UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular

Evaluación de riesgos en suelos afectados por hidrocarburos de petróleo

Risk assessment applied to soils affected by petroleum hydrocarbons

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de:
Doctor por la Universidad de Cantabria

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos (BOE núm. 36, de 10 de febrero de 2010) con Mención hacia la Excelencia (BOE núm. 253, de 20 de octubre de 2011. Referencia: MEE2011-0031)

Javier Pinedo Alonso

Directores de Tesis:

Prof. Dr. Ángel Irabien Gulías
Dra. Raquel Ibáñez Mendizábal

Santander, 2014

La Tesis Doctoral se presenta como un resumen de trabajos previamente publicados o aceptados para su publicación en revistas científicas de carácter internacional, cumpliendo con la normativa existente en la Universidad de Cantabria y en el Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular referente a la elaboración de Tesis Doctorales por compendio de artículos.

A continuación se listan las publicaciones que forman parte de la presente Tesis:

1. Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Risk assessment of total petroleum hydrocarbons (TPH) fractions. *Chemical Engineering Transactions*, **2012**, 28: 61-66.
2. Pinedo J., Primo O., Ibáñez R., Irabien A. Hydrocarbon analysis for risk assessment in polluted soils. *Chemical Engineering Transactions*, **2012**, 28: 79-84.
3. Pinedo J., Ibáñez R., Lijzen J.P.A., Irabien A. Assessment of Soil Pollution based on Total Petroleum Hydrocarbons and Individual Oil Substances. *Journal of Environmental Management*, **2013**, 130: 72-79.
4. Pinedo J., Ibáñez R., Lijzen J.P.A., Irabien A. Human Risk Assessment of Contaminated Soils by Oil Products: Total TPH Content vs. Fraction Approach. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, **2013**, DOI: 10.1080/10807039.2013.831264.
5. Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Assessing human risks of petroleum hydrocarbons in polluted soils: models comparison. *Environmental Modelling & Software*. Aceptado (ENVSOFT-D-13-00798).

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (actualmente Ministerio de Economía y Competitividad) de España a través de los proyectos CTM2006-00317 "*Sostenibilidad de la Producción en Cantabria*", ENE2010-14828 "*Desarrollo de un proceso de captura y reciclado de CO_2*" y CTQ2008-00690 "*Investigación y desarrollo de separaciones reactivas. Contribución al desarrollo tecnológico sostenible*"; el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino (actualmente Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente) de España a través del proyecto 276/PC08/2-01.2 "*Estudio de evaluación del riesgo ambiental de la actividad de almacenamiento de hidrocarburos a través de la caracterización de la presencia de contaminantes característicos en suelos y su transporte a medios receptores*"; y el Ministerio de Educación y Ciencia (actualmente Ministerio de Educación, Cultura y Deporte) de España a través de los proyectos PET2007_0431 *"Viabilidad técnico económica del tratamiento mediante electrooxidación de residuos acuosos no biodegradables"* y CTQ2008-03225 *"I+D de procesos de EDBM. Fraccionamiento de proteínas lácteas como caso de estudio"*.

Durante la ejecución del presente trabajo, su autor, Javier Pinedo Alonso, ha disfrutado de una ayuda financiera de la Universidad de Cantabria para realizar prácticas en empresas o instituciones en Europa, así como una subvención para estudiantes en prácticas por parte del National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) – The Netherlands. Con ello se ha realizado una estancia predoctoral de tres meses -de Abril a Julio de 2012- en el *National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) – The Netherlands*, bajo la supervisión del Ing. Johannes P.A. Lijzen y del Dr. Eric M.J. Verbruggen.

Mi más sincero agradecimiento hacia dichas instituciones.

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a una serie de personas que han sido fundamentales a lo largo de todo este tiempo y me han ayudado a conseguir un nuevo reto dentro de mi vida, sin las cuales no habría sido posible.

Mi más profunda gratitud a los directores de esta Tesis, el Prof. Dr. Ángel Irabien y la Dra. Raquel Ibáñez por brindarme la oportunidad de tomar este camino, apoyándome en todo momento ante las numerosas dificultades surgidas durante la investigación. Su perseverancia y dedicación han sido claves para la consecución de esta Tesis doctoral, demostrando en todo momento su alta capacidad investigadora.

I am very grateful to Eng. Johannes Lijzen and Dr. Eric Verbruggen and the rest of researchers and personnel of the Laboratory for Ecological Risk Assessment, at the National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). They made me feel at home, teaching and helping me every time I needed. Hartelijk dank!

Me gustaría dar las gracias a todos los compañeros del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, tanto profesores como personal administrativo, técnicos de laboratorio (especialmente a Óscar, con el que he compartido muchas horas de laboratorio) y compañeros de doctorado, ya que de una forma u otra han influido en este trabajo. A Marco, Luca, Pierrick, Ludovic, Stefano, Sara y Paolo quienes contribuyeron durante su estancia a la realización de este proyecto. Estoy especialmente agradecido a los grandes amigos que he hecho durante estos años: Marcos, Juancho, Virginia, Jorge, Rubidio, Gema, Rosa, Axel, Elia, Raquel, Antía y Vanesa; ¡hemos compartido momentos inolvidables!

Gracias a todos mis amigos, especialmente a Pablo, Álvaro, Fer, Jeny, Abi, Robi, Bea, Chete, Rubén, Nacho, Celia, Piney, Diego, Juncal, Joana y un largo etcétera; por apoyarme siempre en los buenos momentos y aún más en los no tan

buenos, siempre con buen humor. También a los Brokers por nuestros años de deporte.

A Ylenia por creer en mí más que yo mismo; su apoyo incondicional y sus constantes muestras de cariño han sido claves en el día a día, haciéndome sentir inmensamente afortunado.

Y por último y no menos importante, me gustaría agradecer a mi familia su cariño y apoyo en todo momento, en especial a mis padres Iñaki e Isabel y a mi hermano Pablo, porque no se cansan nunca de darme su confianza y cariño, y son los que más me han tenido que soportar durante tantos años. Todo lo que he conseguido y lo que ahora mismo soy no habría sido posible sin su apoyo y dedicación.

Sólo os puedo decir, ¡MUCHAS GRACIAS!

Índice

RESUMEN / *ABSTRACT* **i**

NOMENCLATURA **vii**

CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO **1**

1.1. El suelo como medio receptor de contaminación 3

1.2. Marco legislativo 4

1.3. Contaminación del suelo debida a los hidrocarburos de petróleo en suelos 9

1.4. Objetivos y estructura de la Tesis 21

1.5. Referencias del Capítulo 1 23

CAPÍTULO 2. DESARROLLO **31**

2.1. Técnicas y métodos: cuantificación y análisis de riesgos de los hidrocarburos en suelos 33

2.1.1. Análisis de riesgos preliminar 34

2.1.2. Toma de muestras 38

2.1.3. Análisis de TPH totales 39

2.1.4. Fraccionamiento de TPH 41

2.1.5. Análisis de riesgos para la salud humana 42

2.2. Evaluación preliminar de riesgos. Caso de estudio: Comunidad Autónoma de Cantabria 45

2.3. Evaluación de emplazamientos seleccionados 53

2.3.1. Evaluación del emplazamiento rural 53

2.3.2. Evaluación del emplazamiento urbano 65

2.4. Estudio comparativo de herramientas para la estimación de riesgos a la salud humana. 73

2.5. Propuesta de actuación metodológica para la evaluación de riesgos en suelos contaminados por hidrocarburos 77

2.5.1. Evaluación individual de varias sustancias 79

2.5.2. Evaluación de las fracciones de TPH 88

2.6. Referencias del Capítulo 2 99

CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES / *CHAPTER 3. CONCLUSIONS* **105**

3.1. Conclusiones y progreso de la investigación 107

3.1. Conclusions and on-going research 110

CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS / *CHAPTER 4. SCIENTIFIC ARTICLES* **113**

4.1. Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Risk assessment of total petroleum hydrocarbons (TPH) fractions. *Chemical Engineering Transactions*, **2012**, 28: 61-66. 115

4.2. Pinedo J., Primo O., Ibáñez R., Irabien A. Hydrocarbon analysis for risk assessment in polluted soils. *Chemical Engineering Transactions*, **2012**, 28: 79-84. 124

4.3. Pinedo J., Ibáñez R., Lijzen J.P.A., Irabien A. Assessment of Soil Pollution based on Total Petroleum Hydrocarbons and Individual Oil Substances. *Journal of Environmental Management*, **2013**, 130: 72-79. 133

4.4. Pinedo J., Ibáñez R., Lijzen J.P.A., Irabien A. Human Risk Assessment of Contaminated Soils by Oil Products: Total TPH Content vs. Fraction Approach. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, **2013**, DOI: 10.1080/10807039.2013.831264. 144

4.5. Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Assessing human risks of petroleum hydrocarbons in polluted soils: models comparison. *Environmental Modelling & Software*. Aceptado (ENVSOFT-D-13-00798). 164

ANEXO I: MÉTODOS DE ANÁLISIS **187**

ANEXO II: DIFUSIÓN DE RESULTADOS **201**

Resumen

Resumen

El suelo es un medio particularmente sensible a la presencia de contaminantes, reflejado en los esfuerzos realizados a nivel Europeo para el desarrollo de un marco regulativo (CE, 2004, 2006a, 2006b, 2012). Existen una gran cantidad de actividades que pueden provocar fugas y derrames al suelo, entre las que destaca el trasiego y almacenamiento de hidrocarburos derivados del petróleo, como son la gasolina, el diésel o los aceites pesados. Una gestión sostenible del suelo necesita de un análisis del riesgo como herramienta para la toma de decisiones. La evaluación de la presencia de estos productos en suelos se puede realizar empleando un parámetro global de los hidrocarburos semivolátiles, denominado hidrocarburos totales del petróleo (TPH); o mediante el estudio de los grupos de sustancias características, como las fracciones de TPH, los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) o los hidrocarburos aromáticos ligeros (BTEX).

Inicialmente, las autoridades competentes han establecido valores límite de concentración para distintos contaminantes en suelo. Por encima de estos valores ha sido obligatorio llevar a cabo la remediación del suelo, con un importante coste económico asociado. Con el fin de optimizar el control de la contaminación de suelos, en los últimos años se ha producido una evolución en las normativas, asociando la calidad de los suelos con los riesgos de las sustancias presentes en el emplazamiento evaluado. En este contexto, el objetivo de este trabajo en el desarrollo de una metodología para la evaluación de riesgos a la salud humana y el medioambiente cuando un determinado emplazamiento se ve expuesto a la contaminación por hidrocarburos del petróleo, empleando modelos específicos para la estimación de riesgos.

Con el objetivo de desarrollar y aplicar una metodología para la evaluación del riesgo por hidrocarburos en la contaminación de suelos, en primer lugar se seleccionan los emplazamientos objeto de estudio. Un análisis de riesgo preliminar nos permite reducir el número de emplazamientos a estudiar, minimizando los costes asociados a las posteriores etapas. A continuación, se realiza una investigación

exploratoria por medio de la toma de muestras en suelo y su análisis en laboratorio, con el fin de cuantificar tanto los TPH totales como las fracciones de TPH.

En segundo lugar, se realiza un análisis de riesgos en los emplazamientos en los que se detectan concentraciones que puedan suponer un riesgo medioambiental, identificando de este modo las rutas que exposición con mayores riesgos asociados para dos casos de estudio: rural y urbano.

Posteriormente se lleva a cabo un estudio comparativo de varias herramientas para el cálculo de riesgos a la salud humana, tomando para ello la evaluación de un caso de estudio rural. Con este estudio se determina la idoneidad de los modelos para la evaluación de un emplazamiento en concreto.

Por último, se plantea una propuesta de actuación metodológica para la evaluación de riesgos debido a la presencia en el medio de productos derivados del petróleo, considerando tanto el estudio de sustancias individuales (TPH, PAH y BTEX), como evaluando los riesgos asociados a las fracciones de TPH en todo el rango de hidrocarburos.

Abstract

Soil is particularly sensitive to the presence of contaminants, proved by the efforts performed at European level to develop a regulative framework (CE, 2004, 2006a, 2006b, 2012). A wide range of activities may cause soil risks, highlighting the storage and supply of petroleum hydrocarbons such as gasoline, diesel or heavy oils. A sustainable soil management needs of a risk assessment as a decision-making tool. The assessment of these products can be performed through the study of a global parameter named total petroleum hydrocarbons (TPH) or by means of characteristic groups of substances like TPH fractions, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) or low molecular weight hydrocarbons (BTEX).

Initially, competent authorities have established limit concentration values for diverse contaminants in soil. Concentrations above this value enforced to a remediation process, involving important economic costs. In order to optimize the control of the soil contamination, policies have evolved during the last years, associating the soil quality to the risks caused by the substances present in the evaluated site. In this context, the aim of this work is the development of a methodology for the assessment of human and ecological risks in sites exposed to petroleum hydrocarbons, using specific models for the risk estimation.

In order to develop and apply a methodology for the risk assessment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons, first of all, the sites under study are selected. A preliminary risk assessment allows us to reduce the number of sites under study, minimizing the costs associated to ongoing steps. Afterwards, an exploratory investigation is conducted through the soil sampling and subsequent laboratory analysis, in order to quantify both TPH and TPH fractions.

Secondly, a site-specific risk assessment is performed at sites where concentrations may pose environmental risks, thereby identifying the routes of exposure with highest risks for two scenarios: rural and urban.

Thereafter, a comparative study of several selected tools for the human health assessment is performed, taking for the comparison a rural site-

specific assessment. This study determines the suitability of each model for the site specific assessment.

Finally, a methodological proposal for the risk assessment due to the presence of petroleum products is performed, considering both the study of individual substances (TPH, PAH and BTEX) as well as evaluating the risks derived from the TPH fractions for the whole range of hydrocarbons.

Nomenclatura

ABS_d	fracción de absorción dérmica (-)
ABS_{gi}	fracción de absorción gastrointestinal (-)
$AEXP_{nin}$	superficie de piel de niño expuesta interno (m^2)
$AEXP_{nex}$	superficie de piel de niño expuesta externo (m^2)
AID_n	ingesta diaria de suelo de un niño (kg dw · d^{-1})
ATn	tiempo promedio de sustancias no cancerígenas (años)
BW_n	peso del cuerpo de un niño (kg)
CF	factor común (d · kg^{-1})
C_s	concentración en suelo (mg · kg^{-1})
DAE_{nin}	grado de piel de niño cubierta interno (kg suelo · m^{-2})
DAE_{nex}	grado de piel de niño cubierta externo (kg suelo · m^{-2})
DAR_n	velocidad de absorción dérmica de un niño (kg dw · d^{-1})
D_{pe}	coeficiente de permeado del polietileno (m^2 · d^{-1})
$D_{ag,const}$	constante de ingestión de agua (d · m^{-3})
ED	duración de la exposición (años)
EF	frecuencia de exposición (d · $año^{-1}$)
$F_{i,f}$	parámetro de la fuente (-)
Fa	factor de absorción relativa (-)
Fm	factor de absorción dérmica de la matriz (-)
FRS_{in}	fracción de suelo interno cubierto de polvo (-)
H	constante de la Ley de Henry (L agua · L^{-1} aire)
HQ	cociente de peligro (-)
HRI	índice de peligro a la salud humana (-)
I	tasa de infiltración de agua a través del suelo (cm · $año^{-1}$)
IR_s	tasa de ingestión de suelo (mg · d^{-1})

IR_{ag}	tasa de ingestión de agua ($L \cdot d^{-1}$)
K_s	coeficiente de sorción suelo/agua (cm^3 agua $\cdot g^{-1}$ suelo)
LF	factor de lixiviación (($mg \cdot L^{-1}$ agua)/($mg \cdot kg^{-1}$ suelo))
LP	diámetro de la zona contaminada (m)
$M_{i,f}$	parámetro del medio (-)
MPR	riesgo máximo permisible ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$)
QDW_n	velocidad de absorción dérmica en niños (kg dw $\cdot d^{-1}$)
$R_{i,f}$	parámetro del receptor (-)
RBAF	factor de biodisponibilidad relativa (-)
RfD_o	dosis de referencia oral ($mg \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1}$)
RSD	desviación estándar relativa (%)
SA	área de la piel en contacto con el suelo (cm^2)
SD	densidad neta en seco ($kg \cdot dm^{-3}$)
SSTL	nivel objetivo de un emplazamiento específico ($mg \cdot kg^{-1}$)
TB_{nin}	período de exposición al contacto con suelo interno ($h \cdot d^{-1}$)
TB_{nex}	período de exposición al contacto con suelo interno ($h \cdot d^{-1}$)
THQ	cociente de peligro objetivo para sustancias individuales (-)
V_{ai}	fracción de volumen de aire (-)
V_{ag}	fracción de volumen de agua (-)
$V_{i,f}$	parámetro de riesgo (-)
V_{empl}	valoración del emplazamiento (-)
$V_{máx\ eval}$	valoración máxima evaluable (-)
V_{norm}	valoración normalizada (-)
V_{subt}	velocidad Darcy de agua subterránea ($cm \cdot d^{-1}$)
V_{tot}	valoración total (-)
W	ancho del área del foco paralela a la dirección del flujo de agua subterránea (m)

Z_{ai}	constante de fugacidad del aire (mol · m^{-3} · Pa^{-1})
Z_{ag}	constante de fugacidad del agua (mol · m^{-3} · Pa^{-1})

Símbolos griegos

ρ_s	densidad neta del suelo (g · cm^{-3})
θ_{ags}	contenido volumétrico de agua en el suelo de la zona vadosa (cm^3 agua · cm^{-3} suelo)
θ_{ais}	contenido volumétrico de aire en el suelo de la zona vadosa (cm^3 aire · cm^{-3} suelo)
δ_{subt}	espesor de la zona de mezcla en el agua subterránea (cm)

Índices

s	suelo
ag	agua
ai	aire
subt	agua subterránea
n	niño
in	interno
ex	externo
pe	polietileno
o	oral
d	dérmico
gi	gastrointestinal
i	ruta de exposición
f	fuente

Abreviaturas

ALI	alifático
AM	Ampuero

AR	Arnuero
ARO	aromático
BE	Bezana
C	número de átomos de carbono
CNAE	clasificación nacional de actividades económicas
BTEX	benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos
EC	número de carbonos equivalentes
ENP	espacio natural protegido
HC	hidrocarburo
IPS	informe preliminar de situación
LC	límite de cuantificación
LIC	lugar de importancia comunitaria
MI	Miengo
MTBE	metil tert-butil éter
NC	no cuantificable
ND	no detectado
NGR	nivel genérico de referencia
PAH	hidrocarburos aromáticos policíclicos
PCB	policlorobifenilos
RE	Renedo
RA	Ramales de la Victoria
RU	Ruiloba
TPH	hidrocarburos totales del petróleo
VI	valor de intervención
VIL	Villanueva de Villaescusa
VO	valor objetivo
ZEPA	zona de especial protección de aves

Planteamiento

1.1 El suelo como medio receptor de contaminación

El suelo se define en general como la capa superior de la corteza terrestre, situada entre el lecho rocoso y la superficie, compuesto por partículas minerales, materia orgánica, agua, aire y organismos vivos y que constituye la interfaz entre la tierra, el aire y el agua (RD, 2005). Se trata de un sistema dinámico que ejerce diversas funciones, desempeñando un papel crucial para la supervivencia de los ecosistemas y la propia actividad humana (Theocharopoulos et al., 2004). La Comisión Europea lo considera un recurso no renovable debido a la extrema lentitud de los procesos que permiten su formación y su regeneración (CE, 2006a). Además posee un gran valor económico (Gregersen et al., 1995).

Los principales procesos de degradación que afectan a los suelos de la Unión Europea son la erosión, la pérdida de materia orgánica, la contaminación, la salinización, la compactación, la pérdida de la biodiversidad del suelo, el sellado, las inundaciones y los deslizamientos de tierras (CE, 2006a,b). La degradación del suelo en distintas zonas representa un problema muy grave, tanto a nivel Europeo como mundial. Esa degradación es generalmente debida o agravada por actividades humanas y puede conllevar una serie de consecuencias negativas para el medio.

Se considera suelo contaminado aquél cuyas características han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo inaceptable para la salud humana o el medio ambiente (RD, 2005). Al hablar de riesgo se hace alusión a la probabilidad de que se produzca un efecto específico en un periodo de tiempo determinado o en unas circunstancias específicas, esto es, la aparición de consecuencias indeseadas (con una magnitud determinada) y la incertidumbre (frecuencia) con la que estas consecuencias pueden ocurrir (Kirchsteiger et al., 1998).

1.2 Marco legislativo

El suelo es considerado como uno de los medios receptores de la contaminación más sensibles y vulnerables, por lo que resulta de gran importancia el establecimiento de una serie de normativas para implantar límites al uso indebido del mismo (Carlon, 2007; Rodrigues et al., 2009). En 1985 la Organización Internacional para la Normalización puso en marcha el Comité Técnico TC 190 destinado a desarrollar todo un marco normativo relacionado con la calidad del suelo (ISO, 2013). En la Cumbre de Río de 1992 se estableció el Convenio sobre la Diversidad Biológica (CDB, 1993) en el cual se reconoce la creciente importancia de la protección de los suelos así como sus potenciales usos en el contexto de un desarrollo sostenible, enfatizando los casos de contaminación procedente de acciones o actividades de origen antropogénico. Estos documentos supusieron una base para el desarrollo marcos legislativos establecidos a nivel Europeo y nacional, expuestos a continuación.

Marco legislativo a nivel Europeo

Durante mucho años el suelo no ha sido objeto de medidas de protección específicas a escala comunitaria, su protección sólo se ha contemplado en disposiciones dispersas, relacionadas sea con la conservación del medio ambiente, sea con otros ámbitos políticos como la agricultura, el desarrollo rural o la gestión de residuos. Sin embargo, estas disposiciones no han garantizado una protección eficaz del suelo a causa de la variedad de sus objetivos y ámbitos de aplicación. Estos hechos han llevado a la Unión Europea a establecer una estrategia temática encaminada hacia la protección y preservación del suelo, para que éste pueda llevar a cabo sus funciones ecológicas, económicas, sociales y culturales. Los elementos que la constituyen son:

- Directiva 2004/35/EC del Parlamento Europeo y del Consejo sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales (CE, 2004).
- Estrategia temática para la protección del suelo (CE, 2006a).

- Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo por la que se establece un marco para la protección del suelo y se modifica la Directiva 2004/35/CE (CE, 2006b).
- Aplicación de la Estrategia Temática para la Protección del Suelo y actividades en curso (CE, 2012).

Uno de los elementos que constituye la estrategia es la propuesta de Directiva (CE, 2006b) que permite a los Estados miembros adoptar disposiciones ajustadas a las condiciones locales. Prevé medidas dirigidas a determinar los problemas, prevenir la degradación del suelo y rehabilitar los suelos contaminados o degradados en las situaciones que sean necesarias. Además la Comisión hace hincapié en la importancia de proseguir las investigaciones para avanzar en el conocimiento del suelo y poseer una mejor base para fundamentar las medidas oportunas.

El desarrollo de esta política Europea de gestión de los suelos ha provocado un cambio de actitud hacia la preservación de los mismos. La mayoría de las normativas desarrolladas por los Estados miembros estaban enfocadas al establecimiento de unos valores genéricos de concentración en suelos (Carlon, 2007; RD, 2005). Sin embargo en esta propuesta de Directiva Europea se hace hincapié en la idea de desarrollar análisis de riesgos en cada uno de los emplazamientos, estableciendo la aceptabilidad del riesgo y las medidas pertinentes en función de la gravedad de los procesos de degradación, las condiciones locales y las consideraciones socioeconómicas específicas (ISO, 2012; Pinedo et al., 2013b).

Sin embargo esta propuesta de Directiva no ha dado lugar a un marco legislativo definido ya que una minoría de Estados miembros bloqueó la situación alegando razones de subsidiariedad, costes excesivos y cargas administrativas, impidiendo así una armonización a nivel Europeo (CE, 2012). Esto conlleva grandes diferencias entre países, por ejemplo, en el control de la calidad de suelos, donde los países del sur de Europa (España entre ellos) poseen una densidad de puntos de monitoreo mucho menor que el resto de Europa (Morvan et al., 2008).

Marco legislativo en España

A nivel nacional, la primera normativa sobre la protección ambiental del suelo fue la Ley de Residuos 10/1998 (Ley, 1998) donde se hacía referencia a la obligación de acometer las labores de limpieza de un suelo contaminado. El gran impacto de estas actividades de almacenamiento durante los últimos años y la evolución del marco europeo provocó la necesidad de desarrollar nuevas normativas para la protección del suelo (Barahona and Iriarte, 2001; Tarazona et al., 2005).

Así en España, el Real Decreto 9/2005, de 14 de enero (RD, 2005), tiene como objeto establecer una relación de actividades susceptibles de causar contaminación en el suelo, así como adoptar criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. Para ello se establecen las actividades potencialmente contaminantes del suelo, exigiendo a todas las empresas que lleven a cabo estas actividades la entrega de un informe preliminar de situación (IPS) del suelo. Además quedan establecidos los criterios para la consideración de un suelo como contaminado, así como unos niveles genéricos de referencia (NGR) de todas las sustancias consideradas como potencialmente contaminantes para la protección de:

- Salud humana (en función de los usos del suelo)
- Ecosistemas (en función de los organismos)

Otro paso más en la lucha contra la contaminación del suelo ha sido la derogación a fecha de 28 de julio de 2011, de la ley 10/1998, por la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados (Ley, 2011). Esta Ley tiene por objeto regular el régimen jurídico de los suelos contaminados, desde las actividades potencialmente contaminantes al mecanismo de declaración de un suelo como contaminado, indicando los sujetos responsables de la descontaminación y recuperación de estos suelos.

La legislación española establece tres niveles diferentes de riesgo en función de la concentración de suelo (C_S):

- C_S < NGR: riesgo aceptable, no es necesario realizar más análisis al suelo.
- NGR < C_S < 100*NGR: existencia de un riesgo potencial, es preciso llevar a cabo un análisis de riesgo específico del emplazamiento.
- C_S > 100*NGR: declaración de suelo como contaminado, realizando las actuaciones oportunas para la recuperación de los mismos.

En la figura 1.1 viene reflejada la evolución del riesgo con la concentración y las actuaciones a llevar a cabo en cada caso.

Figura 1.1. Marco para la gestión de suelos y las acciones que deben llevarse a cabo de acuerdo al NGR, diferenciando entre suelos limpios, ligeramente contaminados y seriamente contaminados.

Marco legislativo en Holanda

La limitación de suelo disponible en Holanda ha provocado un mayor desarrollo de las normativas de protección de suelos. El marco legislativo está amparado por la Ley de Protección del Suelo (VROM, 2006) y la Ley de Protección del Medioambiente (VROM, 2004). La Ley de Protección del suelo contiene una serie de aspectos generales para la prevención de la contaminación, mientras que en la Ley de Protección del Medioambiente establece una serie de permisos que deben ser conseguidos por toda aquella empresa que desee llevar a cabo una actividad potencialmente contaminante. Estos permisos son emitidos por las autoridades competentes.

La legislación vigente en política de suelos pretende hacer frente a la contaminación del suelo y garantizar una gestión del suelo sostenible, estando soportada por el Decreto de la calidad del Suelo (VROM, 2007a) y la Regulación de la Calidad del Suelo (VROM, 2007b). La Regulación de la Calidad del Suelo proporciona un punto de vista más técnico y práctico del Decreto de Calidad del Suelo. Como suplemento de la Ley de Protección del Suelo, en 2009 fue publicado la Circular para la Remediación del Suelo, actualizada en 2012 (VROM, 2012). Esta circular se adapta a las nuevas políticas de protección del suelo en base al Decreto de la Calidad del Suelo, aplicándose al suelo en base seca. Los valores límite en calidad de suelos han sido desarrollados en distintas etapas a lo largo de los años, en particular la Regulación de la Calidad de Suelos contiene el último sistema regulatorio de valores límite, entre los que se incluye:

- Valores objetivo (VO): concentración límite la cual supone riesgos aceptables para la salud humana, por lo que el suelo puede ser reutilizado (VROM, 2007a).
- Valores de Intervención (VI): valores nacionales, los cuales si son superados se puede producir una clara disminución de las propiedades funcionales del suelo, viéndose afectados los humanos, la fauna y la flora (VROM, 2007a).

Estos valores límites están basados en los riesgos potenciales a la salud humana los ecosistemas y los productos agrícolas, y permiten que tanto el suelo como las aguas puedan ser clasificadas como limpias, ligeramente contaminadas o seriamente contaminadas. En caso de que un suelo sea declarado como contaminado, será necesario establecer la necesidad y urgencia de esta remediación en base al riesgo que lleve asociado a la salud humana y el medioambiente, y los riesgos que puedan asociarse con la migración de los contaminantes hacia otras zonas.

1.3 Contaminación del suelo debida a los hidrocarburos de petróleo

Existen numerosos tipos de actividades antropogénicas que pueden dar como resultado la contaminación de los suelos (ver figura 1.2). Entre ellas se encuentran la industria del petróleo, el almacenamiento y el transporte de materias (EEA, 2013a).

Figura 1.2. Descripción general de las actividades económicas que causan la contaminación del suelo en algunos países de Europa occidental, central y sudeste (EEA, 2013a).

La gran cantidad de productos del petróleo utilizados en todo el mundo requieren un gran volumen de producción de petróleo crudo (Weisman, 1998). La producción incluye actividades como perforación, bombeo, transporte, almacenamiento y refino a gran escala, pudiendo dar lugar a grandes fugas de hidrocarburos (HCs) al medioambiente (Cai et al., 2010). Además existe preocupación con respecto los altos costes y los potenciales efectos perjudiciales para la salud humana y los ecosistemas que conllevan estas fugas de HCs (Kostecki y Behbehani, 1995; Rayner et al., 2007; Park y Park, 2011). Esto convierte a la actividad de trasiego y almacenamiento de combustibles (HCs derivados del petróleo) es una de las actividades más peligrosas para el medioambiente, la cual ha dado

lugar a numerosos casos de desastres medioambientales (Al-Majed et al. 2012). Tal es así que las autoridades ambientales competentes lo marcan como unos de los principales objetos de su atención (RD, 2005).

La propuesta de Directiva Europea (CE, 2006b) califica como actividades potencialmente contaminantes del suelo los "puestos de aprovisionamiento de combustible". Dentro del RD 9/2005 se incluye explícitamente en su ámbito de aplicación este tipo de actividades a través de códigos de Clasificación Nacional de Actividades Económicas (CNAE) específicos (Anexo I del RD 9/2005), y adicionalmente mediante la indicación de volúmenes de combustibles almacenados (artículo 3.2 del RD 9/2005). Los códigos CNAE indicados en el RD 9/2005 atienden a la clasificación denominada CNAE-93 (RD, 1992). En 2007 se optó por actualizar la Clasificación Nacional de Actividades Económicas, denominada CNAE-2009 (RD, 2007). Sin embargo, en este trabajo se va a emplear la nomenclatura referida en el RD 9/2005 de suelos contaminados, es decir, CNAE-93. La tabla 1.1 muestra las actividades de almacenamiento de HCs. El código CNAE 50.5 corresponde a la venta al por menor de carburantes para la automoción, es decir, estaciones de servicios, mientras el código CNAE 51.51 hace referencia al comercio al por mayor de combustibles sólidos, líquidos, gaseosos y productos similares.

Tabla 1.1. Códigos de la clasificación nacional de actividades económicas (CNAE).

Código CNAE	Actividad económica
50.5	Venta al por menor de carburantes para la automoción.
51.51	Comercio al por mayor de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos y productos similares.

La figura 1.3 muestra las causas más comunes que pueden ocasionar problemas de contaminación de suelos y aguas subterráneas por sustancias almacenadas en tanques. Las más relevantes son la pérdida

de los productos contenidos en tanques y/o tuberías que se encuentran dañados o defectuosos, y los derrames superficiales ocurridos durante las operaciones de carga de los tanques y/o de venta o trasiego de producto (IHOBE, 2006).

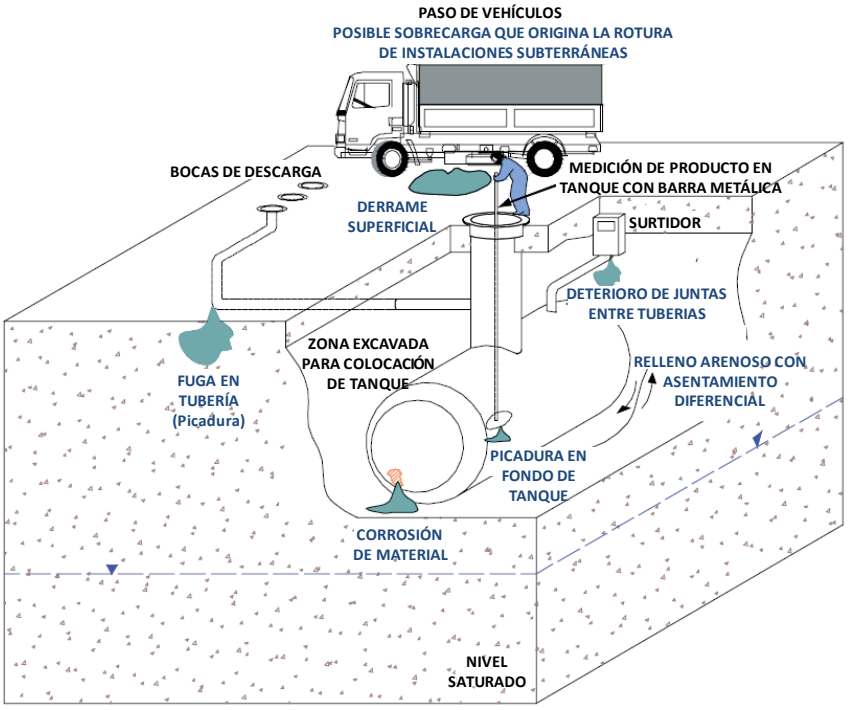

Figura 1.3. Causas más comunes de fugas de HCs debida a tanques subterráneos (IHOBE, 2006).

