por afinidad, en los estratos donde hay un mayor contenido de materia orgánica y un mayor tiempo de contacto se favorece más la adsorción, lo que se traduce en una mayor concentración de contaminante en el suelo. Para entender este compor-

tamiento, se requieren varios análisis los cuales a su vez deben aportar información relacionada con el tipo de combustible, la localización de la fuente, el tiempo que ha transcurrido desde el derrame, la presencia de sustancias potencialmente peligrosas, así como su efecto en el ambiente. Todos estos aspectos conforman un esquema complejo de caracterización, sobre el cual se establece la responsabilidad jurídica y el grado de contaminación del suelo, y también sirve como base en la toma de decisiones para su remedio (Saval, 1998).

En este trabajo se presentan los resultados de análisis y la distribución de hidrocarburos en el subsuelo de un sitio contaminado, se discute su comportamiento en función de las características del subsuelo y se analiza el riesgo de contaminación con tres enfoques diferentes: toxicológico, geohidrológico y de explosividad.

DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE ESTUDIO

El sitio de estudio es una estación de almacenamiento de

combustibles para abastecimiento de una zona industrial. El terreno ocupa un área de aproximadamente de 6.5 hectáreas, donde se localizan tanques elevados distribuidos en cuatro patios cuya superficie está pavimentada, y aunque no existen evidencias de derrames, en estudios previos se encontró presencia de hidrocarburos en fase libre flotando sobre el nivel freático, que ocasionan lecturas de hidrocarburos volátiles superiores a 10 mil ppm (1% v/v) en prácticamente todo el predio. La zona corresponde a una extensa planicie caracterizada por incluir una cubierta de materiales arcillosos con un espesor de alrededor de 40 metros. Existen horizontes de arena fina con arcilla, así como limos en diferentes proporciones, los cuales se encuentran saturados a partir de los 2 metros de profundidad, a la cual se detectó la presencia de producto en fase libre. Las pruebas realizadas en campo indicaron que la permeabilidad en los 2 metros superficiales varía entre 10^{-9} y 10^{-10} m/seg., por lo que las arcillas se comportan como un acuitardo que absorbe y almacena agua, pero presenta poco movimiento (Lesser y Saval, 1999).

POZOS DE MUESTREO

Se perforaron pozos entre 3 y 10 metros de profundidad con ayuda de un rotomartillo que introduce cilindros para muestras, los cuales llevan acoplados cartuchos de acetato de 46.5 cm. de longitud y 2.5 de diámetro, esto permitió la obtención de muestras continuas e inalteradas de suelo para los diferentes análisis. Durante las perforaciones se obtuvieron también

muestras de aguas freáticas y de producto en fase libre. Estas últimas fueron previamente seleccionadas en función de su localización dentro de la zona afectada y su contraste de color, que varió del amarillo al café verdoso muy oscuro.

ANÁLISIS DE CONTAMINANTES

Las muestras inalteradas de suelo, aguas freáticas y combustibles en fase libre se analizaron mediante métodos específicos para identificar el tipo y concentración de los contaminantes como sigue: gasolina y diesel (USEPA, 1996), hidrocarburos monoaromáticos volátiles y metilterbutiléter (USEPA, 1986a), hidrocarburos poliaromáticos (USEPA, 1986b) y plomo orgánico (USEPA, 1993). Las muestras fueron tomadas en puntos específicos y distantes entre sí, para evaluar la distribución de contaminantes en el subsuelo en el momento del estudio. Todos los análisis se realizaron bajo estrictas normas de control de calidad, por lo que los resultados presentados son confiables. Aquellos casos en los que la concentración se reporta como no detectable (ND) significa que está por debajo del límite de detección, el cual es específico para cada contaminante.

