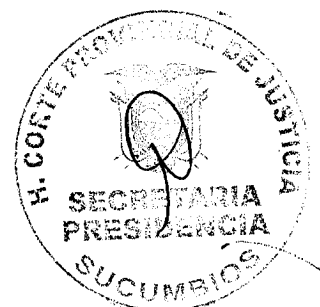


2.0% - 40
doscientos dos mil
doscientos diez

ANEXO 14

Artículo de Kirk O'Reilly y Waverly Thorsen "Impacto de la Meteorización del Petróleo crudo en la solubilidad efectiva calculada de compuestos aromáticos: Evvaluación de suelos de yacimientos petrolíferos ecuatorianos"



202-211
doscientos dos mil
doscientos once

State of California



SECRETARY OF STATE

Requested for use in Ecuador.

Not for use within the United States of America.

The purpose of the Apostille is to certify the authenticity of the signature of the official signing the document, the capacity in which the official signing the document has acted, and, where appropriate, the identity of the seal or stamp.

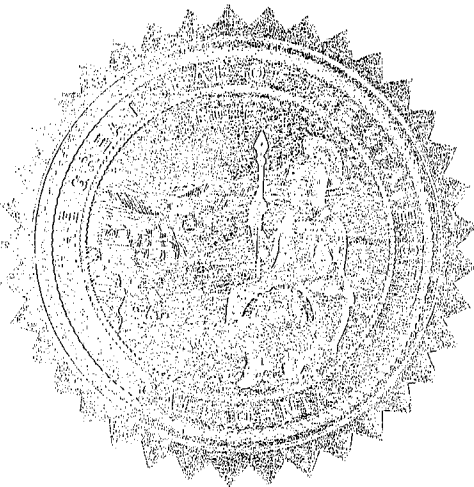
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: *United States of America*
This public document
2. *has been signed by Melissa Pieroni*
3. *acting in the capacity of Notary Public, State of California*
4. *bears the seal/stamp of Melissa Pieroni, Notary Public, State of California*

CERTIFIED

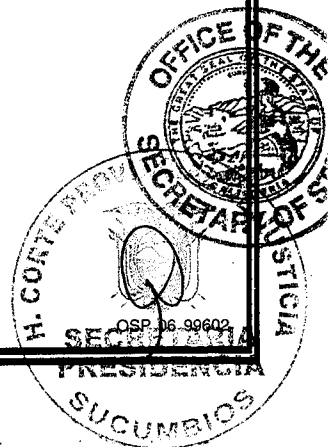
5. *At Sacramento, California*
6. *the 10th day of September 2010*
7. *by Deputy Secretary of State, State of California*
8. *No. 866658*
9. *Seal/Stamp:*



10. Signature

Jana Bowen
Secretary of State

BY *BTB*





GEOTEXT
Translations, Inc.

202-212
documentos bas and
documentos base

STATE OF CALIFORNIA)
)
)
COUNTY OF SAN FRANCISCO) SS

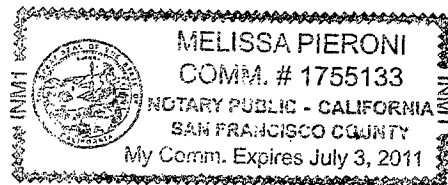
CERTIFICATION

This is to certify that the attached translation is, to the best of my knowledge and belief, a true and accurate translation from English into Spanish of the attached document.

Brandon Carney, West Coast Regional Manager
Geotext Translations, Inc.

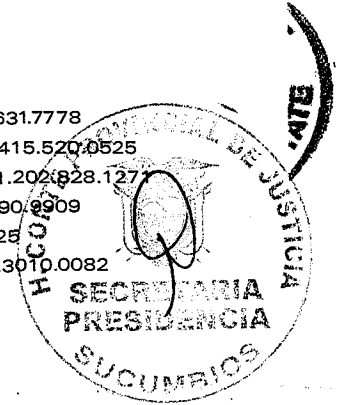
State of California, County of San Francisco
Subscribed and sworn to (or affirmed) before me
on this 10th day of September, 2010,
by Brandon Carney,
proved to me on the basis of satisfactory evidence
to be the person(s) who appeared before me.

Signature:



New York 259 West 30th Street, 17th Floor, New York, NY 10001, U.S.A. tel +1.212.631.7432 fax +1.212.631.7778
San Francisco 220 Montgomery Street Ste. 438, San Francisco CA 94104 U.S.A tel +1.415.576.9500 fax +1.415.520.0525
Washington 1025 Connecticut Avenue, Suite 1000, Washington, DC 20036, U.S.A. Tel +1.202.828.1267 Fax +1.202.828.1271
London 8-11 St. John's Lane, London EC1M 4BF, United Kingdom Tel +44.20.7553.4100 Fax+44.20.7990.9909
Paris 75 Boulevard Haussmann, F- 75008 Paris, France tel +33.1.42.68.51.47 fax +33.1.77.72.90.25
Hong Kong 20th Floor, Central Tower, 28 Queen's Road, Central, Hong Kong tel +852.2159.9143 fax +852.3010.0082

translations@geotext.com | www.geotext.com



202-213
dos documentos de los mof
documentos de tres

Impacto de la meteorización del petróleo crudo en la solubilidad efectiva calcu

lada de compuestos aromáticos: Evaluación de suelos de yacimientos petrolíferos ecuatorianos

KIRK O'REILLY Y WAVERLY THORSEN

Exponente, Bellevue, WA, EE. UU.

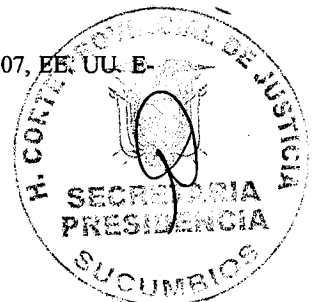
La solubilidad efectiva (Se) es la máxima concentración disuelta de un compuesto en equilibrio entre una fase acuosa y una fase orgánica. Las evaluaciones publicadas de petróleos crudos sugieren que la Se de únicamente los compuestos aromáticos más solubles excede las metas de agua potable basadas en la salud. No obstante, debido a que la Se depende de la concentración de un compuesto en la fase petróleo, ésta cambia con la meteorización. El objetivo del presente estudio fue evaluar los impactos de la meteorización o intemperización en la Se de los compuestos de hidrocarburos aromáticos. Se calculó la Se de 20 hidrocarburos aromáticos del petróleo crudo ecuatoriano y se tomaron 734 muestras de suelo contaminado con petróleo en Ecuador. En el caso del petróleo crudo, la Se de los compuestos monoaromáticos excedió las metas de agua potable basadas en la salud, mientras que no hubo excedencias de los valores en ninguno de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). En el caso del suelo, la Se del benceno excedió la meta de agua potable basada en la salud en nueve (1,2%) de las 734 muestras. No hubo otras excedencias de valores. Para evaluar en profundidad el impacto de la meteorización, se introducen dos conceptos. El índice de meteorización describe el grado de meteorización de la fase petróleo, mientras que el factor de concentración es el cambio relativo en la concentración y, por ende, la Se de los compuestos individuales. Se calculó el índice de meteorización y el factor de concentración de 107 muestras de suelo. La evaluación del índice de meteorización indicó que el petróleo asociado con el suelo estaba muy intemperizado. Esto redujo la Se de los compuestos monoaromáticos porque estaban agotados en mayor grado que el petróleo. Aunque el factor de concentración de algunos HAP llegó a 256, su Se estaba todavía muy por debajo de las metas de agua potable basadas en la salud. Estos resultados indican que, debido a la rápida meteorización de los aromáticos más solubles y la baja Se de los HAP más grandes, es poco probable que el suelo impactado por petróleo crudo ecuatoriano dé lugar a concentraciones disueltas que excedan las metas de agua potable basadas en la salud.

Palabras clave: hidrocarburos aromáticos, solubilidad efectiva, suelo con petróleo, meteorización

Introducción

La evaluación y la remediación de sitios impactados por petróleo crudo debería centrarse en la identificación y eliminación de riesgos. Una ruta común de interés es la ingestión de compuestos orgánicos disueltos de las aguas subterráneas. La máxima concentración disuelta de un contaminante proveniente de la partición petróleo y agua se conoce como la solubilidad efectiva (Se) del compuesto. La Se de un compuesto en las aguas subterráneas a raíz de la contaminación por petróleo crudo está limitada por la solubilidad del compuesto y por la concentración en la fase petróleo (mg compuesto/kg petróleo [O'Reilly et al., 2001]). Una evaluación de la concentración de 20 compuestos aromáticos de interés

Dirija toda correspondencia a: Dr. Kirk O'Reilly, Exponent Inc., 15375 SE 30th Place, Bellevue, WA 98007, EE. UU. E-mail: koreilly@exponent.com



(benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, [BTEX]) y los 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos [HAP] de la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) en 60 petróleos crudos de todo el mundo indica que la Se de tres compuestos (benceno, tolueno y naftaleno) puede exceder las metas de agua potable basadas en la salud (Kerr et al., 2001; O'Reilly et al., 2001). Sin embargo, pocos se han dedicado a estudiar cómo la meteorización del petróleo puede afectar la Se de los compuestos más recalcitrantes.

El término "meteorización" comprende, de forma genérica, procesos como la volatilización, la disolución y la biodegradación. En el medioambiente, la concentración de un compuesto en la fase petróleo se verá influida por el grado de meteorización del petróleo (Rutherford et al., 1997; Ortiz et al., 1999; Wang et al., 1998). Cuando un compuesto en particular está más sujeto a la volatilización o a la degradación que el petróleo, disminuye su concentración en la fase petróleo y su solubilidad efectiva. Lo contrario es cierto si un compuesto se intertemperiza en menor grado que el petróleo (Jonker et al., 2006; Di Toro et al., 2007). Debido a la volatilidad y a la biodegradabilidad de los BTEX, esta meteorización diferencial debería ocasionar un menor riesgo para el suelo con petróleo que para el petróleo fresco (Salanitro et al., 1997). Se desconoce, sin embargo, si la meteorización puede provocar que la Se de los HAP más recalcitrantes exceda las metas de agua potable basadas en la salud.

Para probar el efecto de la meteorización en la Se de los compuestos aromáticos más recalcitrantes, se evaluaron las concentraciones de los 20 compuestos aromáticos en 734 muestras de suelo tomadas de una zona de producción de petróleo en Ecuador. Se calculó la Se de cada uno de los compuestos en el petróleo crudo fresco y en cada muestra de suelo. La evaluación del riesgo para las aguas subterráneas se realizó mediante una comparación entre cada Se calculada y las metas de agua potable basadas en la salud (Organización Mundial de la Salud (OMS), 2004; Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), 2003a; EPA, 1996a; DE 2144). Por último, se determinó el cambio de la concentración en la fase petróleo y la Se como una función de la meteorización en las 107 muestras de suelo con concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo superiores a 1.000 mg/kg.

Teoría

Solubilidad efectiva

La solubilidad efectiva de un compuesto presente en una fase petróleo se representa matemáticamente mediante una versión modificada de la Ley de Raoult (Shiu et al., 1988; Spence et al., 2001; Devlin y Barbaro, 2001; Burris et al., 2006):

$$E_s = x_a * S_a \quad (1)$$

donde:

E_s es la solubilidad efectiva del compuesto (mg/L),

x_a es la fracción molar del compuesto en la fase orgánica (mol compuesto/mol fase orgánica), y

S_a es la solubilidad acuosa del compuesto puro en agua (mg/L).

En el caso de compuestos que son sólidos a 25°C, como sucede con ciertos HAP, debería utilizarse la solubilidad líquida subenfriada para corregir las diferencias de entalpía entre la disolución de un compuesto de un sólido y de un líquido (Peters et al., 1997).