Tipos de hidrocarburos del petróleo

Tanto los crudos de petróleo como sus productos suelen contener diferentes proporciones de sustancias químicas, dependiendo de su origen y del producto final deseado. La mayoría de los productos que contienen HCs del petróleo son inflamables y tienen el olor característico de la gasolina, el queroseno o el aceite. Existen HCs líquidos tanto incoloros o de color claro que se evaporan fácilmente, como otros más espesos, de color oscuro o semisólidos que no se

evaporan. La contaminación con productos de petróleo está constituida por una gran variedad de estos HCs.

Resulta de gran interés abordar la identificación de los contaminantes representativos de la actividad de trasiego y almacenaje de HCs. Esta evaluación se puede realizar para los **productos** derivados del petróleo, cuya diferencia principal radica en el nº de carbonos que posee la cadena, ilustrado en la figura 1.4. Estas diferencias en el nº de carbonos les confieren distintas propiedades físico-químicas y toxicológicas (ATSDR, 1999; Park y Park, 2010). Por ejemplo, las fugas de fuel oil y diésel son más complicadas de tratar que las de gasolina, debido a su mayor viscosidad y su menor volatilidad, movilidad y biodegradabilidad (Tsai y Kao, 2009).

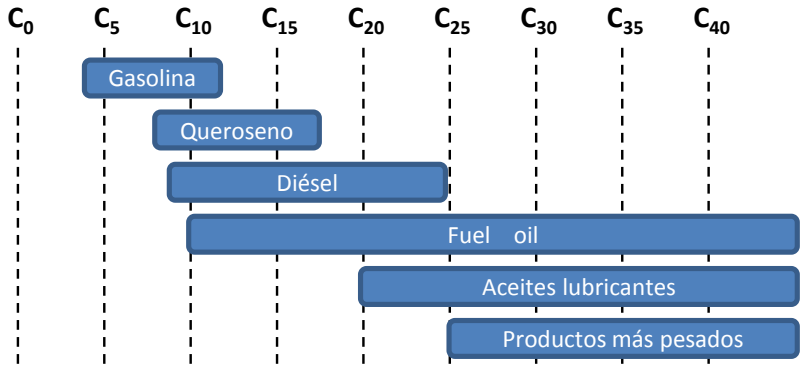

Figura 1.4. Relación entre rango de cadena de carbono y productos petrolíferos (Weisman, 1998).

Sin embargo en muchos caso no resulta fácil discernir el producto que ha sido vertido, por lo que resulta de más sencillo y de mayor utilidad estudiar las **sustancias** que se suelen encontrar con mayor frecuencia en estos productos derivados del petróleo. Destacan los hidrocarburos totales del petróleo (TPH por sus siglas en inglés), hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH), los policlorobifenilos (PCB), el grupo de hidrocarburos aromáticos ligeros formado por benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX) y el metil tert-butil éter (MTBE).

Tabla 1.2. Sustancias características presentes en los HCs del petróleo y su correspondiente producto de origen principal.

Sustancia	Producto más común
TPHs	Cualquiera
PAHs	Gasolina
PCBs	Aceites lubricantes
BTEX	Gasolina
MTBE	Gasolina sin plomo

La Agencia Europea Medioambiental (EEA, 2013b) puso de manifiesto en un estudio la preocupación por estas sustancias, ya que el 33,7 % del total de emplazamientos contaminados en Europa estaban afectados por aceites minerales (HCs). Este valor se ve incrementado hasta el 53 % si se incluyen otras sustancias características de los derivados del petróleo, como los PAHs y los BTEX, mostrado en la figura 1.5.

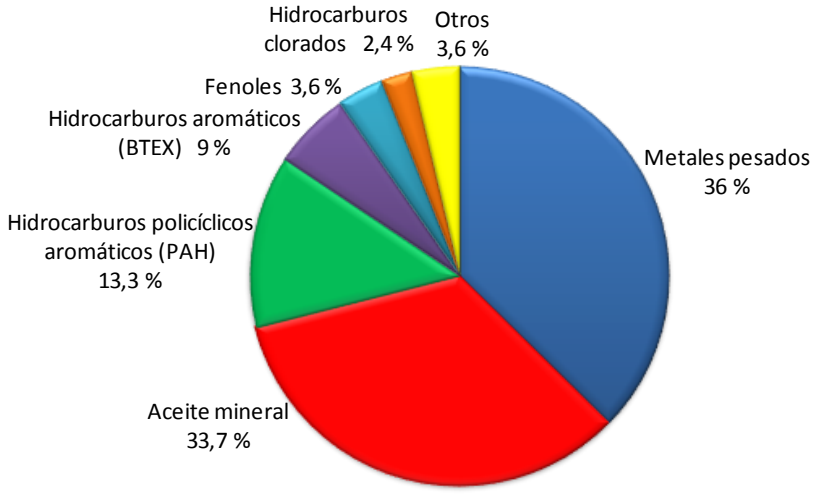

Figura 1.5. Descripción general de los contaminantes que afectan el suelo y las aguas subterráneas en Europa (EEA, 2013b).

El término hidrocarburos totales de petróleo (TPH) describe un grupo de varios cientos de sustancias químicas derivadas originalmente del petróleo crudo, formados en su mayoría únicamente de hidrógeno y carbono (ATSDR, 1999). Los TPHs comprenden el rango de HCs semivolátiles, desde C10 hasta C40 (ISO, 2004). La figura 1.6 incluye tanto los HCs C10-C40, como los HCs C5-C10, denominados compuestos orgánicos volátiles (VOC).

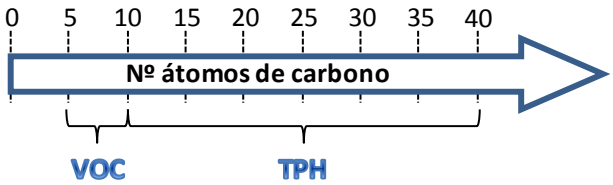

Figura 1.6. Agrupación de los HCs en función del número de átomos de carbonos que posean en su cadena.

La gran preocupación existente causada por la contaminación de HCs viene reflejada en los numerosos estudios de análisis de TPHs que se han llevado a cabo, como Adeniyi y Afolabi (2002) en Nigeria, Al-Sarawi et al. (1998) en Kuwait, Louati et al. (2001) en Túnez, Iturbe et al. (2005, 2008, 2010) en Méjico, Snape et al. (2006) en la Antártida o Pinedo et al. en Holanda (Pinedo et al., 2013a,b) y España (Pinedo et al., 2012a).

Esta preocupación por la contaminación debida a HCs ha conducido a la implantación de valores límite en el suelo. La tabla 1.3 recoge los NGR españoles y VI holandeses para varias sustancias características presentes en los HCs del petróleo. Estos valores no son directamente comparables puesto que el NGR establece la necesidad de llevar a cabo un análisis de riesgo, mientras que el VI determina si un suelo está seriamente contaminado. Los VIs de TPH y PAH se derivan como un parámetro global, simplificando su análisis y toma de decisiones. Sin embargo los BTEX poseen propiedades toxicológicas muy diferentes, por lo que se regula un VI para cada sustancia. En España los PAH están regulados individualmente, no como un parámetro global. Los VIs de la regulación Holandesa fueron derivados para un pH del suelo de 6, contenido del 25 % de arcilla y 10 % de materia orgánica (VROM, 2012).

Tabla 1.3. NGR (España) y VI (Holanda) para diferentes sustancias.

	TPH	PAH	B	T	E	X
NGR (mg/kg)	50	-	0,1	3	2	35
VI (mg/kg)	5000	40	1,1	32	110	17

Exposición y efectos de los hidrocarburos del petróleo

Los HCs del petróleo poseen varias vías de entrada a nuestro organismo. Pueden entrar y salir del cuerpo a través de la respiración; mediante la ingesta de agua, alimentos o tierra residual; o mediante contacto dérmico (Pinedo et al., 2013c). La mayoría de estos HCs difunden rápidamente a la corriente sanguínea cuando se introducen por vía respiratoria en forma de vapor o aerosol o cuando son ingeridos por vía oral (ASTDR, 1999). En la figura 1.7 se recogen las principales rutas de exposición para la salud humana.

Figura 1.7. Principales rutas de exposición desde los suelos contaminados hacia los seres humanos.

La respiración y la ingesta de estos HCs son medios de absorción más rápidos y en mayores cantidades que el contacto dérmico. La mayoría de

los HCs se eliminan rápidamente del organismo humano en la orina o en el aliento, sin embargo existen algunos que pueden producir diversos efectos adversos en el organismo (ATSDR, 1999).

La correcta evaluación de los riesgos para la salud humana y los ecosistemas requiere la comprensión de la toxicología de los contaminantes (Burgess, 2013; Verbruggen et al., 2008). Los efectos de la exposición a los HCs dependen de muchos factores, entre los que destacan las propiedades de las sustancias químicas, el tiempo de exposición o el volumen de sustancias químicas con las que se entra en contacto (ATSDR, 1999). Los efectos nocivos observados pueden abarcar efectos en el organismo en general, como pérdida de peso o problemas neurológicos, efectos en órganos específicos del cuerpo, incluido el sistema nervioso central, efectos teratogénicos, efectos mutagénicos y efectos cancerígenos (ASTM, 2004).

La mayoría de los efectos de los TPH sobre la salud están basados en estudios específicos de compuestos o productos del petróleo. La toxicidad de los TPHs parece verse incrementada en la serie alcanos-alquenos-aromáticos. Los datos disponibles de toxicidad de cicloalcanos y cicloalquenos sugieren que estos compuestos son más tóxicos que los alcanos, llegando a ser en algunos casos más tóxicos que los aromáticos (Friebel y Nadebaum, 2011).

El número de átomos de carbono que posee un HC modifica los efectos a la salud humana (Edwards et al., 1997). Generalmente los compuestos más pequeños como el benceno, tolueno y xileno (encontrados en la gasolina), pueden llegar a afectar el sistema nervioso de seres humanos (ATSDR, 1999). Por ejemplo, la inhalación de concentraciones de benceno más altas de 100 partes por millón (100 ppm) durante varias horas llega a producir fatiga, dolor de cabeza, náusea y adormecimiento (Gaffney et al., 2011; Glass et al., 2010). Cuando la exposición cesa, los síntomas desaparecen. Sin embargo, la exposición durante un período prolongado puede producir daños crónicos en el sistema nervioso central (Friebel y Nadebaum, 2011). Las exposiciones a cantidades suficientemente altas pueden llegar a ser mortales (EPA, 2003). En

Estados Unidos, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer ha clasificado al benceno en el Grupo 1, se ha probado que es un agente asociado con el cáncer en seres humanos (IARC, 1987).

Por otro lado, el n-hexano puede afectar el sistema nervioso central de manera diferente, produciendo una alteración de los nervios conocida como "neuropatía periférica", caracterizada por pérdida de la sensación en los pies y las piernas y, en casos graves, llegando a producirse una parálisis (Kutlu et al., 2009). Estos efectos se han observado en trabajadores expuestos a concentraciones de entre 500 y 2500 ppm de n-hexano en el aire. La ingestión de algunos productos de petróleo tales como gasolina y queroseno, produce irritación de la garganta y el estómago, depresión del sistema nervioso, dificultad para respirar y neumonía debido al paso de líquido hacia los pulmones (Friebel et al., 2011). Algunos componentes de los TPH también pueden afectar la sangre, el sistema inmunitario, el hígado, el bazo, los riñones, los pulmones y el feto (Edwards et al., 1997). Algunos componentes de los TPH pueden irritar la piel y los ojos.

Evaluación de los riesgos de hidrocarburos del petróleo en suelos

Las regulaciones nacionales y europeas han propuesto unos valores límite por encima de los cuales es preciso llevar a cabo la remediación del suelo. Los costes de remediación de un emplazamiento contaminado pueden llegar a ser muy elevados (Khan et al., 2004), sin embargo no en todos los casos la remediación es la mejor opción ya que pueden existir riesgos aceptables incluso a muy altas concentraciones (van Wezel et al., 2007). Por ello, una correcta caracterización del problema de contaminación resulta de gran importancia a la hora de tomar la decisión más adecuada (Pinedo et al., 2013a). Se deben establecer los aspectos que rodean al fenómeno de contaminación, así como las herramientas necesarias para su evaluación (IHOBE, 2002). Varias etapas de investigación son iteradas durante el análisis del medio, identificando, cuantificando y evaluando los riesgos asociados con los emplazamientos contaminados. Estas etapas recogen información acerca de los riesgos potenciales, rutas de exposición y posibles

receptores (ISO, 2002). Se definen tres etapas principales: preliminar, exploratoria y principal. La relación entre estas etapas se muestra en la figura 1.8.

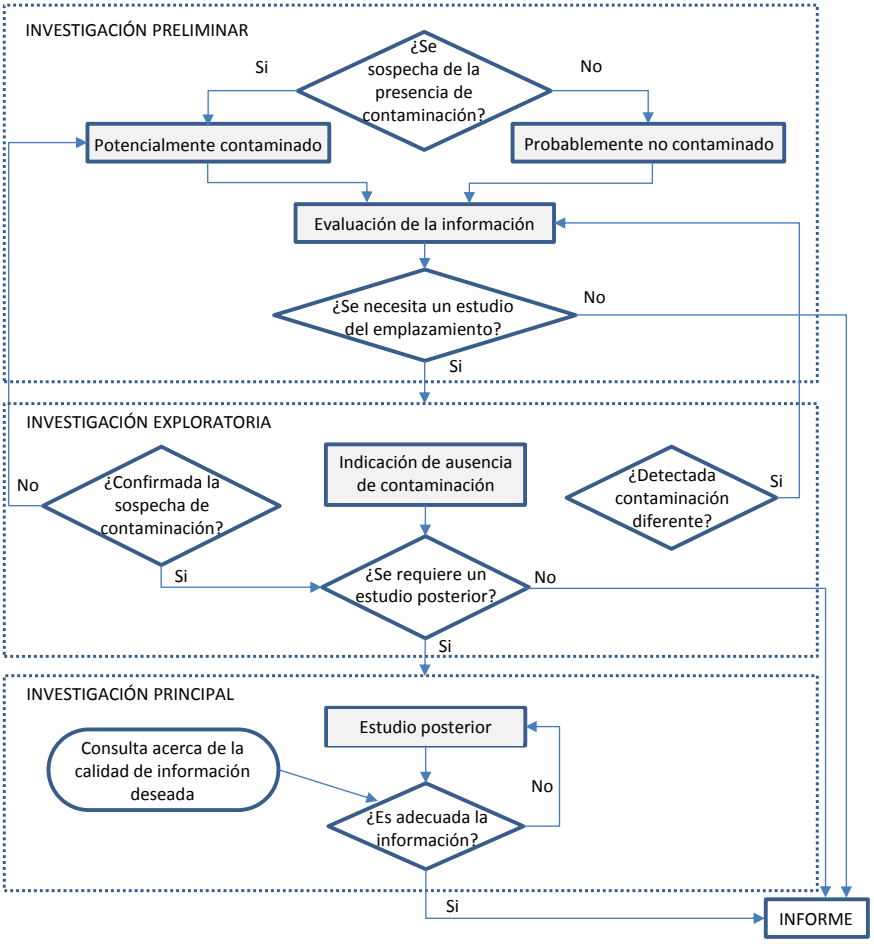

Figura 1.8. Esquema general de las etapas de actuación en suelos contaminados (ISO, 2005).

La investigación preliminar está basada en la recogida de datos históricos, información sobre los usos pasado y presente del emplazamiento y datos del medio donde se realiza el estudio (Wright y Powell, 1990). La investigación preliminar debería proporcionar información como para establecer unas conclusiones acerca de riesgos

potenciales para los receptores, determinando la conveniencia de un estudio más profundo. La investigación exploratoria contempla una evaluación in-situ mediante el muestreo y posterior análisis de suelo, aire y/o agua. Los resultados obtenidos deberían ayudar a determinar si las hipótesis realizadas en la investigación preliminar eran correctas (ISO, 2005). En algunas situaciones, los contaminantes y las concentraciones detectadas no conllevan mayores riesgos, no siendo necesaria una investigación posterior. Sin embargo, la investigación exploratoria también puede sugerir la existencia de riesgos potenciales para la salud humana o el medioambiente, siendo necesaria una investigación principal en la que se incluya una evaluación en profundidad de los riesgos existentes (ASTM, 2004). La investigación principal incluye la determinación cuantitativa de la cantidad y la distribución espacial de los contaminantes, así como los riesgos sobre potenciales receptores.

Una gestión eficiente de los riesgos medioambientales y a la salud humana requiere la comprensión de la toxicología de los contaminantes ambientales en suelo (Burgess, 2013; Verbruggen et al., 2008). Sin embargo, la estrategia de calidad del suelo basada en la concentración de TPHs C10-C40 no tiene en cuenta las diferentes propiedades físico-químicas y toxicológicas de los compuestos individuales incluidos en el parámetro TPH (Gustafson et al., 1997), por lo que no resulta útil para la realización de un análisis de riesgos para la salud humana y los ecosistemas. La evaluación de la toxicidad requiere mayor información a la suministrada por un valor de TPH individual (Verbruggen et al. 2008). Además, el VI de los TPHs no está basado en estudios toxicológicos humanos o medioambientales, sino que es un valor pragmático (Lijzen et al., 2001). Por último, las sustancias volátiles presentes en los HCs (C6-C10) no están incluidas en este parámetro de TPH.

Por ello, el estudio de análisis de riesgos de los productos derivados del petróleo debe ser complementado con la evaluación de otros grupos de sustancias características, como los PAHs y BTEX. Con ello se complementa el estudio de TPHs, introduciendo sustancias más volátiles y que poseen riesgos tanto tóxicos como cancerígenos (ASTM, 2004; ISO,

2012). Sin embargo, el estudio de PAHs y BTEX conlleva métodos más costosos en cuanto a esfuerzo y dinero, por lo que deberían realizarse únicamente cuando existe una fuerte sospecha de la presencia de estas sustancias. En este sentido, se han desarrollado métodos analíticos para la identificación y cuantificación de todo el rango de TPHs, desde C6 hasta C40, como la agrupación de compuestos en fracciones. Los métodos de fraccionamiento de HCs distribuyen los compuestos individuales de acuerdo a sus propiedades físico-químicas y toxicológicas (MassDEP, 1994; NJDEP, 2010; Weisman, 1998). Para ello se diferencia entre sustancias alifáticas y aromáticas, y de acuerdo al número de carbonos equivalente (EC). El parámetro EC se emplea para determinar el número de carbonos efectivos de cada sustancia en relación a la volatilidad y movilidad de la misma (ATSDR, 1999). Algunos estudios han adaptado el fraccionamiento modificando el rango de las fracciones (Park and Park, 2010; Pinedo et al., 2012a).

Las concentraciones de las fracciones de TPH se emplean para determinar los riesgos humanos y medioambientales (Baciocchi et al., 2010; Park and Park, 2011; Pinedo et al., 2012b). Estos riesgos deben ser calculados con una herramienta que se adecue a las necesidades del análisis. En los últimos años se han desarrollado en Europa un gran número de modelos de análisis de riesgos para la salud humana, como CETOX-human y JAGG en Dinamarca; CLEA, SNIFFER, RAM, ConSim y RISC en el Reino Unido; CSOIL y RISC-HUMAN en Holanda; LUR en España; DESYRE, Risk-net y ROME en Italia; UMS, SISIM y CARO-PLUS en Alemania; o Vlier Humaan en Bélgica (APAT, 2008; ASTM, 2004; Brand et al., 2007; Carlon, 2007; Carlon et al., 2007; Cheng y Nathanail, 2009; Connor et al., 2009; Hayward y Baker, 2013; Khan y Husain, 2003; Stewart y Purucker, 2011; Swartjes et al., 2009). Aunque el modelo RBCA Tool Kit for chemical releases fue desarrollado por la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales (ASTM) en los Estados Unidos (EEUU), es ampliamente utilizado en todo el mundo (Tsai et al., 2011). Existe una gran variedad de herramientas, sin embargo no existe una armonización entre ellas que sustente la consistencia de los análisis de riesgos (Swartjes et al., 2009). Adicionalmente, se debe conocer la

incertidumbre y sensibilidad de los modelos para que los riesgos obtenidos en un determinado escenario sean fiables (Kumar et al. 2009; McKnight and Finkel, 2013; Tsai et al., 2011; Pinedo et al., 2012b). En esta Tesis se han seleccionado las herramientas RBCA toolkit for Chemical Releases (Connor et al., 2009), Risknet (RECONnet, 2012) y CSOIL (Brand et al., 2007) para el cálculo de riesgos a la salud humana.

1.4 Objetivos y estructura de la tesis

La presente Tesis se ha desarrollado en el marco de los proyectos CTM2006-00317 "*Sostenibilidad de la Producción: Intensificación e integración de procesos en la industria química y transformadora"* y 276/PC08/2-01.2 *"Estudio de evaluación del riesgo ambiental de la actividad de almacenamiento de hidrocarburos a través de la caracterización de la presencia de contaminantes característicos en suelos y su transporte a medios receptores".*

El objetivo general es contribuir al desarrollo de una metodología para la evaluación de riesgos a la salud humana y el medioambiente.

En este contexto, el objetivo final de esta Tesis Doctoral es **contribuir a la correcta evaluación de riesgos medioambientales y humanos cuando un determinado emplazamiento se ve expuesto a la contaminación por hidrocarburos del petróleo.**

Para satisfacer este objetivo general de la Tesis se han abordado los siguientes objetivos específicos:

- Aplicación de un análisis de riesgos preliminar para la selección de emplazamientos potencialmente contaminados, empleando el modelo Fuente-Medio-Receptor.
- Análisis de riesgos en emplazamientos tanto rurales como urbanos, evaluando la sensibilidad paramétrica y comparando los modelos de análisis de riesgos para la salud humana.

- Propuesta de actuación metodológica para la evaluación de riesgos debido a la presencia de hidrocarburos derivados del petróleo en el medio.

De acuerdo a estos objetivos específicos y a la normativa de Tesis basada en un compendio de artículos, el trabajo se desarrolla en cuatro capítulos estructurados de la siguiente forma: el Capítulo 1 incluye el planteamiento de la Tesis en relación a la contaminación de suelos por hidrocarburos. En el Capítulo 2 se incluye una descripción detallada de los procedimientos y materiales empleados para la realización de la Tesis, así como un resumen global de los resultados y la discusión de los mismos. El Capítulo 3 resume las conclusiones generales obtenidas y el progreso de la investigación. Finalmente el Capítulo 4 consta de una copia de cada uno de los artículos que la sustentan, lo que supone el núcleo central de la Tesis.

1.5 Referencias del Capítulo 1

Adeniyi, A.A., Afolabi, J.A. Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis. *Environ. Int.* **2002**, 28 (1-2), 79-82.

Al-Majed, A.A., Adebayo, A.R., Hossain, M.E. Review: A sustainable approach to controlling oil spills. *J. Environ. Manage.* **2012**, 113, 213-227.

Al-Sarawi, M., Massoud, M.S., Al-Abdali, F. Preliminary assessment of oil contamination levels in soils contaminated with oil lakes in the greater Burgan oil fields, Kuwait. *Water Air Soil Pollut.* **1998**, 106 (3), 493-504.

APAT (Environmental Protection and Technical Service Agency). Methodological Criteria for Risk Assessment application to Contaminated Sites (Rev.2). Environmental Protection and Technical Service Agency, Rome, Italy. **2008**.

ASTM (American Society for Testing and Materials). Standard Guide for Risk-Based Corrective Action, ASTM E-2081-00. Philadelphia, PA, USA. **2004**.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, USA. **1999**.

Barahona, E., Iriarte, A. An overview of the present state of standardization of soil sampling in Spain. *Sci. Total Environ.* **2001**, 264 (1-2), 169-174.

Baciocchi, R., Berardi, S., Verginelli, I. Human health risk assessment: Models for predicting the effective exposure duration of on-site receptors exposed to contaminated groundwater. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 181 (1-3), 226-233.

Brand, E., Otte, P.F., Lijzen, J.P.A. CSOIL 2000 an exposure model for human risk assessment of soil contamination; A model description. RIVM Report 711701054. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, the Netherlands. **2007**.

Burgess, L.C. Organic pollutants in soil, en: Brevik, E.C., Burgess, L.C. (Eds.), Soils and human health, pp. 83-106. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. **2013**.

Cai, Z., Zhou, Q., Peng, S., Li, K. Promoted biodegradation and microbiological effects of petroleum hydrocarbons by Impatiens balsamina L. with strong endurance. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 183 (1-3), 731-737.

Carlon, C. Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. EUR 22805-EN, 306 pp. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy. **2007**.

Carlon, C., Critto, A., Ramieri, E., Marcomini, A. DESYRE: DEcision Support sYstem for the REhabilitation of contaminated megasites. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **2007**, 3(2), 211-22.

CDB (Convenio sobre la Diversidad Biológica de Río de Janeiro). Naciones Unidas. Vol. 1760, pp. 226-253. **1993**.

CE (Comisión Europea). Directiva 2004/35/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de abril de 2004 sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales. **2004**.

CE. Estrategia temática para la protección del suelo. COM(2006) 231 final. **2006a**.

CE. Propuesta de Directiva del Parlamento Europeo y del Consejo, por la que se establece un marco para la protección del suelo y se modifica la Directiva 2004/35/CE. COM(2006) 232 final. **2006b**.

CE. Informe de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones. Aplicación de la

Estrategia Temática para la Protección del Suelo y actividades en curso. COM(2012) 46 final. **2012**.

Cheng, Y., Nathanail, P.C. Generic Assessment Criteria for human health risk assessment of potentially contaminated land in China. *Sci. Total Environ.* **2009**, 408 (2), 324-339.

Connor, J.A., Bowers, R.L., McHugh, T.E., Spexet, A.M.H. User's manual RBCA Tool Kit for Chemical Releases. GSI Environmental, Inc., Houston, TX, USA. **2009**.

Edwards, D.A., Andriot, M.D., Amoruso, M.A., Tummey, A.C., Bevan, C.J., Tveit, A., Hayes, L.A., Youngren, S.H., Nakles, D.V. (Eds.). Development of fraction specific reference doses (RfDs) and reference concentrations (RfCs) for total petroleum hydrocarbons (TPH). Volume 4 of the Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group series. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA, USA. **1997**.

EEA. Overview of economic activities causing soil contamination in some WCE and SSE countries (pct. Of investigated sites). Copenhagen, Denmark. **2013a**. Disponible en: http://www.eea.europa.eu. Último acceso en octubre 2013.

EEA (European Environment Agency). Overview of contaminants affecting soil and groundwater in Europe. Copenhagen, Denmark. 2**013b**. Disponible en: http://www.eea.europa.eu. Último acceso en octubre 2013.

EPA (Environmental Protection Agency). Integrated Risk Information System (IRIS) on Benzene. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC, USA. **2003**. Disponible en: http://www.epa.gov/iris/subst/0276.htm. Último acceso en agosto de 2013.

Friebel, E., Nadebaum, P. Health screening levels for petroleum hydrocarbons in soil and groundwater. Part 1: technical development document. CRC CARE, Technical Report Series, no. 10, Australia. **2011**.

Gaffney, S.H., Panko, J.M., Unice, K.M., Burns, A.M., Kreider, M.L., Gelatt, R.H., Booher, L.E., Paustenbach, D.J. Occupational exposure to benzene at the ExxonMobil Refinery in Baytown, TX (1978-2006). *Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2011**, 21 (2), 169-185.

Glass, D.C., Armstrong, T.W., Pearlman, E.D., Verma, D.K., Schnatter, A.R., Rushton, L. Ensuring comparability of benzene exposure estimates across three

nested case-control studies in the petroleum industry in support of a pooled epidemiological analysis. *Chem. Biol. Interact.* **2010**, 184 (1-2), 101-111.

Gregersen, H.M., Arnold, J.E.M., Lundgren, A.L., Contreras-Hermosilla, A. Valuing forests: context, issues and guidelines. United Nations Environment Program, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome, Italy. **1995**.

Gustafson, J.B., Tell, J.G., Orem, D. (Eds.). Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations. Volume 3 of the Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group series. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA, USA. **1997**.

Hayward, H., Baker, K. Tools and procedures. European Groundwater and. Contaminated Land Remediation. Information System (EUGRIS). **2013**. Disponible en: http://www.eugris.info. Último acceso en septiembre de 2013.

IARC (International Agency for Research on Cancer). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42; Benzene; Supplement 7, pp. 120-122. IARC, Lyon, France. **1987**.

IHOBE S.A. Manual práctico para la investigación de la contaminación del suelo. Depósito legal: Bi-2015-03. Bilbao, España. **2002**.

IHOBE S.A. Guía técnica para la evaluación y gestión de la contaminación del suelo por tanques de almacenamiento subterráneo. Depósito legal: Bi-2027 -06. Bilbao, España. **2006**.

ISO (International Organization for Standardization). Soil Quality - Sampling Part 1: Guidance on the design of sampling programmes, ISO 10381-1: 2002. ISO, Geneva, Switzerland. **2002**.

ISO. Soil Quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography, ISO 16703: 2004. ISO, Geneva, Switzerland. **2004.**

ISO. Soil Quality - Sampling Part 5: Guidance on the procedure for the investigation of urban and industrial sites with regard to soil contamination, ISO 10381-5: 2005. ISO, Geneva, Switzerland. **2005**.

ISO. Soil quality - Assessment of impact from soil contaminated with petroleum hydrocarbons, ISO 11504: 2012. ISO, Geneva, Switzerland. **2012**.

ISO. TC 190 - Soil quality. ISO, Switzerland. **2013**. Disponible en: http://www.iso.org. Último acceso en octubre de 2013.

Iturbe, R., Flores, C., Flores-Serrano, R.M., Torres, L.G. Subsoil TPH and other petroleum fractions-contamination levels in an oil storage and distribution station in north-central Mexico. *Chemosphere.* **2005**, 61 (11), 1618-1631.

Iturbe, R., Castro, A., Perez, G., Flores, C., Torres, L.G. TPH and PAH concentrations in the subsoil of polyduct segments, oil pipeline pumping stations, and right-of-way pipelines from Central Mexico. *Environ. Geol.* **2008**, 55 (8), 1785-1795.

Iturbe, R., Flores-Serrano, R.M., Castro, A., Flores, C., Torres, L.G. Subsoil TPH in two pipeline pumping stations and one pipeline right-of-way in north Mexico. *J. Environ. Manage.* **2010**, 91 (11), 2396-2402.

Khan, F.I., Husain, T. Evaluation of a petroleum hydrocarbon contaminated site for natural attenuation using 'RBMNA' methodology. *Environ. Modell. Softw.* **2003**, 18 (2), 179-194.

Khan, F.I., Husain, Hejazi, R. An overview and analysis of site remediation technologies. *J. Environ. Manage.* **2004**, 71 (2), 95-122.

Kirchsteiger, C. (Ed.), Christou, M.D., Papadakis, G.A. (Coeds.). Risk Assessment and Management in the Context of the Seveso II Directive. Industrial Safety Series, 6. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. **1998**.

Kostecki, P., Behbehani, M. (Eds.). Assessment and remediation of oil contaminated soils. Arab School of Science and Technology, New Age International (P) Limited, Kuwait, Kuwait. **1995**.

Kumar, V., Mari, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. Partitioning total variance in risk assessment: Application to a municipal solid waste incinerator. *Environ. Modell. Softw.* **2009**, 24 (2), 247–261.

Kutlu, G., Gomceli, Y.B., Sonmez, T., Inan, L.E. Peripheral neuropathy and visual evoked potential changes in workers exposed to n-hexane. *J. Clin. Neurosci.* **2009**, 16 (10), 1296-1299.

Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE nº181 de 29 de julio de 2011, pp. 85650-85705. Madrid, España. **2011**.

Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos. BOE núm. 96 de 22 abril 1998, pp. 13372- 13384. Madrid, España. **1998**.

Lijzen, J.P.A., Baars, A.J., Otte, P.F., Rikken, M.G.J., Swartjes, F.A., Verbruggen, E.M.J., Van Wezel, A.P. Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and Groundwater. Human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic sediment and groundwater, RIVM report 711701 023. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands. **2001**.

Louati, A., Elleuch, B., Kallel, M., Saliot, A., Dagaut, J., Oudot, J. Hydrocarbon contamination of coastal sediments from the Sfax area (Tunisia), Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* **2001**, 42 (6), 444-451.