IDENTIFICACIÓN DE COMBUSTIBLES EN FASE LIBRE

Se obtuvo el perfil cromatográfico típico para gasolina y diesel puros, cada perfil se considera como una "huella digital" que permite identificar la presencia de los combustibles (Baugh y Lovegreen, 1993; Potter, 1993). Se incluyeron también mez-

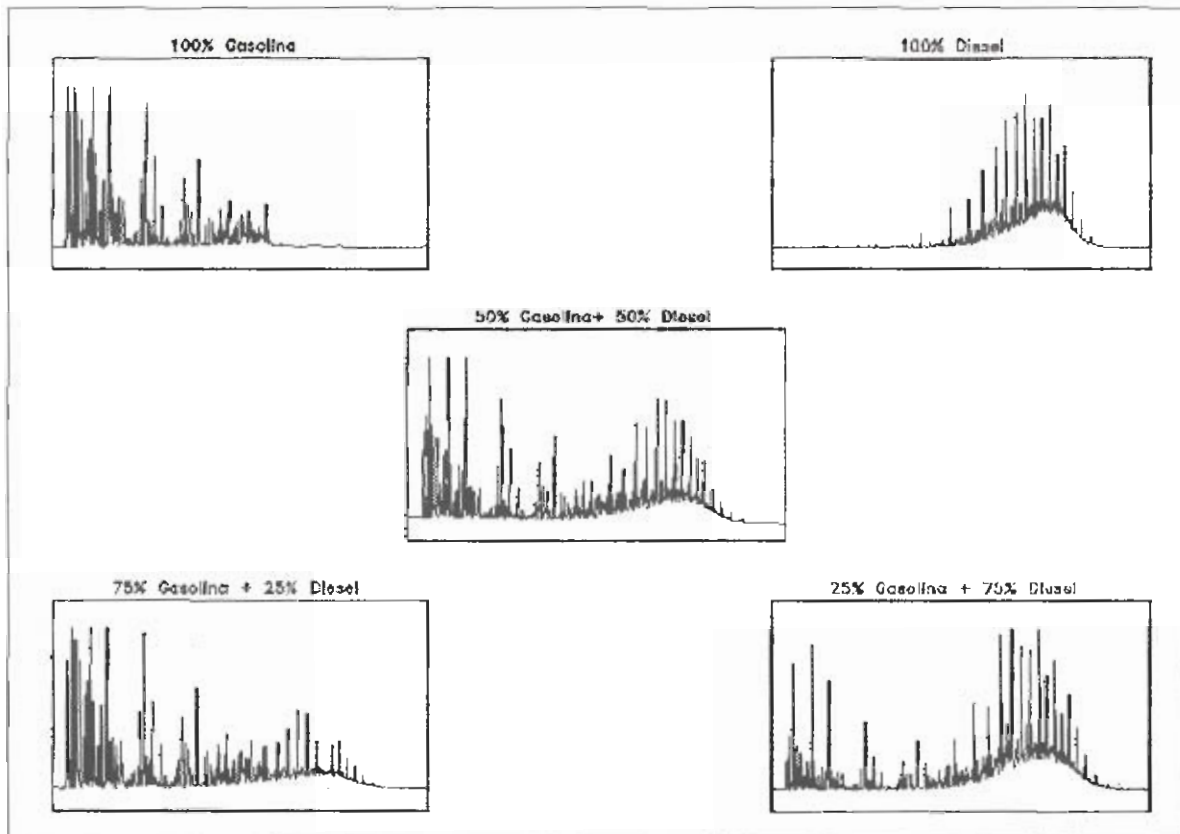


Figura 1. Perfiles cromatográficos de gasolina, diesel y mezclas de estos

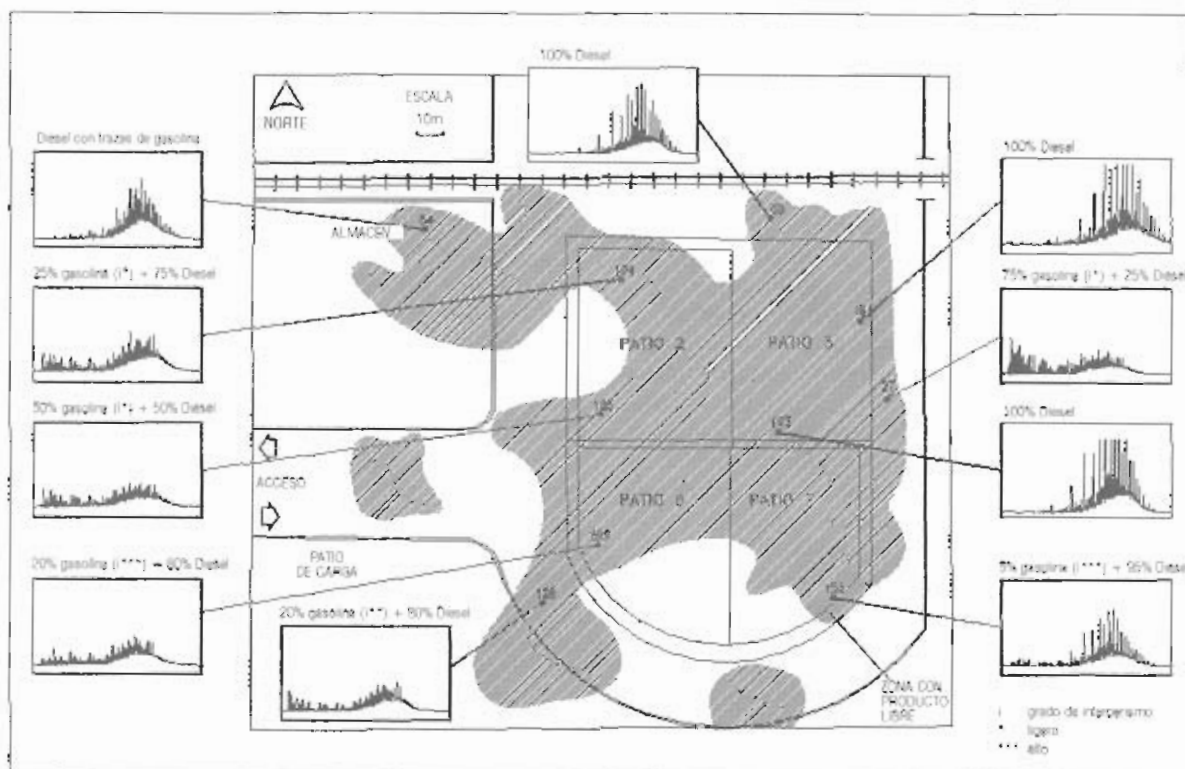


Figura 2. Identificación de combustibles acumulados en el subsuelo

clas de gasolina y diesel en proporciones de 25:75, 50:50 y 75:25, cuyos perfiles sirvieron como referencia para establecer una proporción aproximada de los combustibles en las muestras de producto libre. En la figura 1 se presentan los 5 perfiles de referencia.

El perfil típico de gasolina presenta picos con tiempos de retención del orden de segundos hasta aproximadamente 15 minutos, mientras que el perfil típico de diesel se aprecia entre los 11 y 23 minutos. Los perfiles de las mezclas de gasolina y diesel presentan un gran número de picos que dan continuidad desde el inicio hasta los 23 minutos, pero se puede apreciar claramente la densidad de los picos que corresponden a la gasolina y al diesel. Por tratarse de una gasolina fresca en todos los casos están presentes los hidrocarburos volátiles de bajo peso molecular, que son los picos que sobresalen a tiempos de retención cortos; la presencia de éstos se detecta a pesar de que la proporción de gasolina en la mezcla sea baja.

En la figura 2 se ilustra la localización de las muestras de producto libre y el perfil cromatográfico correspondiente. En el caso de gasolinas, se estimó el grado de intemperismo o antigüedad (indicado con la letra i) por comparación con los perfiles estándar de la figura 1. La presencia de picos con tiempo de retención corto indicó una gasolina ligeramente intemperizada (i), mientras que la ausencia de picos indicó alto grado de intemperismo o antigüedad (i***). Si bien esta estimación es imprecisa, sí da una idea del grado de intemperización de la gasolina. Lo ideal hubiera sido complementar éstos con otro tipo de análisis, sin embargo, no se tuvo esa oportunidad al momento de realizar el estudio.

HIDROCARBUROS Y PLOMO ORGÁNICO EN SUELO

Las muestras de suelo fueron seleccionadas por su localización con respecto a la mancha de producto libre. La profundidad analizada se determinó previamente en función de su cercanía al nivel freático. Uno de los sondeos que se localizó fuera de la zona contaminada, se eligió como un punto blanco. Las muestras de los pozos 153 y 187, se analizaron desde la superficie hasta 3 metros de profundidad, con el fin de conocer la distribución de los contaminantes adsorbidos. Las concentraciones fueron expresadas en mg/Kg. Base seca.