Alternativamente, la Se puede describirse como una función del coeficiente de partición petróleo:agua del compuesto (Spence et al., 2001; Jonker et al., 2003):

$$E_s = C_{a, oil} / K_{oil} \quad (2)$$



donde:

$C_{a, oil}$ es la concentración del compuesto "a" en el petróleo (mg/kg petróleo) y

K_{oil} es el coeficiente de partición petróleo y agua para el compuesto "a" ($[mg/kg \text{ petróleo}]/[mg/L \text{ agua}]$)

Las predicciones de concentraciones en agua de compuestos aromáticos individuales basadas en la ley de Raoult y la partición petróleo-agua se comparan bien con las concentraciones medidas (por ejemplo, Lane y Loehr, 1995; Ghoshal y Luthy, 1996; Devlin y Barbaro, 2001; Eberhardt y Grathwohl, 2002). Lane y Loehr (1995) indicaron que los valores previstos de S_e para los HAP, tanto de la ley de Raoult como del método de partición K_{oil} , estaban por lo general dentro de un orden de magnitud de concentraciones medidas reales. Eberhardt y Grathwohl (2002) encontraron una buena correlación entre las concentraciones acuosas previstas de BTEX y HAP (utilizando la ley de Raoult) y los valores medidos.

Índice de meteorización

Un método que se utiliza para determinar el grado de meteorización de la fase petróleo es evaluar el cambio en la concentración en la fase petróleo de un compuesto que sea resistente a la meteorización (Douglas et al., 1996). Si suponemos que la masa del compuesto estable se mantiene constante, un aumento en su concentración en la fase petróleo puede atribuirse a la pérdida de otros componentes del petróleo, de modo que

$$W_x = 1 - (SC_f/SC_w) \quad (3)$$

donde:

W_x es el índice de meteorización,

SC_f es la concentración en la fase petróleo del componente estable en petróleo fresco (mg SC/kg petróleo), y

SC_w es la concentración en la fase petróleo del componente estable en petróleo intemperizado (mg SC/kg petróleo)

Con este método, el petróleo fresco tiene un índice de meteorización de 0, mientras que el índice de meteorización se acerca a 1,0 a medida que el petróleo se intemperiza.

Factor de concentración

Utilizamos el concepto de factor de concentración como un indicador de la forma en que la meteorización cambia la concentración de los distintos componentes en la fase petróleo. El factor de concentración se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$F_c = (C_w^a/C_f^a) \quad (4)$$

donde:

F_c es el factor de concentración,

C_w^a es la concentración en la fase petróleo del compuesto "a" en petróleo intemperizado (mg a/kg petróleo), y

C_f^a es la concentración en la fase petróleo del compuesto "a" en petróleo fresco (mg a/kg petróleo).

El factor de concentración es inferior a uno (1) si la concentración del compuesto individual es menor en el petróleo intemperizado que en el petróleo fresco, y es superior a uno si la concentración es mayor en el petróleo intemperizado que en el petróleo fresco. Una vez calculado, el factor de concentración se puede comparar a la relación entre la S_e en petróleo fresco de un compuesto y su meta de agua potable basada en la salud. Se prevé que la meteorización representa un gran riesgo sólo si hace que la S_e exceda la meta de agua potable basada en la salud.

[CERT - GEOTEXT]



Métodos

Recolección y análisis de muestras

Se recolectaron muestras de petróleo crudo en ocho áreas dentro de la región petrolera ubicada en el noreste de Ecuador. Como parte de las actividades de evaluación de sitios, se recolectaron 734 muestras de suelo en 32 sitios de pozos de petróleo y 10 estaciones de producción. Además, se recolectaron 171 muestras de agua subterránea en pozos de suministro de agua para consumo doméstico poco profundos y en puntos de muestreo temporales ubicados cerca de los pozos de petróleo y las estaciones de producción.

Tras la recolección, se enviaron las muestras a un laboratorio comercial en los Estados Unidos para su análisis químico de acuerdo con los procedimientos habituales de control de calidad que se describen en el método EPA 800B para la conservación y tiempos de retención de muestras (EPA, 1994). La medición de BTEX se realizó por cromatografía gaseosa/espectrometría de masas (GC/MS), utilizando el método EPA 8260, mientras que la de los HAP se hizo por GC/MS, empleando el método EPA 8270 (EPA, 1994). En las muestras de suelo también se midieron los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) mediante el método EPA 8015 (EPA, 1994). Los resultados fueron reportados como compuestos orgánicos en el rango de la gasolina (GRO, por sus siglas en inglés) (C6-C10) y compuestos orgánicos en el rango del diesel (DRO, por sus siglas en inglés) (>C10-C25). El HTP total fue reportado como la suma de los resultados de GRO y DRO.

Solubilidad efectiva

Se utilizó la ecuación 1 para determinar la Se de los compuestos en el petróleo crudo fresco (E_{soil}). Para las muestras de suelo, se calculó la fracción molar, x_a , de cada compuesto suponiendo que los HTP del suelo eran la fase petróleo de manera que:

$$x_a = (C_{soil}^a / C_{soil}^{TPH}) * (MW_{TPH} / MW_a) \quad (5)$$

donde:

C_{soil}^a es la concentración del compuesto "a" en el suelo (mg a/kg suelo),
 C_{soil}^{TPH} es la concentración de los HTP en el suelo (mg HTP/kg suelo),
 MW_{TPH} es el peso molecular promedio de los HTP (g/mol), y
 MW_a es el peso molecular del compuesto "a" (g/mol).

El peso molecular promedio de los HTP depende del origen del petróleo y oscila entre 200 y 250 g/mol (Spence et al., 2001). En este estudio, se supone un peso molecular de 200 g/mol para el petróleo crudo fresco e intemperizado.

Índice de meteorización

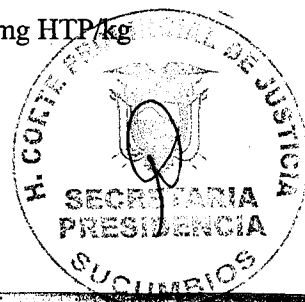
Se utilizó hopano, un biomarcador del petróleo, como el compuesto estable para determinar el índice de meteorización (Douglas et al., 1996). Se disponían de datos del hopano correspondientes a 107 muestras de suelos con suficientes HTP para este análisis (>1000 mg HTP/kg). Se calculó un índice de meteorización para cada muestra de petróleo utilizando para ello la ecuación 3, de manera que:

$$W_x = 1 - (HP_O / HP_S) \quad (6)$$

donde:

W_x es el índice de meteorización,
 HP_O es la concentración de hopano en petróleo fresco (mg HP/kg petróleo fresco), y
 HP_S es la concentración de hopano en la fase petróleo en HTP del suelo (mg HP/kg suelo)/(mg HTP/kg suelo).

[CERT - GEOTEXT]



Factor de concentración

Debido a que las concentraciones de fondo de HAP pueden interferir con la determinación del factor de concentración en concentraciones bajas de petróleo (Boehm et al., 2008), se seleccionaron 107 muestras de suelo con HTP superiores a 1.000 mg HTP/kg suelo para esta evaluación. Se calculó el factor de concentración de los compuestos aromáticos importantes en las 107 muestras de acuerdo con los resultados del análisis de suelos, utilizando la ecuación 4. La concentración de los compuestos en el petróleo intemperizado (C^a) se calculó del siguiente modo:

$$C_w^a = (C_{soil}^a / C_{soil}^{TPH}) * 10^6 \quad (7)$$

donde:

C_w^a es la concentración de "a" en el petróleo intemperizado (mg a/kg HTP),

C_{soil}^a es la concentración del compuesto "a" en el suelo (mg a/kg suelo), y

C_{soil}^{TPH} es la concentración de HTP en el suelo (mg HTP/kg suelo).

Si un compuesto estaba presente en el petróleo fresco, pero no se detectó en una muestra de suelo, el factor de concentración fue cero. Dado que el cálculo del factor de concentración exige que se conozca la concentración de un compuesto en el petróleo fresco, éste no se pudo determinar para el antraceno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno y dibenz(a,h)antraceno, porque los mismos no se detectaron en la mayoría de las ocho muestras de petróleo fresco.

Metas de agua potable basadas en la salud

Los valores calculados de la Se se compararon con las metas de agua potable basadas en la salud (Tabla 1). Las metas basadas en la salud se determinaron teniendo en cuenta las Guías de la Organización Mundial de la Salud (OMS) para la calidad del agua potable (OMS, 2004), los niveles máximos de contaminantes (NMC) de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, 2003a), y las normas de agua potable establecidas mediante decreto 2144 de Ecuador (DE 2144). Se utilizó el más bajo de los valores de las tres fuentes para cada compuesto. Cuando no se encontró ningún valor disponible en las tres fuentes mencionadas para establecer las metas, se recurrió a los "límites en agua basados en la salud" que figuran en la guía de nivel de evaluación del suelo (SSL, por sus siglas en inglés) de la EPA (EPA, 1996a). Para efectos de comparación, se aplicó un factor de riesgo objetivo de 10^{-5} a los valores de dicha guía para los compuestos cancerígenos (por ejemplo, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno).

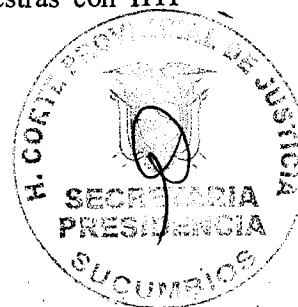
Resultados

Resultados analíticos

La Tabla 1 enumera los compuestos aromáticos evaluados en este estudio, las concentraciones máximas en la fase petróleo en el petróleo crudo fresco y los valores calculados de Se para el petróleo fresco y las muestras de suelos con petróleo. Se encontraron 15 de los 20 compuestos aromáticos analizados en los ocho petróleos crudos nuevos de Ecuador (las excepciones fueron acenaftileno, antraceno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno y dibenzo[a,h]antraceno, que se midieron en dos o menos de las ocho muestras de petróleo). En los compuestos detectados en cada uno de los ocho petróleos, la concentración máxima no excedió cuatro veces la concentración mínima ni dos veces la concentración promedio. La concentración promedio en petróleo de cada compuesto se utilizó como C_{oil}^a para determinar el índice de meteorización y los factores de concentración de las muestras de suelo.

Las concentraciones de HTP en las 734 muestras de suelo oscilaron entre no detectadas y 96.000 mg/kg. Sólo cuatro de las muestras excedieron los 28.000 mg/kg. Para las 107 muestras con HTP suficiente para

[CERT - GEOTEXT]



202.218
 documentos dos mil
 documentos dieciocho

Tabla 1
 Concentraciones máximas en fase petróleo y metas basadas en la salud para los hidrocarburos aromáticos examinados

Compuesto	Solubilidad acuosa, S ₁ ^a		Solubilidad subenfriada S ₂ ^a		Máx. conc. en fase petróleo (mg/kg)	HBG ³ (mg/L)	Es _{soil} (Máx) (mg/L)	Es _{soil} (Máx) (mg/L)	Es _{soil} > HBG	Es _{soil} > HBG	# muestras de suelo > HBG
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L							
Benceno	1,75E+03	1,75E+03	5,26E+02	5,26E+02	1,100	0,005	5,07	0,548	S	S	9
Tolueno	5,26E+02	5,26E+02	1,69E+02	1,69E+02	3,600	0,7	4,11	0,0892	S	N	0
Etilbenceno	1,69E+02	1,69E+02	1,85E+02	1,85E+02	1,400	0,3	0,45	0,0511	S	N	0
Xileno	1,85E+02	1,85E+02	3,10E+01	1,03E+02	5,300	0,5	1,8	0,288	S	N	0
Naftaleno	3,10E+01	1,03E+02	3,93E+00	1,79E+01	560	1,0	0,09	0,374	N	N	0
Acenaftileno	3,93E+00	1,79E+01	4,24E+00	2,12E+01	5,8	2,0	0,00014	0,00187	N	N	0
Acenafteno	4,24E+00	2,12E+01	1,98E+00	1,24E+01	20	2,0	0,00056	0,00416	N	N	0
Fluoreno	1,98E+00	1,24E+01	4,34E-02	4,34E+01	53	1,0	0,00079	0,00647	N	N	0
Antraceno	4,34E-02	4,34E+01	9,94E-01	3,68E+00	1	10	5,00E-05	0,00621	N	N	0
Fenantreno	9,94E-01	3,68E+00	2,60E-01	1,63E+00	150	1,0	0,00085	0,00712	N	N	0
Fluoranteno	2,60E-01	1,63E+00	1,35E-01	1,04E+00	4	1,0	4,16E-06	0,00102	N	N	0
Pireno	1,35E-01	1,04E+00	9,40E-03	7,23E-02	12	1,0	1,96E-06	0,00153	N	N	0
Benz[a]antraceno	9,40E-03	7,23E-02	1,60E-03	1,60E+00	3,1	0,001	6,38E-07	5,79E-06	N	N	0
Criseno	1,60E-03	1,60E+00	1,50E-03	3,85E-02	22	0,1	3,18E-06	0,00096	N	N	0
Benzo[b]fluoranteno	1,50E-03	3,85E-02	2,60E-04	2,00E-02	3,1	0,001	7,00E-08	3,26E-06	N	N	0
Benzo[k]fluoranteno	2,60E-04	2,00E-02	1,62E-03	5,40E-02	1,4	0,01	6,83E-07	8,42E-07	N	N	0
Benzo[a]pireno	1,62E-03	5,40E-02	2,20E-05	5,50E-04	1,8	0,0002	7,71E-08	1,80E-05	N	N	0
Indeno[1,2,3,cd]pireno	2,20E-05	5,50E-04	2,49E-03	6,23E-01	0,006	0,001	2,62E-07	2,32E-08	N	N	0
Dibenz[a,h]antraceno	2,49E-03	6,23E-01	5,50E-04	1,38E-01	0,61	0,0001	2,73E-07	1,06E-05	N	N	0
Benzo[ghi]perileno	5,50E-04	1,38E-01			2,5	1,0	7,71E-10	1,47E-05	N	N	0

Nota: Es—máxima solubilidad efectiva.