MassDEP (Massachusetts Department of Environmental Protection). Interim Final Petroleum Report: Development of Health-Based Alternative to the TPH Parameter. Office of Research and Standards, Boston, MA, USA. **1994**.

McKnight, U.S., Finkel, M. A system dynamics model for the screening-level long-term assessment of human health risks at contaminated sites. *Environ. Modell. Softw.* **2013**, 40, 35-50.

Morvan, X., Saby, N.P.A., Arrouays, D., Le Bas, C., Jones, R.J.A., Verheijen, F.G.A., Bellamy, P.H., Stephens, M., Kibblewhite, M.G. Soil monitoring in Europe: A review of existing systems and requirements for harmonization. *Sci. Total Environ.* **2008**, 391 (1), 1-12.

NJDEP (New Jersey Department of Environmental Protection). Analysis of Extractable Petroleum Hydrocarbon Compounds (EPH) in Aqueous and Soil/Sediment/Sludge Matrices, version 3.0. Office of Data Quality, NJ, USA. **2010**.

Park, I.S., Park, J.W. A novel total petroleum hydrocarbon fractionation strategy for human health risk assessment for petroleum hydrocarbon-contaminated site management. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 179 (1-3), 1128-1135.

Park, I.S., Park, J.W. Determination of a risk management primer at petroleum-contaminant sites: Developing new human health risk assessment strategy. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 185 (2-3), 1374-1380.

Pinedo, J., Ibáñez, R., Primo, O., Irabien, A. Hydrocarbon analysis for risk assessment in polluted soils. *Chem. Engineer. Transact.* **2012a**, 28, 79-84.

Pinedo, J., Ibáñez, R., Irabien, A. Risk assessment of Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs) fractions. *Chem. Engineer. Transact.* **2012b**, 28, 61-66.

Pinedo, J., Ibañez, R., Lijzen, J.P.A., Irabien, A. Assessment of Soil Pollution based on Total Petroleum Hydrocarbons and Individual Oil Substances. *J. Environ. Manage.* **2013a**, 130, 72-79.

Pinedo, J., Ibañez, R., Lijzen, J.P.A., Irabien, A. Human Risk Assessment of Contaminated Soils by Oil Products: Total TPH Content vs. Fraction Approach. *Hum. Ecol. Risk Assess.* **2013b**. DOI: 10.1080/10807039.2013.831264 (en prensa).

Rayner, J.L., Snape, I., Walworth, J.L., Harvey, P.M., Ferguson, S.H. Petroleum-hydrocarbon contamination and remediation by microbioventing at sub-Antarctic Macquarie Island. *Cold Reg. Sci. Technol.* **2007**, 48 (2), 139-153.

RD (Real Decreto) 1560/1992 de 18 de diciembre, por el que se aprueba la Clasificación Nacional de Actividades Económicas (CNAE-93). BOE nº 306 de 22 de diciembre de 1992, pp. 43350-43366. Madrid, España. **1992**.

RD 9/2005 de 14 de enero, Por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. BOE nº 15 de 18 de enero de 2005, pp. 1833-1844. Madrid, España. **2005**.

RD 475/2007 de 13 de abril, por el que se aprueba la Clasificación Nacional de Actividades Económicas 2009 (CNAE-2009). BOE nº 102 de 28 de abril de 2007, pp. 18572-18593. Madrid, España. **2007**.

RECONnet (Rete Nazionale sulla gestione e la Bonifica dei Siti Contaminati). User's manual of Risk-net, v.1.0, March 2012. Rome, Italy. **2012**.

Rodrigues, S.M., Pereira, M.E., da Silva, E.F., Hursthouse, A.S., Duarte, A.C. A review of regulatory decisions for environmental protection: Part I - Challenges in the implementation of national soil policies. *Environ. Int.* **2009**, 35 (1), 202-213.

Snape, I., Ferguson, S.H., Harvey, P.M., Riddle, M.J. Investigation of evaporation and biodegradation of fuel spills in Antarctica: II-Extent of natural attenuation at Casey Station. *Chemosphere.* **2006**, 63 (1), 89-98.

Stewart, R.N., Purucker, S. T. An environmental decision support system for spatial assessment and selective remediation. *Environ. Modell. Softw.* **2011**, 26 (6), 751-760.

Swartjes, F.A., d'Allesandro, M., Cornelis, C., Wcislo, E., Müller, D., Hazebrouck, B., Jones, C., Nathanail C.P. Towards consistency in Risk assessment tools for contaminated sites management in the EU. The HERACLES strategy from the end of 2009 onwards. RIVM report 711701091. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands. **2009**.

Swartjes, F.A., Rutgers, M., Lijzen, J.P.A., Janssen, P.J.C.M., Otte, P.F., Wintersen, A., Brand, E., Posthuma, L. State of the art of contaminated site management in The Netherlands: Policy framework and risk assessment tools. *Sci. Total Environ.* **2012**, 427-428, 1-10.

Tarazona, J.V., Fernandez, M.D., Vega, M.M. Regulation of contaminated soils in Spain. A new legal instrument. *J. Soils Sediments.* **2005**, 5 (2), 121-124.

Theocharopoulos, S.P., Mitsios, I.K., Arvanitoyannis, I. Traceability of environmental soil measurements. *Trends Anal. Chem.* **2004**, 23 (3), 237-251.

Tsai, T.T., Kao, C.M. Treatment of petroleum-hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 170 (1), 466-472.

Tsai, T.T., Kao, C.M., Surampali, R.Y., Huang, W.Y., Prao, J.P. Sensitivity analysis of Risk Assessment at a Petroleum-Hydrocarbon Contaminated Site. *J. Hazard., Toxic Radioact. Waste.* **2011**, 15 (2) 89-98.

van Wezel, A.P., Franken, R.O.G., Drissen, E., Versluijs, C.W., van den Berg, R. Social cost-benefit analysis of the soil remediation operation in the Netherlands, MNP report 500122002/2007. The Netherlands Environmental Assessment Agency. **2007**.

Verbruggen, E.M.J., Beek, M., Pijnenburg, J., Traas, T.P. Ecotoxicological environmental risk limits for total petroleum hydrocarbons on the basis of internal lipid concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.* **2008**, 27 (12), 2436-2448.

VROM (Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment). Text of the Environmental Management Act dated 1 May 2004. VROM, The Hague, The Netherlands. **2004**.

VROM. Act of 15 December 2005, concerning revision of the Dutch Soil Protection Act and some other acts related to revisions in the policy on soil remediation (in Dutch). Staatsblad. VROM, The Hague, The Netherlands. **2006**.

VROM. Soil Quality Decree (dd 22-11-2007; Staatsblad 2007, nr 469). VROM, The Hague, The Netherlands. **2007a**.

VROM. Regulation on Soil Quality (dd 13-12-2007; Staatscourant 20-12-2007, nr 247, p67). VROM, The Hague, The Netherlands. **2007b**.

VROM. Soil Remediation Circular 2009. Staatscourant 3 April 2012. Nr. 6563. VROM, The Hague, The Netherlands. **2012**.

Weisman, W. (Ed.). Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media. Volume 1 of the Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group series. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA, USA. **1998**.

Weisman, W. (Ed.). Human health risk-based evaluation of petroleum releases sites: implementing the working group approach. Volume 5 of the Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group series. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA, USA. **1999**.

Wright, W.G., Powell, J.D. Preliminary investigation of soil and ground-water contamination at a U.S. Army Petroleum Training Facility, Fort Lee, Virginia, September-October 1989. Open-File Report 90-38. U.S. Geological Survey, Richmond, VA, USA. **1990**.

Desarrollo

2.1 Técnicas y métodos: cuantificación y análisis de riesgos de los hidrocarburos en suelos

El procedimiento seguido para la evaluación de suelos afectados por la presencia de HCs viene recogido en la figura 2.1.

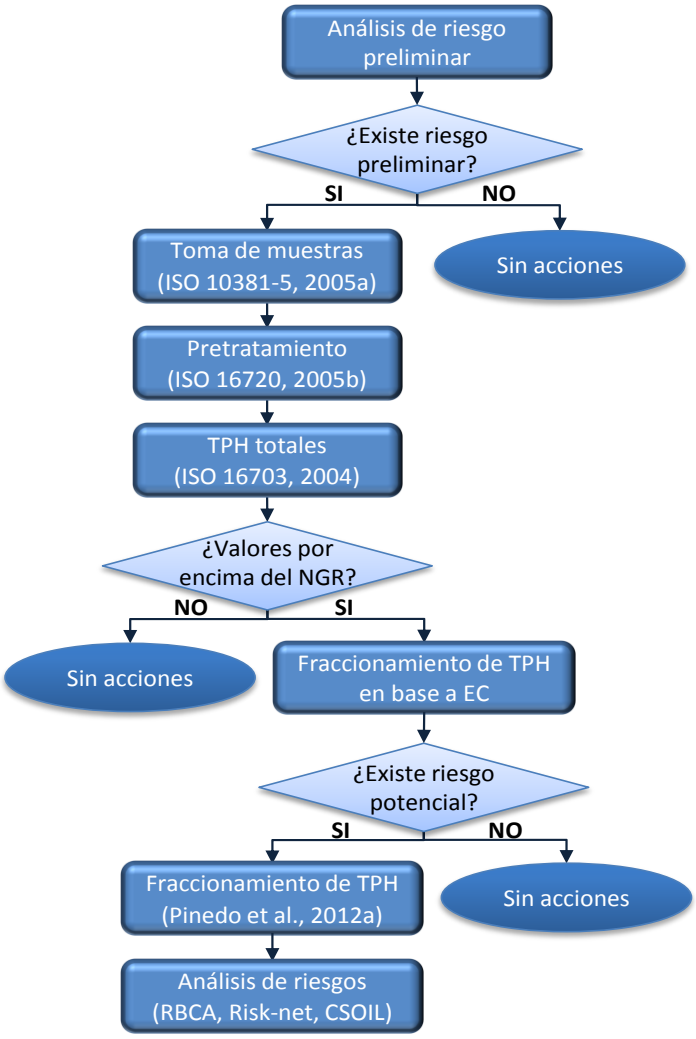

Figura 2.1. Metodología seguida para la evaluación del riesgo de HCs en suelos.

2.1.1 Análisis de riesgos preliminar

La evaluación preliminar del riesgo de contaminación en los emplazamientos identificados se ha realizado mediante un modelo conceptual de evaluación de riesgo basado en el PRA.MS (Preliminary Risk Assessment Model for the identification, and assessment, of problem areas for Soil contamination in Europe) siendo uno de los elementos del proyecto 'Towards an EEA Europe-wide assessment of areas under risk for soil contamination' (Falconi et al., 2005). El modelo tiene como objetivo la identificación de áreas problemáticas desde el punto de vista de la contaminación, a partir de la información mínima disponible. Es una herramienta flexible y eficaz en la cual basarse en el proceso de toma de decisiones, considerando las acciones que deben llevarse a cabo en función de la contaminación detectada. (MARM, 2006). Este modelo de análisis de riesgos adopta unos criterios de valores para jerarquizar los emplazamientos en función del riesgo preliminar. Se ha adoptado el enfoque Fuente-Medio-Receptor (F-M-R) para el diseño del modelo conceptual, aplicando rutinas para la evaluación de riesgos humanos y ecológicos (Abdaal et al., 2013). Se han considerado tres posibles rutas de exposición: aguas subterráneas, aguas superficiales y suelo.

Los datos de entrada necesarios para realizar el análisis preliminar de riesgos están incluidos en los informes preliminares de situación (IPS) elaborados por cada empresa. La evaluación del riesgo preliminar necesita información relativa la superficie de almacenamiento, cantidad almacenada, material del depósito, antigüedad, tipo de pavimento, accesibilidad, incidentes, pérdidas o derrames producidos; así como la presencia de red de drenaje, recogida de aguas pluviales, equipos de seguridad, sistema recogida pérdidas o derrames, cubeto de retención, sistema de control de fugas o tuberías subterráneas. (Falconi et al., 2005). La tabla 2.1 muestra los parámetros relativos a las condiciones medioambientales de los emplazamientos y sus alrededores, así como la fuente de información empleada en este estudio.

Tabla 2.1. Parámetros medioambientales necesarios para la aplicación del análisis de riesgos y su correspondiente fuente de información en este estudio.

Parámetro	***Fuente de Información***
Propiedades del suelo	Instituto Geológico y Minero Español (IGME)
Pendiente	Sistema de Información Geográfica de Parcelas Agrícolas (SIGPAC)
Permeabilidad	Sistema de Información de Aguas Subterráneas (SIAS)
Pozos y ríos	Confederación Hidrográfica de Cantabria (CHC)
Distancia entre puntos	Sistema de Información Geográfica de la Generalitat Valenciana (GvSIG)
Precipitaciones	Agencia Estatal de Meteorología (AEMet)

La estrategia para la identificación de los emplazamientos contaminados requiere una serie de datos de entrada agrupados en indicadores F-M-R (Chon et al., 2012; Rodrigues et al., 2009). Los diversos factores e indicadores son ponderados para calcular un riesgo global. La figura 2.2 muestra el esquema adoptado para el cálculo de los riesgos preliminares.

La posibilidad de que un determinado contaminante se introduzca en el medio y pueda migrar a través de las diferentes rutas de exposición ***i*** consideradas afectando a los potenciales receptores, debe ser ponderada para cada fuente ***f*** identificada en el caso de estudio (Fowler and Brasby, 2006), como muestra la Ec. 2.1.

$$V_{i,f} = \frac{F_{i,f} \cdot M_{i,f} \cdot R_{i,f}}{10000} \qquad (2.1)$$

Donde $V_{i,f}$ es el parámetro de riesgo obtenido para cada fuente ***f*** y ruta de exposición ***i***, $F_{i,f}$ es el parámetro que valora la posibilidad de que el contaminante sea liberado desde una determinada fuente ***f*** y afecte a una vía de migración ***i***, $M_{i,f}$ evalúa la posibilidad de migración de la contaminación a través de cada ruta de exposición ***i***, y finalmente $R_{i,f}$ es

el parámetro por el que se valora la posibilidad de que una sustancia liberada pueda afectar a los potenciales receptores a través de alguna de las rutas de exposición. $F_{i,f}$, $M_{i,f}$ y $R_{i,f}$ toman valores entre 0 y 100, obtenidos por el sumatorio de diversas variables (pueden ser iguales o variar en función del caso de estudio). Las variables son ponderadas de acuerdo a rangos de valores tipo establecidos por el algoritmo.

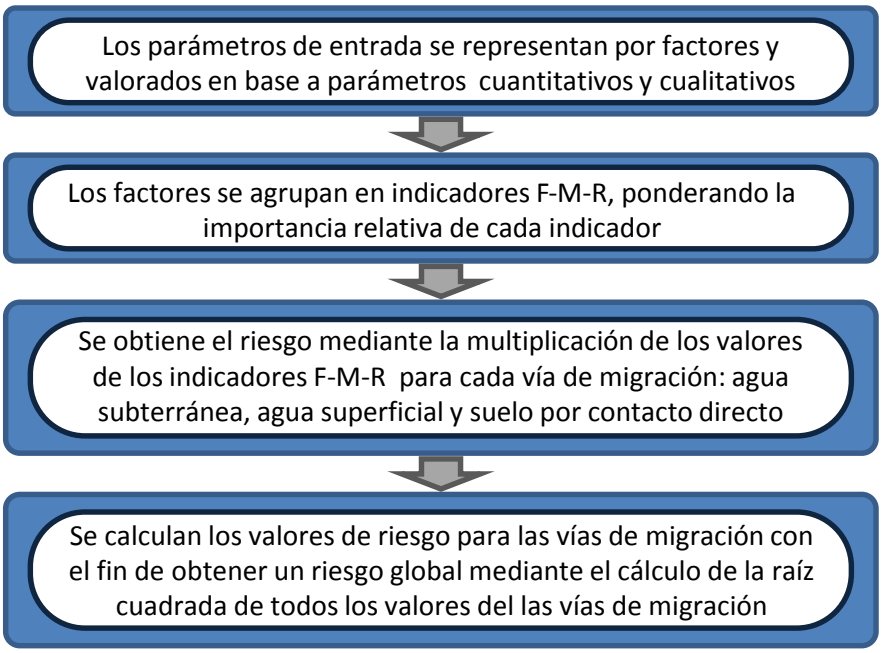

Figura 2.2. Estructura metodológica para la evaluación de riesgos preliminares (MARM, 2006).

Cada fuente de contaminación puede llevar asociada varias rutas de exposición. Para cada una de las fuentes de contaminación se debe considerar la aportación conjunta de cada una de las vías de migración, calculado mediante la media cuadrática de los valores obtenidos para cada una de las vías, como muestra la Ec. 2.2.

$$V_f = \sqrt{\frac{\left(V_{ag\ subt}^2 + V_{agsuperf}^2 + V_s^2\right)}{3}} \qquad (2.2)$$

El análisis de riesgos de cada emplazamiento considera varias fuentes de contaminación, como son tanques subterráneos, depósitos superficiales, almacenes superficiales o áreas de producción. Los riesgos de cada fuente son agrupados en un parámetro global de emplazamiento (V_{empl}), resultado de la suma de los valores individuales de cada fuente, como muestra la Ec. 2.3.

$$V_{empl} = \sum V_f \qquad (2.3)$$

Los emplazamientos donde más del 50 % de los datos de entrada no estuvieron disponibles no se incluyeron en el estudio debido a la gran incertidumbre del valor final. Para poder comparar y establecer rangos de riesgo es preciso homogeneizar los valores de cada emplazamiento mediante un valor normalizado (V_{norm}) (Ec. 2.4). Para ello se ha calculado una valoración máxima evaluable ($V_{máx\ eval}$), que sería la máxima (más desfavorable) posible considerando sólo los datos disponibles para cada emplazamiento. Adicionalmente se ha calculado la valoración total (V_{tot}), que sería la máxima posible considerando el caso hipotético de que se dispusiera de todos los datos.

$$V_{norm} = \frac{V_{empl} \cdot V_{tot}}{V_{máx\ eval}} \qquad (2.4)$$

Los emplazamientos estudiados se han dividido en tres rangos de riesgo preliminar, distinguiendo entre riesgo preliminar alto cuando V_{norm} > 222, riesgo preliminar medio cuando 222> V_{norm} >111, y riesgo preliminar bajo cuando 111 > V_{norm}, como muestra la figura 2.3.

Figura 2.3. Rangos de riesgo preliminar establecidos para los distintos emplazamientos evaluados en base al V_{norm}.

2.1.2 Toma de muestras

Uno de los elementos principales del proceso de análisis de suelos es la caracterización de la contaminación del suelo, por lo que es necesario una toma de muestras sistematizada. La metodología de toma de muestras en suelos empleada está basada en la norma ISO 10381-5 (2005a) y en el documento de IHOBE (2002) para la investigación de la contaminación del suelo. La figura 2.4 expone en los siguientes pasos la metodología llevada a cabo para la toma de muestras:

1. Localización del punto de muestreo.
2. Obtención de las coordenadas del punto exacto mediante un GPS modelo Garmin eTrex H.
3. Eliminación de rocas, ramas o vegetación que impidan el acceso directo del tomamuestras al suelo. Colocación de una lámina de plástico junto al punto de toma de muestras, para evitar una eventual contaminación cruzada del suelo extraído.
4. Recogida de muestras mediante tomamuestras Buerkle modelo Mole con cabezal de perforación combinado, adecuado tanto para suelos muy cohesivos como poco cohesivos (Buerkle, 2013). Se introduce el cabezal de perforación en el suelo aplicando torsión sobre el mismo y descargando el suelo recogido en el recipiente correspondiente. Las muestras se toman a una profundidad de hasta 30 cm, esto es, un muestreo superficial. Se toma aproximadamente 1 kg de muestra para poder proceder al ensayo deseado con las réplicas necesarias. Como recipiente se emplea un frasco de vidrio con junta de PTFE de 1L correctamente identificado.
5. El suelo restante depositado sobre la lámina de plástico se devuelve al agujero dejado durante la extracción de la muestra, evitando contaminación cruzada.
6. Las muestras son etiquetadas en el momento de su recogida, indicando al menos el nombre de la muestra, fecha y nombre del emplazamiento evaluado. Las muestras correctamente cerradas se almacenan en una nevera portátil refrigerada con hielos.

7. Todo el equipo empleado en el muestreo debe limpiarse concienzudamente después de cada toma de muestras, para evitar cualquier contaminación cruzada.
8. Las muestras etiquetadas se llevan al laboratorio y se introducen en una nevera a 4°C hasta la realización de su análisis. Si no se va a proceder con el análisis de inmediato de las muestras (máximo una semana), éstas deben ser congeladas a -18°C y almacenadas un máximo de 30 días.

Figura 2.4. Pasos a seguir para la toma de muestras en suelos.

2.1.3 Análisis de TPH totales

El método empleado para el análisis de TPH totales está basado en la norma ISO 16703 (2004). Este método analiza todos los HCs con rangos de ebullición de ente 175 y 525 °C, como son los n-alcanos desde $C_{10}H_{22}$ a $C_{40}H_{82}$, isoalcanos, cicloalcanos, alquil bencenos, alquil naftalenos y compuestos policíclicos aromáticos, siempre que no sean absorbidos por la columna de Florisil durante la etapa de purificación. La figura 2.5 recoge las etapas realizadas en el análisis de TPH totales.

El pretratamiento de las muestras incluye liofilización (ISO, 2005b) para la eliminación del agua de las muestras con la menor degradación posible (ISO, 2012) y tamizado de las mismas mediante un tamiz con luz de malla de 600 µm, con el fin de eliminar piedras, raíces y partículas de suelo de mayor tamaño y homogeneizar así la muestra para favorecer la posterior extracción de analitos.

Durante la etapa de preparación y análisis se toma una cantidad conocida de muestra de suelo homogeneizado, procediendo a realizar una extracción sólido-líquido (S-L) mediante agitación mecánica con una mezcla de acetona/n-heptano. La capa orgánica se separa por decantación y se lava dos veces con agua para eliminar la acetona de la fase orgánica, mediante una extracción líquido-líquido (L-L). Los compuestos polares se eliminan por adsorción sobre Florisil. Cuando la concentración esperada en el extracto sea inferior a la de la recta de calibrado (0,4 g/L), se debe concentrar el extracto de la muestra mediante una corriente de nitrógeno en el evaporador TurboVap. Una parte alícuota del extracto se analiza empleando un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) de Shimadzu, con inyector automático AOC-20i, muestreador automático AOC-20s y columna capilar de cromatografía HP-1 de J&W Scientific Inc. (15 m × 0,53 mm de diámetro interno; 0,15 µm de espesor). El rango de integración está delimitado por los picos de n-decano y n-tetracontano (ISO, 2004). El límite de cuantificación (LC) de TPH está situado en 27 mg/kg. Los detalles sobre el método de análisis y su validación están recogidos en el Anexo 1.

Figura 2.5. Esquema de actuación para análisis de TPH.

2.1.4 Fraccionamiento de TPH

El fraccionamiento de TPHs procura la separación de HCs en compuestos alifáticos y aromáticos. A su vez, cada una de estas dos fracciones se divide en rangos en función del número de carbonos de los compuestos, seleccionados según criterios de toxicidad y movilidad en el medio. Este estudio se ha basado en la normativa de protección ambiental americana (NJDEP, 2010) definiendo las siguientes fracciones de acuerdo al EC:

- Fracciones alifáticas: EC9-12, EC12-16, EC16-21 y EC21-40.
- Fracciones aromáticas: EC10-12, EC12-16, EC16-21 y EC21-35.

El análisis de fracciones de TPH conlleva el mismo procedimiento experimental que la medida de TPHs totales hasta la etapa de extracción L-L. En este análisis el siguiente paso es la separación de la muestra en compuestos alifáticos y aromáticos mediante la técnica de extracción en fase sólida empleando una columna de gel de sílice. Los compuestos alifáticos y aromáticos son atrapados en la columna de gel de sílice para posteriormente ser eluidos con n-hexano (alifáticos) y diclorometano (aromáticos). A continuación las muestras se concentran mediante una corriente de nitrógeno en el evaporador TurboVap. Finalmente las muestras son analizadas empleando un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) de Shimadzu (GC2010), con inyector automático AOC-20i, muestreador automático AOC-20s y una columna capilar de cromatografía DB-5 de J&W Scientific Inc. (30 m × 0,32 mm de diámetro interno; 0,25 µm de espesor).

Durante la etapa de puesta a punto del método (ver Anexo 1) se obtuvieron los tiempos de retención de los picos correspondientes a los compuestos que delimitan cada una de los rangos de integración, tanto alifáticos como aromáticos, así como las correspondientes rectas de calibrado para cada fracción.

2.1.5 Análisis de riesgos para la salud humana

El análisis de riesgo para la salud humana se ha realizado con la ayuda de tres herramientas informáticas: RBCA toolkit for Chemical Releases V 2.6 (en adelante RBCA), Risk-net y CSOIL. La figura 2.6 muestra la estructura metodológica común de las herramientas empleadas. La herramienta RBCA (Connor et al., 2009) está basada en el modelo ASTM-RBCA desarrollado en Estados Unidos (ASTM, 2004). Este modelo combina modelos de transporte de contaminantes con herramientas de evaluación de riesgos para calcular los riesgos base para cada ruta de exposición, permitiendo obtener valores de riesgo tanto para casos sencillos como para otros de mayor complejidad. La herramienta Risk-net (RECONnet, 2012) evalúa los riesgos de un emplazamiento en base al marco regulador establecido por la legislación Italiana (APAT, 2008). El modelo APAT-ISPRA se basa en el ASTM-RBCA, por lo que las ecuaciones que dominan las herramientas RBCA y Risk-net son muy similares. La herramienta CSOIL fue desarrollada en Holanda para establecer los riesgos a salud humana causados por la exposición a suelos contaminados, así como para derivar valores regulativos de aquel país (Brand et al., 2007).

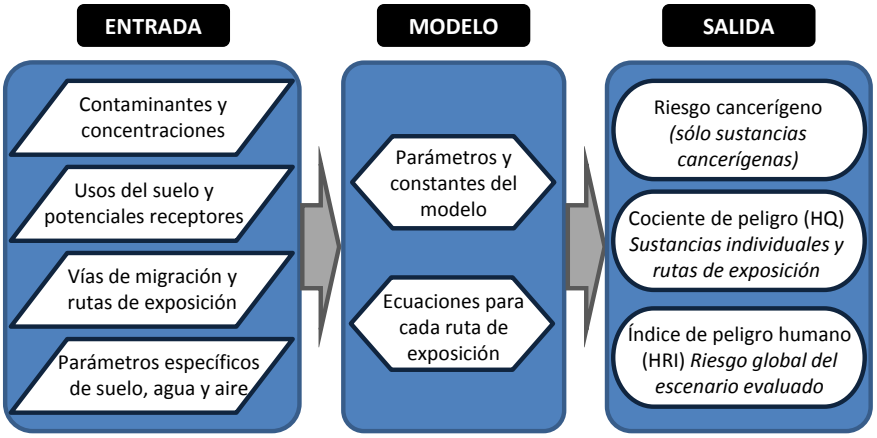

Figura 2.6. Estructura metodológica general de las herramientas de cálculo del riesgo.

Estas herramientas son capaces de calcular niveles de riesgo y de limpieza, tanto para estudios *in situ* como *ex situ* (Vianello y Maschio, 2011). El nivel de riesgo base se calcula con el fin de evaluar los potenciales efectos adversos asociados a las concentraciones detectadas en suelos. El parámetro de toxicidad calculado es el cociente de peligro (en inglés: HQ, hazard quotient) para las sustancias individuales que no posean riesgos cancerígenos, en este caso las fracciones de TPH (ASTM, 2004; Strenge y Smith, 2006) así como un índice de peligro a la salud humana (en inglés: HRI, human risk index) obtenido por la suma de los HQs de cada sustancia. El valor máximo internacionalmente aceptado tanto para HQ como para HRI es 1,0. Este límite es un valor discreto en un esfuerzo por simplificar el proceso de toma de decisiones y protección de la salud humana (ATSDR, 1999; Brand et al., 2007; Connor et al., 2009; RECONnet, 2012). El desarrollo del nivel de limpieza basado en el riesgo indica la concentración máxima aceptable que no supone la necesidad de realizar acciones de remediación en un emplazamiento en particular. Para ello se calcula el nivel objetivo de un emplazamiento específico (en inglés: SSTL, Site-specific target levels).

En este estudio, el análisis de riesgos para la salud humana emplea el modelo F-M-R para evaluar la posibilidad de que un determinado agente contaminante pueda provocar daños en los potenciales receptores (McKnight y Finkel, 2013). Por ello se deben determinar tanto las concentraciones de la sustancia de riesgo como las potenciales rutas de exposición y receptores, evaluándose por separado.

La evaluación de la contaminación del suelo requiere el establecimiento de una serie de hipótesis. La fuente de contaminación investigada en este estudio puede ser tanto discreta (gasolinera) como difusa (humos de los vehículos). El uso de suelo seleccionado fue suelo residencial, siendo niños los receptores ya que se ven afectados por la contaminación en mayor medida que los adultos. Las sustancias seleccionadas fueron las fracciones de TPH ya que poseen efectos tóxicos (ASTM, 2004), obtenidas en los pasos previos al análisis de riesgos. Las propiedades físico-químicas de cada una de las fracciones fueron tomadas de referencias bibliográficas cuando estaban

disponibles (Connor et al., 2009) o calculadas mediante las correlaciones propuestas por Gustafson et al. (1997).

Las rutas de exposición para cada emplazamiento deben ser seleccionadas cuidadosamente ya que varían de unos escenarios a otros. La bibliografía dispone de diversos ejemplos. Brand et al. (2007) determinaron que la ingestión de partículas sólidas, la inhalación de compuestos volátiles en espacios cerrados y el consumo de cultivos contaminados eran responsables de, al menos, el 90 % de la exposición total para la gran mayoría de sustancias. Sin embargo, otras rutas contribuían en mucha menor medida, como el contacto directo con suelo afectado (1-7 % para 18 sustancias evaluadas) o la ingestión de agua contaminada (1-13 % para 29 sustancias evaluadas). Por otro lado, Popescu et al. (2013) seleccionaron como rutas de exposición la ingestión de suelo, inhalación de partículas, contacto dérmico, ingestión de aguas afectadas y consumo de cultivo afectados. Por último McKnight y Finkel (2013) establecieron la ingestión de agua y de vegetales como las principales rutas de exposición.

La ingestión de suelo y el contacto dérmico son rutas de exposición directas, el contaminante no necesita migrar para afectar a la salud humana. En el caso de la ingestión de agua, los contaminantes deben lixiviar desde el suelo hasta el agua para posteriormente ser ingeridos por el ser humano. Así mismo, la inhalación de vapores y partículas depende de la migración de los contaminantes del suelo al aire o la suspensión de partículas afectadas en aire.

De acuerdo a Brand et al. (2007) la ingestión directa de suelo es una ruta principal de exposición para la salud humana. Las sustancias contenidas en el suelo pueden ser fácilmente absorbidas por el organismo a través del tracto digestivo, ingeridas por los niños a propósito o por accidente por no lavarse las manos. Además, el contacto dérmico con suelo afectado puede irritar piel y ojos (ATSDR, 1999). Sin embargo ésta no es una ruta principal de exposición ya que sólo concentraciones muy bajas de contaminantes pueden atravesar la piel (Popescu et al., 2013).

Cada herramienta posee un modelo diferente para la exposición por aguas contaminadas. Los modelos empleados en RBCA y Risk-net consideran que los contaminantes del suelo pueden lixiviar a aguas subterráneas directamente consumidas por los seres humanos. El modelo empleado en CSOIL no considera la ingestión directa de agua contaminada ya que en la mayoría de las ciudades de países desarrollados existen plantas de tratamiento para toda el agua suministrada a las personas. No obstante puede ocurrir que aguas subterráneas contaminadas estén en contacto con una tubería, permeando a través de la misma y afectando el agua previamente tratada.

Los vapores del suelo pueden emanar al ambiente (aire exterior) siendo dispersados por el viento y otros fenómenos atmosféricos. A medida que se produce la dispersión de los vapores y partículas un mayor volumen de aire se encuentra afectado, sin embargo la concentración en el aire se ve reducida. Las partículas del suelo pueden llegar a ser absorbidas en el organismo mediante la inhalación de las mismas. La importancia relativa de la inhalación de suelo depende del tipo de contaminante. Los compuestos volátiles tienden a evaporarse y pueden ser inhalados como gases. En cada emplazamiento se han seleccionado las rutas de exposición consideradas de potencial riesgo para la salud humana.