En la figura 3 se presentan las concentraciones de gasolina, diesel y plomo orgánico obtenidas en muestras cercanas al nivel freático. Las concentraciones más altas que se encontraron corresponden a diesel, especialmente en el punto 250 con 8579 mg/Kg., en ese punto también se encontró la más alta concentración de plomo orgánico, de 1512 mg/kg. El perfil de diesel obtenido en el pozo 153 indica que la más alta concentración de diesel se alcanzó a los 2 m, mientras que para el pozo 187 fue a 1.40 m. El plomo orgánico mostró una distribución irregular en los dos sondeos.

En la figura 4 se presentan los resultados de análisis de hidrocarburos monoaromáticos volátiles (BTX) y metilterbutiléter (MTBE). La presencia de benceno, tolueno y etilbenceno (BTE) en su mayoría fue no detectable, con excepción de los puntos 187 y 269 que sí estuvieron presentes aunque en bajas concentraciones. Los xilenos fueron los que se presentaron con mayor frecuencia, la más alta concentración se encontró en el pozo 269 con 25.678 mg/Kg. Estos resultados son típicos cuan-

do el contaminante es diesel. En varios puntos se detectó la presencia de MTBE, un componente típico de las gasolinas oxigenadas que se caracteriza por su alta solubilidad en agua.

La concentración de hidrocarburos poliaromáticos (HPAs) se presenta en la figura 5. Una mayor variedad de éstos se encontró en el pozo 175, donde incluso se detectó la presencia de benzo(a)antraceno a una concentración de 0.284 mg/Kg. El perfil del pozo 153 indica una mayor acumulación de fenantreno y naftaleno a 1.60 m de profundidad, mientras que para el pozo 187, la acumulación parece estar por debajo del nivel kármico a 2.50 m de profundidad.

Por lo que respecta a los muestreos profundos, los resultados que se presentan en la figura 6, indican que los estratos más contaminados se encontraron entre los 6 y 10 m de profundidad, donde las concentraciones de diesel fueron superiores a los 6 mil mg/kg. Conviene mencionar aquí, que en algunos casos las características del subsuelo dificultan la obtención de muestras verdaderamente representativas debido a dos razones principales, la primera es que es necesario cruzar la capa de producto libre, y la segunda que en estratos con mayor contenido de arenas, los hidrocarburos se desorben fácilmente y pareciera que están en fase libre, aunque en el sitio mismo no ocurra así.

HIDROCARBUROS EN AGUAS FREÁTICAS

Las muestras de aguas freáticas se obtuvieron de 3 pozos localizados fuera de la mancha de producto libre, pero muy cerca de los límites de ésta. Los resultados indicaron concentraciones no detectables de BTEX y de MTBE, lo cual confirma que los hidrocarburos prácticamente no se mueven debido a la baja permeabilidad de las arcillas que conforman el subsuelo.

EVALUACIÓN DE RIESGO

Una vez que se obtuvo la distribución de los hidrocarburos se realizó la evaluación de riesgo, con tres enfoques diferentes: toxicológico, geohidrológico y de explosividad.

El riesgo toxicológico determina los posibles efectos adversos a la salud humana que puedan resultar como consecuencia de un derrame de contaminantes. En el estudio se identifican sustancias que por su naturaleza representan algún riesgo a la salud, así también, se determinan los diversos mecanismos naturales de transporte por los que pueden migrar. También, es posible definir el grado de peligrosidad de la contaminación, estimar los límites máximos permisibles para sustancias específicas y determinar las acciones correctivas, a fin de disminuir o eliminar los efectos potenciales al ambiente y a la población circundante.

La metodología utilizada en este estudio se fundamentó en los estándares de la USEPA (1989), así como en la metodología establecida por la ASTM (1995) y en las concentraciones de riesgo referidas por la USEPA (1999). Como punto de partida se utilizaron los resultados de análisis presentados anteriormente y junto con la información toxicológica de cada contaminante, se identificaron las sustancias de preocupación potencial (SPP). Entre ellas, el benceno que es carcinogénico a humanos por lo que pertenece a la clase A, así como el benzo(a)antraceno que es presumiblemente carcinogénico, con

una categoría B2. El metilterbutiléter (MTBE) no tiene categoría carcinogénica, ya que es un compuesto novedoso que ha sido utilizado únicamente como trazador. El antraceno no presenta movilidad, ni lixiviación, ni evaporación, se puede presumir que se queda estático en el suelo. En los casos donde la concentración de una sustancia se reportó como no detectable (ND), se consideró la mitad del límite de detección en los cálculos.