S—sí.

N—no.

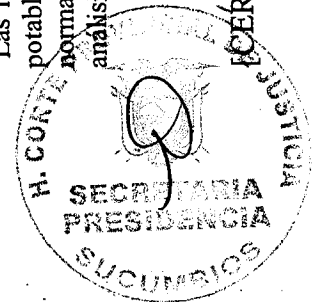
Máx.—máxima.

Conc.—concentración.

¹Solubilidad (S_a) del compuesto puro de la EPA (1996a)

²Solubilidad líquida subenfriada, que se calcula multiplicando la solubilidad del compuesto puro por el factor de actividad de Peters et al. (1997). Este valor se utiliza como S al calcular la solubilidad efectiva.

³Las metas de agua potable basadas en la salud (HBG) son definidas por las Guías de la Organización Mundial de la Salud para la calidad del agua potable (OMS, 2004), los niveles máximos de contaminantes (NMC) de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, 2003a), y las normas de agua potable establecidas mediante decreto 2144 de Ecuador (DE 2144), o según los límites para el agua, basados en la salud, de la Guía de análisis del suelo de la EPA, utilizando un riesgo objetivo de 10⁻⁵ para los compuestos con puntos finales de cáncer (U.S. EPA, 1996b).



SECRET - GEOTEXT]

202-219
dos suelos dos ml
397
diecinueve

determinar el factor de concentración, las concentraciones de BTEX oscilaron entre no detectadas y 90,2 mg/kg y las concentraciones de HAP individuales entre no detectadas y 44 mg/kg.

Dos de las 171 muestras de agua subterránea contenían concentraciones de los aromáticos superiores a las metas de agua potable basadas en la salud. Una muestra tenía una concentración de 0,014 mg/L benceno, que es aproximadamente tres veces la meta de 0,005 mg/L. Otra muestra tenía una concentración estimada de dibenzo[a,h]antraceno de 0,0002 mg/L (por debajo del límite de reporte del método).

Solubilidad efectiva

En el petróleo crudo fresco, la solubilidad efectiva calculada de BTEX excedió las metas de agua potable basadas en la salud (Tabla 1). Se compararon dichas metas con la solubilidad efectiva calculada para petróleo fresco (E_{Soil}) y con la solubilidad efectiva calculada para muestras de suelos con petróleo (E_{Soil}), se indica un "sí" (S) o "no" (N) dependiendo de si los valores de la Se fueron superiores o inferiores a la meta de agua potable basada en la salud. La Se de los compuestos aromáticos restantes estuvieron por debajo de estas metas. Sólo 12 de las 734 muestras de suelo analizadas tenían concentraciones detectables de benceno. La Se del benceno excedió la meta de agua potable basada en la salud en 9 de las 12 muestras de suelo. Dichas nueve muestras fueron recolectadas en cinco de las 10 estaciones de producción, pero no de ninguno de los 32 pozos individuales. No se calcularon excedencias de valores en ninguno de los otros compuestos en las muestras de suelo con petróleo. El naftaleno fue el único HAP con una solubilidad efectiva dentro de un orden de magnitud de la meta de agua potable basada en la salud.

Índice de meteorización y factor de concentración

A fin de resumir el intervalo y la distribución de los índices de meteorización, se determinaron los valores cuartiles para el conjunto de datos. Si bien el índice de meteorización osciló entre 0,34 y 0,97, excedió 0,80 en el 75% de las muestras, 0,87 en la mitad de las muestras, y 0,92 en el 25% de las muestras, lo que indica una extensa meteorización en la mayoría de las mismas. Sólo una muestra tenía un índice de meteorización por debajo de 0,50. No se encontró ninguna relación entre el índice de meteorización y la concentración de HTP ($R^2 < 0,01$) ni el logaritmo de la concentración de HTP ($R^2 = 0,01$).

La Figura 1 y la Tabla 2 resumen el rango y la distribución de los factores de concentración de cada uno de los compuestos. Los valores de ambos factores de concentración promedio y máximo muestran una tendencia en su mayor parte relacionada con el tamaño molecular. En otras palabras, a medida que aumenta el número de anillos desde uno (compuestos BTEX) a seis (benzo[ghi]perileno), se incrementa el factor de concentración, lo que indica mayores aumentos en las concentraciones de los HAP de peso molecular más alto en las muestras intemperizadas en comparación con los cambios en las concentraciones de los compuestos de menor peso molecular. Pareciera existir un efecto de nivelación para los compuestos con cuatro o más anillos aromáticos. No se detectaron compuestos BTEX de un solo anillo en la mayoría de las muestras de suelo. El factor de concentración máximo de los compuestos BTEX fue inferior a uno (por ejemplo, el valor del factor de concentración máximo para el benceno fue de 0,2), lo cual indica que BTEX, tal como se esperaba, se intemperizó a una tasa mucho más alta que los HTP a granel en el suelo. En el caso de naftaleno (dos anillos), los valores correspondientes al factor de concentración oscilaron entre menos de uno a menos de seis. Un valor del tercer cuartil de 0,7 indicó que el naftaleno se meteorizaba generalmente con más rapidez que el petróleo. Para los HAP de tres anillos (acenafteno, fluoreno, fenantreno), el factor de concentración máximo osciló entre 9 y 13, y la media entre 2 y 3, lo que indica que los compuestos se intemperizaron con más lentitud que el petróleo. Si bien el factor de concentración máximo de dos de los cuatro HAP de cuatro anillos (es decir, fluoranteno y pireno) era de aproximadamente 250, la media de los cuatro compuestos se ubicó entre 5,5 y 8.



202 = 220
 doscientos dos mil
 doscientos veinte

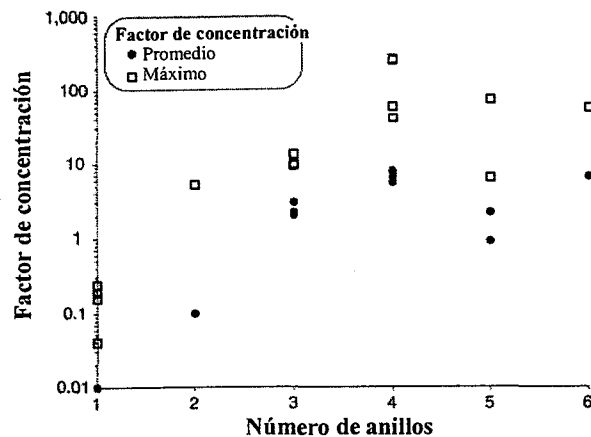


Figura 1. Valores de la media y el máximo de los factores de concentración para compuestos individuales (BTEX y HAP) versus el número de anillos aromáticos.

Para los HAP de cinco anillos, el factor de concentración máximo osciló entre seis y 75, con un rango para la media de alrededor de uno a dos.

Las dos últimas columnas de la Tabla 2 proporcionan datos críticos. La columna Fc-máximo presenta el valor del factor de concentración máximo calculado para cada uno de los compuestos, mientras que la

Tabla 2
 Gama y distribución cuartil de factores de concentración (Fc)
 calculados para cada hidrocarburo aromático

Compuesto (# de anillos)	Fc— Mínimo	Fc— 25%	Fc— Media	Fc— 75%	Fc— Máximo	HBG/ (Esoil)
Benceno (1)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
Tolueno (1)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,04	0,2
Etilbenceno (1)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7
Xileno (total) (1)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3
Naftaleno (2)	0,0	0,0	0,1	0,7	5,2	11
Acenafteno (3)	0,0	0,9	2,0	3,1	9,4	1,43E + 04
Fluoreno (3)	0,0	1,1	2,2	4,0	9,8	1,27E + 03
Fenantreno (3)	0,0	1,2	3,0	4,7	13,3	1,18E + 03
Fluoranteno (4)	0,0	3,2	5,5	11,4	256	2,40E + 05
Pireno (4)	0,0	3,7	7,5	12,5	250	5,10E + 05
Benz[a]antraceno (4)	0,0	4,1	7,9	13,6	60	1,57E + 03
Criseno (4)	0,0	4,1	6,5	11,5	41	3,14E + 04
Benzo[b]fluoranteno (5)	0,0	0,4	0,9	1,8	6,4	1,43E + 04
Benzo[k]fluoranteno (5)	0,0	0,0	2,2	7,0	75	1,46E + 04
Benzo[ghi]perileno (6)	0,0	2,7	6,7	13,0	58	1,30E + 09

Nota: Fc—factor de concentración.

HBG—metas de agua potable basadas en la salud.

HBG/Esoil—relación de la meta de agua potable basada en la salud y la Se máxima del crudo nuevo ecuatoriano.

[CERT - GEOTEXT]



202-221
 los datos des md
 los datos 399
 y uao

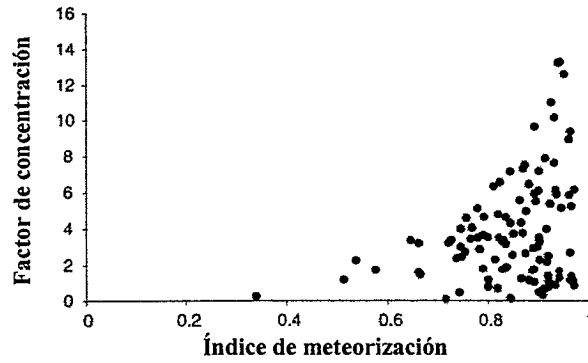


Figura 2. Factor de concentración versus índice de meteorización para fenantreno.

última columna es la relación entre la meta de agua potable basada en la salud y la solubilidad efectiva calculada para petróleo fresco y la del compuesto (HBG/ $E_{s_{oil}}$). Siempre y cuando el factor de concentración máximo sea inferior a esta relación, la meteorización no dará lugar a una concentración disuelta que exceda las metas de agua potable. El factor de concentración no excedía la relación HBG/ $E_{s_{oil}}$ de petróleo fresco en ninguno de estos compuestos. Esto se confirma en la última columna de la Tabla 1, que presenta el número de muestras de suelo donde la Se excedió la meta basada en la salud. Excepto en el caso del benceno en nueve muestras, ninguno de los otros compuestos aromáticos mostraron valores de Se que excedieran dicha meta.