2.2 Evaluación preliminar de riesgos. Caso de estudio: Comunidad Autónoma de Cantabria

La aplicación del modelo para la evaluación preliminar de riesgo de las 165 actividades relacionadas con el almacenamiento de HCs en la Comunidad Autónoma de Cantabria (ICANE, 2013), establece unos rangos de riesgo en función del V_{norm}. En nueve de los emplazamientos no fue posible obtener al menos el 50 % de los datos necesarios para el modelo, por lo que se evaluaron 156 emplazamientos con riesgos preliminares. La tabla 2.2 muestra la distribución de emplazamientos de acuerdo al código de actividad CNAE y los riesgos preliminares obtenidos. Los emplazamientos que desarrollan actividades CNAE 51.51

(almacenamiento al por mayor de HCs) no presentaron riesgos preliminares altos y sólo en uno de los emplazamientos el riesgo fue medio. Este hecho es debido a la mayor presencia de sistemas de detección de fugas en estos grandes almacenes. La mayoría de los emplazamientos con actividades CNAE 50.5 presentaron riesgos preliminares bajos. Sin embargo 31 emplazamientos presentaron riesgos preliminares medios y 14 poseyeron riesgos preliminares altos, con la consecuente necesidad de una evaluación posterior. Los parámetros de entrada que afectan en mayor medida a los riesgos preliminares son la presencia de cubetas de retención y los sistemas de detección de fugas. Estos sistemas de prevención evitan la mayoría de las fugas no deseadas.

Tabla 2.2. Distribución de emplazamientos de acuerdo al riesgo preliminar, para cada código CNAE de la actividad realizada en el lugar de estudio. Los porcentajes se presentan entre paréntesis.

Código CNAE	***Riesgo preliminar***			***Total***
	Alto	**Medio**	**Bajo**	
50.5	14 (11)	31 (24)	83 (65)	128
51.51	0 (0)	1 (4)	27 (96)	28

La localización y el riesgo preliminar asociado a cada uno de los emplazamientos vienen recogidos en la figura 2.7, así como las zonas medioambientalmente sensibles. De acuerdo a la Dirección General de Biodiversidad, perteneciente a la Consejería de Desarrollo Rural, Ganadería, Pesca y Biodiversidad del Gobierno de Cantabria (Gobierno de Cantabria, 2013) existen numerosas áreas medioambientalmente sensibles en Cantabria:

- 8 espacios naturales protegidos (ENP), que representan el 11 % de la superficie total de Cantabria.
- 21 lugares de importancia comunitaria (LIC), que representan el 26 % de la superficie total de Cantabria.
- 8 zonas de especial protección de aves (ZEPA), que representan el 15 % de la superficie total de Cantabria.

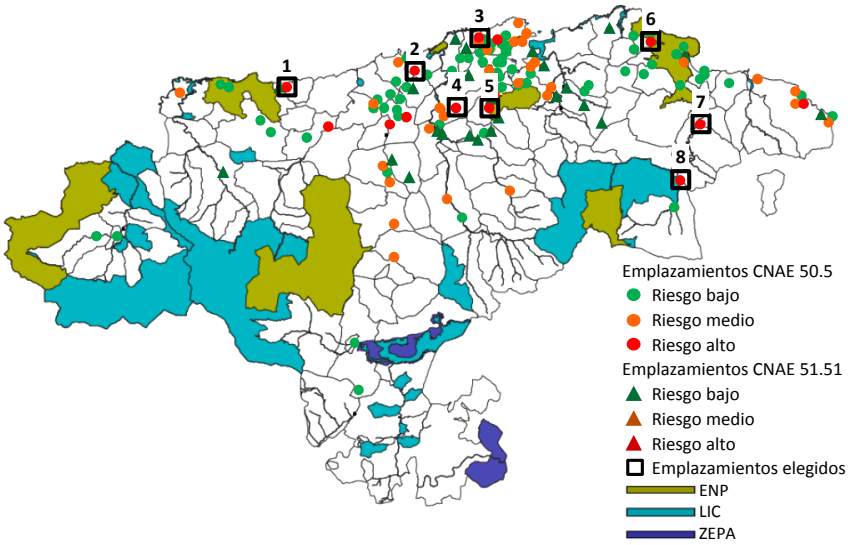

Figura 2.7. Distribución de emplazamientos y su riesgo preliminar asociado en Cantabria (España). Los emplazamientos seleccionados para el muestreo son: 1-Ruiloba; 2-Miengo; 3-Bezana; 4-Renedo de Piélagos; 5-Villanueva de Villaescusa; 6-Arnuero; 7-Ampuero; 8-Ramales de la Victoria.

La distribución de emplazamientos que realizan actividades de código CNAE 50.5 y 51.51 muestra claramente que la actividad industrial de la región se concentra en el tercio norte, donde se localizan los mayores núcleos de población (ver figura 2.7). Por otro lado, la mayoría de las superficies medioambientalmente sensibles están situadas en la zona sur de la región. Sin embargo, ciertos emplazamientos donde se efectúan actividades de riesgo potencial se encuentran en las proximidades de zonas medioambientalmente sensibles.

Existen ocho emplazamientos donde se realizan actividades de códigos CNAE 50.5 y 51.51 que presentan unos riesgos preliminares altos y se encuentran a una distancia menor de 3 kilómetros de cualquier espacio medioambientalmente sensible. Estos ocho emplazamientos, tres afectados por ENPs y 5 por LICs, son elegidos para llevar a cabo la investigación exploratoria. La tabla 2.3 recoge la localización de los

emplazamientos, el V_{norm}, la distancia y la zona medioambientalmente sensible.

Tabla 2.3. Emplazamientos que poseen riesgos preliminares altos y se encuentran situados cerca de zonas medioambientalmente sensibles.

Localización	***V_{norm}***	***Distancia (m)***	***Zona sensible medioambientalmente***
Ruiloba (RU)	270	1841	Parque Natural de Oyambre (ENP)
Miengo (MI)	279	2800	Dunas de Liencres y Estuario del río Pas (LIC)
Bezana (BE)	259	849	Dunas de Liencres y Estuario del río Pas (LIC)
Renedo de Piélagos (RE)	333	2853	Río Pas (LIC)
Villanueva de Villaescusa (VIL)	276	428	Parque Natural del Macizo de Peña Cabarga (ENP)
Arnuero (AR)	287	35	Parque Natural Marismas de Santoña, Victoria y Joyel (ENP)
Ampuero (AM)	251	603	Río Asón (LIC)
Ramales de la Victoria (RA)	223	68	Río Asón (LIC)

La investigación exploratoria se realizó en diferentes etapas. En la primera etapa de la investigación exploratoria se midieron las concentraciones de TPH, comparándolas directamente con el NGR establecido. En la segunda etapa se realizó una evaluación genérica de riesgos, donde los TPH fueron divididos en cuatro rangos en base al EC: EC10-12, EC12-16, EC16-21 y EC21-40. Los emplazamientos que presentaron altos riesgos potenciales deben ser estudiados en mayor detalle, llevando a cabo nuevos muestreos y analizando las fracciones de TPH en los puntos donde se detecten las mayores concentraciones de TPH.

Tabla 2.4. Concentraciones de TPH de las muestras tomadas en cada emplazamiento. Los valores por encima de 50 mg/kg están expresados en negrita.

Punto de muestreo	*TPHs (mg/kg)*	*Punto de muestreo*	*TPHs (mg/kg)*	*Punto de muestreo*	*TPHs (mg/kg)*
RA1	36	VIL1	34	BE1	<LC
RA2	**55**	VIL2	**55**	BE2	<LC
RA3	43	VIL3	<LC	BE3	<LC
RA4	<LC	VIL4	20	BE4	<LC
RA5	33	VIL5	28	BE5	<LC
RA6	**71**	VIL6	<LC	BE6	<LC
RA7	<LC	VIL7	<LC	BE7	39
				BE8	<LC
AM1	**64**	RE1	<LC		
AM2	**75**	RE2	27	MI1	30
AM3	38	RE3	28	MI2	<LC
AM4	40	RE4	38	MI3	32
AM5	33	RE5	**58**	MI4	**59**
AM6	30	RE6	31	MI5	38
AM7	33	RE7	49	MI6	31
		RE8	29	MI7	**54**
RU1	<LC			MI8	**56**
RU2	**114**	AR1	37		
RU3	29	AR2	35		
RU4	**703**	AR3	33		
RU5	**1160**	AR4	**71**		
RU6	<LC	AR5	**59**		

LC: límite de cuantificación (27 mg/kg)

La tabla 2.4 muestra las concentraciones de TPH medidas en las 56 muestras sólidas para los ocho emplazamientos previamente

seleccionados. En siete de estos ocho emplazamientos se detectaron concentraciones de TPH superiores al NGR, sólo el emplazamiento situado en Bezana fue considerado directamente como limpio, de acuerdo a la legislación Española (RD, 2005). Las 14 muestras cuya concentración de TPH excedió el NGR fueron seleccionadas para una posterior evaluación genérica de riesgos. La tabla 2.5 recoge la concentración de cada una de las fracciones de TPH. Por lo general, la fracción C21-40 ha sido detectada en mayores concentraciones, debido principalmente a dos factores. Por un lado, es el mayor rango de estudio, englobando un alto número de sustancias. Por otro lado, existe la posibilidad de que los HCs en el suelo se hayan degradado, quedando presentes los de mayor cadena. Los HCs se pueden degradar por diversos procesos, como la volatilización, atenuación natural o incorporación irreversible a la matriz sólida, reduciendo la concentración con el tiempo (Park y Park, 2011). Los procesos de degradación afectan en mayor medida a HCs de menor peso molecular debido a su gran movilidad y volatilidad (Weisman, 1998). Sin embargo, estas fracciones de menor peso molecular poseen los mayores efectos tóxicos (Verbruggen et al., 2008). Por lo tanto, los riesgos medioambientales producidos por HCs de bajo peso molecular son mucho más sensibles a los cambios de concentración.

Las muestras RE5, VIL2, MI4 y MI7 presentaron unas concentraciones relativas alrededor del 20 % para la fracción EC10-12. La presencia de esta fracción en las restantes muestras es testimonial, lo que sugiere la ausencia de compuestos volátiles. La concentración relativa de la fracción EC12-16 no superó en ningún caso el 15 %. Por el contrario, la concentración relativa de la fracción EC16-21 en las muestras AM1, RU2, RU4 y RU5 se situó por encima del 20 %. Finalmente, la fracción C21-40 fue encontrada en todos los casos (salvo en RU4) por encima del 50 %, llegando en ciertas muestras a valores superiores al 75 % (RA6, AM2 y AR4). Sin embargo, este rango de HCs posee riesgos medioambientales muy bajos, no siendo necesarios estudios complementarios (Verbruggen et al., 2008). Las muestras RU4 y RU5 presentaron concentraciones de las fracciones EC16-21 y EC21-40 por encima del NGR.

Tabla 2.5. Concentraciones de TPH totales y fracciones para las muestras de suelos con TPH mayores al NGR. Los valores superiores a 50 mg/kg se expresan en negrita y los porcentajes de cada fracción entre paréntesis.

Punto de muestreo	*Concentración (mg/kg)*				
	TPH (C10-40)	**C10-12**	**C12-16**	**C16-21**	**C21-40**
RE5	**58**	11,1 (19)	5,1 (9)	5,2 (9)	36,6 (63)
VI2	**55**	11,4 (21)	8,0 (14)	8,3 (15)	27,3 (50)
RA2	**55**	7,8 (14)	3,8 (7)	6,6 (12)	36,8 (67)
RA6	**71**	6,0 (9)	2,2 (3)	6,7 (9)	**56,1 (79)**
AM1	**64**	1,3 (2)	6,6 (10)	15,8 (25)	40,3 (63)
AM2	**75**	8,0 (11)	4,0 (5)	6,3 (8)	**56,7 (76)**
AR4	**71**	0,9 (1)	2,2 (3)	11,9 (17)	**56,4 (79)**
AR5	**59**	9,6 (16)	4,6 (8)	7,4 (13)	37,4 (63)
MI4	**59**	12,4 (21)	5,1 (9)	4,6 (8)	36,9 (62)
MI7	**54**	9,6 (18)	6,0 (11)	10,1 (19)	28,3 (52)
MI8	**56**	7,3 (13)	4,3 (8)	6,0 (11)	38,3 (68)
RU2	**114**	2,1 (2)	7,5 (7)	33,5 (29)	**70,9 (62)**
RU4	**703**	1,2 (0)	43,0 (6)	**378,2 (54)**	**280,6 (40)**
RU5	**1160**	5,5 (0)	12,7 (1)	**340,1 (20)**	**801,7 (69)**

La metodología por etapas ha permitido la reducción del número de emplazamientos susceptibles de afectar zonas medioambientalmente sensibles, como muestra la figura 2.8. La investigación preliminar fue realizada en base a un modelo F-M-R para los 165 emplazamientos con actividades CNAE 50.5 y 51.51 en Cantabria. Esta investigación preliminar redujo en número de emplazamientos a ocho lugares que presentaban riesgos preliminares altos y se encontraban cerca de zonas medioambientalmente sensibles. Durante la investigación exploratoria se recogieron muestras de suelos en cada uno de los emplazamientos, analizándose los TPH totales y, cuando fue necesario, las fracciones de TPH en función del EC. Esta investigación exploratoria puso de manifiesto la necesidad de realizar un análisis de riesgo específico al

emplazamiento de Ruiloba, ya que presentaba las mayores concentraciones de TPH.

Figura 2.8. Procedimiento por etapas para la selección de emplazamientos con mayores riesgos potenciales medioambientales.

2.3 Evaluación de emplazamientos seleccionados

La evaluación preliminar se ha centrado en los emplazamientos cercanos a zonas medioambientalmente sensibles, seleccionando para una evaluación de riesgos detallada el emplazamiento localizado en Ruiloba. Sin embargo, este lugar se encuentra en un ambiente rural con baja densidad de población. La presencia de gasolineras en zonas urbanas con una alta densidad de población también puede suponer un alto riesgo para la salud humana. Por ello, el estudio ha sido complementado con la evaluación de un emplazamiento urbano, situado en la zona más poblada de Cantabria (Santander, 182.000 habitantes).

2.3.1 Evaluación del emplazamiento rural

La figura 2.9 recoge la distribución de los puntos de muestreo seleccionados en el emplazamiento rural situado en Ruiloba, así como la localización de la gasolinera situada en la zona en base a las coordenadas UTM (Universal Transverse Mercato).

Figura 2.9. Mapa de la zona de muestreo en Ruiloba de acuerdo a las coordenadas UTM. Mapa obtenido de SigPac (2013).

Determinación de concentraciones

La figura 2.10 ilustra las concentraciones de TPH medidas en los ocho puntos de muestreo en escala logarítmica. Las muestras 6 y 8 presentaron concentraciones 20 veces superiores al NGR. Sin embargo el suelo no se pudo establecer directamente como contaminado ya que no se superó el límite de 5000 mg/kg (100 veces en NGR). Por ello, fue necesario el fraccionamiento de estas dos muestras. Cabe destacar que los números de muestra en este caso y en el anterior (RU4 y RU5) no coinciden.

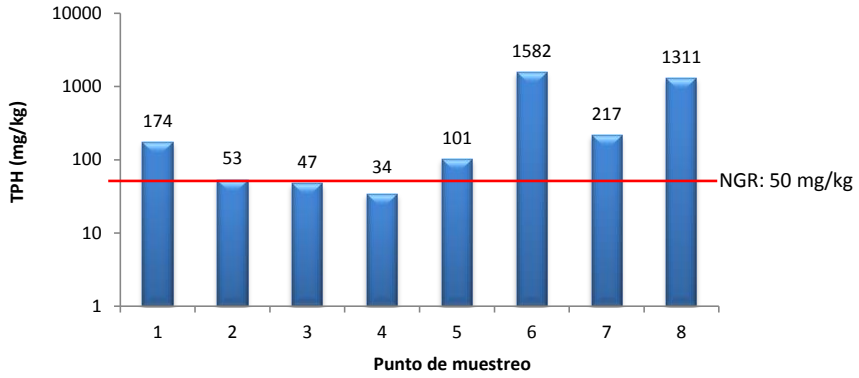

Figura 2.10. Concentraciones de TPH medidas en cada punto de muestreo en Ruiloba.

La estrategia de fraccionamiento seleccionada en este estudio contempla cuatro fracciones alifáticas y otras cuatro aromáticas. Las propiedades físico-químicas de las fracciones alifáticas EC12-16 y EC16-21, así como todas las fracciones aromáticas, fueron derivadas por Gustafson et al. (1997) y empleadas en diversas herramientas de riesgos (Connor et al., 2009; RECONnet, 2012). Sin embargo las propiedades físico-químicas y toxicológicas de las fracciones alifáticas EC9-12 y EC21-40 deben ser calculadas, empleando para ello las correlaciones propuestas por Gustafson et al. (1997). Se ha estudiado la fracción EC21-40 para contemplar la presencia de todos los HCs semivolátiles hasta C40, incluyendo los compuestos más pesados, comúnmente detectados en suelos contaminados (Park y Park, 2011). Las fracciones más ligeras

de compuestos aromáticos y alifáticos no han sido incluidas ya que el estudio previo sugiere su ausencia del suelo. Además, los compuestos volátiles se cuantifican de forma general mediante un cromatógrafo de gases con espectrometría de masas (GC-MS) basado en la técnica de purga y trampa (ISO, 2002). La tabla 2.6 recoge los valores de las propiedades físico-químicas derivados para estas dos fracciones.

Tabla 2.6. Parámetros físico-químicos y de toxicidad específicos derivados para las fracciones alifáticas EC9-12 y EC21-40.

Propiedades estimadas	**ALI EC9-12**	**ALI EC21-40**
Solubilidad (mg/L)	$6{,}4 \cdot 10^{-2}$	$6{,}4 \cdot 10^{-13}$
Presión de vapor (mmHg)	0,85	$4{,}2 \cdot 10^{-8}$
Peso molecular (g/mol)	150	430
Constante de Henry (cm^3/cm^3)	110	$1{,}5 \cdot 10^{6}$
Log K_{oc}	5,2	14
Coeficiente de difusión del aire (cm^2/s)	0,1	0,1
Coeficiente de difusión del agua (cm^2/s)	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
Factor de biodisponibilidad relativa	1,0	1,0
Factor de bioconcentración	3100	$8{,}9 \cdot 10^{5}$
Factor de absorción dérmica	$6{,}7 \cdot 10^{-2}$	0,1
Factor de absorción gastrointestinal	0,6	0,5
Dosis de referencia oral (mg/kg·día)	0,1	1,6
Dosis de referencia dérmica (mg/kg·día)	0,1	1,6
Concentración de referencia (mg/m^3)	0,2	-

La figura 2.11 muestra las concentraciones de las fracciones detectadas en las muestras 6 y 8. Las muestras fueron analizadas por triplicado, con una desviación estándar relativa (RSD) menor del 5 % en todos los casos. Durante el análisis de laboratorio se detectaron tres fracciones: alifáticas EC21-40, aromáticas EC16-21 y aromáticas EC21-35. La presencia de las fracciones más pesadas hacer suponer que la fuente de contaminación puedan ser aceites más pesados o productos del petróleo que hayan sufrido degradación (LDEQ, 2003). Además las fracciones aromáticas son

las detectadas en mayores concentraciones, ya que son más persistentes que las alifáticas (Cai et al., 2010; Haeseler et al., 2010).

Los resultados obtenidos no permitieron confirmar una relación directa entre las sustancias detectadas y la actividad de almacenamiento de HCs. Sin embargo las concentraciones presentes implican la necesidad de un análisis de riesgo para la salud humana.

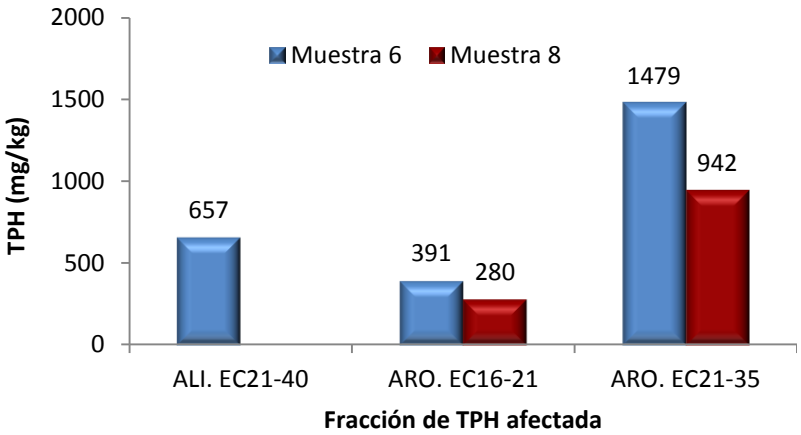

Figura 2.11. Concentración de las fracciones de TPH expresadas en mg/kg para las muestras 6 y 8.

Análisis de riesgos

Las rutas de exposición seleccionadas para el emplazamiento de Ruiloba fueron ingestión de suelo, contacto dérmico con suelo afectado e ingestión de agua afectada. En los alrededores del emplazamiento de estudio no existe ninguna zona de cultivo, por lo que esta ruta fue desestimada. La inhalación de vapores tampoco fue tenida en cuenta ya que las fracciones detectadas son mayores de EC16, por lo que poseen unas presiones de vapor lo suficientemente bajas para impedir la migración a través del aire (ATSDR, 1999).

A continuación se exponen las ecuaciones y parámetros empleados para el cálculo de HQ en cada modelo. Una serie de parámetros comunes en

la mayoría de las ecuaciones han sido agrupados en un factor común (FC) con el fin de simplificar los modelos (Ec. 2.5).

$$FC = \frac{C_S \cdot EF \cdot ED}{THQ \cdot R_f D_o \cdot BW_n \cdot ATn \cdot 365}\ , \qquad (2.5)$$

donde C_s es la concentración en suelo (mg · kg^{-1}), EF (d · año^{-1}) y ED (años) definen la frecuencia y la duración de la exposición respectivamente, THQ es el cociente de peligro objetivo para sustancias individuales, R_fD_o (mg · kg^{-1} · d^{-1}) es la dosis de referencia oral, BW_n (kg) es el peso corporal de un niño, ATn (años) es el tiempo promedio de sustancias no cancerígenas en el cuerpo humano y 365 (d · año^{-1}) es un factor de conversión para el ajuste de unidades.

Las Ecs. 2.6, 2.7 y 2.8 se emplean en la herramienta RBCA para el cálculo de HQ para las rutas de exposición ingestión de suelo, contacto dérmico e ingestión de agua respectivamente.

$$HQ_{\text{ingestión de suelo}} = CF \cdot IR_s \cdot RBAF \cdot 10^{-6}, \qquad (2.6)$$

$$HQ_{\text{contacto dérmico}} = CF \cdot \frac{SA \cdot M \cdot ABS_d \cdot 10^{-6}}{ABS_{gi}}, \qquad (2.7)$$

$$HQ_{\text{ingestión de agua}} = CF \cdot IR_{ag} \cdot LF, \qquad (2.8)$$

donde IR_s (mg · d^{-1}) es la tasa de ingestión de suelo, RBAF es el factor de biodisponibilidad relativa, SA (cm^2) es el área de la piel en contacto con el suelo, M (mg · cm^{-2} · d^{-1}) es el factor de adherencia del suelo a la piel, ABS_d y ABS_{gi} son las fracciones de absorción dérmica y gastrointestinal respectivamente, IR_{ag} (L · d^{-1}) es la tasa de ingestión de agua, LF [(mg · L^{-1} agua)/(mg · kg^{-1} suelo)] es el factor de lixiviación del suelo al agua subterránea y 10^{-6} (kg · mg^{-1}) es un factor de conversión para ajustar las unidades. El factor de lixiviación es un parámetro complejo influenciado por diversas variables, como se muestra en la Ec. 2.9.

$$LF = \frac{\rho_s \cdot I \cdot W}{(\theta_{ags} + K_s \cdot \rho_s + H \cdot \theta_{ais}) \cdot (I \cdot W + V_{subt} \cdot \delta_{subt})}, \qquad (2.9)$$

donde ρ_s (g · cm^{-3}) es la densidad neta del suelo, I (cm · $año^{-1}$) es la tasa de infiltración de agua a través del suelo, W (m) es el ancho de área del foco paralela a la dirección del flujo de agua subterránea, θ_{ags} (cm^3 agua · cm^{-3} suelo) y θ_{ais} (cm^3 aire · g^{-1} suelo) son el contenido volumétrico de agua y aire respectivamente en los suelos de la zona vadosa, K_s (cm^3 agua · g^{-1} suelo) es el coeficiente de sorción suelo/agua, H (L agua · L^{-1} aire) es la constante en la Ley de Henry, V_{subt} (cm · d^{-1}) es la velocidad Darcy de agua subterránea y δ_{subt} (cm) es el espesor de la zona de mezcla en el agua subterránea.

La herramienta Risk-net se basa en el mismo modelo empleado en RBCA. Para las rutas de exposición seleccionadas, la única ligera diferencia radica en el cálculo de HQ debido al contacto dérmico, para el cual Risk-net no incluye el factor de absorción gastrointestinal, como muestra la Ec. 2.10. Este parámetro provoca ciertas diferencias en el riesgo final, quedando reflejado en el estudio comparativo de las herramientas.

$$\mathrm{HQ_{contacto\ dérmico}} = \mathrm{CF \cdot SA \cdot M \cdot ABS_d \cdot 10^{-6}}. \qquad (2.10)$$

Las ecuaciones del modelo empleado en la herramienta CSOIL presentan numerosas diferencias a las anteriormente expuestas. A continuación se muestran estas expresiones para la ingestión de suelo (Ec. 2.11) contacto dérmico (Ec. 2.12) e ingestión de agua (Ec. 2.14). Las ecuaciones 2.15 y 2.17 son expresiones auxiliares.

$$\mathrm{HQ_{ingestión\ de\ suelo}} = \frac{\mathrm{AID_n \cdot C_s \cdot Fa}}{\mathrm{BW_n \cdot MPR}}, \qquad (2.11)$$

$$\mathrm{HQ_{contacto\ dérmico}} = \frac{\mathrm{DAR_n \cdot C_s \cdot Fa \cdot Fm}}{\mathrm{BW_n \cdot MPR}} \cdot \mathrm{A1}, \qquad (2.12)$$

$$\mathrm{A1} = (\mathrm{AEXP_{nin} \cdot DAE_{nin} \cdot TB_{in} \cdot FRS_{in} + AEXP_{nex} \cdot DAE_{nex} \cdot TB_{nex}}) \qquad (2.13)$$

$$\mathrm{HQ_{ingestión\ de\ agua}} = \frac{\mathrm{QDW_n \cdot Fa \cdot D_{ag,const} \cdot D_{pe} \cdot LP \cdot C_s \cdot SD}}{\mathrm{BW_n \cdot MPR}} \cdot \mathrm{A2}, \qquad (2.14)$$

$$\mathrm{A2} = \frac{\mathrm{Z_{ag}}}{\mathrm{Z_{ai} \cdot V_{ai} + Z_{ag} \cdot V_{ag} + K_s \cdot SD \cdot Z_{ag}}}, \qquad (2.15)$$

donde AID_n (kg dw · d^{-1}) es la ingesta diaria de suelo de un niño, Fa es el factor de absorción relativa, MPR (mg · kg^{-1} · d^{-1}) es el riesgo máximo permisible, DAR_n (h^{-1}) es la velocidad de absorción dérmica de un niño, Fm es el factor de absorción dérmica de la matriz, $AEXP_{nin}$ (m^2) y $AEXP_{nex}$ (m^2) son las superficies de piel de un niño expuesta interno (lugar cerrado) y externo (lugar abierto) respectivamente, DAE_{nin} y DAE_{nex} (kg suelo · m^{-2}) son el grado de piel de un niño cubierta interno y externo respectivamente, TB_{nin} y TB_{nex} (h · d^{-1}) son el período de exposición al contacto con suelo interno y externo respectivamente, FRS_{in} es la fracción de suelo interno cubierta de polvo, QDW_n (kg dw · d^{-1}) es la velocidad de absorción dérmica en niños, $D_{ag,const}$ es la constante de ingestión de agua (d · m^{-3}), D_{pe} (m^2 · d^{-1}) es el coeficiente de permeado del polietileno, LP (m) es el diámetro de la zona contaminada, SD (kg · dm^{-3}) es la densidad neta del suelo en seco, Z_{ai} (mol · m^{-3} · Pa^{-1}) y Z_{ag} (mol · m^{-3} · Pa^{-1}) son las constantes de fugacidad en aire y agua respectivamente, y finalmente V_{ai} y V_{ag} son las fracciones de volumen de aire y agua respectivamente.

Para la aplicación de los modelos se han empleado parámetros tanto genéricos como específicos. Se requieren valores fiables para poder dar validez al análisis de riesgo. En la tabla 2.7 vienen recogidos los valores de los parámetros y las propiedades empleadas por las herramientas RBCA, Risk-net y CSOIL (Brand et al., 2007; Connor et al., 2009; RECONnet, 2012). Los parámetros relativos al contacto dérmico y la ingestión de suelo son específicos del receptor, por lo que normalmente no son modificados (ASTM, 2004; Brand et al., 2007). Sin embargo, los parámetros definidos para la ingestión de agua son relativos tanto al receptor como al medio objeto de estudio, ya que se trata de una ruta de exposición indirecta. Por ello los parámetros tasa de infiltración y ancho de área del foco paralela a la dirección del flujo de agua subterránea son parámetros específicos del medio susceptibles de sufrir modificaciones.

Tabla 2.7. Valores de los parámetros y constantes del modelo.

PARÁMETRO	VALOR	PARÁMETRO	VALOR
GENÉRICO		*INGESTIÓN DE SUELO*	
EF ($d \cdot año^{-1}$)	350	IR_s ($mg \cdot d^{-1}$)	200
ED (años)	6	RBAF (-)	1,0
TQH (-)	1,0	AID_n ($kg\ dw \cdot d^{-1}$)	10^{-4}
BW_n (kg)	15		
ATn (años)	6	*INGESTIÓN DE AGUA*	
Fa (-)	1,0	IR_{ag} ($L \cdot d^{-1}$)	1,0
		ρ_s ($g \cdot cm^{-3}$)	1,7
CONTACTO DÉRMICO		$I^{(a)}$ ($cm \cdot año^{-1}$)	35,55
SA (cm^2)	2023	$W^{(a)}$ (m)	150
M ($mg \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$)	0,5	θ_{ags} (cm^3 agua $\cdot cm^{-3}$ suelo)	0,12
DAR_n (h^{-1})	0,01	θ_{ais} (cm^3 agua $\cdot g^{-1}$ suelo)	0,26
Fm (-)	0,15	V_{subt}($cm \cdot d^{-1}$)	6,9
$AEXP_{nin}$ (m^2)	0,05	δ_{subt} (cm)	200
$AEXP_{nex}$ (m^2)	0,28	QDW_c ($kg\ dw \cdot d^{-1}$)	10^{-4}
DAE_{nin} ($kg\ suelo \cdot m^{-2}$)	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$D_{ag,const}$ ($d \cdot m^{-3}$)	45,6
DAE_{nex} ($kg\ suelo \cdot m^{-2}$)	$5,1 \cdot 10^{-3}$	LP (m)	100
TB_{nin} ($h \cdot d^{-1}$)	9,14	SD ($kg \cdot dm^{-3}$)	1,2
TB_{nex} ($h \cdot d^{-1}$)	2,86	V_{ag} (-)	0,3
FRS_{in} (-)	0,8	V_{ai} (-)	0,2

(a): datos específicos del emplazamiento objeto de estudio

La tabla 2.8 refleja los parámetros específicos seleccionados para las fracciones presentes. Por lo general, los parámetros relativos al contacto dérmico y la ingestión de agua son propiedades físico-químicas comúnmente aceptadas para las fracciones de TPH. Las fugacidades de

agua y aire fueron obtenidas a partir de la ecuaciones propuestas por Brand et al. (2007).

Tabla 2.8. Valores de los parámetros y constantes del modelo para cada fracción.

PARÁMETRO	ALI EC21-40	ARO EC16-21	ARO EC21-35
GENÉRICO			
R_fD_o (mg · kg^{-1} · d^{-1})	1,6	0,03	0,03
MPR (mg · kg^{-1} · d^{-1})	-	0,03	0,03
CONTACTO DÉRMICO			
ABS_d (-)	0,1	0,13	0,13
ABS_{gi} (-)	0,5	0,89	0,89
INGESTIÓN DE AGUA			
H (L agua · L^{-1} aire)	7258	0,0133	$6,60 \cdot 10^{-4}$
D_{pe} (m^2 · d^{-1})	-	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
K_s (cm^3 agua · g^{-1} suelo)	$7,57 \cdot 10^{6}$	190	1511
Z_{ag} (mol · m^{-3} · Pa^{-1})	-	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$3,44 \cdot 10^{-2}$
Z_{ai} (mol · m^{-3} · Pa^{-1})	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$

Los HQ derivados para cada fracción con las diferentes herramientas se recogen en las figuras 2.12 (muestra 6) y 2.13 (muestra 8). Los HQ obtenidos para la muestra 6 presentan valores inaceptables de las dos fracciones aromáticas cuando se emplean las herramientas RBCA y Risk-net. Por el contrario la fracción alifática no presenta riesgos superiores a 1,0. Los HQs obtenidos con CSOIL son valores aceptables, generalmente un orden de magnitud menor a los del RBCA y Risk-net. Los HRIs de la muestra 6 obtenidos mediante RBCA, Risk-net y CSOIL son de 4,731; 4,672 y 0,45 respectivamente. La muestra 8 muestra unos HRIs de 3,209; 3,172 y 0,297 para RBCA, Risk-net y CSOIL respectivamente.