Para el estudio se establecieron 3 rutas de exposición: ingestión, contacto dérmico e inhalación de vapores por trabajadores y por residentes. A partir de la información generada se estableció que el sitio por sus características presentó un factor general de riesgo de cáncer de 3.17×10^{-3} , es decir, que uno de cada 315 residentes podría ser afectado por cáncer. El índice de riesgo por toxicidad, fue de 12.06, este valor corresponde al número de veces que está por encima de la dosis segura de exposición a los hidrocarburos analizados (ASTM, 1995). Respecto a los límites permisibles, únicamente el metilnaftaleno resultó estar en una concentración más alta que la estimada a partir de los valores de referencia (USEPA, 1999), sin embargo, no es un compuesto carcinogénico.

El límite máximo permisible para gasolina y diesel en suelo, está considerado en los Criterios Interinos de Limpieza establecidos por la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (Carcino y col., 1998). En suelos de uso industrial, las concentraciones máximas deberán ser: gasolina 500 mg/Kg, diesel 2000 estuvieron por encima de los límites permisibles, mientras que benceno, xilenos y benzo(a)antraceno mg/Kg, benceno 50 mg/Kg, xilenos 100 mg/Kg, y benzo(a)antraceno 8 mg/kg. Con base en esta información, gasolina y diesel por debajo.

Para evaluar el riesgo geohidrológico o vulnerabilidad del

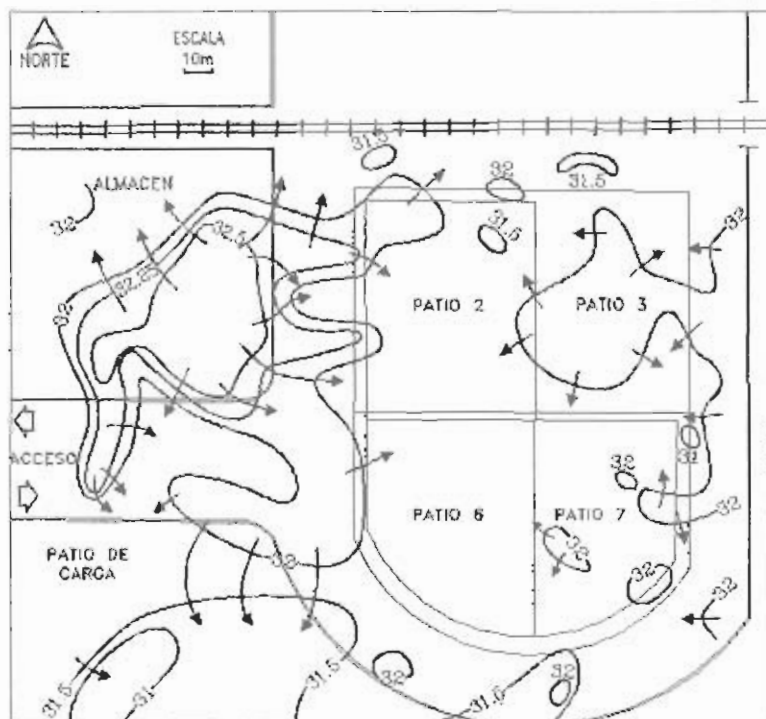


Figura 3. Configuración de la elevación del nivel freático. — Indica dirección del flujo de aguas freáticas, cota +2200msnm.