Las Figuras 2 y 3 muestran la relación entre el índice de meteorización del petróleo y el factor de concentración de un compuesto de tres anillos (fenantreno) y de cuatro anillos (criseno). La tendencia general demostró que las muestras con un bajo índice de meteorización tienen un factor de concentración bajo. Hubo más variabilidad en el factor de concentración cuando la meteorización de la muestra era mayor. Si bien el factor de concentración más alto indicaba, por lo general, que el compuesto individual estaba muy intemperizado, hubo muestras con petróleo muy intemperizado que también tenían un factor de concentración del compuesto más bajo. Por ejemplo, los valores del factor de concentración de fenantreno variaron aproximadamente un orden de magnitud (es decir, de ~1 a 13) para muestras de suelo con un grado similar de meteorización del petróleo (~ 95 por ciento) (Figura 2).

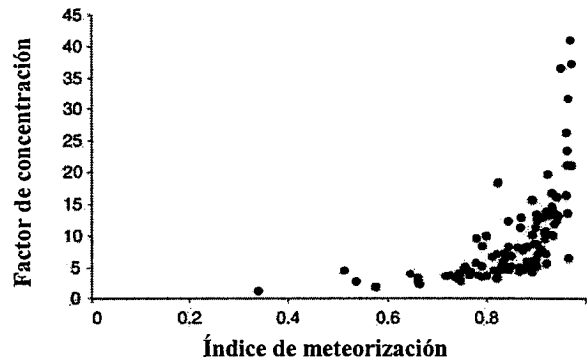


Figura 3. Factor de concentración versus índice de meteorización para criseno.



202.282
 docuentas dos mil
 docuentas veinte
 y 805

Discusión

Sólo los compuestos aromáticos más solubles están presentes en el petróleo crudo en una concentración suficiente como para representar un riesgo potencial para el agua subterránea (Kerr et al., 2001; O'Reilly et al., 2001). En un análisis de 60 crudos de todo el mundo, el benceno, tolueno y naftaleno fueron los compuestos aromáticos de interés en los cuales la Se excedió las metas de agua potable basadas en la salud. Del mismo modo, en este estudio mediante crudo nuevo ecuatoriano, sólo la solubilidad efectiva de BTEX excedió dichas metas. La Se de los compuestos aromáticos restantes no sobrepasaron las metas basadas en la salud.

El objetivo de este estudio fue determinar la forma en que la meteorización afecta la Se de los compuestos de hidrocarburos aromáticos en el medio ambiente. Como cabía esperar, la meteorización redujo el riesgo del benceno y el tolueno, como lo demuestra el hecho de que estos compuestos estaban agotados en forma significativa o completa en todas las muestras de suelo (es decir, sólo nueve de las 734 muestras de suelo tuvieron concentraciones que originaron una Se superior a la meta de agua potable basada en la salud para el benceno). Esta observación coincide con otros informes sobre el tema que demuestran la pérdida de compuestos volátiles y altamente degradables a causa de la meteorización (Jonker et al., 2006; Di Toro et al., 2007). Esto también queda demostrado por los valores del factor de concentración máximo calculados en este estudio, los cuales fueron inferiores a 0,20 para el benceno y 0,04 para el tolueno. La Se de los hidrocarburos aromáticos restantes no excedió las metas de agua potable basadas en la salud en ninguna de las muestras de suelo.

Si bien el petróleo crudo fresco de Ecuador no debería dar lugar a concentraciones acusadas de HAP de interés, es importante entender si la meteorización del petróleo en el medioambiente podría representar un elevado riesgo como consecuencia del aumento de la concentración en la fase petróleo de los compuestos recalcitrantes. El petróleo intemperizado no debería provocar que la solubilidad efectiva excede una meta basada en la salud a menos que el factor de concentración exceda la relación HBG/Es para el petróleo fresco. Sin embargo, como se muestra en las dos últimas columnas de la Tabla 2, la relación HBG/Es de los HAP más recalcitrantes excede el factor de concentración por varios órdenes de magnitud. Como las fracciones no aromáticas de los petróleos crudos han demostrado ser más resistentes a la meteorización que los HAP (Boehm et al., 2008), esta gran diferencia indica que incluso con meteorización adicional, la Se no excederá la meta de agua potable basada en la salud. Después de llegar a un punto final de degradación basado en la química de composición, sólo se esperan pequeños cambios en las concentraciones de petróleo (Huesemann, 1995). Aunque en este estudio sólo se investiga un tipo de petróleo, los resultados apoyan la hipótesis de que el riesgo que el petróleo crudo contamine el agua subterránea debería disminuir con el tiempo debido a la pérdida de los componentes más lábiles y, además, no excederá posteriormente las metas de agua potable basadas en la salud a pesar de un aumento relativo de la concentración en la fase petróleo de los compuestos más recalcitrantes.

Cabe señalar que, si bien una solubilidad efectiva inferior a la meta basada en la salud indica que es poco probable que la concentración de contaminantes disueltos medida exceda este objetivo, un valor de Se mayor que la meta de salud no necesariamente indica que el suelo contaminado represente un riesgo para el agua subterránea. Más bien, la ecuación 1 predice sólo la máxima concentración disuelta en el agua de los poros del suelo; probablemente sobreestima la posible concentración máxima en el agua subterránea. Por ejemplo, el cálculo de la Se no tiene en cuenta variables adicionales que podrían reducir las concentraciones en la fase disuelta, incluso la dilución entre lixiviado y aguas subterráneas, la partición adicional de compuestos con materia orgánica natural en el suelo, y/o la degradación adicional entre el suelo y cualquier receptor potencial. Una serie de modelos de riesgos ambientales considera la partición suelo/agua al calcular la concentración de lixiviado (EPA, 1996a), pero no tiene en cuenta la partición con una fase petróleo. A medida que los compuestos se particionan entre la materia orgánica del suelo y el petróleo, la materia orgánica reducirá aún más la concentración disuelta máxima



(O'Reilly et al., 2001). Por ende, la Se es probable que sirva como una estimación conservadora de la verdadera concentración disuelta medida del contaminante.

Los métodos utilizados en este estudio se basan en los modelos del comportamiento de los productos químicos en el medioambiente. Dado que existe una serie de valores publicados para factores tales como la solubilidad o el coeficiente de partición (Verschueren, 2008), los resultados de dichos modelos deben ser considerados como una estimación. Los resultados de laboratorio con petróleos nuevos sugieren que la Se calculada debe estar dentro de un orden de magnitud de los resultados medidos (Lane y Loehr, 1995). Como tales, estas estimaciones son más precisas que muchos métodos de evaluación de riesgos aprobados por reglamentos. Por ejemplo, la EPA promueve el uso de estimaciones de partición sedimento y agua para predecir la toxicidad de los HAP sobre los organismos bentónicos (EPA, 2003b), aunque este enfoque puede sobreestimar la toxicidad por dos o más órdenes de magnitud (Hawthorn et al., 2006).

Los valores de Se calculados se pueden utilizar para localizar áreas donde podría justificarse una evaluación adicional mediante la identificación de suelos que representen un riesgo para las aguas subterráneas. Las nueve muestras de suelo en las cuales la Se para el benceno excedió las metas de agua potable basadas en la salud fueron recogidas en cinco de las 10 estaciones de producción. La Se de ninguna de las muestras de suelo de los 32 sitios de pozos individuales excedió las metas basadas en la salud. Dentro de estas estaciones de producción, las áreas de impactos potenciales estuvieron localizadas en áreas limitadas. Algunas muestras de suelo que mostraron excedencias potenciales de valores fueron recogidas en el mismo lugar de muestreo, pero a diferentes profundidades o en lugares adyacentes. Además, en cada estación de producción, se recogió un total de 16 a 38 muestras de suelo, no obstante, no más de tres muestras tuvieron una Se preocupante. Si bien esas áreas pueden ser consideradas para una evaluación del sitio o análisis de riesgos más exhaustivos, es importante señalar que no se encontró benceno en ninguno de los pozos de agua potable para consumo doméstico ubicados en las inmediaciones de estas cinco estaciones.

La Se calculada para las muestras de suelo impactado por petróleo no puede compararse directamente con las concentraciones medidas en aguas subterráneas de este estudio, debido a que las muestras de agua subterránea no se obtuvieron en lugares inmediatamente adyacentes a las muestras de suelo impactado por petróleo. En vez, las muestras de agua subterránea se recogieron de los pozos de agua potable o de los pozos temporales de monitoreo existentes de las inmediaciones. Sin embargo, los resultados indican que el agua subterránea en las cercanías de los suelos con petróleo no se ve afectada, lo cual coincide con los valores calculados de Se. Sólo dos de 171 muestras de agua subterránea contenían concentraciones detectables de compuestos aromáticos por encima de las metas de agua potable basadas en la salud (es decir, benceno y dibenzo[a,h]antraceno). Investigaciones posteriores sugirieron que el suelo con petróleo no era la causa de dichas excedencias, dado que una de las muestras provenía de un pozo cercano a un punto de inyección de agua con fugas, mientras que la otra se obtuvo de un pozo de agua abandonado que había sido utilizado para arrojar basura.

Además de indicar el efecto de la meteorización sobre la Se de los compuestos aromáticos, los resultados pueden ser utilizados para evaluar las diferencias en el comportamiento de la meteorización de los compuestos. La tendencia que muestra la Figura 1 entre los factores de concentración calculados y el tamaño molecular es lógica dadas las propiedades físicoquímicas de los compuestos aromáticos. Por ejemplo, se espera que los compuestos como el benceno que, como es sabido, se degradan más rápido que el petróleo, presenten valores bajos del factor de concentración. En cambio, se espera que los HAP de cuatro y cinco anillos, que tienen una volatilidad baja y se sabe que resisten a la biodegradación, tengan valores elevados. Es interesante observar el rango estrecho de los valores del factor de concentración de los tres compuestos de tres anillos, lo que sugiere una degradabilidad similar entre ellos, mientras que los HPA de cuatro y cinco anillos mostraron rangos más amplios en los valores del factor de concentración. Esto puede reflejar la amplia gama de variaciones estructurales entre los compuestos de cuatro y cinco anillos en comparación con los compuestos de tres anillos, lo cual puede influir en la degradación del compuesto individual.

[CERT - GEOTEXT]



202-221
 documentos basados
 en documentos verificados
 y validados

La variabilidad en el factor de concentración para muestras de suelo con petróleo intemperizado de forma similar (es decir, valores similares del índice de meteorización) para un compuesto dado sugiere que la tasa de meteorización de un producto químico en relación con el petróleo no es constante. Por ejemplo, los valores del factor de concentración de criseno en suelos con petróleo con una degradación de aproximadamente 90 por ciento oscilaron entre alrededor de cuatro y 40, mostrando una diferencia de aproximadamente un orden de magnitud. Las diferencias específicas de cada sitio en las tasas de degradación biótica y abiótica de distintos componentes del petróleo pueden contribuir a esta variabilidad. Las diferencias en las tasas de degradación influye en la concentración de un analito individual en el petróleo intemperizado en comparación con el petróleo fresco, lo que a su vez influye en el factor de concentración. Múltiples variables influyen en la meteorización, causando así una gama de valores del factor de concentración entre las diferentes muestras de suelo con el mismo grado de meteorización. A pesar de los grados similares de meteorización, los procesos que tienen lugar difieren de acuerdo con numerosos parámetros ambientales (por ejemplo, disponibilidad de oxígeno, presencia de microorganismos, tamaño molecular químico) (Ghoshal y Luthy, 1996; Jonker et al., 2006).

Conclusiones

Las solubilidades efectivas calculadas de los hidrocarburos aromáticos en los suelos con petróleo fresco e intemperizado predicen que sólo los compuestos más solubles en agua (es decir, BTEX) pueden originar concentraciones disueltas que excedan las metas de agua potable basadas en la salud. La meteorización reduce el riesgo de estos compuestos, debido a una disminución en su concentración en la fase petróleo y, por ende, en la solubilidad efectiva. Si bien puede aumentar la concentración en la fase petróleo y la Se de los compuestos más recalcitrantes, estos aumentos no son suficientes para que las concentraciones disueltas excedan dichas metas. Estos resultados se pueden aplicar a la racionalización de las evaluaciones de sitios, dirigiendo la excavación y la reparación a aquellas áreas que presentan mayores riesgos de impacto en el agua subterránea.

Reconocimientos

Chevron proporcionó los datos y financió este proyecto.