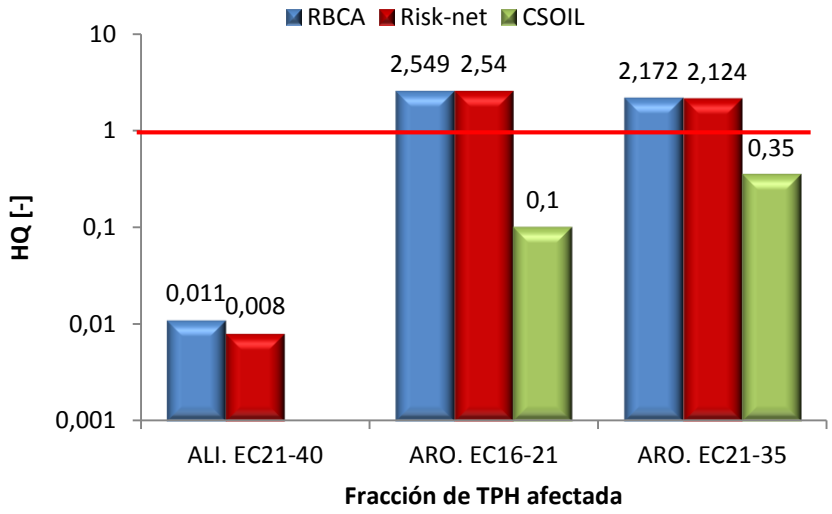

Figura 2.12. HQ para cada fracción de TPH presente en la muestra 6.

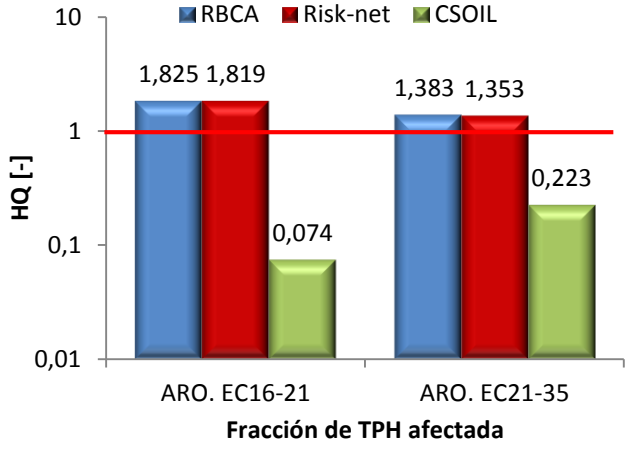

Figura 2.13. HQ para cada fracción de TPH presente en la muestra 8.

Estos resultados sugieren la necesidad de determinar los riesgos específicos para cada ruta de exposición. Los valores de HQ obtenidos para cada herramienta se recogen en la tabla 2.9. Los valores obtenidos en RBCA y Risk-net son, en general, muy similares; mientras que los valores obtenidos mediante CSOIL son menores para todas las rutas de

exposición. La ingestión de agua contaminada por el lixiviado de suelos es la ruta de exposición con mayores riesgos según las herramientas RBCA y Risk-net, presentando un HQ mayor de 1,0. CSOIL estima unos HQ aceptables para todas las rutas de exposición.

Tabla 2.9. HQ de cada fracción de las muestras 6 y 8 para los diferentes modelos.

Muestra 6		ALI EC21-40	ARO EC16-21	ARO EC21-35	TPH
Ingestión de suelo	RBCA	0,005	0,167	0,630	0,802
	Risk-net	0,005	0,167	0,630	0,802
	CSOIL	-	0,087	0,329	0,416
Contacto dérmico	RBCA	0,005	0,123	0,466	0,594
	Risk-net	0,003	0,110	0,415	0,528
	CSOIL	-	0,006	0,021	0,027
Ingestión de agua	RBCA	$1{,}128 \cdot 10^{-11}$	2,259	1,076	3,335
	Risk-net	$1{,}792 \cdot 10^{-6}$	2,263	1,078	3,342
	CSOIL	-	0,008	$9{,}363 \cdot 10^{-5}$	0,008
Muestra 8		ALI EC21-40	ARO EC16-21	ARO EC21-35	TPH
Ingestión de suelo	RBCA	-	0,119	0,401	0,521
	Risk-net	-	0,119	0,401	0,521
	CSOIL	-	0,062	0,209	0,272
Contacto dérmico	RBCA	-	0,088	0,297	0,385
	Risk-net	-	0,079	0,265	0,343
	CSOIL	-	0,004	0,013	0,017
Ingestión de agua	RBCA	-	1,618	0,685	2,303
	Risk-net	-	1,621	0,687	2,308
	CSOIL	-	0,008	$9{,}363 \cdot 10^{-5}$	0,008

Centrándose en las fracciones de la muestra 6, todas las herramientas calculan riesgos aceptables para la fracción alifática EC21-40. La fracción aromática EC16-21 presenta los riesgos más altos en la ingestión de agua, según las herramientas RBCA (2,259) y Risk-net (2,263); sin embargo el valor obtenido en CSOIL es mucho menor (0,008). Además los HQs obtenidos con RBCA y Risk-net para las rutas ingestión de suelo y contacto dérmico son un orden de magnitud menor que los de ingestión de agua. La herramienta CSOIL estima HQs similares para el contacto directo (0,006) y la ingestión de agua (0,008), siendo la ingestión de suelo la ruta con los riesgos más altos (0,087). Finalmente, el estudio de la fracción aromática EC21-35 estima HQs similares para la ingestión de agua tanto con RBCA (1,076) como con Risk-net (1,078). Agrupando la ingestión de suelo y el contacto dérmico en una sola vía de migración (suelo), los valores de RBCA y Risk-net son 1,096 y 1,045 respectivamente. Los resultados obtenidos con el CSOIL para esta fracción revelan que la ingestión de suelo (0,329) es la ruta de exposición con mayor HQ, seguida por en contacto dérmico (0,021) y la ingestión de agua ($9{,}363 \cdot 10^{-5}$).

El comportamiento observado en la muestra 8 tanto para las fracciones como para las rutas de exposición es similar al de la muestra 6, la diferencia radica en los valores cuantitativos de los resultados, como las concentraciones son menores, los riesgos asociados se ven disminuidos.

2.3.2 Evaluación del emplazamiento urbano

El emplazamiento urbano estudiado en Jardines Pereda consta de una gasolinera localizada a escasos metros de una zona infantil de juego. La figura 2.14 muestra la localización de la gasolinera y de los puntos de muestreo.

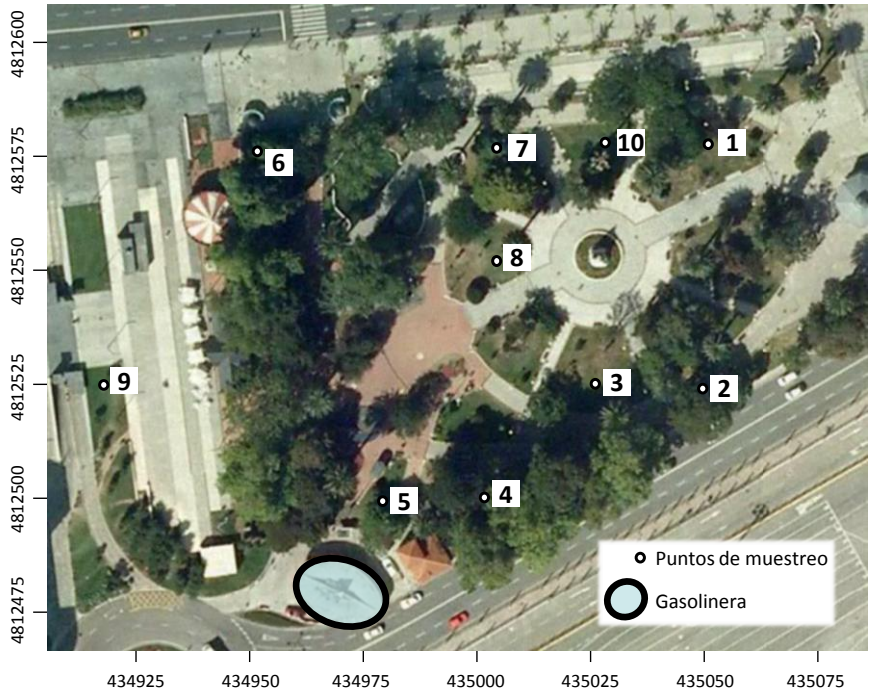

Figura 2.14. Mapa de la zona de muestreo en Jardines Pereda de acuerdo a las coordenadas UTM. Mapa obtenido de SigPac (2013).

Determinación de concentraciones

Las concentraciones de TPH medidas en cada punto de muestreo vienen recogidas en la figura 2.15. Ocho de las diez muestras excedieron el NGR, siendo la muestra 4 la que presentó unas concentraciones más de 10 veces superiores al NGR (683 ±40 mg/kg). Por lo tanto fue necesario realizar el fraccionamiento de esta muestra.

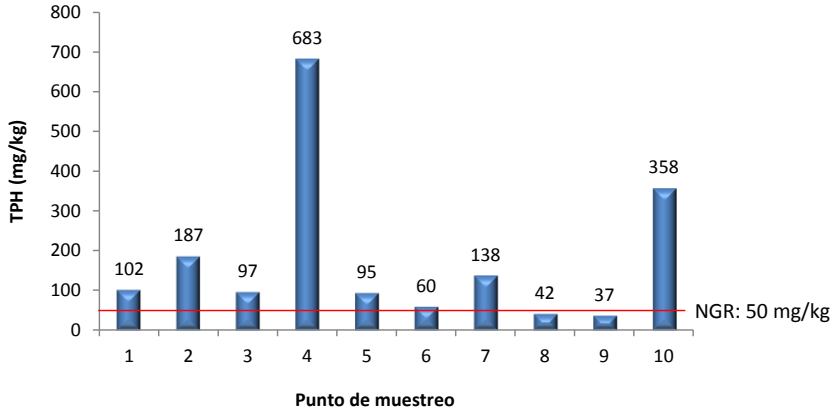

Figura 2.15. Concentraciones de TPH medidas en cada punto de muestreo en los Jardines Pereda.

Las concentraciones detectadas en cada fracción vienen recogidas en la tabla 2.10. Las fracciones más ligeras no fueron detectadas, mientras la fracción aromática EC21-35 tuvo una presencia mayoritaria. Estos valores sugieren, al igual que el estudio de Ruiloba, la presencia de aceites más pesados o productos derivados del petróleo que han sufrido procesos de degradación.

Tabla 2.10. Concentración de las fracciones de TPH expresadas en mg/kg para la muestra 4 de Jardines Pereda.

	EC9-12	**EC12-16**	**EC16-21**	**EC21-40**	**Total**
ALI (mg/kg)	ND	35	65	81	181

	EC10-12	**EC12-16**	**EC16-21**	**EC21-35**	**Total**
ARO (mg/kg)	ND	26	85	277	388

ND: no detectado (límite de detección: 20 mg/kg)

Análisis de riesgos

En este emplazamiento el análisis de riesgo fue realizado empleando la herramienta RBCA (Connor et al., 2009). Las potenciales rutas de exposición son la inhalación de vapores y partículas de suelo afectadas, la ingestión de suelo y el contacto dérmico. La tabla 2.11 recoge los parámetros específicos adoptados para el estudio. Los parámetros característicos del emplazamiento (profundidad del techo y la base del suelo, área del suelo o longitud de suelo afectado) han sido establecidos en base a las concentraciones de TPH medidas en la zona.

Tabla 2.11. Valores adoptados para los parámetros específicos.

Parámetro de entrada	Valor	Fuente
Espesor de la capa de suelo superficial (m)	1	Connor et al., 2009
Profundidad del techo de suelo afectado (m)	0	Experimental[(a)]
Profundidad de la base de suelo afectado (m)	3,5	Experimental [(a)]
Área de suelo afectado (m^2)	2500	Experimental [(a)]
Longitud de suelo afectado paralelo a la dirección del viento (m)	125	Experimental [(a)]
Tipo de suelo	ASTM	Connor et al., 2009
Fracción de carbono orgánico	0,012	Hontoria et al., 2004
pH del suelo	7,08	Experimental [(a)]
Altura de la zona de mezcla (m)	2	Connor et al., 2009
Velocidad del aire en la zona de mezcla ($m \cdot s^{-1}$)	3,506	PGOU, 2009
Flujo de emisión de partículas ($g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)	$6{,}9 \cdot 10^{-14}$	Connor et al., 2009

(a): Datos obtenidos para este estudio

En la tabla 2.12 se pueden ver los HQs obtenidos para cada fracción de acuerdo a las concentraciones detectadas. Los riesgos causados por la migración de contaminantes a través del aire exterior son prácticamente nulos. Los riesgos a través del suelo también son aceptables, incluso la suma de los mismos no supera un HQ de 0,3. Por lo tanto, las concentraciones detectadas no suponen un riesgo para la salud humana a través de las rutas de exposición evaluadas.

Tabla 2.12. HQ de cada vía de migración y distancia al foco para cada fracción, en base a las concentraciones medidas en Jardines Pereda.

Fracción de TPH	Aire exterior			Suelo
	HQ 0 m	HQ 50 m	HQ 100m	HQ
ALI. EC9-12	-	-	-	-
ALI. EC12-16	0,01881	0,00926	0,00302	0,00900
ALI. EC16-21	-	-	-	0,00084
ALI. EC21-40	-	-	-	0,00130
ARO. EC10-12	-	-	-	-
ARO. EC12-16	0,00274	0,00135	0,00044	0,01672
ARO. EC16-21	-	-	-	0,06299
ARO. EC21-35	-	-	-	0,20526
TPH totales (suma)	**0,02155**	**0,01061**	**0,00346**	**0,29610**

Los riesgos obtenidos no permiten ningún tipo de evaluación del medio, por lo que se planteado otra situación, considerando el mismo escenario pero suponiendo unas concentraciones de las fracciones de TPH superiores. Las concentraciones empleadas en esta situación fueron obtenidas a partir de la composición promedio de las fracciones propuesta por el Programa de Remediación de Emplazamientos del Departamento de Protección Medioambiental de Nueva Jersey (NJDEP, 2008), asumiendo una concentración de TPH totales de 5000 mg/kg. La tabla 2.13 recoge las concentraciones adoptadas para cada fracción.

Tabla 2.13. Concentración de TPH en suelo consideradas para cada fracción (NJDEP, 2008).

	EC9-12	EC12-16	EC16-21	EC21-40	Total
ALI (mg/kg)	230	1280	1590	240	3340

	EC10-12	EC12-16	EC16-21	EC21-35	Total
ARO (mg/kg)	40	375	1080	165	1660

En la tabla 2.14 se recogen los resultados del análisis de riesgo. El aire exterior tiene un menor riesgo global que el suelo, situándose todos los HQ por debajo del límite superior de 1,0. Las fracciones mayores de EC16 tanto alifáticas como aromáticas no presentan HQ ya que, como se ha indicado con anterioridad, su presión de vapor es suficientemente baja como para evitar la migración a través del aire. Los riesgos de suelo para cada fracción se encuentran también por debajo del HQ, sin embargo el riesgo acumulado es prácticamente 1,6 veces mayor que el límite superior. Este riesgo acumulado es mayoritariamente debido a la fracción EC16-21, suponiendo alrededor del 50 % del riesgo global. Considerando los HQ obtenidos en los estudios *in situ* y *ex situ*, se establece, tal como era esperado, una disminución del riesgo a medida que el receptor se aleja de la fuente de contaminación.

Tabla 2.14. HQ de cada vía de migración y distancia al foco para cada fracción, en base a las concentraciones planteadas, en el emplazamiento urbano.

Fracción de TPH	**Aire exterior**			**Suelo**
	HQ 0 m	HQ 50 m	HQ 100m	HQ
ALI. EC9-12	0,12363	0,06087	0,01985	0,04593
ALI. EC12-16	0,68804	0,33874	0,11050	0,32919
ALI. EC16-21	-	-	-	0,02045
ALI. EC21-40	-	-	-	0,00386
ARO. EC10-12	0,01192	0,00587	0,00191	0,02572
ARO. EC12-16	0,03949	0,01944	0,00634	0,24110
ARO. EC16-21	-	-	-	0,80029
ARO. EC21-35	-	-	-	0,12227
TPH totales (suma)	**0,86308**	**0,42492**	**0,13861**	**1,58881**

Los resultados de niveles de limpieza requeridos vienen recogidos en la tabla 2.15, representando las concentraciones SSTL en suelo superficial y profundo, así como la concentración máxima permisible de cada fracción de acuerdo a la composición propuesta por el NJDEP (2008).

Los valores SSTL obtenidos para cada fracción son bastante diferentes, aumentando por lo general el riesgo al disminuir el EC. Los valores SSTL no pudieron ser estimados para el suelo profundo. Esto puede suceder cuando se ha excedido el límite de saturación del suelo, no suponiendo un marco real para el estudio. Comparando los valores SSTL con las concentraciones, la única concentración que se encuentra por encima del SSTL derivado se obtuvo para los TPH totales en suelo superficial, con un valor 1,6 veces mayor al SSTL.

Tabla 2.15. Concentraciones en suelo y niveles específicos de limpieza (SSTL) de suelos superficiales y subterráneos para cada fracción de TPH.

Fracción de TPH	SSTL suelo superf. (mg/kg)	SSTL suelo subt. (mg/kg)	Concentración en suelo (mg/kg)
ALI. EC9-12	5007,5	>111	230
ALI. EC12-16	3888,4	>46	1280
ALI. EC16-21	NC	NC	1590
ALI. EC21-40	NC	NC	240
ARO. EC10-12	1555,3	>756	40
ARO. EC12-16	1555,3	>349	375
ARO. EC16-21	NC	NC	1080
ARO. EC21-35	NC	NC	165
TPH totales	**3147**	**>1415**	**5000**

NC: No cuantificable

Análisis de sensibilidad

Se ha realizado un análisis de sensibilidad a los parámetros específicos del RBCA para identificar aquellos causantes de una mayor variación en el HQ. El análisis se aplicó a los parámetros de suelo y de aire exterior mostrados en la tabla 2.11. Con el fin de evaluar el rango de variación, se ha realizado un proceso de estandarización a los parámetros que han mostrado una influencia en el valor de HQ. Cada parámetro de entrada

es multiplicado y dividido por 10 y 100 para posteriormente adimensionalizar con el valor tomado por defecto (ver tabla 2.11). Los HQs fueron normalizados con respecto al límite de máximo aceptable de 1,0. En este estudio el pH del suelo y la tasa de emisión de partículas no causaron variaciones en los valores de HQ. El espesor del suelo superficial tuvo un impacto muy bajo en los valores de HQ, por lo que no fue considerado como un parámetro sensible.

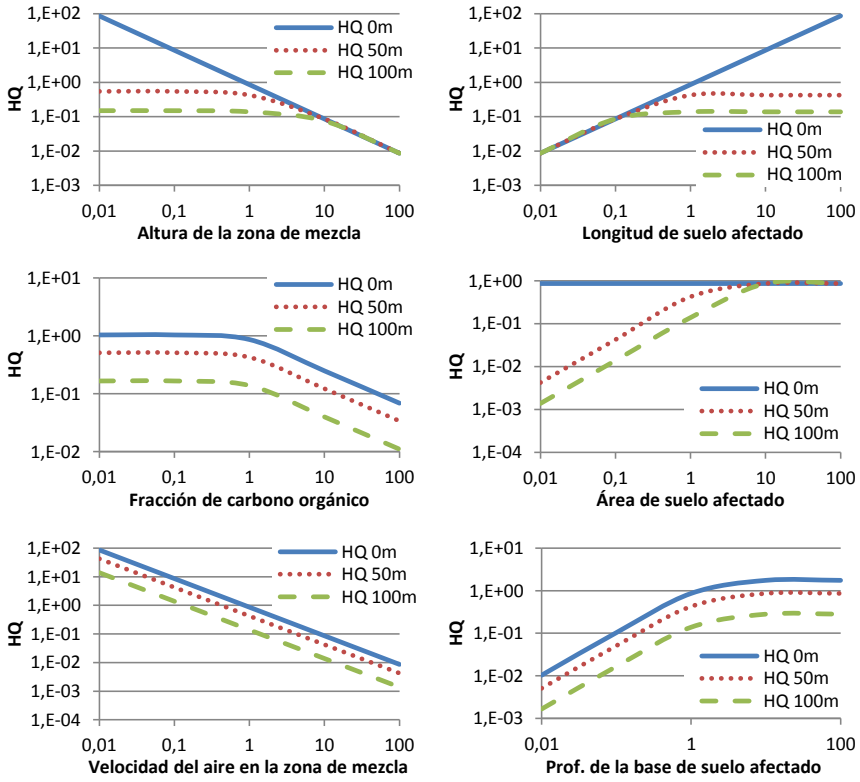

Figura 2.16. Análisis de sensibilidad para los parámetros de entrada con mayor influencia en el valor de HQ.

La figura 2.16 muestra los resultados de sensibilidad paramétrica observados en los parámetros de entrada que causan variación en el HQ final. Un aumento en el valor de los parámetros altura de la zona de mezcla, en la fracción de carbono orgánico, o en la velocidad del aire en

la zona de mezcla, provoca una disminución del riesgo. Justo lo contrario sucede con la longitud de suelo afectado paralela a la dirección del viento, el área de suelo afectado y la profundidad de la base de suelo afectado. Varios parámetros pueden conllevar riesgos inaceptables, como son la altura y velocidad del aire en la zona de mezcla, la longitud de suelo afectado paralela a la dirección del viento o la profundidad de la base de suelo afectado. Por último, los parámetros que son capaces de producir una mayor variación en el valor de HQ son la altura y velocidad del aire en la zona de mezcla, y la longitud de suelo afectado paralela a la dirección del viento.

La sensibilidad paramétrica del tipo de suelo se evalúa comparando el HQ de los TPHs totales para cada tipo de suelo, recogido en la figura 2.17. Los HQs estimados son notablemente diferentes en función del suelo seleccionado. Los suelos arenosos presentan los mayores riesgos, probablemente debido a que su gran porosidad permite la migración de los vapores. Por el contrario los suelos arcillosos presentan unos riesgos próximos a cero para las mismas condiciones.

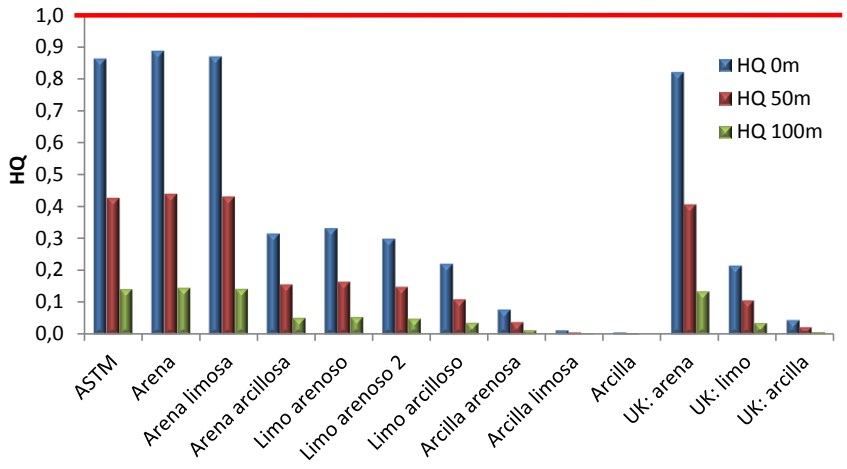

Figura 2.17. Análisis de sensibilidad para los tipos de suelo.

2.4 Estudio comparativo de herramientas para la estimación de riesgos a la salud humana

La evaluación de riesgos a la salud humana no es una ciencia exacta, es necesario seleccionar una herramienta que se adecúe a las características del medio (Loney et al., 2007). El estudio comparativo de las herramientas empleadas en la estimación de riesgos se ha realizado tomando los valores de HQ derivados en el estudio del emplazamiento localizado en Ruiloba (ver tabla 2.9). El estudio se ha llevado a cabo para cada ruta de exposición.

Ingestión de suelo

Las herramientas RBCA y Risk-net calculan un HQ de 0,802 ya que emplean la misma ecuación. Sin embargo los resultados del CSOIL son prácticamente la mitad de los derivados por las otras herramientas. Comparando y simplificando las Ecs. 2.6 y 2.11, la tasa de ingestión de suelo es el parámetro causante de la divergencia (Ec. 2.16 para RBCA y Ec. 2.17 para CSOIL). Este parámetro está definido específicamente en cada modelo, por lo que el valor derivado en EE.UU. es el doble del establecido en Holanda.

RBCA: $IR_s \cdot 10^{-6}$ (2.16)

Risk-net: $AIDIC_n$ (2.17)

Contacto dérmico

El valor de HQ obtenido en esta ruta difiere de unos modelos a otros. La herramienta RBCA estima un valor de 0,594; mientras con Risk-net se obtiene un valor de 0,528. Esta diferencia de un 10 % se produce por la presencia del parámetro ABS_{gi} (0,89) en el denominador de la Ec. 2.9 empleada en el RBCA.

La herramienta CSOIL deriva un HQ de 0,027, un número 20 veces menor a los derivados con las otras herramientas. Esto es debido a que, a pesar de que el contacto dérmico es una ruta de exposición directa,

los parámetros definidos en cada modelo son diferentes. Por ello la comparación entre modelos no es tan sencilla como en el caso de la ingestión directa de suelo.

Los parámetros específicos definidos en RBCA se presentan en la Ec. 2.18, mientras la Ec. 2.19 muestra los parámetros específicos del CSOIL. Los parámetros en común han sido simplificados. Se puede asumir que SA es equivalente a $AEXP_{nin}$ y $AEXP_{nex}$, mientras ABS_d y ABS_{gi} son equivalentes a F_m. La diferencia por tanto radica en que los modelos del RBCA y Risk-net definen un parámetro global para la adherencia del suelo a la piel (M), mientras que el modelo del CSOIL define DAR_n, DAE_{nin}, DAE_{nex}, TB_{nin}, TB_{nex} and FRS_{in} para describir un fenómeno similar. Al incorporar el modelo CSOIL un mayor número de parámetros modificables, el estudio es más complejo, sin embargo describe con mayor fidelidad las condiciones de exposición, derivando HQs menores a los obtenidos con RBCA y Risk-net.

$$\text{RBCA: } \frac{SA \cdot M \cdot ABS_d \cdot 10^{-6}}{ABS_{gi}} \quad (2.18)$$

$$\text{Risk-net: } F_m \cdot DAR_n \cdot (AEXP_{nin} \cdot DAE_{nin} \cdot TB_{in} \cdot FRS_{in} + AEXP_{nex} \cdot DAE_{nex} \cdot TB_{nex}) \quad (2.19)$$

Ingestión de agua

Las herramientas RBCA y Risk-net calculan los mayores HQ a causa de la ingestión de agua: 3,335 y 3,342 respectivamente. Por el contrario, la herramienta CSOIL determina un HQ mucho menor (0,008). La gran diferencia mostrada por los resultados radica en el enfoque que contempla cada modelo ya que la ingestión de agua es una ruta de exposición indirecta.

Los modelos empleados en RBCA y Risk-net consideran que los contaminantes presentes en el suelo pueden lixiviar a las aguas, siendo posteriormente consumidas por los seres humanos (Ec. 2.20). Sin embargo, el modelo del CSOIL no contempla la posibilidad de una ingestión tan directa ya que en la mayoría de las ciudades de los países desarrollados existen sistemas de purificación y control de la calidad del

agua. El modelo empleado por CSOIL considera que las aguas afectadas podrían estar con contacto con tuberías que transporte agua previamente tratada. Algunos contaminantes serían capaces de migrar a través de la tubería, afectando a esa agua ya tratada y posteriormente ingerida (Ec. 2.21). Tal y como era de esperar, los resultados demuestran cómo la lixiviación y posterior ingestión de agua contaminada es una ruta de exposición mucho más peligrosa que la migración de los contaminantes a través de una tubería.

$$\text{RBCA: } \frac{\rho_s \cdot I \cdot W}{(\theta_{ags} + K_s \cdot \rho_s + H \cdot \theta_{ais}) * (I \cdot W + V_{subt} \cdot \delta_{subt})} \tag{2.20}$$

$$\text{Risknet: } D_{ag,const} \cdot D_{pe} \cdot LP * \frac{SD \cdot Z_{ag}}{Z_{ai} \cdot V_{ai} + Z_{ag} \cdot V_{ag} + K_d \cdot SD \cdot Z_{ag}} \tag{2.21}$$

La figura 2.18 ilustra las concentraciones máximas a las cuales el HQ no excede el valor máximo de 1,0 en cada modelo. El modelo empleado en CSOIL no estima riesgos para la fracción alifáticas EC21-40. La gran similitud entre los modelos del RBCA y Risk-net provoca, en general, un solapamiento de sus comportamientos. CSOIL es el modelo menos conservador, permite las concentraciones más altas en todas las rutas de exposición. Este modelo permite una concentración dos veces mayor que los modelos del RBCA y Risk-net para la ingestión de suelo. Las diferencias en la concentración máxima se ven incrementadas en el caso del contacto dérmico, presentando el modelo del CSOIL concentraciones 20 veces mayores a los otros dos modelos. Sin embargo la mayor divergencia en las concentraciones está presente en el caso de ingestión de agua, donde el valor estimado por el modelo del CSOIL es 50 veces mayor al obtenido en los modelos del RBCA y de Risk-net.

No es posible determinar un límite de concentración para la fracción alifática EC21-40 puesto que se supera su concentración de saturación (ATSDR, 1999). La relación entre concentraciones y riesgos es completamente lineal, solamente varía la pendiente en función de la ruta de exposición y la fracción estudiada.

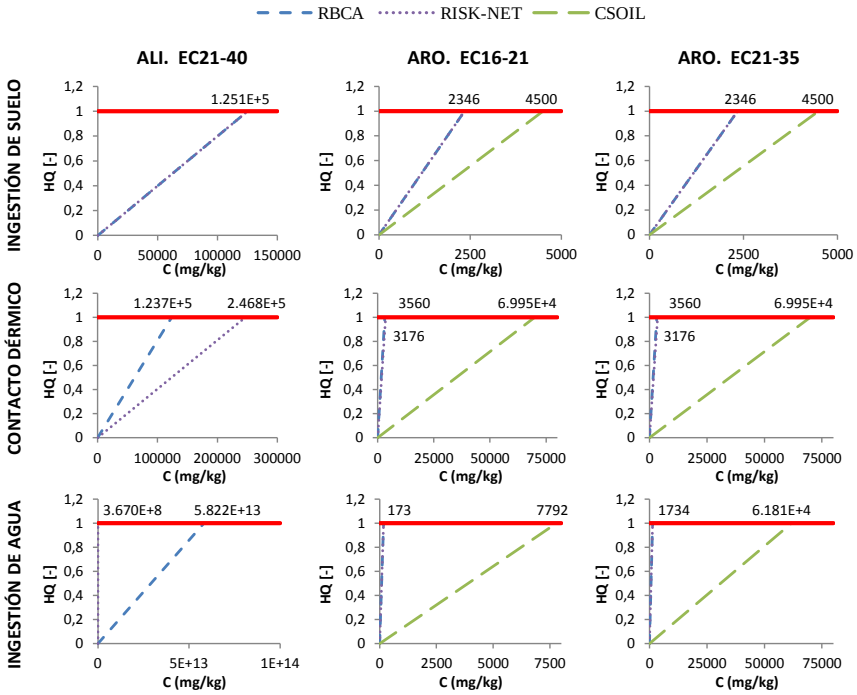

Figura 2.18. Máximas concentraciones de cada modelo que no suponen riesgos inaceptables.

2.5 Propuesta de actuación metodológica para la evaluación de riesgos en suelos contaminados por hidrocarburos

La evaluación de la calidad de los suelos y sus riesgos es un proceso en continuo desarrollo, adaptando los enfoques a las nuevas regulaciones. La evaluación de suelos afectados por HCs del petróleo se puede enfocar hacia el estudio del contenido total de las sustancias más comunes, como son TPH, PAH o BTEX, comparando el VI y la concentración total medida. Este enfoque es adecuado si se puede establecer con exactitud las sustancias presentes en el medio, sin embargo si no se conoce con seguridad la fuente de contaminación es preferible emplear un modelo que realice un barrido a todo el rango de HCs. El enfoque basado en las fracciones de TPH comprende el rango de HCs C5-C40, permitiendo la evaluación de riesgos a la salud humana a partir de las concentraciones de cada fracción. Con el fin de poder realizar un estudio comparativo entre modelos, ambos enfoques han sido homogenizados, estableciendo un límite máximo aceptable de 1,0.