Artículo técnico

acuífero profundo, se revisaron las características del subsuelo, como son: la profundidad al nivel estático, la recarga neta, el tipo de roca, el tipo de suelo, la pendiente del terreno, el material de la zona vadosa y su permeabilidad. De acuerdo con el programa DRASTIC, desarrollado por la USEPA, a cada una de las características anteriores se le asigna un número y un peso específico, al final se conjunta la información y se obtiene un valor que sirve como criterio para estimar el riesgo (Herr, 1987). El sitio referido en este estudio se caracteriza por haber sido

parte de antiguos lagos, consisten en arcillas desarrolladas a partir de tobas y cenizas volcánicas con espesor de 40 m que forman un acuífero, o sea, un material que permite la entrada de agua, pero que la libera muy lentamente. Bajo las arcillas lacustres se encuentran depósitos aluviales con un espesor aproximado de 200 metros, donde se aloja el acuífero de la región. El nivel estático se encuentra a más de 45 m de profundidad, la recarga neta es de 25 mm, prácticamente no hay pendiente y la permeabilidad es muy baja. Lo anterior, permite establecer que el sitio presenta un bajo riesgo geohidrológico.

Para analizar el riesgo de explosividad, se tomaron como referencia las lecturas de hidrocarburos volátiles superiores a 10 mil ppm (1% v/v) y de explosividad de 100% LEL (Lower Explosion Limit) obtenidas en un estudio previo (Lesser y Saval, 1999). De acuerdo a la NFPA (1999) el diésel registra los siguientes índices: $NFPA_{\text{inflam.}} = 1$; $NFPA_{\text{Fijm.}} = 2$ y $NFPA_{\text{Reactiv.}} = 0$, su temperatura de inflamación es de 52°C a 1 atm de presión y su volatilidad es baja. A partir de esta información se puede establecer que el riesgo de explosividad en el sitio es reducido, si se toma en cuenta que el problema de contaminación se encuentra "confinado" en el nivel freático y aislado del ambiente por una losa de concreto.

CONCLUSIONES

La heterogeneidad en la concentración de contaminantes en el subsuelo, refleja su distribución o acumulación en los diferentes estratos, que podrían corresponder ya sea a diferentes eventos de derrame, a los diferentes tipos de material geológico existente, al resultado del movimiento vertical del nivel freático, o bien, a una combinación de todos estos. Este último aspecto es importante, ya que representa un comportamiento cíclico, esto es, cuando el nivel freático se eleva durante la temporada de lluvias, la mayor parte de los hidrocarburos permanece en fase libre y sube junto con el nivel, mientras que otra parte se queda adsorbida en el suelo, posteriormente, cuando el nivel freático baja en la temporada de estiaje, los hidrocarburos ocupan el espacio liberado por el agua, permitiendo así su adsorción en el suelo. A diferencia del proceso anterior que es dinámico, la baja permeabilidad de las arcillas ha limitado el movimiento horizontal de los hidrocarburos en fase libre, por lo que éstos aún se encuentran dentro del predio.

El metilterbutiléter (MTBE) que es un parámetro indicador de la presencia de gasolinas oxigenadas, se detectó en la mayoría de las muestras analizadas, mientras que el plomo orgánico que es un constituyente de gasolinas tipo Nova, se detectó en muy pocos puntos. Lo anterior podría sugerir que el mayor volumen de gasolina derramada ha ocurrido dentro de los diez últimos años, a partir de la comercialización de la gasolina Magna. La presencia de xilenos, además de los hidrocarburos poliaromáticos, es consecuencia de