Referencias

- Boehm, P. D., Page, D. S., Brown, J. S., Neff, J. M., Bragg, J. R., and Atlas, R. M. 2008. Distribution and weathering of crude oil residues on shorelines 18 years after the Exxon Valdez spill. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 9210–9216.
- Burris, D. R., Reisinger, H. J., and Lundegard, P. D. 2006. Fingerprinting approach for relating nonaqueous-phase liquid, soil, and groundwater data. *Environ. Forens.* **7**, 247–257.
- DE 2144. 1989. *Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental en lo Relativo al Recurso Agua, Acuerdo Ministerial No. 2144* [translated as Regulations for the Prevention and Control of Environmental Pollution with regard to Water Resources, Ministerial Agreement No. 2144], Republic of Ecuador, Quito, Ecuador.
- Devlin, J. F., and Barbaro, J. R. 2001. A method of estimating multicomponent nonaqueous-phase liquid mass in porous media using aqueous concentration ratios. *Environ. Toxicol. Chem.* **20**, 2443–2449.
- Dí Toro, D. M., McGrath, J. A., and Stubblefield, W. A. 2007. Predicting toxicity of neat and weathered crude oil: toxic potential and the toxicity of saturated mixtures. *Environ. Toxicol. Chem.* **26**, 24–36.
- 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. Technol.* **30**, 2332–2339.



Impacto de la meteorización del petróleo en la solubilidad efectiva

202-225
doscientos dos y mil
doscientos y veinte
y cinco

- Eberhardt, C., and Grathwohl, P. 2002. Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *J. Contam. Hydrol.* 59, 45–66.
- Ghoshal, S., and Luthy, R. G. 1996. Bioavailability of hydrophobic organic compounds from nonaqueous-phase liquids: the biodegradation of naphthalene from coal tar. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 1894–1900.
- Hawthorn, S. B., Grabanski, C. B., and Miller, D. J. 2006. Measured partitioning coefficients for parent and alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in 114 historically contaminated sediments: Part 1. Koc values. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 2901–2911.
- Huesemann, M.H. 1995. Predictive model for estimating the extent of petroleum hydrocarbon biodegradation in contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 29, 7–18.
- Jonker, M. T. O., Brils, J. M., Sinke, A. J. C., Murk, A. J., and Koelmans, A. A. 2006. Weathering and toxicity of marine sediments contaminated with oils and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 1345–1353.
- Jonker, M. T. O., Sinke, A. J. C., Brils, J. M., and Koelmans, A. A. 2003. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to oil contaminated sediment: unresolved complex? *Environ. Sci. Technol.* 37, 5197–5203.
- Kerr, J. M., McMillen, S. J., Magaw, R. I., Melton, H. R., and Naughton, G. 2001. Risk-based screening levels for crude oil: the role of polyaromatic hydrocarbons. In: *Risk Based Decision Making for Assessing Petroleum Impacts at Exploration and Production Sites*, pp 142–155 (McMillen, S. J., Magaw, R. I., and Carovillano, R. L., eds.), U.S. Department of Energy, Washington, DC.
- Lane, W. F., and Loehr, R. C. 1995. Predicting aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures. *Water Environ. Res.* 67, 169–173.
- O'Reilly, K. T., Magaw, R. I., and Rixey, W. G. 2001. Predicting the effect of hydrocarbon and hydrocarbon-impacted soil on groundwater. *American Petroleum Institute Soil & Groundwater Technical Task Force Report 14*.
- Ortiz, E., Kraatz, M., and Luthy, R. G. 1999. Organic phase resistance to dissolution of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds. *Environ. Sci. Technol.* 23, 235–242.
- Peters, C. A., Mukherji, S., Knightes, C. D., and Weber, W. J. 1997. Phase stability of multicomponent NAPLs containing PAHs. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2540–2546.
- Rutherford, P. M., Gray, M. R., and Dudas, M. J. 1997. Desorption of [¹⁴C]naphthalene from bioremediated and nonbioremediated soils contaminated with creosote compounds. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2515–2519.
- Salanitro, J. P., Dorn, P. B., Huesemann, M. H., Moore, K. O., Rhodes, I. A., Rice-Jackson, L. M., Vipond, T. E., and Wisniewski, H. L. 1997. Crude oil hydrocarbon bioremediation and soil ecotoxicity. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1769–1776.
- Shiu, W. Y., Maijanen, A., Ng, A. L. Y., and Mackay, D. M. 1988. Preparation of aqueous solutions of sparingly soluble organic substances, II. Multicomponent systems—Hydrocarbon mixtures and petroleum products. *Environ. Toxicol. Chem.* 7, 125–137.
- Spence, L. R., O'Reilly, K. T., Magaw, R. I., and Rixey, W. G. 2001. Predicting the fate and transport of hydrocarbons in soil and groundwater. In: *Risk Based Decision Making for Assessing Petroleum Impacts at Exploration and Production Sites*, pp 89–110 (McMillen, S. J., Magaw, R. I. and Carovillano, R. L., eds.) U.S. Department of Energy, Washington, DC.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1994. *Test Methods for Evaluating Solid Waste—Physical/Chemical Methods, SW-846*. Revised methods., 3rd edition. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1996a. Development of pathway specific soil screening levels. In: *Soil Screening Guidance: Technical Background Document*, 10–13 EPA/540/R-95/128.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1996b. Chemical specific parameters. In: *Soil Screening Guidance: Technical Background Document*, 134–136, EPA/540/R-95/128.
- U.S. EPA (U. S. Environmental Protection Agency). 2003a. *National Primary Drinking Water Standards*, EPA 816-F-03-016.



202-926
dos cuerdos dos mil
dos cuerdos veinte
y seis

- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2003b. *Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures*. EPA/600/R-02/013
- Verschuieren, K. 2008. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- Wang, Z., Fingas, M., Blenkinsopp, S., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L., Foght, J., Semple, K., and Westlake, D. W. S. 1998. Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils. *J. Chromatogr. A*. **809**, 89-107.
- WHO (World Health Organization). 2004. Chemical summary tables. In: *Guidelines for Drinking Water Quality*, 3rd edition, Annex 4, 488-493, World Health Organization, Geneva, Switzerland.



201.827
doscientos dos mil
doscientos veinte y
siete

Impact of Crude Oil Weathering on the Calculated Effective Solubility of Aromatic Compounds: Evaluation of Soils from Ecuadorian Oil Fields

KIRK O'REILLY AND WAVERLY THORSEN

Exponent, Bellevue, WA, USA

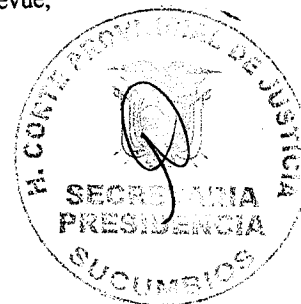
Effective solubility (Es) is the maximum dissolved concentration of a compound at equilibrium between an aqueous and organic phase. Published evaluations of crude oils suggest that the Es of only the most soluble aromatic compounds exceeds health-based drinking water goals. But because Es is a function of the concentration of a compound in the oil phase, it changes with weathering. The objective of this study was to evaluate weathering's impacts on the Es of aromatic hydrocarbon compounds. The Es of 20 aromatic hydrocarbons was calculated for Ecuadorian crude oil and 734 oiled soil samples collected in Ecuador. For the crude oil, the Es of mono-aromatic compounds exceeded health-based drinking water goals, while there were no exceedances for any polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH). For the soil, the Es of benzene exceeded the health-based drinking water goal in nine (1.2 percent) of the 734 samples. There were no other exceedances. To further evaluate the impact of weathering, two concepts are introduced. The weathering index describes the extent of weathering of the bulk oil phase, while the concentrating factor is the relative change in concentration, and hence Es, of individual compounds. The weathering index and concentrating factor were calculated for 107 soil samples. The weathering index evaluation indicated that the oil associated with the soil was highly weathered. This reduced the Es of the mono-aromatic compounds because they were depleted to a greater extent than the bulk oil. Although the concentrating factor of some PAHs was as high as 256, their Es was still well below health-based drinking water goals. These results indicate that because of rapid weathering of the more soluble aromatics and the low effective solubility of larger PAHs, Ecuadorian crude oil impacted soil is unlikely to result in dissolved concentrations that exceed health-based drinking water goals.

Keywords aromatic hydrocarbons, effective solubility, oiled soil, weathering

Introduction

Assessment and remediation of crude oil-impacted sites should focus on risk identification and elimination. A common pathway of interest is the ingestion of dissolved organic compounds from groundwater. The maximum dissolved concentration of a contaminant resulting from oil/water partitioning is known as the compound's effective solubility (Es). The Es of a compound in groundwater resulting from crude oil contamination is limited by the compound's solubility and by its oil phase concentration (mg compound/kg oil [O'Reilly et al., 2001]). An evaluation of the concentration of 20 aromatic compounds

Address correspondence to Dr. Kirk O'Reilly, Exponent Inc., 15375 SE 30th Place, Bellevue, WA 98007, USA. E-mail: koreilly@exponent.com



202-278
 documentos dos mil
 documentos veinte
 y ocho

of concern (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, [BTEX]) and the 16 EPA priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs]) in 60 crude oils from around the world indicates that the Es of three compounds (benzene, toluene, and naphthalene) can exceed conservative health-based drinking water goals (Kerr et al., 2001; O'Reilly et al., 2001). However, little work has focused on how weathering of oil may affect the Es of the more recalcitrant compounds.

The term "weathering" generically includes processes such as volatilization, dissolution, and biodegradation. In the environment, a compound's oil phase concentration will be influenced by the degree of weathering of the oil (Rutherford et al., 1997; Ortiz et al., 1999; Wang et al., 1998). If a specific compound is more subject to volatilization or degradation than bulk oil, its oil phase concentration and Es will decrease. The opposite is true if a compound weathers to a lesser extent than the oil (Jonker et al., 2006; Di Toro et al., 2007). Because of the volatility and biodegradability of BTEX, this differential weathering should result in a lower risk for oily soil than for fresh oil (Salanitro et al., 1997). It is unknown, however, if weathering can cause the Es of the more recalcitrant PAHs to exceed health-based goals.

To test the effect of weathering on the Es of the more recalcitrant aromatic compounds, the concentrations of the 20 aromatic compounds in 734 soil samples taken from an oil production area in Ecuador were evaluated. The Es of each of the compounds was calculated for fresh crude oil and for each soil sample. The risk to groundwater was assessed by comparing each calculated Es to health-based drinking water goals (WHO, 2004; U.S. EPA, 2003a; U.S. EPA, 1996a; DE 2144). Finally, the change in oil phase concentration and Es as a function of weathering was determined for the 107 soil samples with total petroleum hydrocarbon concentrations exceeding 1,000 mg/kg.

Theory

Effective Solubility

The effective solubility of a compound present in an oil phase is represented mathematically by a modified version of Raoult's Law (Shiu et al., 1988; Spence et al., 2001; Devlin and Barbaro, 2001; Burris et al., 2006):

$$Es = x_a * S_a \quad (1)$$

where:

Es = effective solubility of the compound (mg/L),

x_a = the mole fraction of the compound in the organic phase (mol compound/mol organic phase)

S_a = aqueous solubility of the pure compound in water (mg/L).

For compounds that are solid at 25°C, such as certain PAHs, the sub-cooled liquid solubility should be used to correct for enthalpy differences between dissolution of a compound from a solid and liquid (Peters et al., 1997).

Alternatively, Es can be described as a function of the compound's oil:water partition coefficient (Spence et al., 2001; Jonker et al., 2003):

$$Es = C_{a,oil} / K_{oil} \quad (2)$$



202-279
 documentos dos un
 documentos venicy
 uuev393

where:

$C_{a,oil}$ = concentration of compound 'a' in the oil (mg/kg oil)

K_{oil} = the oil:water partition coefficient for compound "a" ([mg/kg oil]/[mg/L water])

Predictions of water concentrations of individual aromatic compounds based on Raoult's Law and oil-water partitioning compare well with measured concentrations (e.g., Lane and Loehr, 1995; Ghoshal and Luthy, 1996; Devlin and Barbaro, 2001; Eberhardt and Grathwohl, 2002). Lane and Loehr (1995) reported that predicted E_s values for PAHs from both Raoult's and the K_{oil} partitioning method were generally within one order of magnitude of actual measured concentrations. Eberhardt and Grathwohl (2002) found good correlation between predicted aqueous concentrations of BTEX and PAHs (using Raoult's law) and measured values.