Enfoque de contenido total

El primer enfoque para la evaluación de la calidad de los suelos es la comparación directa de la concentración medida frente al VI. Las muestras empleadas para este estudio fueron recogidas en Holanda, por lo que se adoptan como valores regulativos sus VIs (ver tabla 1.3, planteamiento). Se plantearon seis criterios de evaluación de riesgos (TPH, PAH, B, T, E y X), distinguiendo entre muestras seriamente y no seriamente contaminadas. Con el fin de homogeneizar el estudio se obtuvo un índice individual (I_i) para cada sustancia, definido como el ratio entre la concentración individual y el VI de la sustancia objeto de estudio (Ec 2.22). La homogenización permite establecer, en todos los casos, un valor máximo aceptable de 1,0.

$$I_i = C_i / VI_i \qquad (2.22)$$

Enfoque de fracciones

El segundo enfoque se basa en la evaluación de riesgos a la salud humana, empleando herramientas de predicción para determinar y cuantificar los riesgos potenciales asociados a una determinada sustancia. Al ser 1,0 el valor máximo aceptable de HQ, los valores de riesgos se obtuvieron directamente homogeneizados.

El procedimiento seguido para la obtención de los riesgos y su posterior evaluación se recoge en la figura 2.19. En primer lugar, el contenido total de TPH se divide en sus diferentes fracciones, distinguiendo entre alifáticos y aromáticos y también función de la longitud de cadena. Los riesgos para cada fracción individual se estiman empleando la herramienta CSOIL, adicionando posteriormente los HQs para obtener un riesgo global para la salud humana, HRI. La comparación de enfoques permite establecer cuatro casos diferentes en función de las concentraciones y los riesgos asociados a las mismas.

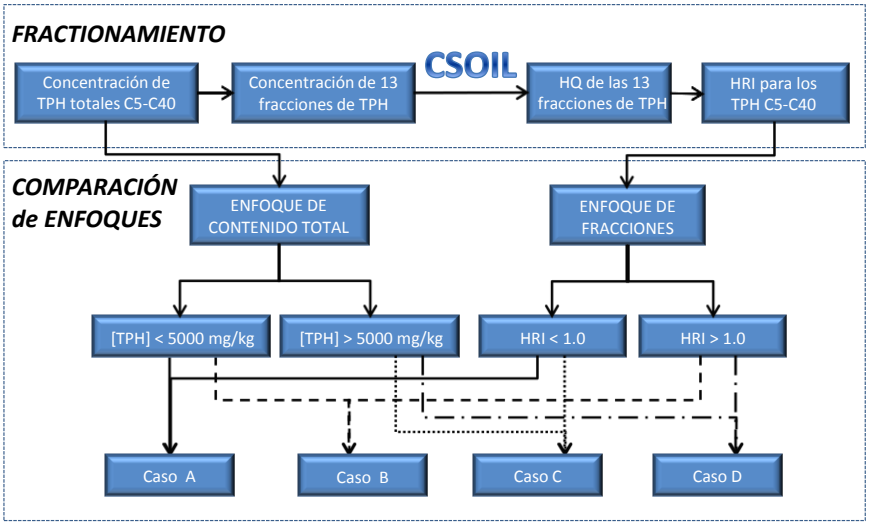

Figura 2.19. Metodología aplicada para la evaluación de riesgos a la salud humana causado por productos derivados del petróleo.

2.5.1 Evaluación individual de varias sustancias

La metodología seguida para la evaluación de riesgos de sustancias individuales presentes en los HCs se ha realizado en tres etapas, como muestra la figura 2.20. En la primera etapa se obtuvieron datos de concentraciones de TPH, PAH y BTEX. En la segunda etapa se compararon directamente las concentraciones de estas sustancias con los VIs, definiendo criterios individuales para cada variable. En la tercera etapa las variables fueron agrupadas, estableciendo relaciones entre contaminantes en función del producto que las contiene. Se definieron dos multivariables, la primera en relación a los BTEX (I_{BTEX}) y la segunda incluyendo las sustancias cuyo VI haya sido derivado teniendo en cuenta riesgos medioambientales y a la salud humana (I_{MV}), es decir, tanto PAH como BTEX.

Los datos fueron suministrados por la consultora TTE (van der Sterren, 2012), incluyendo 62 muestras de suelos recogidas por toda Holanda. Los datos se dividieron en productos, diferenciando entre aquellos que han sufrido procesos de degradación y los que no. Se aprecia un amplio rango de productos, desde los más ligeros (gasolina) hasta los más pesados (aceites pesados), incluyendo además queroseno y diésel. Las sustancias objeto de estudio fueron TPH, PAH y BTEX. No todas las sustancias se encuentran presentes en cada una de las muestras. Así, los BTEX no pudieron ser detectados en la mayoría de los suelos debido a su gran volatilidad. La tabla 2.16 recoge las concentraciones promedio de las sustancias individuales en función del producto causante del riesgo. Por lo general, los productos más pesados poseen mayores concentraciones de TPH y PAH, mientras los productos más ligeros presentan concentraciones elevadas de BTEX.

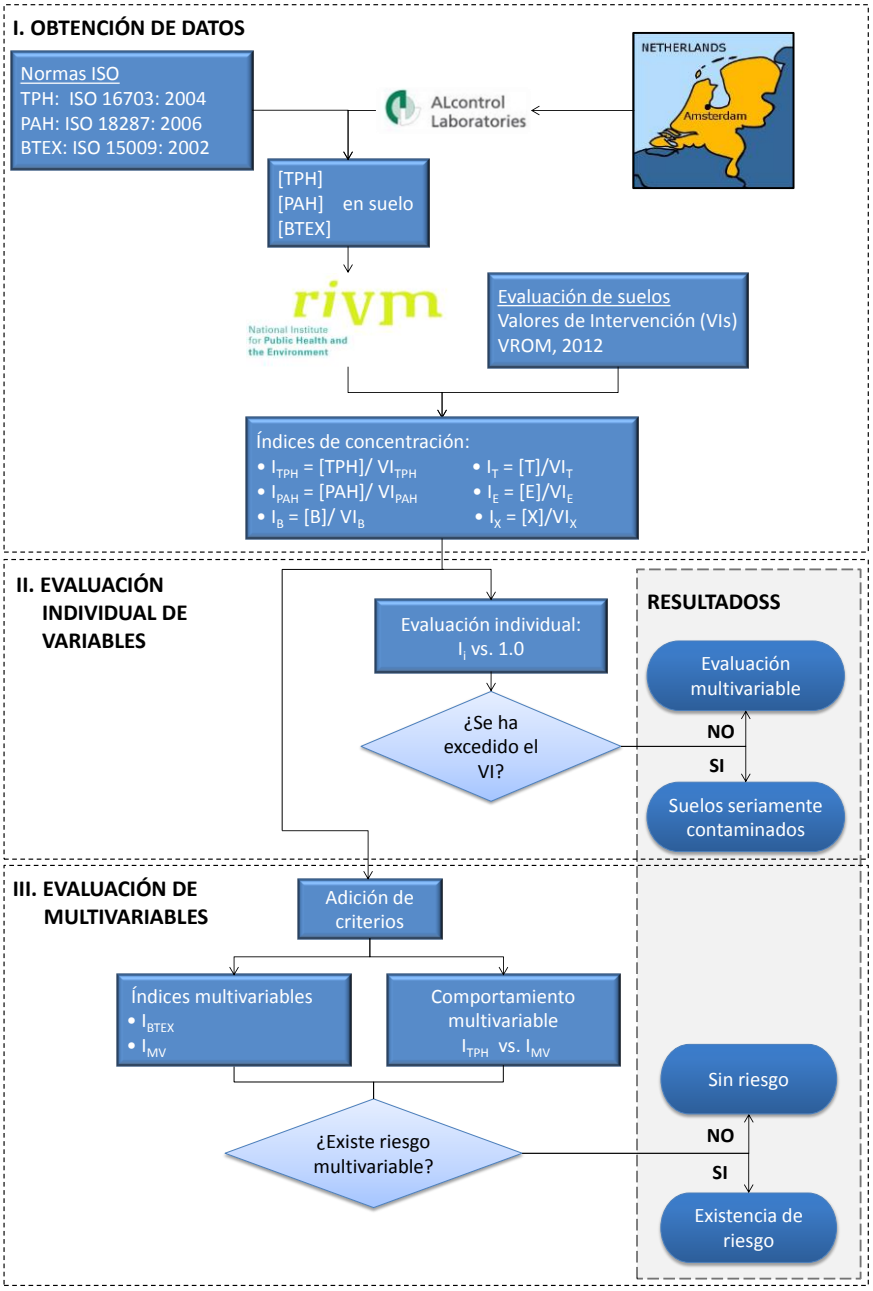

Figura 2.20. Metodología aplicada para llevar a cabo la evaluación de suelos afectados por HCs a través de las sustancias individuales presentes.

Tabla 2.16. Concentración promedio de las sustancias individuales en cada producto.

Producto	N	TPH (mg/kg)	PAH (mg/kg)	B (mg/kg)	T (mg/kg)	E (mg/kg)	X (mg/kg)
Gasolina	7	1127	13	1,67	121	82,08	549
Gasolina degradada	2	110	0,02	ND[(a)]	ND[(a)]	0,69	10,98
Queroseno	12	4323	25	0,86	6,58	13,11	67,62
Diésel	14	4212	41	0,16	ND[(a)]	1,28	5,81
Diésel degradado	13	3724	45	ND[(a)]	ND[(a)]	ND[(a)]	ND[(a)]
Aceite pesado	10	194058	2844	13,22	1,34	0,53	8,81
Ac. pesado degradado	4	126416	2252	ND[(a)]	ND[(a)]	ND[(a)]	ND[(a)]
Rango		*110-194058*	*0,02-2844*	*0-13,22*	*0-6,58*	*0-82,08*	*0-67,62*

(a) ND: no detectado

Los I_{TPH} e I_{PAH} fueron comparados para establecer la posible relación entre ellos, tal y como queda reflejado en la figura 2.21. Los resultados muestran que, de las 62 muestras, 18 poseían concentraciones inaceptables de TPH, mientras 25 estaban seriamente afectadas por PAH. Sendos índices presentan un comportamiento similar, en 17 muestras ambos establecen concentraciones inaceptables, mientras 36 muestras presentaban concentraciones por debajo de su VI. Sólo una muestra excedía únicamente el criterio de TPH, por ocho muestras que excedían únicamente el criterio de PAH. Las muestras afectadas por gasolina presentaron concentraciones de TPH y PAH por debajo del VI, y sólo dos de las 12 afectadas por queroseno estaban seriamente contaminadas por estas sustancias. Sin embargo, las muestras afectadas por productos más pesados obtuvieron en numerosos casos concentraciones de TPH y PAH superiores al VI. Las muestras afectadas

por diésel presentaron las mayores diferencias de comportamiento entre PAH y TPH. De las 27 muestras afectadas por este producto, seis de ellas tuvieron concentraciones de TPH superiores al VI, por las 11 muestras que presentaron valores de PAH por encima de su correspondiente VI.

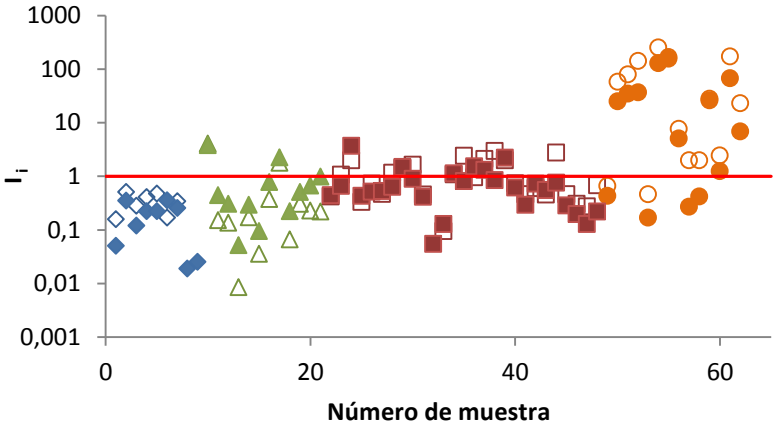

Figura 2.21. I_{TPH} (símbolos rellenos) e I_{PAH} (símbolos vacíos) para cada producto: gasolina (♦), queroseno (▲), diésel (■) y aceite pesado (●).

La figura 2.22 ilustra los valores de I_{TPH} e I_{PAH} para queroseno, diésel y aceite pesado. La gasolina ha sido incluida ya que en ningún caso presentaba valores superiores al VI. Se puede apreciar un comportamiento lineal para todo el rango de concentraciones y productos. Tomando el valor de 40 mg/kg como la concentración máxima aceptable de los PAH, la concentración equivalente de los TPH debería situarse alrededor de los 2000 mg/kg, por debajo del valor establecido en la normativa holandesa (VROM, 2012). Este valor coincide con el límite regulado en México para los TPH en suelos industriales (Iturbe et al., 2008).

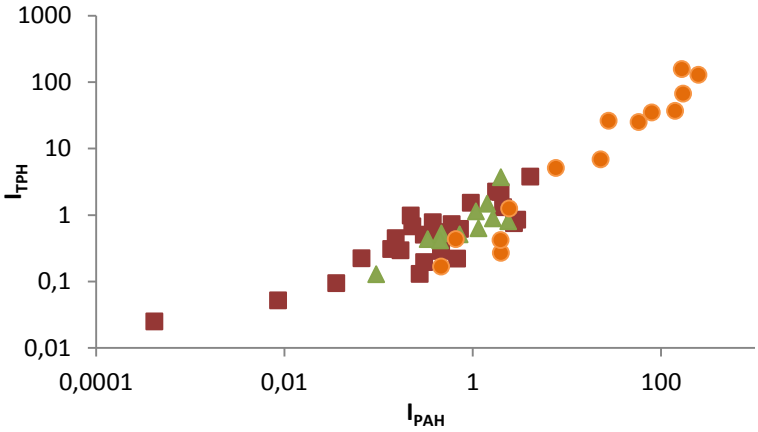

Figura 2.22. Relación entre I_{TPH} e I_{PAH} para diferentes productos: queroseno (▲), diésel (■) y aceite pesado (●).

Los BTEX fueron encontraron con mayor facilidad en los productos más volátiles. Se han estudiado dos enfoques para el estudio de los BTEX. En el primero se ha comparado individualmente la concentración de cada sustancia con su VI, recogido en la figura 2.23. Se detectaron xilenos en todas las muestras salvo una, afectada únicamente por benceno. El xileno se detectó tanto solo (seis muestras) como junto a benceno (tres muestras) o tolueno (cuatro muestras). Una muestra estaba afectada por tolueno, etilbenceno y xilenos. 16 muestras se vieron seriamente afectadas al menos por, al menos, uno de los BTEX.

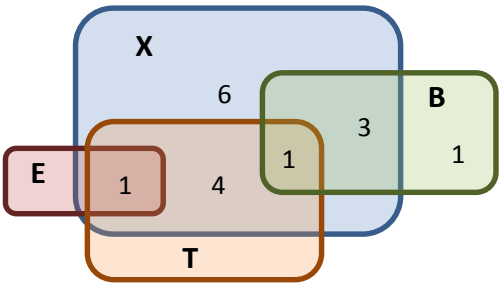

Figura 2.23. Número de muestras seriamente contaminadas en función del compuesto aromático volátil. B: benceno, T: tolueno, E: etilbenceno, X: xilenos.

Resulta esencial establecer las interacciones entre sustancias para determinar la calidad del suelo. La evaluación multivariable permite la aplicación de multicriterios para estandarizar la gestión del suelo. La primera aproximación realizada en este estudio consistió en la combinación de B, T, E y X en un solo índice (I_{BTEX}).

Con el fin de reducir el número de variables de los BTEX se calculó un I_{BTEX} como la adición de riesgos de cada sustancia (Ec. 2.23). La tabla 2.17 muestra el número de muestras afectadas por cada producto y su porcentaje del total para el estudio de BTEX individuales y para I_{BTEX}. Una de las muestras afectadas por diésel fue considerada como seriamente contaminada cuando se aplicó el criterio de I_{BTEX}. Sin embargo la mayoría de las muestras mostraron el mismo comportamiento, por lo que se puede tomar I_{BTEX} como un criterio válido para la evaluación de estas sustancias.

$$I_{BTEX} = I_B + I_T + I_E + I_X \qquad (2.23)$$

Tabla 2.17. Número de emplazamientos seriamente contaminados por cada producto para los escenarios de interacción de BTEX. Entre paréntesis se presenta el porcentaje de emplazamientos que se ven afectados.

Producto	**BTEX individuales**	**I_{BTEX}**
Gasolina	7 (100)	7 (100)
Gasolina degradada	0 (0)	0 (0)
Queroseno	7 (58)	7 (58)
Diésel	0 (0)	1 (7)
Diésel degradado	0 (0)	0 (0)
Aceite pesado	2 (20)	2 (20)
Ac. pesado degradado	0 (0)	0 (0)
∑ Productos	*16 (26)*	*17 (27)*

El estudio de los índices individuales da como resultado el número muestras que poseen riesgos para cada sustancia, pero no refleja el número real de muestras contaminadas. La adición de estos índices sí permite determinar el número total de muestras contaminadas por cualquiera de las sustancias. En este estudio el primer criterio evalúa I_{TPH}, el segundo incluye I_{PAH} y el tercero considera I_{BTEX}. Cuando una muestra ha excedido la concentración máxima en un criterio, no en necesario evaluarla en los siguientes criterios.

La tabla 2.18 recoge el número de muestras que excedieron el criterio I_{TPH}, I_{PAH} o I_{BTEX}. El estudio de los PAH detectó que ocho muestras cuyo valor de TPH no superaba el VI, poseían concentraciones inaceptables de PAH, aumentando el número de muestras contaminadas de 18 a 26. La inclusión de los BTEX en el estudio modificó la calidad de numerosas muestras, ya que estas sustancias poseen grandes efectos tóxicos incluso a bajas concentraciones (ATSDR, 1999). 14 muestras con concentraciones aceptables de TPH y PAH presentaban valores de BTEX supriores al VI, aumentando el número de muestras seriamente contaminadas de 26 a 40. Por lo general, se detectaron concentraciones inaceptables de TPH y PAH en las muestras afectadas por los productos más pesados, sin embargo se hallaron BTEX en concentraciones inaceptables en los productos más ligeros.

Como se expuso con anterioridad, el VI de PAH y BTEX está basado en estudios toxicológicos, por lo que los índices de estas sustancias fueron agrupados en un índice multivariable (I_{MV}), mediante la adición de los mismos (Ec. 2.24). El segundo multicriterio abordó la comparación de los índices cuyas sustancias no poseen un VI basado en riesgos (I_{TPH}) y los que sí contemplan el riesgo en su VI (I_{MV}).

$$I_{MV} = I_{PAH} + I_{BTEX} \qquad (2.24)$$

La interacción entre I_{MV} e I_{TPH} ayudó a determinar si el VI de los TPH es equivalente a su riesgo asociado, o por el contrario responde a un valor excesivamente conservador.

Tabla 2.18. Número de emplazamientos seriamente contaminados por cada producto y para cada criterio. Entre paréntesis se presenta el porcentaje de emplazamientos que se ven afectados.

Producto	TPH	PAH	BTEX	NA[(a)]
Gasolina	0 (0)	0 (0)	7 (100)	0 (0)
Gasolina degradada	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2 (100)
Queroseno	2 (17)	0 (0)	6 (50)	4 (33)
Diésel	3 (21)	4 (29)	1 (7)	6 (43)
Diésel degradado	3 (23)	2 (15)	0 (0)	8 (62)
Aceite pesado	6 (60)	2 (20)	0 (0)	2 (20)
Ac. pesado degradado	4 (100)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
∑ Productos	*18 (29)*	*8 (13)*	*14 (23)*	*22 (35)*

(a) NA: no seriamente afectado por TPH, PAH ni BTEX.

La figura 2.24 muestra comparación entre I_{MV} e I_{TPH} para todas las sustancias, estableciendo cuatro zonas en función de los VIs:

- Zona α: I_{TPH} e I_{MV} se encuentran por debajo de sus VIs.
- Zona β: I_{TPH} está por encima pero I_{MV} está por debajo de su VI.
- Zona γ: I_{MV} está por encima pero I_{TPH} está por debajo de su VI.
- Zona δ: I_{TPH} e I_{MV} se encuentran por encima de sus VIs.

Por lo general ambos índices presentan un comportamiento similar. Únicamente las muestras afectadas por gasolina presentan valores de I_{MV} muy altos incluso a bajos valores de I_{TPH}. Esto se debe a la presencia de BTEX en este producto, incrementando sus riesgos. Las muestras localizadas en las zonas α y δ presentan un comportamiento similar para I_{TPH} e I_{MV}, mientras que las muestras localizadas en las zonas β y γ dan lugar a diferentes calidades de suelo. Estas dos zonas deben ser evaluadas cuidadosamente para determinar las causas de la diferencia en el comportamiento de ambos índices. Existe una sola muestra en la

zona β y está muy cerca del límite, por el contrario en la zona γ se encuentran numerosas muestras afectadas por diferentes productos, mayoritariamente gasolina y queroseno.

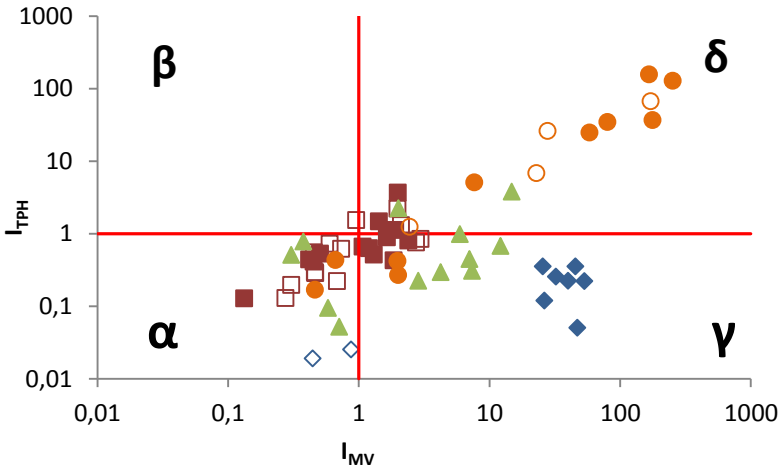

Figura 2.24. I_{TPH} frente a I_{MV} para los diferentes productos y sus respectivos límites de aceptabilidad. Los productos son: gasolina (♦), gasolina degradada (◊), diésel (■), diésel degradado (□), aceites pesados (●), aceites pesados degradados (○) y queroseno (▲).

La tabla 2.19 recoge el número y porcentaje de muestras que excedían los límites aceptables de I_{MV} e I_{TPH}, incluyendo además las zonas γ y δ descritas en la figura 2.24. 38 muestras presentaron el mismo comportamiento para I_{MV} e I_{TPH}, 21 de ellas en la zona α y 17 en la zona δ. En la zona γ había 23 muestras seriamente contaminadas, donde los productos con menor peso molecular fueron detectados en mayores porcentajes, desde 100 % de las muestras afectadas con gasolina hasta el 0 % de los aceites pesados degradados, pasando por el 50 % de las muestras con queroseno, el 43 % de las muestras con diésel, el 15 % con diésel degradado o el 20 % con aceites pesados.

Los resultados ponen de manifiesto la validez de I_{TPH} como indicador para la evaluación de la contaminación por productos medios y pesados. Sin embargo este indicador no es capaz de detectar los riesgos en

muestras afectadas por productos más ligeros como la gasolina. Por este motivo I_{MV} se muestra como un indicador adecuado para la evaluación de cualquier tipo de producto, desde los más pesados a los más ligeros, ya que incluye une serie de sustancias con propiedades físico-químicas diferentes basadas en estudios de toxicidad.

Tabla 2.19. Número de emplazamientos seriamente contaminados por cada producto para TPH, MV y las zonas γ y δ. Entre paréntesis se presenta el porcentaje de emplazamientos que se ven afectados

Producto	**I_{TPH}**	**I_{MV}**	**Zona γ**	**Zona δ**
Gasolina	0 (0)	7 (100)	7 (100)	0 (0)
Gasolina degradada	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Queroseno	2 (17)	8 (67)	6 (50)	2 (17)
Diésel	3 (21)	9 (64)	6 (43)	3 (21)
Diésel degradado	3 (23)	4 (31)	2 (15)	2 (15)
Aceite pesado	6 (60)	8 (80)	2 (20)	6 (60)
Ac. pesado degradado	4 (100)	4 (100)	0 (0)	4 (100)
∑ Productos	*18 (29)*	*40 (65)*	*23 (37)*	*17 (27)*

La metodología planteada en este apartado para la evaluación de la calidad del suelo puede ser aplicada a cualquier tipo de suelo, es una propuesta de actuación en caso de contaminación con HCs. Las condiciones del suelo empleadas fueron las especificadas en la regulación Holandesa: pH de 6, contenido de arcilla del 25 % y contenido de materia orgánica del 10 %. SI el porcentaje de materia orgánica en el emplazamiento estudiado fuera diferente, los VIs deberían ser ajustados en base al valor de la materia orgánica (VROM, 2012). Esta influencia del tipo de suelo debe ser tenida en cuenta a la hora de realizar un análisis de riesgos ya que puede modificar en gran medida la toxicidad del emplazamiento estudiado, como ha quedado reflejado en el apartado de sensibilidad paramétrica.

2.5.2 Evaluación de las fracciones de TPH

Los resultados obtenidos en la evaluación de fracciones de TPH han permitido establecer dos valores e calidad de suelo: un valor objetivo (VO), por encima del cual se precisa un análisis específico de riesgo, y un valor de intervención (VI) por encima del cual la concentración es inaceptable y se debe evaluar la necesidad de remediación. Los datos emplearon para este estudio han sido los mismos a los utilizados en la evaluación individual de sustancias, suministrados por la consultora TTE (van der Sterren, 2012), incluyendo 62 muestras de suelos recogidas por toda Holanda (ver tabla 2.16). En estudio sólo se tomaron los datos relativos a las concentraciones de TPH totales y las concentraciones de las fracciones.

Como se ha expuesto a lo largo de todo el documento, existen grandes diferencias entre las propiedades físico-químicas de los HCs. Por ello se han propuesto tres rangos de HCs sin diferenciar entre alifáticos y aromáticos para que el proceso de toma de decisiones sea lo más sencillo posible. Para contemplar tanto las sustancias volátiles como las semivolátiles en la metodología de evaluación de riesgos por fracciones de TPH, se seleccionaron las fracciones propuestas en un documento desarrollado por un grupo de especialistas en TPH (Weisman, 1998). De acuerdo a este documento se emplean 6 fracciones alifáticas (C5-C6, C6-C8, C8-C10, C10-C12, C12-C16 y C16-C21) y 7 aromáticas (C5-C7, C7-C8, C8-C10, C10-C12, C12-C16, C16-C21 y C21-C35). La herramienta seleccionada fue CSOIL, estableciendo el escenario por defecto en la regulación Holandesa, residencial con jardín. Todas las potenciales vías de migración (suelo, agua, aire y vegetales) fueron incluidas, considerando como receptores tanto adultos como niños. El suelo se ha caracterizado por un pH de 6, contenido de arcilla del 25 % y contenido de materia orgánica en base seca del 10 %, valores por defecto de la normativa Holandesa (VROM, 2012).

La evaluación de riesgos mediante HRI en el rango de TPH C5-C40 ha dado como resultado 54 muestras con riesgos inaceptables para la salud humana, por 18 muestras con concentraciones superiores al VI. La

comparación de los resultados muestra que el enfoque basado en las fracciones es más restrictivo ya que estima un mayor número de muestras contaminadas, reflejado en la figura 2.25. Evaluando cada producto individualmente se advierte la presencia de valores de HRI inaceptables en todas las muestras afectadas por gasolina y queroseno, las cuales sin embargo no superan los límites de concentración máximos aceptables. La tendencia de la mayoría de muestras afectadas por diésel es similar, con riesgos inaceptables para el enfoque de fracciones pero aceptables para el contenido total. Por el contrario, los aceites pesados presentan para los dos enfoques un número similar de muestras seriamente afectadas.

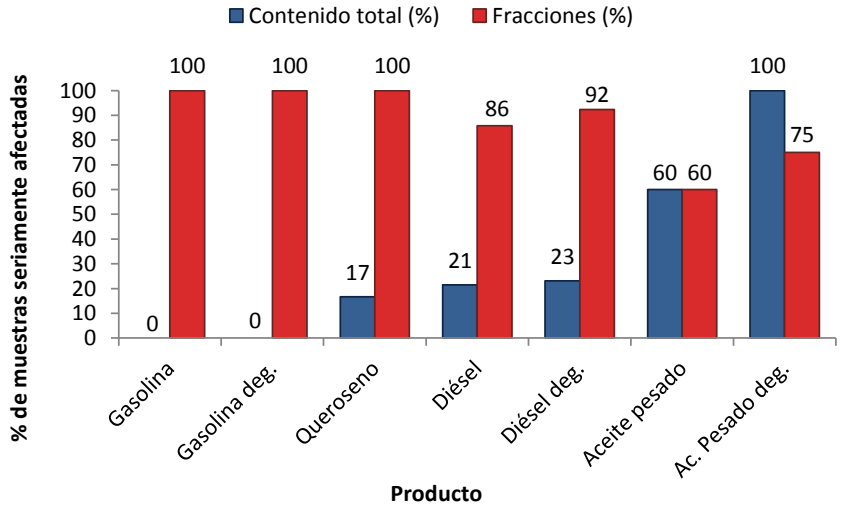

Figura 2.25. Porcentaje de muestras seriamente contaminadas en el rango de HCs C5-C40, para los enfoque de contenido total y fracciones.

El enfoque basado en el contenido total de TPH describe bien los riesgos de muestras afectadas por productos pesados, mientras que los productos más ligeros deberían presentar límites de concentración menores. A pesar de que el rango de TPH definido en las regulaciones es C10-C40 (RD, 2005; VROM, 2012), en este estudio se pretende incluir el efecto de los TPH en el rango C5-C40.

Comparación de enfoques

La comparación de los resultados obtenidos en cada enfoque se efectuó por separado para fracciones volátiles (C5-C10) y semivolátiles (C10-C40). La división entre estas fracciones se llevó a cabo en base a su volatilidad. En primer lugar se estudiaron las fracciones semivolátiles desde C10 hasta C40. En segundo lugar se estudiaron los efectos de las fracciones volátiles de C5 a C10, con el fin de establecer la importancia de la inclusión de este grupo en el estudio de los HCs. No todas las muestras presentaban concentraciones de compuestos volátiles, ocho de las muestras no están incluidas en el estudio de los volátiles, afectadas por: diésel (una muestra), diésel degradado (una muestra), aceite pesado (tres muestras) y aceite pesado degradado (tres muestras).

La figura 2.26 ilustra esquemáticamente la locación de los diferentes casos de estudio. La comparación de los enfoques, expresados mediante los resultados de I_{TPH} (concentraciones) y HRI (riesgos), agrupan los emplazamientos en cuatro casos diferentes:

- Caso A: $I_{TPH} < 1$ y HRI < 1.
- Caso B: $I_{TPH} < 1$ pero HRI > 1.
- Caso C: $I_{TPH} > 1$ pero HRI < 1.
- Caso D: $I_{TPH} > 1$ y HRI > 1.

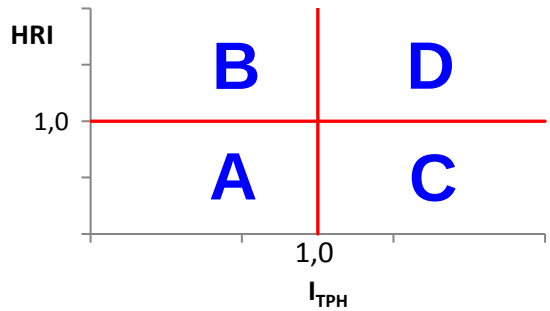

Figura 2.26. Casos propuestos de acuerdo al VI de los TPH y el riesgo máximo aceptable (1,0).

Comparación de enfoques para HCs C10-C40

La tabla 2.20 presenta la distribución de las 62 muestras de suelos afectadas por los productos en el rango C10-C40, de acuerdo a los casos A, B, C y D. Las muestras afectadas por aceites pesados presentaron los mismos resultados de calidad en 12 de las 14 muestras, sólo dos muestras correspondieron al caso C. Sin embargo, 31 de las 48 muestras contaminadas con productos más ligeros presentaron valores inaceptables de riesgos pero no de concentraciones, correspondiendo al caso B. Estos resultados sugieren un VI para los HCs semivolátiles ligeros menor del actual (5000 mg/kg).

Tabla 2.20. Distribución de muestras contaminadas de acuerdo a los casos propuestos y los productos para HCs C10-C40. (Deg: degradado).

	Gasolina		**Queroseno**		**Diésel**		**Ac. pesado**	
	No deg.	*Deg.*	*No deg.*	*Deg.*	*No deg.*	*Deg.*	*No deg.*	*Deg.*
A	1	2	0	-	3	3	4	0
B	6	0	10	-	8	7	0	0
C	0	0	0	-	0	0	1	1
D	0	0	2	-	3	3	5	3

Los resultados presentados en esta sección describen un comportamiento diferente para cada producto, por lo tanto estos productos serán agrupados en ligeros semivolátiles C10-C20 (gasolina, queroseno y diésel) y pesados semivolátiles C20-C40 (aceites pesados).