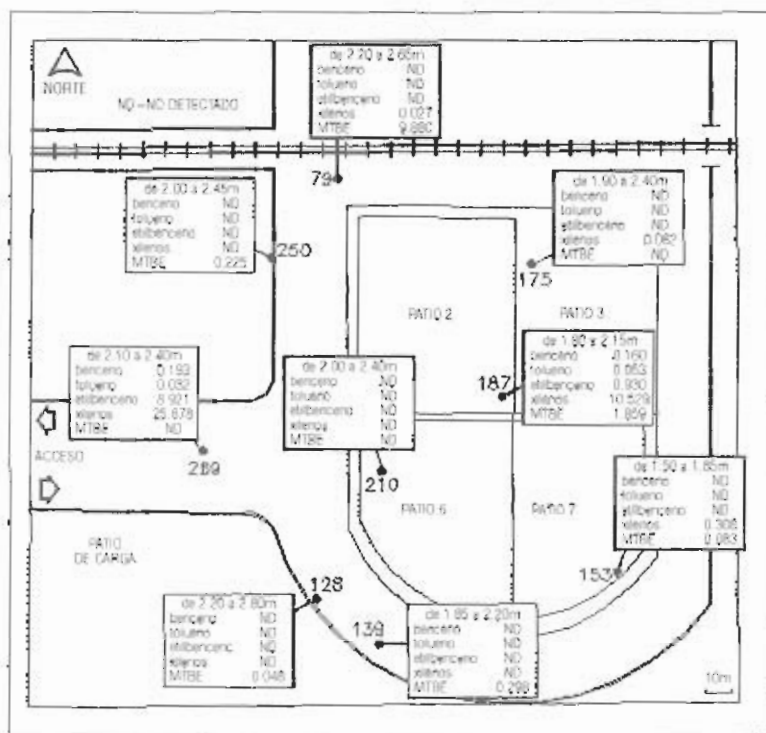


Figura 4. Hidrocarburos monocromáticos volátiles (BTX) y metilterbutiléter (MTBE) en muestras de suelo mg/kg, base seca

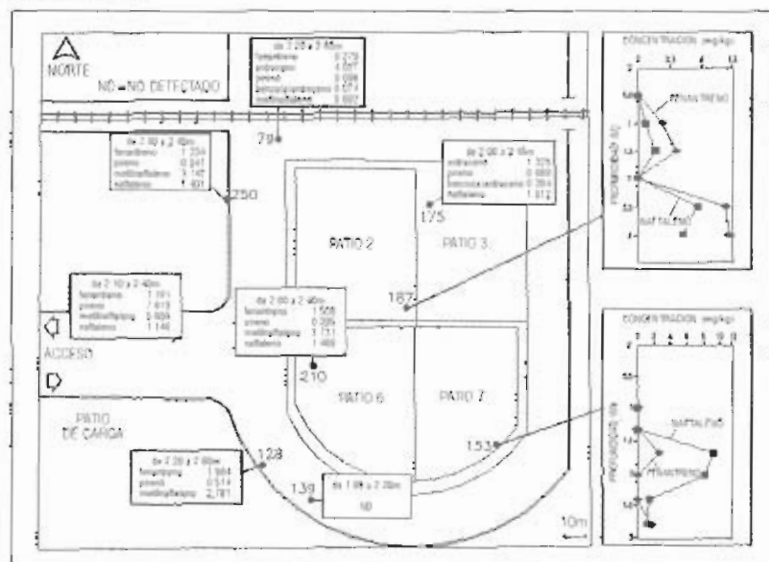


Figura 5. Hidrocarburos poliaromáticos (HPAs) en muestras de suelo mg/kg, base seca

una mayor presencia de diesel, en proporción a la gasolina.

El principal problema de contaminación se refiere básicamente a la presencia de producto libre que flota sobre el manto freático y debajo de losas de concreto, por lo tanto no está expuesto a los trabajadores y mucho menos a los residentes. Los análisis químicos demostraron que la concentración de volátiles es reducida por lo que la emisión de vapores hacia los alrededores también es mínima.

A pesar de que los análisis toxicológico, geohidrológico y de explosividad obtenidos para este sitio en particular sugieren un bajo riesgo bajo las condiciones actuales, eso no significa que no deban tomarse medidas para remediar el sitio. La presencia de hidrocarburos en fase libre obliga en principio a una remediación física a través de alguna técnica de extracción, ya que de ocurrir una desestabilización del subsuelo por eventos naturales, como fracturas, o bien, por la ejecución de alguna obra civil en los alrededores, se podrían abrir caminos para facilitar la migración del producto libre hacia mayores profundidades. Si los hidrocarburos alcanzaran el acuífero, el riesgo geohidrológico aumentaría y esto a su vez se traduciría en un riesgo toxicológico, considerando que el agua del acuífero podría utilizarse para consumo humano □

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue patrocinado por la Gerencia de Protección Ambiental y Seguridad Industrial de Pemex Refinación. Los autores agradecen el apoyo de los ingenieros Florentino Moriel y Roberto Martínez durante la ejecución de los trabajos en campo, a Miguel Ángel Juárez y Eleazar Rojas durante los análisis de laboratorio y a Héctor Zegarra durante la realización de los estudios de riesgo.