Weathering Index

One method used to assess the extent of weathering of the bulk oil phase is to evaluate the change in the oil phase concentration of a compound that is resistant to weathering (Douglas et al., 1996). By assuming the mass of the stable compound remains constant, an increase in its oil phase concentration is attributable to the loss of other oil constituents, so that

$$W_x = 1 - (SC_f/SC_w) \quad (3)$$

where:

W_x = weathering index

SC_f = oil phase concentration of the stable compound in fresh oil (mg SC/kg oil)

SC_w = oil phase concentration of the stable compound in weathered oil (mg SC/kg oil)

Using this method, fresh oil has a weathering index of 0, while the weathering index approaches 1.0 as the oil weathers.

Concentrating Factor

We used the concept of the concentrating factor as an indicator of how weathering changes the oil phase concentration of individual compounds. The concentrating factor is calculated by:

$$F_c = (C_w^a/C_f^a) \quad (4)$$

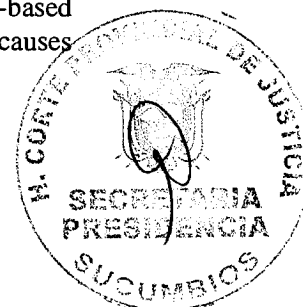
where:

F_c = concentrating factor

C_w^a = oil phase concentration of compound "a" in weathered oil (mg a/kg oil)

C_f^a = oil phase concentration of compound "a" in fresh oil (mg a/kg oil)

The concentrating factor is less than one if the concentration of the individual compound is less in weathered oil than in fresh oil, and greater than one if the concentration is greater in weathered oil than in fresh oil. Once calculated, the concentrating factor can be compared to the ratio between the fresh oil effective solubility of a compound and its health-based drinking water goal. Weathering is expected to result in an elevated risk only if it causes the E_s to exceed the health-based drinking water goal.



202-830
 documentos y fotos mil
 documentos + recibo

Methods

Sample Collection and Analysis

Crude oils were collected from eight areas within northeast Ecuador's oil production region. As part of site assessment activities, 734 soil samples were collected from 32 oil well sites and 10 production stations. Additionally, 171 groundwater samples were collected from shallow domestic water supply wells and from temporary sampling points located near the oil wells and production stations.

After collection, samples were shipped to a commercial laboratory facility in the United States for chemical analysis following standard quality assurance procedures as described by EPA Method 800B for sample preservation and holding times (U.S. EPA, 1994). BTEX was measured by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) using EPA Method 8260, while PAHs were measured by GC/MS using EPA Method 8270 (U.S. EPA, 1994). The soil samples were also measured for total petroleum hydrocarbon (TPH) by EPA Method 8015 (U.S. EPA, 1994). The results were reported as gasoline range organics (GRO) (C6–C10) and diesel range organics (DRO) (>C10–C25). The total TPH was reported as the sum of the GRO and DRO results.

Effective Solubility

Equation 1 was used to determine the E_s of compounds in fresh crude oil ($E_{s, \text{oil}}$). For soil samples, the mole fraction, x_a , of each compound was calculated assuming the soil TPH was the oil phase such that:

$$x_a = (C_{\text{soil}}^a / C_{\text{soil}}^{\text{TPH}}) * (MW_{\text{TPH}} / MW_a) \quad (5)$$

where:

C_{soil}^a = concentration of compound "a" in soil (mg a/kg soil)

$C_{\text{soil}}^{\text{TPH}}$ = concentration of TPH in soil (mg TPH/kg soil)

MW_{TPH} = average molecular weight of the TPH (g/mol)

MW_a = molecular weight of compound "a" (g/mol).

The average molecular weight of TPH depends on the source of the petroleum, and ranges from 200 to 250 g/mol (Spence et al., 2001). In this study, a molecular weight of 200 g/mol was assumed for both the fresh and weathered crude oil.

Weathering Index

The petroleum biomarker hopane was used as the stable compound for the weathering index determination (Douglas et al., 1996). Hopane data were available for 107 of soils samples with sufficient TPH for this analysis (>1000 mg TPH / kg). A weathering index was calculated for each oil sample using Equation 3, such that:

$$W_x = 1 - (HP_O / HP_S) \quad (6)$$

where:

W_x = weathering index

HP_O = concentration of hopane in fresh oil (mg HP/kg fresh oil).

HP_S = oil phase concentration of hopane in soil TPH (mg HP/kg soil)/(mg TPH/kg soil)



202-231
 descritos dos and
 descritos a fecha y uno

Concentrating Factor

Because trace background PAHs can interfere with the concentrating factor determination at low oil concentrations (Boehm et al., 2008), the 107 soil samples with TPH exceeding 1,000 mg TPH/kg soil were selected for this evaluation. The concentrating factor was calculated for the aromatic compounds of interest in the 107 samples based on the results of soil analysis using Equation 4. The concentration of compounds in the weathered oil (C_w^a) was calculated by

$$C_w^a = (C_{soil}^a / C_{soil}^{TPH}) * 10^6 \quad (7)$$

where:

C_w^a = concentration of "a" in weathered oil (mg a / kg TPH)

C_{soil}^a = concentration of compound "a" in soil (mg a/kg soil)

C_{soil}^{TPH} = concentration of TPH in soil (mg TPH/kg soil)

If a compound was present in the fresh oil, but not detected in a soil sample, the concentrating factor was zero. Because calculating the concentrating factor requires knowledge of a compound's concentration in fresh oil, it could not be determined for anthracene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, and dibenz[a,h]anthracene, because they were not detected in most of the eight fresh oil samples.

Health-Based Drinking Water Goals

Calculated Es values were compared to health-based goals for safe drinking water (Table 1). The health-based goals were determined from the World Health Organization's (WHO's) Guidelines for Drinking Water Quality (WHO, 2004), EPA's maximum contaminant levels (MCLs) (U.S. EPA, 2003a), and the Ecuador 2144 drinking water standards for Ecuador (DE 2144). The lowest of the values from the three sources was used for each compound. If a value was not available from the three listed sources, the health-based goals were derived using the "water health-based limits" listed in EPA's soil screening level (SSL) guidance (U.S. EPA, 1996a). For comparative purposes, a target risk factor of 10^{-5} was applied to the soil screening level guidance values for compounds with cancer endpoints (e.g., benz[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene).

Results

Analytical Results

Table 1 lists the aromatic compounds evaluated in this study, the maximum oil phase concentrations in fresh crude oil, and the calculated Es values for fresh oil and oiled soil samples. Fifteen of the 20 aromatic compounds analyzed were found in all eight of the fresh Ecuadorian crude oils (exceptions were acenaphthylene, anthracene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, and dibenz[a,h]anthracene, which were measured in two or fewer of the 8 oil samples). For compounds detected in each of the eight oils, the maximum concentration did not exceed the minimum concentration by four times or the mean by two times. The mean oil concentration of each compound was used as the C_{oil}^a to determine the weathering index and concentrating factors for the soil samples.

TPH concentrations in the 734 soil samples ranged from undetected to 96,000 mg/kg. Only 4 of the samples exceeded 28,000 mg/kg. For the 107 samples with sufficient TPH for

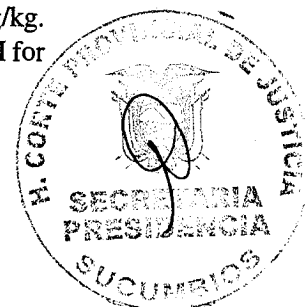


Table 1
Maximum oil phase concentrations and health-based goals for the aromatic hydrocarbons examined

Compound	Aqueous Solubility, ¹ S ₁ ^a (mg/L)	Sub-cooled Liquid Solubility, S ₂ ^b (mg/L)	Max Oil Phase Conc. (mg/kg)	HBG ³ (mg/L)	Es _{soil} (Max) (mg/L)	Es _{soil} > HBG	Es _{soil} > HBG	# Soil Samples > HBG
Benzene	1.75E + 03	1.75E + 03	1,100	0.005	5.07	Y	0.548	9
Toluene	5.26E + 02	5.26E + 02	3,600	0.7	4.11	Y	0.0892	0
Ethylbenzene	1.69E + 02	1.69E + 02	1,400	0.3	0.45	Y	0.0511	0
Xylene	1.85E + 02	1.85E + 02	5,300	0.5	1.8	Y	0.288	0
Naphthalene	3.10E + 01	1.03E + 02	560	1.0	0.09	N	0.374	0
Acenaphthylene	3.93E + 00	1.79E + 01	5.8	2.0	0.00014	N	0.00187	0
Acenaphthene	4.24E + 00	2.12E + 01	20	2.0	0.00056	N	0.00416	0
Fluorene	1.98E + 00	1.24E + 01	53	1.0	0.00079	N	0.00647	0
Anthracene	4.34E - 02	4.34E + 01	1	10	5.00E-05	N	0.00621	0
Phenanthrene	9.94E - 01	3.68E + 00	150	1.0	0.00085	N	0.00712	0
Fluoranthene	2.60E - 01	1.63E + 00	4	1.0	4.16E-06	N	0.00102	0
Pyrene	1.35E - 01	1.04E + 00	12	1.0	1.96E-06	N	0.00153	0
Benz[a]anthracene	9.40E - 03	7.23E - 02	3.1	0.001	6.38E-07	N	5.79E - 06	0
Chrysene	1.60E - 03	1.60E + 00	22	0.1	3.18E-06	N	0.00096	0
Benzo[b]fluoranthene	1.50E - 03	3.85E - 02	3.1	0.001	7.00E-08	N	3.26E - 06	0
Benzo[k]fluoranthene	2.60E - 04	2.00E - 02	1.4	0.01	6.83E-07	N	8.42E - 07	0
Benzo[a]pyrene	1.62E - 03	5.40E - 02	1.8	0.0002	7.71E-08	N	1.80E - 05	0
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	2.20E - 05	5.50E - 04	0.006	0.001	2.62E-07	N	2.32E - 08	0
Dibenz[a,h]anthracene	2.49E - 03	6.23E - 01	0.61	0.0001	2.73E-07	N	1.06E - 05	0
Benzo[ghi]perylene	5.50E - 04	1.38E - 01	2.5	1.0	7.71E-10	N	1.47E - 05	0

Note: Es—maximum effective solubility.

Y—yes.

N—no.

Max—maximum.

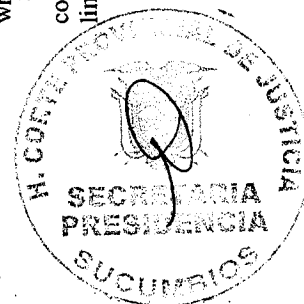
Conc.—concentration.

¹Pure compound solubility (S_a) from U.S. EPA (1996a)

²Sub-cooled Liquid Solubility, calculated by multiplying the pure compound solubility by the activity factor from Peters et al. (1997). This value is used as S when calculating the effective solubility.

³Health-based drinking water goals (HBG) are defined by the World Health Organization's Guidelines for Drinking Water Quality (WHO, 2004), EPA's maximum contaminant levels (U.S. EPA, 2003a), Ecuador 2144 drinking water standards (DE, 2144), or as derived from EPA's soil screening guidance water health based limits, using a 10⁻⁵ target risk for compounds with cancer endpoints (U.S. EPA, 1996b).

202-232
doscientos dos mil
doscientos treinta y dos



2.07.233
doscientos dos mil
doscientos treinta y
tres

concentrating factor determination, BTEX concentrations ranged from undetected to 90.2 mg/kg and individual PAH concentrations ranged from undetected to 44 mg/kg.

Two of the 171 groundwater samples contained aromatic concentrations exceeding health-based drinking water goals. One sample had a concentration of 0.014 mg/L benzene, which is about three times the goal of 0.005 mg/L. Another sample had an estimated (below the method reporting limit) dibenz[a,h]anthracene concentration of 0.0002 mg/L.