La figura 2.27 muestra la distribución de muestras en el caso de los HCs semivolátiles ligeros. La gasolina (rombos), queroseno (triángulos) y diésel (cuadrados) presentaron una tendencia similar, encontrándose la mayoría de las muestras en una franja muy delimitada. Las muestras afectadas por gasolina y queroseno presentaron riesgos ligeramente superiores a las muestras afectadas por diésel para un mismo valor de

concentración. Todas las muestras corresponden a los A, B y D, no existiendo muestras que cumplan el caso C. El rango que abarca el comportamiento de estos productos para los HCs semivolátiles ligeros sugiere un VO de 200 mg/kg y un VI de 3000 mg/kg.

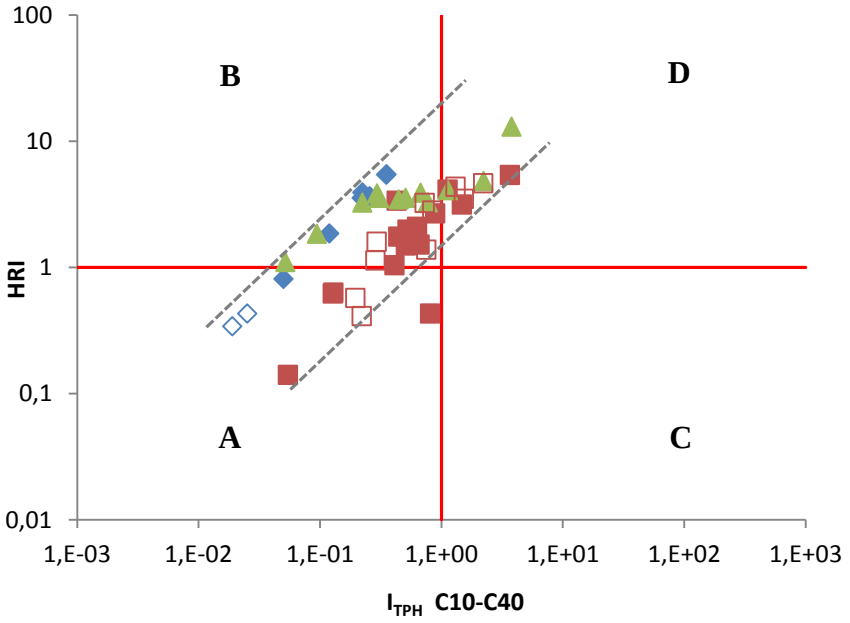

Figura 2.27. Comparación de HRI e I_{TPH} paras HCs semivolátiles ligeros. Los productos son: gasolina (♦), gasolina degradada (◊) queroseno (▲), diésel (■), diésel degradado (□). Se han representado los valores límite aceptables y los límites del rango de muestras.

La figura 2.28 ilustra la distribución de muestras en el caso de los HCs semivolátiles pesados. Las muestras presentaron una tendencia similar, pero no ha sido posible establecer un rango claramente delimitado. En base a los resultados obtenidos, el VO debería ser 5000 mg/kg, coincidiendo con el VI regulado para todo el rango de HCs semivolátiles. La concentración que aseguraría riesgos inaceptables debería ser muy superior al límite de solubilidad en el suelo (Lijzen et al., 2001), por lo tanto no se propone ningún VI para los HCs semivolátiles pesados.

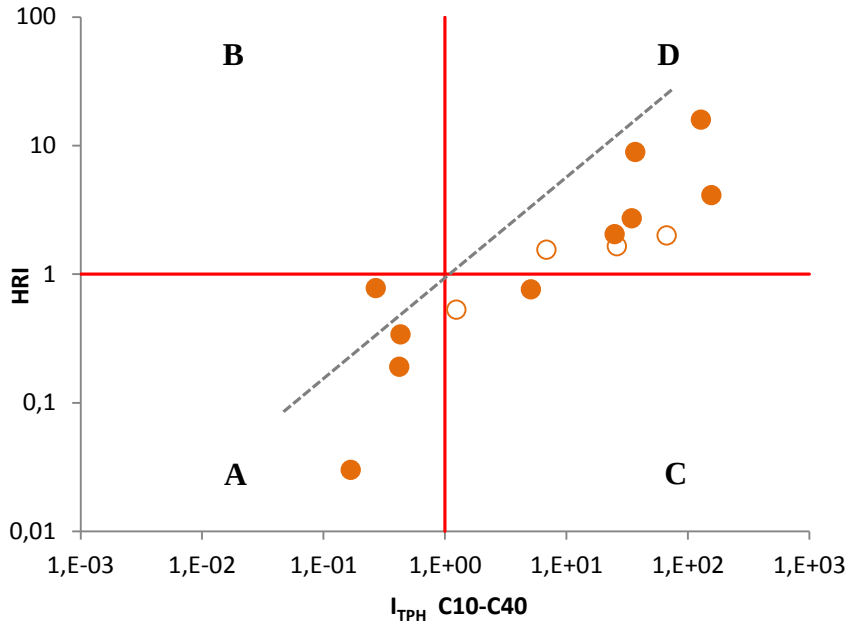

Figura 2.28. Comparación de HRI e I_{TPH} paras HCs semivolátiles pesados. Los productos son: aceites pesados (●) y aceites pesados degradados (○). Se han representado los valores límite aceptables y el límite inferior del rango de muestras.

Comparación de enfoques para HCs C5-C10

La tabla 2.21 presenta la distribución de las 54 muestras de suelos afectadas por los productos en el rango C5-C10, de acuerdo a los casos A, B, C y D. El valor máximo de riesgo aceptable se mantiene en 1,0.

Ante la ausencia de un VI regulado para los HCs volátiles, se ha adoptado como límite la concentración de 5000 mg/kg para poder comparar los resultados de los HCs volátiles y semivolátiles, a pesar de que este VI se encuentre definido únicamente para el rango de semivolátiles. Los resultados mostraron unos resultados de calidad de suelo similares en siete de las ocho muestras afectadas por aceites pesados. Sin embargo, las muestras afectadas por gasolina y queroseno presentaron valores inaceptables de riesgos pero no de concentraciones. De las 54 muestras evaluadas, 38 se correspondieron con el caso B, sugiriendo que el VI

para las fracciones volátiles (C5-C10) debería ser mucho menor que 5000 mg/kg, como ya se evidenció en la figura 2.23.

Tabla 2.21. Distribución de muestras contaminadas para HCs C5-C10, de acuerdo a los productos y los casos propuestos. (Deg: degradado).

	Gasolina		**Queroseno**		**Diésel**		**Ac. pesado**	
	No deg.	*Deg.*	*No deg.*	*Deg.*	*No deg.*	*Deg.*	*No deg.*	*Deg.*
A	0	0	0	-	5	4	4	1
B	7	2	12	-	8	8	0	0
C	0	0	0	-	0	0	1	0
D	0	0	0	-	0	0	2	0

La figura 2.29 muestra la relación entre HRI e I_{TPH} para las fracciones volátiles C5-C10. La concentración de 5000 mg/kg se ha representado por una línea punteada para indicar que no es el VI real de los volátiles. Se puede observar un comportamiento lineal para todos los productos. La mayoría de las muestras corresponden al caso B, presentando riesgos inaceptables pero concentraciones por debajo del límite de aceptabilidad. Sólo la concentración de dos muestras afectadas por aceites pesados se encontró por encima de 5000 mg/kg. Además, los riesgos de las muestras afectadas por aceites pesados fueron menores a los de muestras afectadas por otros productos, debido a la menor toxicidad de las fracciones volátiles del aceite pesado (mayoritariamente C8-C10) con respecto a las demás fracciones volátiles (Weisman, 1999).

Como se ha mencionado con anterioridad, el comportamiento de los diferentes productos se encuentra dentro de un rango muy definido. En base a la tendencia observada, el valor máximo aceptable de 1,0 para HRI correspondería a un I_{TPH} de 0,02, dando una concentración máxima aceptable de 100 mg/kg. Este valor es 50 veces menor al VI para los TPH totales en el rango C10-C40. El rango observado sugiere el establecimiento de un VO de 20 mg/kg y un VI de 100 mg/kg para los

HCs volátiles. Estos valores se deben a la gran volatilidad de los compuestos incluidos en el estudio. Si se ha producido una fuga y se analiza inmediatamente sí se pueden detectar concentraciones importantes, en caso contrario los valores serán realmente bajos. Además, los valores recomendados en este estudio son genéricos, en caso de que la concentración se encuentre dentro del rango VO-VI, se debería realizar un análisis específico de riesgo. De todas formas, si se encontraran concentraciones elevadas de compuestos volátiles, sería recomendable realizar el estudio de sustancias individuales para establecer los riesgos.

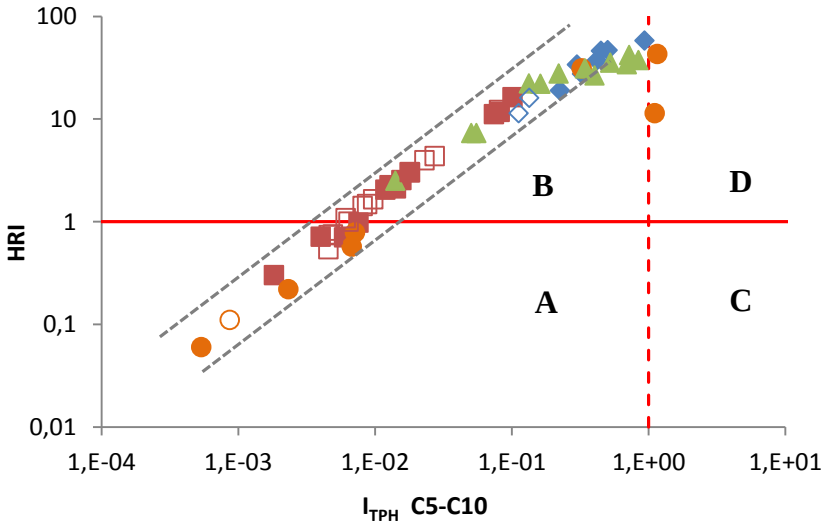

Figura 2.29. Comparación de HRI frente a I_{TPH} para las fracciones C5-C10. Los productos son: gasolina (♦), gasolina degradada (◊), diésel (■), diésel degradado (□), aceite pesado (●), aceite pesado degradado (○) y queroseno (▲). También se han representado el valor máximo de riesgo aceptable y el VI. El VI se representa con una línea punteada para indicar que no existe valor para los HCs volátiles, por lo que se ha tomado el VI de los HCs semivolátiles.

Propuesta de actuación en emplazamientos afectados por hidrocarburos del petróleo

En función de los resultados obtenidos, se ha propuesto una metodología de evaluación se emplazamientos afectados por HCs del petróleo, recogida en la figura 2.30. Esta metodología diferencia rangos de concentración y de fracciones. En el caso de HCs volátiles, el VO recomendado es 20 mg/kg ya que se considera que concentraciones menores conllevan riesgos aceptables. El VI es 100 mg/kg, por encima de esta concentración el suelo se debería considerar directamente como contaminado. En los emplazamientos que presenten concentraciones entre estos dos valores se debería realizar una evaluación de riesgos específica.

El estudio de los HCs semivolátiles diferencia entre productos ligeros y pesados. El rango de HCs semivolátiles ligeros (C10-C20) viene descrito por la gasolina, queroseno y diésel. Se recomienda un VO de 200 mg/kg y un VI de 3000 mg/kg. Al igual que en el caso de los volátiles, en los emplazamientos cuyas concentraciones detectadas se sitúen entre estos dos valores, se debería efectuar una evaluación de riesgos específica. Finalmente, para los HCs semivolátiles pesados (C20-C40), descritos por los aceites pesados, se recomienda un VO de 5000 mg/kg. Por encima de este valor se debe realizar una evaluación de riesgos específica, no estableciendo ningún VI. Cabe recordar las condiciones de suelo para las cuales estos valores han sido derivados: pH del suelo de 6, contenido de arcilla del 25 % y contenido de materia orgánica de 10 % (VROM, 2012).

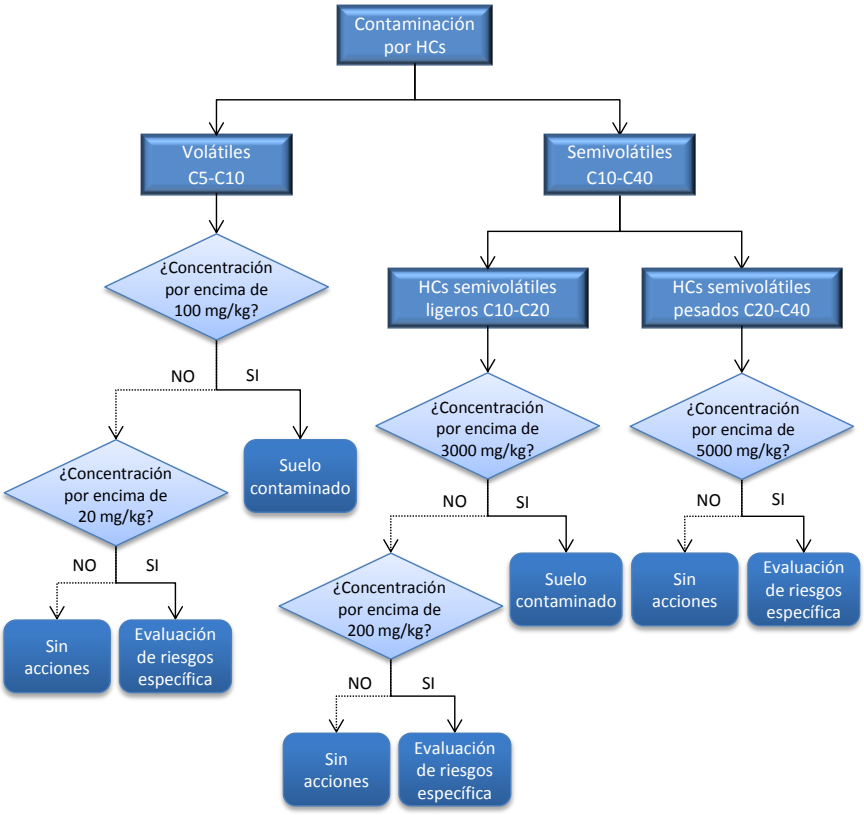

Figura 2.30. Procedimiento para la evaluación de emplazamientos afectados por HCs del petróleo.

2.6 Referencias del Capítulo 2

Abdaal, A., Jordan, G., Szilassi, P. Testing contamination risk assessment methods for mine waste sites. *Water Air Soil Pollut.* **2013**, 224, 1416.

APAT (Environmental Protection and Technical Service Agency). Methodological Criteria for Risk Assessment application to Contaminated Sites (Rev.2). Environmental Protection and Technical Service Agency, Rome, Italy. **2008**.

ASTM (American Society for Testing and Materials). Standard Guide for Risk-Based Corrective Action, ASTM E-2081-00. Philadelphia, PA, USA. **2004**.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, USA. **1999**.

Brand, E., Otte, P.F., Lijzen, J.P.A. CSOIL 2000 an exposure model for human risk assessment of soil contamination; A model description. RIVM Report 711701054. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, the Netherlands. **2007**.

Buerkle. Muestreadores. **2013**. Disponible en: http://www.buerkle.de. Último acceso en octubre 2013.

Cai, Z., Zhou, Q., Peng, S., Li, K. Promoted biodegradation and microbiological effects of petroleum hydrocarbons by Impatiens balsamina L. with strong endurance. *J. Hazard. Mater*. **2010**, 183 (1-3), 731–737.

Chon, H., Ohandja, D., Voulvoulis, N. A risk-based approach to prioritise catchments for diffuse metal pollution management. *Sci. Total Environ.* **2012**, 437, 42-52.

Connor, J.A., Bowers, R.L., McHugh, T.E., Spexet, A.M.H. User's manual RBCA Tool Kit for Chemical Releases. GSI Environmental, Inc., Houston, TX, USA. **2009**.

Falconi, M., Quercia, F., Schamann, M., Tarvainen, T., Vecchio, A., Wepner, M. PRA.MS: scoring model and algorithm, volume III. In: Towards an EEA Europe-wide assessment of areas under risk for soil contamination. European Environment Agency, Copenhagen, Denmark. **2005**.

Fowler, M., Grasby, S.E. Hydrocarbons and water in the Western Canada Sedimentary Basin — A tale of two fluids. *J. Geochem. Explor.* **2006**, 89 (1-3), 112-114.

Gobierno de Cantabria. Consejería de Desarrollo Rural, Ganadería, Pesca y Biodiversidad, Cantabria. **2013**. Disponible en: http://www.cantabria.es. Último acceso en octubre 2013.

Gustafson, J.B., Tell, J.G., Orem, D. (Eds.). Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations. Volume 3 of the Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group series. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA, USA. **1997**.

Haeseler, F., Behar, F., Garnier, D., Chenet, P-Y. First stoichiometric model of oil biodegradation in natural petroleum systems Part I – The BioClass 0D approach. *Org. Geochem.* **2010**, 41 (10), 1156-1170.

Hontoria C., Rodríguez-Murillo J.C., Saa A. Contenido de carbono orgánico en suelo y factores de control en la España peninsular. Edafología. **2004**, 11 (2), 149-157.

ICANE (Instituto Cántabro de Estadística). Instituto Cántabro de Estadística, Santander, España. **2013**. Disponible en: http://www.icane.es. Último acceso en septiembre de 2013.

IHOBE S.A. Manual práctico para la investigación de la contaminación del suelo. Depósito legal: Bi-2015-03. Bilbao, España. **2002**.

ISO (International Organization for Standardization). Soil Quality - Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and volatile halogenated hydrocarbons. Purge-and-trap method with thermal desorption, ISO 15009: 2002. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. **2002**.

ISO. Soil Quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography, ISO 16703: 2004. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. **2004**.

ISO. Soil Quality - Sampling Part 5: Guidance on the procedure for the investigation of urban and industrial sites with regard to soil contamination, ISO 10381-5: 2005. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. **2005a**.

ISO. Soil Quality - Pretreatment of samples by freeze-drying for subsequent analysis, ISO 16720: 2005. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. **2005b**.

ISO. Sludge, treated biowaste and soil. Guidance for sample pretreatment, EN 16179: 2012. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. **2012**.

Iturbe, R., Castro, A., Perez, G., Flores, C., Torres, L.G. TPH and PAH concentrations in the subsoil of polyduct segments, oil pipeline pumping stations, and right-of-way pipelines from Central Mexico. *Environ. Geol.* **2008**, 55 (8), 1785-1795.

LDEQ (Louisiana Department of Environmental Quality). Risk Evaluation/Corrective Action Program (RECAP 2003), appendix D: Guidelines for Assessing Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Lead, Polychlorinated Dibenzodioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, and Non-Traditional Parameters. LDEQ, LA, USA. **2003**.

Lijzen, J.P.A., Baars, A.J., Otte, P.F., Rikken, M.G.J., Swartjes, F.A., Verbruggen, E.M.J., Van Wezel, A.P. Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and Groundwater. Human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic sediment and groundwater, RIVM report 711701 023. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands. **2001**.

Loney, C.B., Richardson, G.M., Leece, B.D., Wilson, R.M., Klee, U., MacLean, B.J. Comparison of contaminated site human health risk assessment approaches in Canada: Application of provincial methods to a hypothetical site. *Hum. Ecol. Risk Assess.* **2007**, 13(6), 1228-54

MARM (Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino). Aplicación informática para la valoración del informe preliminar de situación. Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino, España. **2006**.

McKnight, U.S., Finkel, M. A system dynamics model for the screening-level long-term assessment of human health risks at contaminated sites. *Environ. Modell. Softw.* **2013**, 40, 35-50.

NJDEP (New Jersey Department of Environmental Protection). Guidance on the human health based and ecologically based soil remediation criteria for number 2 fuel oil and diesel fuel oil. Office of Data Quality, NJ, USA. **2008**.

NJDEP. Analysis of Extractable Petroleum Hydrocarbon Compounds (EPH) in Aqueous and Soil/Sediment/Sludge Matrices, version 3.0. Office of Data Quality, NJ, USA. **2010**.

Park, I.S., Park, J.W. Determination of a risk management primer at petroleum-contaminant sites: Developing new human health risk assessment strategy. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 185 (2-3), 1374-1380.

PGOU (Plan General de Ordenación Urbana). Informe de Sostenibilidad Medioambiental, Ayuntamiento de Santander, España. **2012**. Disponible en: http://portal.ayto-santander.es. Último acceso en octubre 2013.

Pinedo, J., Ibáñez, R., Primo, O., Irabien, A. Hydrocarbon analysis for risk assessment in polluted soils. *Chem. Engineer. Transact.* **2012a**, 28, 79-84.

Pinedo, J., Ibáñez, R., Irabien, A. Risk assessment of Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs) fractions. *Chem. Engineer. Transact.* **2012b**, 28, 61-66.

Pinedo, J., Ibañez, R., Lijzen, J.P.A., Irabien, A. Assessment of Soil Pollution based on Total Petroleum Hydrocarbons and Individual Oil Substances. *J. Environ. Manage.* **2013a**, 130, 72-79.

Pinedo, J., Ibañez, R., Lijzen, J.P.A., Irabien, A. Human Risk Assessment of Contaminated Soils by Oil Products: Total TPH Content vs. Fraction Approach. *Hum. Ecol. Risk Assess.* **2013b**. DOI: 10.1080/10807039.2013.831264 (en prensa).

Popescu, I., Stanescu, R., Biasioli, M., Ajmone Marsan, F., Constantinescu, I. Assessing human risks through CSOIL exposure model for a soil contamination associated to heavy metals. *Univ. Politeh. Buchar. Sci. Bull.-Ser.* B. **2013**, 75 (1), 81-94.

RD 9/2005 de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. BOE nº 15 de 18 de enero de 2005, pp. 1833-1844. Madrid, España. **2005**.

RECONnet (Rete Nazionale sulla gestione e la Bonifica dei Siti Contaminati). User's manual of Risk-net, v.1.0, March 2012. Rome, Italy. **2012**.

Rodrigues, S.M., Pereira, M.E., Ferreira da Silva, E., Hursthouse, A.S., Duarte, A.C. A review of regulatory decisions for environmental protection: Part II—The case-study of contaminated land management in Portugal. *Environ. Int.* **2009**, 35 (1), 214-225.

SigPac (Sistema de información geográfica de parcelas agrícolas). España. **2013**. Disponible en: http://sigpac.mapa.es/fega/visor/. Último acceso en octubre 2013.

Strenge, D.L., Smith, M.A. Multimedia Environmental Pollutant Assessment System (MEPAS): Human Health Impact Module Description. Prepared for the U.S. Department of Energy, Contract DE-AC06-76RLO 1830, Pacific Northwest National Laboratory Richland, WA, USA. **2006**.

van der Sterren, G. Personal communication. Dataset of 62 samples of sites on which fraction analysis was performed. Provided by G. van der Sterren, The Three Engineers, TTE, Deventer, The Netherlands. Analysis was carried out by Alcontrol, Hoogvliet, The Netherlands. **2012**.

Verbruggen, E.M.J., Beek, M., Pijnenburg, J., Traas, T.P. Ecotoxicological environmental risk limits for total petroleum hydrocarbons on the basis of internal lipid concentrations. *Environ. Toxicol. Chem.* **2008**, 27 (12), 2436-2448.

Vianello, C., Maschio G. Risk analysis of natural gas pipeline: case study of a generic pipeline. *Chem. Engineer. Transact.* **2011**, 24, 1309-1314.

VROM. Soil Remediation Circular 2009. Staatscourant 3 April 2012. Nr. 6563. Ministry of Housing Spatial planning and the environment, The Hague, The Netherlands. **2012**.

Weisman, W. (Ed.). Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media. Volume 1 of the Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group series. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA, USA. **1998**.

Weisman, W. (Ed.). Human health risk-based evaluation of petroleum releases sites: implementing the working group approach. Volume 5 of the Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group series. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA, USA. **1999**.

Conclusiones
Conclusions

3.1 Conclusiones y progreso de la investigación

3.1.1 Conclusiones

El suelo es un medio receptor de una gran cantidad de contaminantes, pudiendo causar riesgos a la salud humana y el medioambiente. Esta Tesis desarrolla y aplica una metodología para la correcta evaluación del riesgo asociado al suelo cuando éste se ve afectado por hidrocarburos de petróleo. El desarrollo de una metodología para la toma y análisis de muestras es esencial para la correcta evaluación de riesgos. Se ha seleccionado como caso de estudio las actividades de almacenamiento y distribución de hidrocarburos de petróleo localizados en la Comunidad Autónoma de Cantabria, obteniendo las siguientes conclusiones:

i. El análisis de riesgo preliminar es una herramienta técnicamente útil para la reducción sistemática de una gran cantidad de emplazamientos. La aplicación de este análisis sobre 165 emplazamientos localizados en Cantabria ha permitido seleccionar ocho para la realización de las posteriores etapas.

ii. La cuantificación de los TPH ha permitido realizar un estudio comparativo entre las concentraciones detectadas y los valores límite regulados. La etapa de detección y cuantificación de fracciones hizo posible el posterior análisis de riesgos.

iii. El análisis de riesgo se ha llevado a cabo en emplazamientos tanto rurales como urbanos donde existía mayor probabilidad de exposición. Las herramientas RBCA, Risk-net y CSOIL han sido empleadas para el cálculo de riesgos en el emplazamiento rural. RBCA y Risk-net estimaron la ingestión de agua como la ruta de exposición con mayores riesgos, superando el valor máximo aceptable. Por el contrario, la herramienta CSOIL derivó riesgos aceptables en todas las rutas, siendo la ingestión de suelo la ruta con mayores riesgos. Los riesgos del emplazamiento urbano fueron derivados mediante la herramienta RBCA, definiendo al suelo como la vía de migración con mayores riesgos, no superando en ningún caso el límite máximo aceptable.

iv. La sensibilidad paramétrica realizada tomando como caso de estudio un emplazamiento urbano (Jardines Pereda) mostró como parámetros con mayor influencia en el riesgo final la altura y velocidad del aire en la zona de mezcla, y la longitud de suelo afectado paralela a la dirección del viento. En relación al tipo de suelo, los suelos arenosos presentan los mayores riesgos, debido a que su gran porosidad permite la migración de los vapores de los hidrocarburos volátiles.

v. El estudio comparativo de las herramientas para el cálculo de riesgos a la salud humana ha evidenciado las diferencias existentes entre modelos. Así, las herramientas RBCA y Risk-net están basadas en modelos similares, por lo que los riesgos derivados son muy parecidos. Por el contrario, CSOIL se basa en un modelo distinto, obteniendo riesgos muy diferentes. La ruta de exposición que presenta las mayores diferencias es la ingestión de agua. Las herramientas RBCA y Risk-net consideran que los contaminantes del suelo pueden lixiviar a las aguas posteriormente consumidas por los seres humanos. El modelo empleado por CSOIL considera que los contaminantes presentes en las aguas afectadas podrían migrar a través de una tubería, afectando al agua previamente tratada para su consumo.

vi. El estudio de las sustancias individuales y de las fracciones de TPH ha permitido desarrollar una metodología para la evaluación de riesgos por hidrocarburos del petróleo. El enfoque de las sustancias individuales ha permitido desarrollar un índice multivariable con el fin de obtener una calidad del suelo a partir de concentraciones incluyendo los riesgos. El enfoque de las fracciones ha permitido proponer valores de calidad del suelo atendiendo a tres intervalos de hidrocarburos: volátiles (C5-C10), semivolátiles ligeros (C10-C20) y semivolátiles pesados (C20-C40), ya que cada uno de ellos presenta diferentes riesgos.

3.1.2 Progreso de la investigación

Esta Tesis pretende contribuir al desarrollo de una metodología para la caracterización de emplazamientos afectados por hidrocarburos derivados del petróleo. A pesar de los avances logrados, hay nuevos retos que deben ser superados para una eficaz protección de los suelos. El punto clave para el avance en la protección de suelos es la unificación de criterios tanto para el análisis de las fracciones de TPH como en la evaluación de los riesgos asociados, considerándose relevantes las siguientes líneas para el progreso científico-técnico futuro:

i. Desarrollo de un método internacionalmente aceptado para la cuantificación de las fracciones de alifáticos y aromáticos, estableciendo claramente el rango de hidrocarburos que debe ser evaluado.

ii. Armonización de la metodología para la evaluación de los riesgos. En este contexto, el trabajo expuesto en la presente Tesis pretende ser un paso más en la actuación contra emplazamientos contaminados.

iii. Análisis de la evolución de la concentración con el tiempo y sus riesgos para la salud humana y el medioambiente, siendo una herramienta útil en la toma de decisiones.

iv. Aplicación de la metodología desarrollada a otros tipos de contaminantes comunes en suelos, como los metales pesados o las dioxinas.

3.1 Conclusions and on-going research

3.1.1 Conclusions

Soil is an environmental receptor of a huge amount of pollutants, causing human and ecological risks. This Thesis aims to develop a methodology for the correct soil risk assessment when soil is affected by petroleum hydrocarbons. The development of a suitable methodology for the soil sampling and analysis is essential for a correct risk assessment. The case of study selected was focused on sites were hydrocarbons storage and supply activities were carried out in the Cantabria region. The conclusions which can be withdrawn are the following ones:

i. Preliminary risk assessment is a suitable tool for the systematic reduction of a large amount of sites. From the 165 initial studied sites, eight of them were selected for further assessment.

ii. TPH quantification has enabled a comparison between the detected concentrations and the regulative limit values. The detection and quantification steps for TPH fractions were necessary for subsequent risk assessment

iii. The risk assessment was carried out at rural and urban sites where there was a chance of human or environmental exposure. The site located in the rural area was evaluated in terms of risk estimations by RBCA, Risk-net and CSOIL tools. RBCA and Risk-net tools determined water ingestion as route of exposure posing the highest risks, exceeding the maximum acceptable limit. Nonetheless, the CSOIL tool established acceptable risks for all the routes of exposure, being soil ingestion the most dangerous route. Human risks in the urban site were derived by means of RBCA tool, giving soil as the pathway with major risks, but not exceeding the maximum acceptable limit in any case.

iv. The parametric sensitivity performed in an urban site (Jardines Pereda) showed the air mixing zone height and speed, and the length of source zone parallel to wind, as the parameters posing

the highest influence in the final risk. Regarding the type of soil, sandy soils pose the highest risks due to their high porosity.

v. The comparative study of the human health assessment tools has demonstrated differences between models. RBCA and Risk-net tools are based on similar models, giving very similar risks. However, CSOIL model is based on a distinct model, giving different risks values. Water ingestion is the route of exposure posing the highest differences among models. The RBCA and Risk-net tools consider that contaminants may leach to groundwater and be ingested by humans. On the contrary, the CSOIL model accounts for a pipeline in touch with contaminated groundwater where substances can permeate through the pipeline, affecting the previously treated water.

vi. The study of individual substances and TPH fractions has enabled to develop a methodology for the risk assessment of petroleum hydrocarbons. The individual substances approach has allowed developing a multivariable index to set the soil quality on the basis of concentrations, including the risks. The fraction approach has enabled to propose specific quality values for each of the three hydrocarbon ranges: volatiles (C5-C10), light semi-volatiles (C10-C20) and heavy semi-volatiles (C20-C40), since each range pose a specific risk.

3.1.2 On-going research

This Thesis intends to contribute to the development of a methodology for the characterization of sites affected by petroleum hydrocarbons. Despite the achievements described in this Thesis, there are still new challenges and disadvantages ahead that must be overcome for an effective soil protection. The key point to go forward the soil protection is the harmonization of approaches for the TPH fractions determination and the associated risks assessment, considering relevant the following points for the future scientific-technical progress:

i. Development of an internationally accepted methodology for the quantification of aliphatic and aromatic fractions, clearly establishing the hydrocarbon range that must be evaluated.

ii. Harmonization of the risk assessment methodology. In this context, the present work intends to be a step forward in the performance against contaminated sites.

iii. Assessment of time evolution of concentration and the derived human and environmental risk, being an effective tool for the decision-making.

iv. Application of the methodology developed to other common pollutants in soils, such as heavy metals or dioxins.

Artículos científicos
Scientific articles

4.1 Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Risk assessment of total petroleum hydrocarbons (TPH) fractions. Chemical Engineering Transactions, 2012, 28: 61-66.

Resumen

Las regulaciones relativas a la gestión de emplazamientos contaminados en Europa están evolucionando desde normativas basadas en la concentración de contaminantes hasta las basadas en la evaluación de riesgos. Las fugas de productos derivados del petróleo contienen una gran cantidad de sustancias, comúnmente agrupadas en el término Hidrocarburos Totales del Petróleo (TPH). Sin embargo, para llevar a cabo un análisis de riesgos adecuado, los TPH se deben dividir en diferentes fracciones, de acuerdo con las propiedades físico-químicas de las sustancias. El objetivo del presente trabajo es desarrollar un método analítico para la caracterización de las fracciones de TPH, tomando muestras de suelos en áreas con alta densidad de población en una ciudad española de tamaño medio. Los resultados ayudan en la determinación del producto que ha sido vertido al medio, dependiendo del porcentaje de cada fracción detectada, pudiéndose comparar con la regulación vigente para determinar las acciones que deben ser llevadas a cabo. Si fuera preciso realizar un análisis de riesgos, las fracciones de TPH obtenidas son adecuadas para este propósito, permitiendo un estudio detallado de los riesgos por TPH tanto para la salud humana como para el medioambiente.