REFERENCIAS

American Society for Testing and Materials (ASTM), 1995. *Standard Guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites*. Designation E 1789-5, 51 pp.
 Baugh A.L. and Lovegreen J.R., 1993. Differentiation of Crude Oil and Refined Petroleum Products in Soil. En *Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils*. Calabrese E.J. and Kostecky P.T. Eds., Lewis Publishers, Boca Raton, USA., 25-47.
 Cancino M.A., Rodríguez J.D. y Muñoz J.M., 1998. Restauración de sitios contaminados, el papel de la autoridad. *Técnica*, septiembre, 73-75.
 Herr R.S., 1987. DRASTIC: A standardized system for evaluating ground

water pollution potential using hydrogeologic settings. *Environmental Research Laboratory, National Ground Water Association*. Publisher Ada, Okla.
 Lesser J.M. y Saval S., 1999. Caracterización y comportamiento de la contaminación con hidrocarburos en un suelo arcilloso. Sometido para su publicación a la *Revista de Ingeniería Hidráulica en México*, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
 National Fire Protection Association (NFPA), 1999. *Chemical Hazard Labels*, <http://www.oshrcb.msu.edu/chemical/>.
 Potter T.L., 1993. Analysis of Petroleum Contaminated Soil and Water. En *Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils*. Calabrese E.J. and Kostecky P.T. Eds., Lewis Publishers, Boca Raton, USA., 1-14.
 Saval S., 1998. La reparación del daño. Aspectos técnicos. *Remediación y Restauración. La responsabilidad jurídica en el daño ambiental*. UNAM-Petróleos Mexicanos, México, pp 209-235.
 United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1985a. *Method 8240, Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Volatile Organics*. United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1986b. *Method 8100, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*.
 United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1989. *Risk Assessment Guidance for Superfund Vol 4 Human Health Evaluation Manual (Part A)*. US Department of Commerce, Washington.
 United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1993. *Method 7240, Flame Atomic Adsorption - Organic Lead*.
 United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1996. *Method 8015, Nonhalogenated Organics using GC/FID*.
 United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1999. *Region III Risk-based Concentrations*, October 22. <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/rbocs.exe>

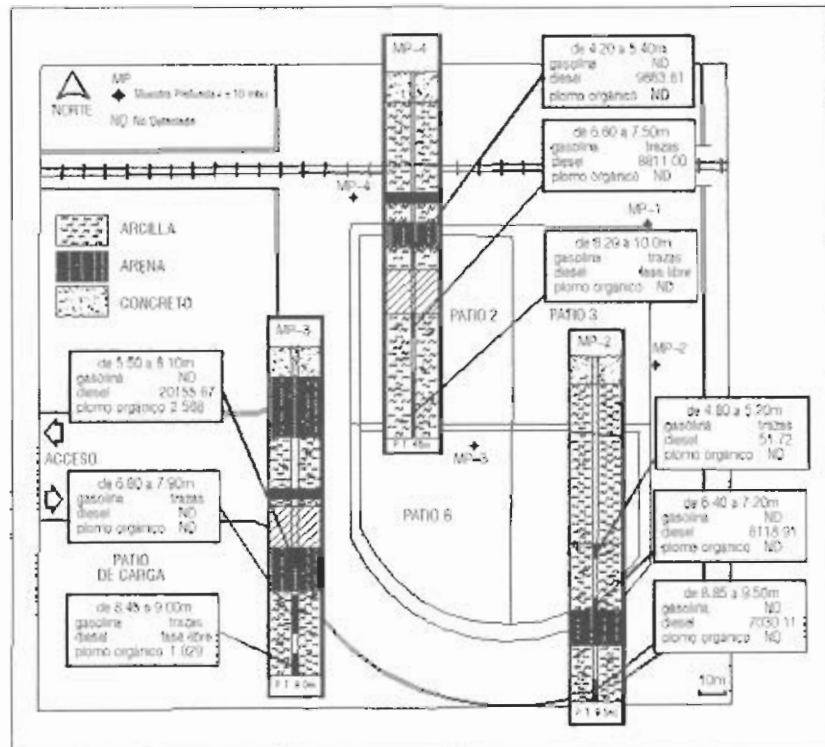


Figura 6. Gasolina, diesel y plomo orgánico en muestras profundas de suelo mg/kg, base seca