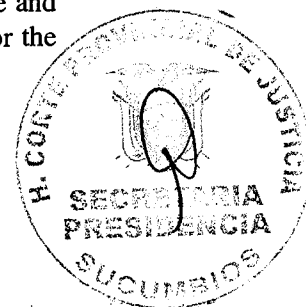
Effective Solubility

In fresh crude oil, the predicted effective solubility of BTEX exceeded the health-based drinking water goals (Table 1). The health-based drinking water goals were compared to the calculated Es for fresh oil ($E_{s_{oil}}$) and to the calculated Es for oiled-soil samples ($E_{s_{soil}}$); a "yes" (Y) or "no" (N) is indicated depending on whether the Es values were greater than or less than the health-based drinking water goal. The Es of the remaining aromatic compounds were below these goals. Only 12 of the 734 soil samples analyzed had detectable benzene concentrations. The Es of benzene exceeded the health-based drinking water goal for 9 of the 12 soil samples. Those 9 soil samples were collected from 5 of the 10 production stations, but not from any of the 32 individual wells. There were no calculated exceedances for any of the other compounds in oiled soil samples. Naphthalene was the only PAH with an effective solubility within one order of magnitude of the health-based drinking water goal.

Weathering Index and Concentrating Factor

To summarize the range and distribution of weathering indexes, quartile values for the data set were determined. While the weathering index ranged between 0.34 and 0.97, it exceeded 0.80 in 75 percent of the samples, 0.87 in half the samples, and 0.92 in 25 percent of the samples, indicating extensive weathering in most of the samples. Only one sample had a weathering index below 0.50. There was no relationship between the weathering index and either the TPH ($R^2 < 0.01$) or log TPH ($R^2 = 0.01$) concentration.

The range and distribution of concentrating factors for each compound are summarized in Figure 1 and Table 2. Both the median and maximum concentrating factor values trend for the most part, with molecular size. That is, as the number of rings increases from 1 (i.e., BTEX compounds) to 6 (i.e., benzo[ghi]perylene) the concentrating factor increases, indicating greater increases in concentrations of higher molecular weight PAHs in weathered samples compared to the changes in the concentrations of lower molecular weight compounds. There appears to be a plateau effect for compounds with four or more aromatic rings. The single-ringed BTEX compounds were not detected in most of the soil samples. The maximum concentrating factor for the BTEX compounds was less than 1 (e.g., maximum concentrating factor value for benzene was 0.2) indicating that BTEX, as expected, weathered at a significantly higher rate than the bulk TPH in soil. For naphthalene (two rings), the concentrating factor values ranged from less than 1 to less than 6. A third quartile value of 0.7 indicated that naphthalene typically weathered faster than the bulk oil. For the three-ringed PAHs (acenaphthene, fluorene, phenanthrene), the maximum concentrating factor ranged from about 9 to 13, and the median ranged between 2 and 3, indicating that the compounds weathered more slowly than the oil. While the maximum concentrating factor for two of the 4, four-ringed PAHs (i.e., fluoranthene and pyrene) was about 250, the median for all four analytes was between 5.5 and 8. For the



202234
 dos cuerdos dos and
 dos cuerdos trece y
 cuatro

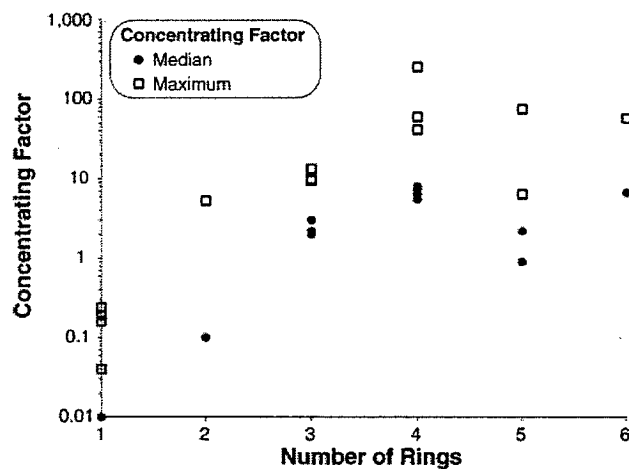


Figure 1. Median and maximum concentrating factor values for individual analytes (BTEX and PAHs) versus number of aromatic rings.

five-ringed PAHs the maximum concentrating factor ranged from 6 to 75, with a range of the median from about 1 to 2.

The last two columns in Table 2 provide critical data. The Fc-maximum column presents the maximum concentrating factor value calculated for each analyte, while the

Table 2
 Range and quartile distribution of concentrating factors (Fc) calculated for each aromatic hydrocarbon

Compound (# of rings)	Fc— Minimum	Fc— 25th%	Fc— Median	Fc— 75th%	Fc— Maximum	HBG/ (Es _{oil})
Benzene (1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
Toluene (1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.04	0.2
Ethylbenzene (1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7
Xylene (total) (1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.3
Naphthalene (2)	0.0	0.0	0.1	0.7	5.2	11
Acenaphthene (3)	0.0	0.9	2.0	3.1	9.4	1.43E + 04
Fluorene (3)	0.0	1.1	2.2	4.0	9.8	1.27E + 03
Phenanthrene (3)	0.0	1.2	3.0	4.7	13.3	1.18E + 03
Fluoranthene (4)	0.0	3.2	5.5	11.4	256	2.40E + 05
Pyrene (4)	0.0	3.7	7.5	12.5	250	5.10E + 05
Benz[a]anthracene (4)	0.0	4.1	7.9	13.6	60	1.57E + 03
Chrysene (4)	0.0	4.1	6.5	11.5	41	3.14E + 04
Benzo[b]fluoranthene (5)	0.0	0.4	0.9	1.8	6.4	1.43E + 04
Benzo[k]fluoranthene (5)	0.0	0.0	2.2	7.0	75	1.46E + 04
Benzo[ghi]perylene (6)	0.0	2.7	6.7	13.0	58	1.30E + 09

Note: Fc—concentrating factor.

HBG—health-based drinking water goals.

HBG/ Es_{oil}—ratio of the health-based goal to the maximum Es of fresh Ecuadorian crude.



202-235
dos aedias dos up
dos aedias trece de
CUC 399

Impact of Oil Weathering on Effective Solubility

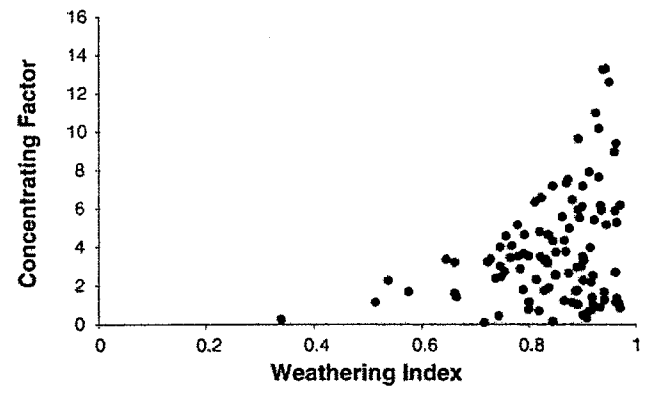


Figure 2. Concentrating factor versus weathering index for phenanthrene.

final column is the ratio between the health-based drinking water goal and the E_s calculated for fresh oil and the compound's ($HBG/E_{s_{oil}}$). As long as the maximum concentrating factor is less than this ratio, weathering should not result in a dissolved concentration exceeding the drinking water goals. The concentrating factor did not exceed the fresh oil $HBG/E_{s_{oil}}$ ratio for any of these compounds. This is confirmed in the last column of Table 1, which presents the number of soil samples for which the E_s exceeded the health-based goal. Except for benzene in nine samples, none of the other aromatic compounds exhibited E_s values that exceeded the health-based drinking water goal.

Figures 2 and 3 demonstrate the relationship between the weathering index of the oil and the concentrating factor for a three-ringed (i.e., phenanthrene), and four-ringed (i.e., chrysene) compound. The general trend demonstrated that samples with a low weathering index have a low concentrating factor. There was more variability in the concentrating factor with greater sample weathering. While the highest concentrating factor typically indicated that the individual compound was highly weathered, there were samples showing highly weathered bulk oil that had a lower individual compound concentrating factor as well. For example, concentrating factor values for phenanthrene varied by approximately one order of magnitude (i.e., from ~1 to 13) for soil samples with a similar degree of bulk oil weathering (~95 percent) (Figure 2).

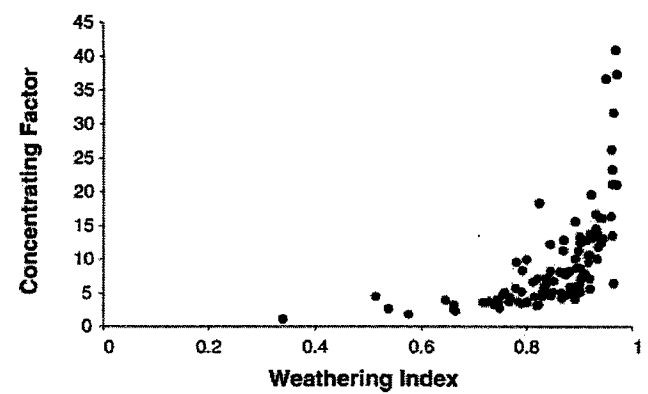


Figure 3. Concentrating factor versus weathering index for chrysene.

Downloaded By: [O'Reilly, Kirk T.] At: 22:58 11 June 2010



202-236
 doscientos dos mil
 doscientos treinta
 y seis

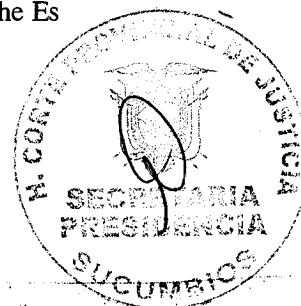
Discussion

Only the most soluble aromatic compounds are present in crude oil at sufficient concentration to be a potential risk to groundwater (Kerr et al., 2001; O'Reilly et al., 2001). In a screening of 60 crude oils from around the world, benzene, toluene, and naphthalene were the aromatic compounds of concern where the effective solubility exceeded health-based drinking water goals. Similarly, in this study using fresh Ecuadorian crude, only the Es of BTEX exceeded the health-based goals. The Es of the remaining aromatic compounds did not exceed the health-based goals.

The objective of this study was to determine how weathering impacts the Es of aromatic hydrocarbon compounds in the environment. As expected, weathering reduced the risk of benzene and toluene, as evidenced by the fact that these compounds were significantly or completely depleted in all the soil samples (i.e., only nine of 734 soil samples had concentrations that resulted in an Es exceeding the health-based drinking water goal for benzene). This observation is in agreement with other reports in the literature that demonstrate the loss of the volatile and highly degradable compounds with weathering (Jonker et al., 2006; Di Toro et al., 2007). This is also demonstrated by the maximum concentrating factor values calculated in this study, which were less than 0.20 for benzene, and 0.04 for toluene. The Es of the remaining aromatic hydrocarbons never exceeded the health-based drinking water goals for any of the soil samples.

While fresh Ecuadorian crude oil should not result in aqueous PAH concentrations of concern, it is important to understand whether weathering of the oil in the environment could result in an elevated risk as a result of the increase in oil phase concentration of recalcitrant compounds. Weathered oil should not result in an Es that exceeds a health-based goal unless the concentrating factor exceeds the HBG/Es ratio for the fresh oil. But as shown in the last two columns of Table 2, the HBG/Es ratio of the more recalcitrant PAHs exceeds the concentrating factor by orders of magnitude. As non-aromatic fractions of crude oils have been shown to be more resistant to weathering than PAHs (Boehm et al., 2008), this large difference indicates that even with additional weathering, the Es will not exceed the health-based drinking water goal. After reaching a degradation endpoint that is based on compositional chemistry, only minor changes in bulk oil concentrations are expected (Huesemann, 1995). Although only one type of oil was investigated in this study, the findings support the hypothesis that the risk of crude oil contaminating groundwater should first decrease with time because of the loss of the more labile components, and furthermore will not later exceed health-based drinking water goals despite a relative increase in the oil phase concentration of the more recalcitrant compounds.

It should be noted that while an Es below the health-based goal indicates that the measured dissolved contaminant concentration is unlikely to exceed this target, an Es value that is greater than the health goal does not necessarily indicate that the contaminated soil poses a risk to groundwater. Rather, Equation 1 predicts only the maximum dissolved concentration in soil pore water; it likely overestimates the potential maximum groundwater concentration. For example, the Es calculation does not take into account additional variables that may reduce dissolved phase concentrations, including dilution between leachate and groundwater, additional partitioning of compounds with natural organic matter in soil, and/or additional degradation between the soil and any potential receptor. A number of environmental risk models include a consideration of soil / water partitioning in estimating leachate concentration (U.S. EPA, 1996a), but fail to consider partitioning with an oil phase. As compounds will partition into both oil and soil organic matter, the organic matter will further reduce the maximum dissolved concentration (O'Reilly et al., 2001). Thus, the Es



202-237
dosaceñas dos mil
dosaceñas trece y
siete
401

Impact of Oil Weathering on Effective Solubility

likely serves as a conservative estimate of the true measured dissolved concentration of contaminant.

The methods used in this study are based on modeling the behavior of chemicals in the environment. As there are a range of published values for such factors such as solubility or partitioning coefficient (Verschuere, 2008), the results of such models should be considered to be an estimate. Laboratory results with fresh oils suggest that calculated Es should be within an order of magnitude of the measured results (Lane and Loehr, 1995). As such, these estimates are more accurate than many regulatory-approved risk assessment approaches. For example, EPA promotes the use of sediment/water partitioning estimates to predict the toxicity of PAHs to benthic organisms (U.S. EPA, 2003b) even though such an approach may overestimate toxicity by two or more orders of magnitude (Hawthorn et al., 2006).

Calculated Es values can be used to locate areas where further assessment may be warranted by identifying soil that may pose a risk to groundwater. The nine soil samples for which the Es for benzene exceeded the health-based drinking water goals were collected from five of the 10 production stations; the Es of none of the soil samples from the 32 individual well sites exceeded the health-based goals. Within these production stations, areas of potential impacts were quite localized. Some of the soil samples that produced potential exceedances were collected at the same sample location, but from different depths, or from adjacent locations. Furthermore, at each production station, a total of 16 to 38 soil samples were collected, yet no more than three samples had an Es of concern. While such areas may be considered for a more detailed site assessment or risk analysis, it is important to note that no benzene was found in any of the domestic drinking water wells located near these five stations.

The calculated Es for the oil-impacted soil samples cannot be compared directly to the measured concentrations in groundwater from this study, because the groundwater samples were not obtained immediately adjacent to the oil-impacted soil samples. Instead, groundwater samples were collected from nearby existing drinking water wells or temporary monitoring wells. Nevertheless, the results indicate that groundwater in the vicinity of the oily soils is not impacted, which is consistent with the calculated Es values. Only two of the 171 groundwater samples contained detectable concentrations of aromatic compounds above the health-based goals (i.e., benzene and dibenz[a,h]anthracene). Additional investigation suggested that oily soil was not the cause of these exceedances, because one of the samples was from a well near a leaking produced water injection point, while the other was obtained from an abandoned water well that had been used for dumping trash.

In addition to indicating the effect of weathering on the Es of aromatic compounds, the results can be used to evaluate differences in the weathering behavior of the compounds. The trend shown in Figure 1 between calculated concentrating factors and molecular size is to be expected based on the physical-chemical properties of the aromatic compounds. For example, compounds such as benzene that are known to degrade faster than bulk oil would be expected to exhibit low concentrating factor values. In contrast, the four- and five-ringed PAHs, which have low volatility and are known to resist biodegradation, would be expected to have elevated values. It is interesting to note the narrow range in concentrating factor values for the 3 three-ringed compounds, suggesting similar degradability among them, whereas the four- and five-ringed PAHs exhibited wider ranges in concentrating factor values. This may reflect the wider range of structural variations among the four- and five-ringed compounds versus the three-ringed compounds, which may influence the degradation of the individual compound.

Downloaded By: [O'Reilly, Kirk T.] At: 22:13 11 June 2010



202:238
 documentos bascul
 documentos trends
 y otros

The variability in concentrating factor for similarly weathered oily soil samples (i.e., similar weathering index values) for a given compound suggests that the weathering rate of a chemical relative to the bulk oil is not constant. For example, the concentrating factor values for chrysene in oily soils with ~90 percent degradation ranged from about 4 to 40, exhibiting about an order of magnitude difference. Site-specific differences in the rates of abiotic and biotic degradation of different oil components may contribute to this variability. Differences in degradation rates will influence the concentration of an individual analyte in weathered versus fresh oil, which in turn influences the concentrating factor. Multiple variables influence weathering, thereby causing a range of concentrating factor values among different soil samples with the same degree of weathering. Despite similar degrees of weathering, the processes taking place will differ depending on numerous environmental parameters (e.g., oxygen availability, presence of microorganisms, chemical molecular size) (Ghoshal and Luthy, 1996; Jonker et al., 2006).

Conclusions

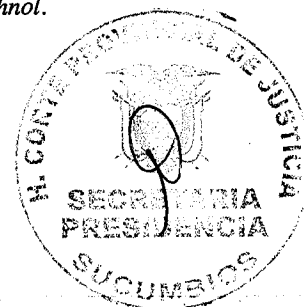
The calculated effective solubilities of aromatic hydrocarbons in fresh oil and weathered soils predict that only the most water soluble compounds (i.e., BTEX) may result in dissolved concentrations that exceed health-based drinking water goals. Weathering reduces the risk of these compounds because of a decrease in their oil phase concentration and hence effective solubility. While the oil phase concentration and Es of more recalcitrant compounds can increase, these increases are not sufficient to result in dissolved concentrations that exceed health-based drinking water goals. These results can be applied to streamlining site assessments by directing excavation and remediation to areas with greater risk for potential groundwater impact.

Acknowledgments

Chevron provided the raw data and funded this project.

References

- Boehm, P. D., Page, D. S., Brown, J. S., Neff, J. M., Bragg, J. R., and Atlas, R. M. 2008. Distribution and weathering of crude oil residues on shorelines 18 years after the Exxon Valdez spill. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 9210–9216.
- Burris, D. R., Reisinger, H. J., and Lundgard, P. D. 2006. Fingerprinting approach for relating nonaqueous-phase liquid, soil, and groundwater data. *Environ. Forens.* **7**, 247–257.
- DE 2144. 1989. *Reglamento para la Prevencion y Control de la Contaminacion Ambiental en lo Relativo al Recurso Agua, Acuerdo Ministerial No. 2144* [translated as Regulations for the Prevention and Control of Environmental Pollution with regard to Water Resources, Ministerial Agreement No. 2144], Republic of Ecuador, Quito, Ecuador.
- Devlin, J. F., and Barbaro, J. R. 2001. A method of estimating multicomponent nonaqueous-phase liquid mass in porous media using aqueous concentration ratios. *Environ. Toxicol. Chem.* **20**, 2443–2449.
- Di Toro, D. M., McGrath, J. A., and Stubblefield, W. A. 2007. Predicting toxicity of neat and weathered crude oil: toxic potential and the toxicity of saturated mixtures. *Environ. Toxicol. Chem.* **26**, 24–36.
- 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. Technol.* **30**, 2332–2339.



202.239
 documentos dos ml
 documentos & recha y
 uwee

- Eberhardt, C., and Grathwohl, P. 2002. Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *J. Contam. Hydrol.* **59**, 45–66.
- Ghoshal, S., and Luthy, R. G. 1996. Bioavailability of hydrophobic organic compounds from nonaqueous-phase liquids: the biodegradation of naphthalene from coal tar. *Environ. Toxicol. Chem.* **15**, 1894–1900.
- Hawthorn, S. B., Grabanski, C. B., and Miller, D. J. 2006. Measured partitioning coefficients for parent and alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in 114 historically contaminated sediments: Part I. Koc values. *Environ. Toxicol. Chem.* **25**, 2901–2911.
- Huesemann, M.H. 1995. Predictive model for estimating the extent of petroleum hydrocarbon biodegradation in contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 7–18.
- Jonker, M. T. O., Brils, J. M., Sinke, A. J. C., Murk, A. J., and Koelmans, A. A. 2006. Weathering and toxicity of marine sediments contaminated with oils and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.* **25**, 1345–1353.
- Jonker, M. T. O., Sinke, A. J. C., Brils, J. M., and Koelmans, A. A. 2003. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to oil contaminated sediment: unresolved complex? *Environ. Sci. Technol.* **37**, 5197–5203.
- Kerr, J. M., McMillen, S. J., Magaw, R. I., Melton, H. R., and Naughton, G. 2001. Risk-based screening levels for crude oil: the role of polyaromatic hydrocarbons. In: *Risk Based Decision Making for Assessing Petroleum Impacts at Exploration and Production Sites*, pp 142–155 (McMillen, S. J., Magaw, R. I., and Carovillano, R. L., eds.), U.S. Department of Energy, Washington, DC.
- Lane, W. F., and Loehr, R. C. 1995. Predicting aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures. *Water Environ. Res.* **67**, 169–173.
- O'Reilly, K. T., Magaw, R. I., and Rixey, W. G. 2001. Predicting the effect of hydrocarbon and hydrocarbon-impacted soil on groundwater. *American Petroleum Institute Soil & Groundwater Technical Task Force Report 14*.
- Ortiz, E., Kraatz, M., and Luthy, R. G. 1999. Organic phase resistance to dissolution of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 235–242.
- Peters, C. A., Mukherji, S., Knightes, C. D., and Weber, W. J. 1997. Phase stability of multicomponent NAPLs containing PAHs. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2540–2546.
- Rutherford, P. M., Gray, M. R., and Dudas, M. J. 1997. Desorption of [14C]naphthalene from bioremediated and nonbioremediated soils contaminated with creosote compounds. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2515–2519.
- Salanitro, J. P., Dorn, P. B., Huesemann, M. H., Moore, K. O., Rhodes, I. A., Rice-Jackson, L. M., Vipond, T. E., and Wisniewski, H. L. 1997. Crude oil hydrocarbon bioremediation and soil ecotoxicity. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1769–1776.
- Shiu, W. Y., Maijanen, A., Ng, A. L. Y., and Mackay, D. M. 1988. Preparation of aqueous solutions of sparingly soluble organic substances, II. Multicomponent systems—Hydrocarbon mixtures and petroleum products. *Environ. Toxicol. Chem.* **7**, 125–137.
- Spence, L. R., O'Reilly, K. T., Magaw, R. I., and Rixey, W. G. 2001. Predicting the fate and transport of hydrocarbons in soil and groundwater. In: *Risk Based Decision Making for Assessing Petroleum Impacts at Exploration and Production Sites*, pp 89–110 (McMillen, S. J., Magaw, R. I. and Carovillano, R. L., eds.) U.S. Department of Energy, Washington, DC.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1994. *Test Methods for Evaluating Solid Waste—Physical/Chemical Methods, SW-846*. Revised methods., 3rd edition. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1996a. Development of pathway specific soil screening levels. In: *Soil Screening Guidance: Technical Background Document*, 10–13 EPA/540/R-95/128.
- U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1996b. Chemical specific parameters. In: *Soil Screening Guidance: Technical Background Document*, 134–136, EPA/540/R-95/128.
- U.S. EPA (U. S. Environmental Protection Agency). 2003a. *National Primary Drinking Water Standards*, EPA 816-F-03–016.



202-240
dosceados bos und
dosceados wareada

U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 2003b. *Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures*. EPA/600/R-02/013

Verschueren, K. 2008. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.

Wang, Z., Fingas, M., Blenkinsopp, S., Sergy, G., Landriault, M., Sigouin, L., Foght, J., Semple, K., and Westlake, D. W. S. 1998. Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils. *J. Chromatogr. A*. **809**, 89-107.

WHO (World Health Organization). 2004. Chemical summary tables. In: *Guidelines for Drinking Water Quality*, 3rd edition, Annex 4, 488-493, World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Downloaded By: [O'Reilly, Kirk T.] At: 22:46 11 June 2010