Original abstract

Policies for contaminated site management in Europe are evolving from total concentration-based of pollutants policies to risk-assessment policies. Leakages of petroleum products are usually composed of many different substances, usually grouped into the parameter Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). However, to carry out a suitable risk assessment TPH must be divided into different fractions, according to

their physicochemical properties. The purpose of this work is to develop an analytical method for the characterization of TPH fractions taking soils from a high populated area of a Spanish medium size city. Results allow determining which product was released depending on each fraction percentage and it can be compared to the regulation to determine the actions that must be performed. If the action is the risk assessment, TPH fractions are suitable for this task, enabling a detailed study of TPH risks for human health and the environment.

CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS
VOL. 28, 2012
A publication of AIDIC
The Italian Association of Chemical Engineering
Online at: www.aidic.it/cet
Guest Editor:Carlo Merli
Copyright © 2012, AIDIC ServiziS.r.l.,
ISBN 978-88-95608-19-8; **ISSN** 1974-9791

Hydrocarbons Analysis for Risk Assessment in Polluted Soils

Javier Pinedo*, Raquel Ibáñez, Óscar Primo ,Ángel Irabien

Universidad de Cantabria, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Avda de los Castros s/n 39005, Santander, Spain.
pinedoj@unican.es

Policies for contaminated site management in Europe are evolving from total concentration-based of pollutants policies to risk-assessment policies. Leakages of petroleum products are usually composed of many different substances, usually grouped into the parameter Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). However, to carry out a suitable risk assessment TPH must be divided into different fractions, according to their physicochemical properties. The purpose of this work is to develop an analytical method for the characterization of TPH fractions taking soils from a high populated area of a Spanish medium size city. Results allow determining which product was released depending on each fraction percentage and it can be compared to the regulation to determine the actions that must be performed. If the action is the risk assessment, TPH fractions are suitable for this task, enabling a detailed study of TPH risks for human health and the environment.

1. Introduction

Soil has become a receptor of a huge amount of pollutants among which stand out petroleum products, such as gasoline, diesel or lubricants (Cioni and Petarca, 2011). Those substances can be released and spread out to soil, causing risk to human and environmental receptors (Park and Park, 2011). The leakage is usually composed of many different substances, therefore it results more effective to group them intothe parameter Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in terms of risk management.

TPH concentration has been used as a common approach to establish target soil cleanup levels implemented by different regulatory agencies (TPHCWG, 1998). However, policies for contaminated site management are changing from total concentration-based approaches to risk-assessment approaches, involving risk specific site analysis for humans and environment (COM, 2006). TPH concentration is not a suitable parameter for risk assessment since it includes compounds with very different physicochemical and toxicological properties. TPH should be divided into fractions according to their physicochemical and toxicity properties to carry out a suitable risk assessment. Fractionation has been sorted in terms of aliphatic and aromatic compounds and also according to their Equivalent Carbon Number (EC). However, there is no European protocol approved to carry out TPH fractionation, and even in the U.S. there are some methodologies, but not a harmonized one.

The purpose of this work is to develop an analytical method for the characterization of TPH fractions taking as case study a reference soil and soils from the surroundings of a petrol station located at a high populated area of a Spanish medium size city (Santander, 182000 inhabitants).

2. Methodology

2.1 Scenario evaluated

The case of study is focused in the surroundings of a petrol station located on a high populated area of a Spanish medium size city (Santander). Located in the city centre there is a petrol station next to the park "JardinesPereda", considered as a green area and which includes a playground for children.

A systematic grid sampling was performed, based on the manual proposed by the Spanish Public Company IHOBE S.A. (IHOBE, 2002), adapted to the site location problems for sampling (paved areas in the park) and limited to a preliminary analysis with a low number of sampling points. Ten sampling points were selected as representative ensuring that different routes of exposure and potential receptors were studied. Figure 1 depicts petrol station location as well as the location of the different sampling points.

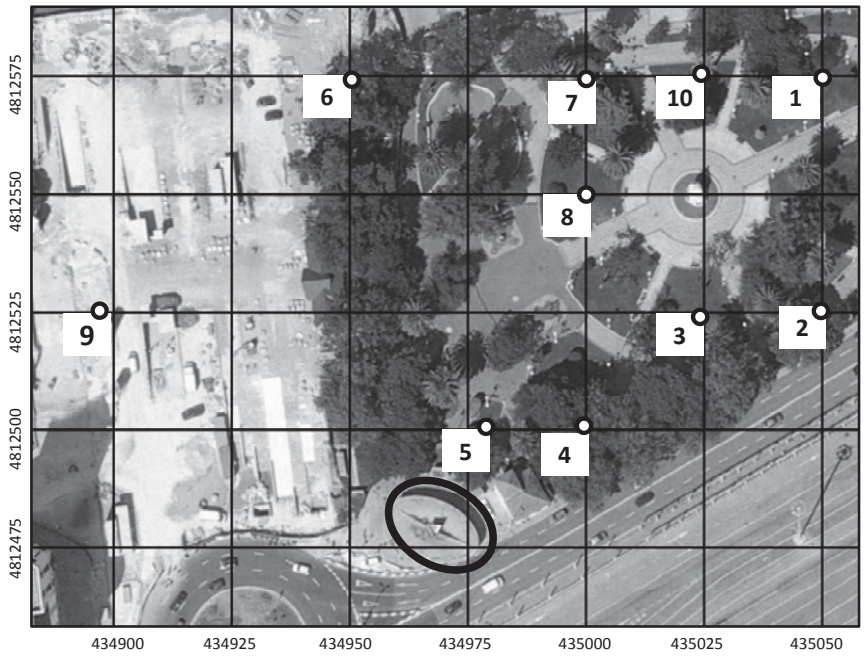

Figure 1: Santander site map showing the petrol station and the location of sampling points according to UTM coordinate system

2.2 Soil sample analysis using proposed method

Soil sampling methodology has been described in previous works (Pinedo et al, 2010).Figure 2 summarizes the analyticalmethod. Soil samples pretreatment process comprises two steps: drying by lyophilization to remove all the water contained in the portion of soil to be analyzed, and sieving in order to remove stones, roots and larger soil particles, employing 600µm mesh sieves. Reference soil is CRM 355-100 (RTC) and does not need pretreatment.

Once the soil sample has been pretreated is ready for next step, the extraction. New analytical method considers that the most suitable procedure for the analysis is to carry out the extraction step based on the harmonized standard ISO 16703(2004)*: "Soil quality-Determination of content of hydrocarbon in the range C_{10} to C_{40} by gas chromatography"*; and the fractionation and GC-FID analysis based on the

document "Extractable Petroleum Hydrocarbons Methodology" of the New Jersey Department of Environmental Protection (NJDEP, 2008).
For the extraction process a known amount of homogenized sample is extracted by mechanical shaking with acetone/n-heptane mixture. Thereafter, the organic layer is separated and washed twice with water and passed through anhydrous sodium sulphate (Na_2SO_4) for dehydration. For the whole TPH analysis, procedure for purification and analysis is also based on the standard ISO 16703(2004).
For the fractionation process a silica gel column was used to split the TPH in an aliphatic and aromatic fraction. In addition, TPH fractionation was performed according to the Equivalent Carbon Number (EC) of the compounds. The EC numbers are used because they are more closely related to environmental mobility. According to their EC, TPH fractionation method distinguishes four aliphatic fractions: EC9–12, EC12–16, EC16–22 and EC21–40; and four aromatic fractions: EC10–12, EC12–16, EC16–22 and EC21–34. Lower carbon fractions have not been considered in this TPH study because the substances included in these groups are studied separately, as their properties are quite different, and can be easily determined by Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS).
TPH quantification has been determined by employing Gas Chromatography Flame Ionization Detector (GC-FID) for the analysis. Previously, different calibration standards at different concentrations were prepared for aliphatic and aromatic compounds, used for the determination of the retention time window as boiling point distribution markers.

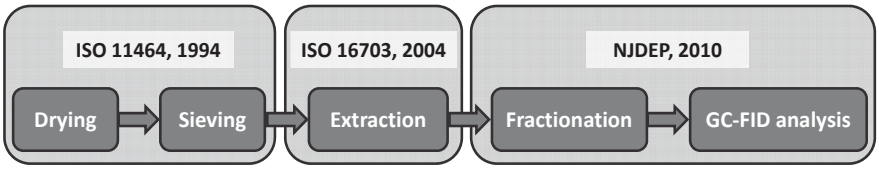

Figure 2: Schematic overview of the proposed analytical methodfor TPH fraction analyses

Table 1: Reference Standards employed for tuning the fractionation method.

Standard	Number of components	Provider
NJDEP EPH 10/08 Rev.02 Aliphatics Calibration Standard	20	Restek
NJDEP EPH 10/08 Rev.02 Aromatics Calibration Standard	18	Restek
NJDEP EPH 10/08 Rev.02 Aliphatics Fractionation Check Mix	18	Restek
NJDEP EPH 10/08 Rev.02 Aromatics Fractionation Check Mix	16	Restek
MA EPH Surrogate Spike Mix	2	Restek
MA Fractionation Surrogate Spike Mix	2	Restek

Table 1 summarizes the different reference standards employed for tuning the fractionation analysis method. Calibration standards are used to obtain the calibration curve for each fraction. Fractionation Check Mixes are employed to calculate recovery rates in order to validate the method. The Surrogate Spike Mix is used to monitor the whole process, including extraction and fractionation efficiency. The MA Fractionation Surrogate Spike Mix is used to monitor the fractionation efficiency of the silica gel cartridge and establish the optimum hexane volume required to efficiently elute the aliphatic fraction without significant aromatic breakthrough.

3. Results and discussion

3.1 Validation of TPH fractionation analysis

As a first step, aliphatic and aromatic check mix standards were prepared for the validation of the proposed fractionation method with a concentration of 100 µg/mL each component. Results from the chromatographic quantification are shown in Table 2. Recoveries in the interval 40-140% are accepted

by NJDEP (2010). According to the data shown in Table 2 recovery of aliphatic components are in the interval 60-107% while aromatic components presents recovery value in the interval 84-119 % except for 1,2,3-trimethylbenzene with a recovery of 32%. An acceptable relative standard deviation (RSD) is reached in all cases.

Table 2: Recovery and relative standard deviation (RSD) for the quantification of different aliphatic and aromatic check mix standards by means of GC-FID.

Component	Aliphatic		Aromatic	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
C9	62	12	32	4
C10	71	11	-	-
C12	75	12	-	-
C14	78	12	84	19
C16	87	14	85	14
C18	97	14	98	11
C20	96	13	107	10
C21	97	14	109	11
C22	98	13	112	10
C24	97	13	109	10
C26	97	13	113	10
C28	96	13	110	11
C30	96	13	116	10
C32	97	13	116	11
C34	94	13	108	11
C36	98	13	119	10
C38	103	13		
C40	107	12	97	12

In a second step the extraction and fractionation phases have been evaluated by means of the solid reference material CRM 355-100 with a TPH concentration of 7040 ±2740 mg/kg. Recovery of the fractionation method process is monitored by the fractionation surrogate spike mix, which contains the components: 2-Bromonaphthalene for monitoring aliphatic fractionation, and 2-Fluorobiphenyl for monitoring aromatic fractionation. Recoveries obtained for 2-Bromonaphthalene and 2-Fluorobiphenyl are 97 and 101% respectively. The surrogates' recoveries have been used to adjust the recovery obtained in the reference material CRM 355-100.Table 3 depicts concentrations obtained for each aliphatic and aromatic fraction for both two samples.

Table 3: Concentrations for each TPH fraction for the solid reference material CRM 355-100.

	EC9-C12	EC12-C16	EC16-C21	EC21-C40	Aliphatic sum
Aliphatic (mg/kg)	124	843	686	3288	4941
	EC10-C12	**EC12-C16**	**EC16-C21**	**EC21-C34**	**Aromatic sum**
Aromatic (mg/kg)	45	321	447	142	955

The sum of the different fractions gives a TPH value of 5896 mg/kg, with a percentage recovery about 84% for TPH. These values are within the range proposed by NJDEP (2010) (40-140%). This process enables us to verify that the method is ready for the fractionation of real solid samples.

3.2 TPH fractionation analysis

Spanish regulation includes a set of preliminary triggers for requiring a formal and site-specific risk assessment. 50 mg/kg for TPH is the maximum concentration limit approved by Spanish regulation on contaminated soils (Presidency Ministry, 2005). Higher concentration will require a site-specific risk assessment. Figure 3 represent TPH values for the sampling points corresponding to the site under study. As observed in Figure 3, eight of the ten values exceed the Spanish maximum regulation limit of 50 mg/kg. According to Spanish regulation, site-specific risk assessment must be performed in sites where TPH values exceed the maximum limit, in order to determine whether these concentrations induce an acceptable or unacceptable risk.

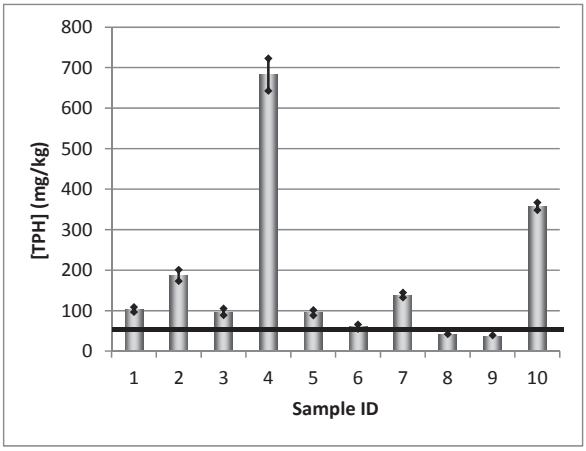

Figure 3: TPH concentrations obtained at each sampling point, and the maximum regulation limit in Spain (Presidency Ministry, 2005) represented by the red line.

The fractionation analysis has been carried out for the sample that presented the highest TPH values. The soil sample Nº 4, with a TPH concentration of 683 ±40 mg/kg has been selected for this purpose. The results are exposed in Table 4, obtaining that he sum of the different fractions gives a TPH value of 569 mg/kg, and recovery is about 83% for TPH. These values are within the range proposed by NJDEP 2010 (40-140%). However, further assays must be carried out in order to reduce the variability from the different processes of the procedure. Fraction analysis indicates that aromatic EC21-34 is the most abundant fraction. Nevertheless, lighter fractions have not been found. This may correspond to weathered diesel and mineral oil leakages.

Table 4: Concentrations for each TPH fraction for Soil sample Nº 4.

	EC9-C12	EC12-C16	EC16-C21	EC21-C40	Total
Aliphatic (mg/kg)	ND	35	65	81	181
	EC10-C12	**EC12-C16**	**EC16-C21**	**EC21-C34**	**Total**
Aromatic (mg/kg)	ND	26	85	277	388

4. Conclusions

In this study, an analytical method for the characterization of TPH fractions has been developed and evaluated. Analysis of TPH in the surroundings of a petrol station located at a high populated area of a Spanish medium size city (Santander, 182000 inhabitants) demonstrated that TPH concentration were

above Spanish maximum limit. Therefore, a site-specific risk assessment must be performed in order to determine whether these concentrations induce an acceptable or unacceptable risk.
The proposed method can be summarised in the following steps: i) pre-treatment, ii) extraction, following ISO 16703(2004), iii) fractionation in four aliphatic fractions: EC9–12, EC12–16, EC16–22 and EC21–40; and four aromatic fractions: EC10–12, EC12–16, EC16–22 and EC21–34 following NJDEP (2010) and iv) quantification by means of GC-FID.
TPH recoveries from soil are above 80%, an acceptable range according to NJDEP (2010). Nevertheless, extraction process must be performed in order to increase percentage recoveries. Aromatic EC21-34 is the most abundant fraction in the soil sample, which may correspond to weathered diesel and mineral oil leakages. The obtaining of TPH fractions, according to their physicochemical and toxicity properties, will allow, in a next step, a suitable risk assessment for the considered site.

Acknowledgements
The authors are grateful for the financial support provided by the Spanish MARM under project 276/PC08/2-01.2 and MICINN under project CTM2006-0317.

References

Cioni B. and Petarca L., 2011, Petroleum products removal from contaminated soils using microwave heating, Chemical Engineering Transactions, 24, 1033-1038, DOI: 10.3303/CET1124173.
Commission of the European Communities (COM), 2006, COM(2006)231 final, Thematic Strategy for Soil Protection, [SEC(2006)620] and [SEC(2006)1165], Commission of The European Communities, Brussels.
Department of Housing, Spatial Planning and the Environment of the Basque Government(IHOBE), 2002,Practical manual for the investigation of polluted soils, Bilbao, Spain (in Spanish).
International Standard Organisation (ISO), 2004,ISO 16703: Soil Quality-Determination of content of hydrocarbon in the range C_{10} to C_{40} by gas chromatography, Geneva.
New Jersey Department of Environmental Protection (NJDEP), 2010, Analysis of Extractable Petroleum Hydrocarbon Compounds (EPH) in Aqueous and Soil/Sediment/Sludge Matrices,version 3.0., Office of Data Quality, New Jersey, United States of America.
Presidency Ministry, 2005, Royal Decree 9/2005 of 14 January which establishes a list of potentially soil contaminating activities and criteria and standards for declaring that sites are contaminated, Official State Bulletin (BOE) 15/2005, 1833–1843, Madrid (in Spanish).
Park I.S., Park J.W., 2011, Determination of a risk management primer at petroleum-contaminant sites: Developing new human health risk assessment strategy, Journal of Hazardous Materials, 185, 1374-1380.
Pinedo J., Ibañez R., Gómez P., Ortiz I., 2010,Risk assessment of off-site polluted soils due to hydrocarbon storage in Cantabria Region,CONAMA 10, 22-26 November 2010, technical communication (in Spanish).
Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG), 1998, volume 1, Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media, Weisman W, eds. Amherst, MA: Amherst Scientific Publishers, Amherst, Massachusetts, United States of America.

4.2 Pinedo J., Primo O., Ibáñez R., Irabien A. Hydrocarbon analysis for risk assessment in polluted soils. Chemical Engineering Transactions, 2012, 28: 79-84.

Resumen

Las fugas de productos derivados del petróleo pueden afectar al medioambiente, causando incluso riesgos para la salud humana. Para poder estudiar todas las sustancias que se pueden encontrar en una fuga de hidrocarburos, resulta interesante aplicar el estudio de las fracciones de Hidrocarburos Totales del Petróleo (TPH), agrupando sustancias con propiedades físico-químicas similares. El objetivo de este artículo es llevar a cabo un adecuado análisis de riesgo específico para obtener la distribución y concentración de las fracciones de TPH, aplicando el modelo RBCA (acciones correctivas basadas en el riesgo). Como caso de estudio, este trabajo se ha realizado en un área de alta densidad de población, localizada en una ciudad española de tamaño medio (Santander, aproximadamente 182000 habitantes). Esta simulación proporciona información relevante acerca de las rutas de exposición que poseen los mayores riesgos, permitiendo enfocar el análisis a los parámetros de entrada que poseen una mayor influencia en el análisis de riesgos. Este enfoque permite simplificar futuros análisis de riesgo específicos y su correspondiente toma de decisiones.

Original abstract

Leakages of oil products derived from petroleum can affect the environment, even causing risks to human. In order to study all the substances that usually are found in a petroleum leakage, it becomes interesting to apply the study to the Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) fractions which have similar physico-chemical properties. The purpose of this paper is to perform a suitable risk specific site analysis for TPH fractions distribution and concentration, applying the RBCA (Risk Based Corrective Action) framework. As a case of study, this work is applied to a high populated area of a Spanish medium size city

(Santander, approximately 182000 inhabitants). This simulation provides useful information about the pathways with higher risks, enabling to focus the analysis onto the parameters that mainly affect the risk assessment. This approach will simplify future site specific risk assessment and the corresponding decision making.

CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS
VOL. 28, 2012
A publication of AIDIC
The Italian Association of Chemical Engineering
Online at: www.aidic.it/cet
Guest Editor: Carlo Merli
Copyright © 2012, AIDIC ServiziS.r.l.,
ISBN 978-88-95608-19-8; **ISSN** 1974-9791

Risk Assessment of Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs) Fractions

Javier Pinedo*[a], Raquel Ibáñez[a], Ángel Irabien[a]

[a]Universidad de Cantabria, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Avda de los Castros s/n 39005, Santander, Spain.
pinedoj@unican.es

Leakages of oil products derived from petroleum can affect the environment, even causing risks to human. In order to study all the substances that usually are found in a petroleum leakage, it becomes interesting to apply the study to the Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) fractions which have similar physico-chemical properties. The purpose of this paper is to perform a suitable risk specific site analysis for TPH fractions distribution and concentration, applying the RBCA (Risk Based Corrective Action) framework. As a case of study, this work is applied to a high populated area of a Spanish medium size city (Santander, approximately 182000 inhabitants). This simulation provides useful information about the pathways with higher risks, enabling to focus the analysis onto the parameters that mainly affect the risk assessment. This approach will simplify future site specific risk assessment and the corresponding decision making.

1. Introduction

Policies for contaminated soils management in Europe are evolving from total concentration-based approaches to current risk-assessmentapproaches (COM, 2006). Total Petroleum Hydrocarbon concentration is a global parameter which includes many derived petroleum products from C10 to C40, commonly applied to establish target soil cleanup levels approach implemented by different regulatory agencies (TPHCWG, 1998).
Nevertheless, TPH measurement does not give a useful basis for the evaluation of the potential risks, since it includes compounds with very different physical-chemical and toxicological properties (i.e. Table 3). A speciation process must be performed in order to quantify TPH risks. Several fractionation methods have been proposed to sort out this problem (TPHCWG, 1998). The TPH Criteria Working Group (TPHCWG) set a commonly used TPH fractionation, based not only on aliphatic and aromatic compounds, but also by their equivalent carbon number (EC). Different parameters such as solubility, vapor pressure, molecular weight, Henry's law constant or the organic carbon partition coefficient (K_{oc}) were defined for each fraction using correlations with the EC number. However, this method considers the evaluation of 13 different fraction categories, hindering the implementation of the risk site assessment. Improvement and reduction of these fractions can be achieved.
The purpose of this work is to identify the risks that may arise from a specific TPH fractions distribution and concentration, taking into account appropriate physico-chemical properties for each TPH fraction group. As a case of study, the risk assessment is focused in the surroundings of a petrol station located on a high populated area of a Spanish medium size city (Santander, 182000 inhabitants).
Therefore, the methodology to assess the simulation of the new TPH fractionation approach has been developed.

2. Methodology

2.1 TPH fraction approach

A risk-based tiered approach was carried out based on the software RBCA Tool Kit for Chemical Releases Version 2,5e (Connor et al., 2009) that enables quantitative evaluation of site-specific risk by applying a site specific Tier-2 assessment. For this study, the adopted TPH concentrations were obtained from the averaging percent composition fractions proposed by the New Jersey Department of Environmental Protection Site Remediation Program (NJDEP, 2008), assuming a TPH concentration of 5000 mg/kg. Table 1 summarized soil concentrations for each TPH fraction. TPH correlations (TPHCWG, 1997) have been used to obtain physico-chemical properties of TPH fractions.

Table 1: TPH concentration in soil considered for each aliphatic and aromatic fraction (NJDEP, 2008)

TPH fraction	TPH percentage (%)	Soil concentration (mg/kg)
TPH aliphatic EC9-C12	4.6	230
TPH aliphatic EC12-C16	25.6	1280
TPH aliphatic EC16-C21	31.8	1590
TPH aliphatic EC21-C40	4.8	240
TPH aromatic EC10-C12	0.8	40
TPH aromatic EC12-C16	7.5	375
TPH aromatic EC16-C21	21.6	1080
TPH aromatic EC21-C34	3.3	165
Total TPH	**100**	**5000**

2.2 Evaluated scenario

The case study is focused in the surroundings of a petrol station located on a high populated area of a Spanish medium size city (Santander). Next to the petrol station there is a playground for children, the most sensitive receptor of contamination. Table 2 summarizes site specific data used to compute risks, with relation to the source of information. Two routes of contaminationwere assessed in this case, considering for each one different pathways:

- Volatilization & Particulates to Outdoor Air Inhalation (OA) through to the soil to ambient air volatilization of contaminants from affected soils and small particles of superficial affected soil.
- Surface Soil (SS) through direct ingestion, dermal contact and inhalation.

Table 2: Values of site specific parameters considered and their routes of information.

Input parameter	Specific value considered	Source
Thickness of the surface soil column (m)	1	Connor et al., 2009
Depth to top of affected soils (m)	0	Experimental data(1)
Depth to base of affected soils (m)	3.5	Experimental data(1)
Affected soil area (m^2)	2500	Experimental data(1)
Length of source zone area parallel to wind (m)	125	Experimental data(1)
Type of soil	ASTM defined	Connor et al., 2009
Fractional Organic Carbon Content	0.012	Hontoria et al., 2004
Soil pH	7.08	Experimental data(1)
Air mixing zone height (m)	2	Connor et al., 2009
Ambient air velocity in mixing zone (m/s)	3.506	PGOU, 2009
Particulate emission rate (g/(cm^2*s))	6.9E-14	Connor et al., 2009

(1): Data obtained in this study

3. Results and discussion

3.1 Calculation of physico-chemical properties for Aliphatic EC9-12 and EC21-40 fractions

A new eight TPH fractionation strategy was proposed, instead of the 13 TPHCWG fractions, according to table 1. Aliphatic EC12-16 and EC16-21 and all the aromatic fraction properties are included in the software, while aliphatic EC9-12 and EC21-40 must be approached to obtain new physico-chemical properties and toxicity values. Aliphatic EC22-40 was included to analyze heavier hydrocarbons in petroleum which can be found in contaminated soils (Park and Park, 2011). Table 3 summarizes results obtained from the application of TPHCWG correlations (TPHCWG, 1997). Lighter aromatic and aliphatic fractions were excluded since they are barely detected in soils due to their high volatility and also are usually measured in Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) based in purge and trap technique.

Table 3: Specific physico-chemical and toxicity parameters adopted for new TPH fractions included

Estimated properties	Aliphatic EC9-12	Aliphatic EC21-40
Solubility (mg/L)	6.4 E-02	6.4 E-13
Vapor Pressure (mmHg)	8.5 E-01	4.2 E-08
Molecular Weight (g/mole)	150	430
Henry's Constant (cm^3/cm^3)	1.1 E+02	1.5 E+06
Log K_{oc}	5.2 E+00	1.4 E+01
Air diffusion coefficient (cm^2/s)	1.0 E-01	1.0 E-01
Water diffusion coefficient (cm^2/s)	1.0 E-05	1.0 E-05
Relative bioavailability factor	1.0 E-00	1.0 E-00
Bioconcentration factor	3.1 E+03	8.9 E+05
Dermal absorption factor	6.7 E-02	1.0 E-01
Gastrointestinal absorption factor	6.0 E-01	5.0 E-01
Oral Reference Dose (mg/kg*day)	1.0 E-01	1.6 E-00
Dermal Reference Dose (mg/kg*day)	1.0 E-01	1.6 E-00
Reference Concentration (mg/m^3)	2.0 E-01	-

3.2 Site specific analysis

Two indicators for risk assessment were evaluated for on-site and off-site exposure (Vianello and Maschio, 2011). Baseline risk level was calculated to assess potential adverse impacts associated with user-specified constituent concentrations. The toxicity parameter obtained is the Hazard Quotient (HQ) with an acceptable risk value of 1E+0. Risk-based clean-up standard level indicates remedial action target levels for the chemical(s) of concern developed for a particular site. For Tier-2 assessment the clean-up level is the Site-Specific Target Levels (SSTL)

a) Baseline risk level

Results from site-specific analyses for baseline risk levels are shown in Table 4. Outdoor air is the pathway with lower risk, with all the HQ below the upper limit of 1.0. TPH fractions with an equivalent carbon number above EC16, for both aliphatic and aromatic, do not present HQ for outdoor air as vapour pressures are low enough to migrate through air. Soil risks for each fraction are also below HQ limit; nevertheless cumulative risk is almost 1.6 higher than this limit. This cumulative risk is mainly due to aromatic EC16-21 fraction, with almost 50% of the total risk.

Taking into account risks for on-site and off-site studies, is noticeable that HQ becomes lower when the receptor is farther from the source of contamination, as it was expect.

Table 4: Hazard Quotient for each pathway and distance to source for the different TPH fractions

TPH fraction	Outdoor Air			Soil
	HQ 0 m	HQ 50 m	HQ 100m	HQ
TPH aliphatic EC9-12	0.12363	0.06087	0.01985	0.04593
TPH aliphatic EC12-16	0.68804	0.33874	0.11050	0.32919
TPH aliphatic EC16-21	-	-	-	0.02045
TPH aliphatic EC21-40	-	-	-	0.00386
TPH aromatic EC10-12	0.01192	0.00587	0.00191	0.02572
TPH aromatic EC12-16	0.03949	0.01944	0.00634	0.24110
TPH aromatic EC16-21	-	-	-	0.80029
TPH aromatic EC21-34	-	-	-	0.12227
Total TPH (sum)	**0.86308**	**0.42492**	**0.13861**	**1.58881**

b) Risk-based Clean-up standard level

Results from site-specific analyses for risk-based clean-up standard levels are shown in Table 5. SSTL concentrations for superficial soil and subsoil are exposed, as well as the soil concentration considered. SSTL values for the sum of TPH is not the sum of the different SSTL, but rather a specific value. Comparing these values, the only concentration which is above the SSTL obtained for this scenario is the total TPH in superficial soil, with a value 1.6 times higher than the SSTL. Furthermore, SSTL values obtained for each fraction are quite different, involving increasing risks fractions with lower EC number and highlighting the need of TPH fractionation.SSTL values for subsoil cannot be estimated. This fact could happen when the soil saturation limit is exceeded because values obtained do not represent a real framework to study.

Table 5: Site-Specific Target Levels (SSTL) for superficial soil and subsoil exposure pathways for the different TPH fractions and soil concentration considered for the comparison

TPH fraction	SSTL Sup. Soil (mg/kg)	SSTL Subsoil (mg/kg)	Soil concentration (mg/kg)
TPH aliphatic EC9-12	5007.5	>111E+0	230
TPH aliphatic EC12-16	3888.4	>46E+0	1280
TPH aliphatic EC16-21	NQ	NQ	1590
TPH aliphatic EC21-40	NQ	NQ	240
TPH aromatic EC10-12	1555.3	>756E+0	40
TPH aromatic EC12-16	1555.3	>349E+0	375
TPH aromatic EC16-21	NQ	NQ	1080
TPH aromatic EC21-34	NQ	NQ	165
Total TPH	**3147.0**	**>1.415E+0**	**5000**

NQ: Not Quantifiable

3.3 Sensitivity Analysis

In the ASTM-RBCA methodology of risk analysis, analytical multimedia models are used to assess contaminants fate and transport in the environment. However, the models results are highly dependent from the values of some input parameters, and therefore, potentially subject to manipulation. To increase reliability in models response is critical the identification of the input parameters that are mainly responsible of results variability. At this aim, a Sensitivity Analysis has been performed.

The Sensitivity Analysis was applied to soil and outdoor air parameters, shown in Table 2 and the results allow identify the input key parameters that need a deeper characterization during the data collection process. For those input key parameters that have shown a response on the results, a

standardization process has been carried out, in order to assess their variability range. The process was first obtained multiplying and dividing the parameter values by a factor of 10 and 100 and then, in order to dimensionless them, each values was divided by the default value considered (X-axis). Risk values were normalized with respect to the acceptable limit value of 1 for HQ (Y-axis). Soil pH and particulate emission rate are the two input parameter with no effect to HQ for this case study. The thickness of the surface soil column has a low impact in HQ so it will not be considered as a sensitive parameter.

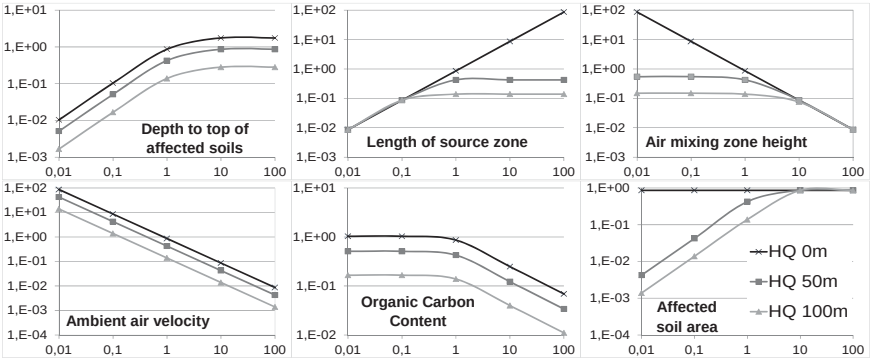

Figure 1: Sensitivity analysis for input parameters with higher influence in HQ [-] value.

In Figure 1 is exposed the parametric sensitivity of the input parameters that affect the model results, as well as their tendency. According to the representations exposed, the thickness of the surface soil column, depth to base of affected soils, length of source zone area parallel to wind, fractional organic carbon content, air mixing zone height and ambient air velocity in mixing zone are parameters that can induce the HQ to have higher values than the maximum limit adopted. Furthermore, the parameters that are able to modify hardly HQ results are length of source zone area parallel to wind, air mixing zone height and ambient air velocity in mixing zone.

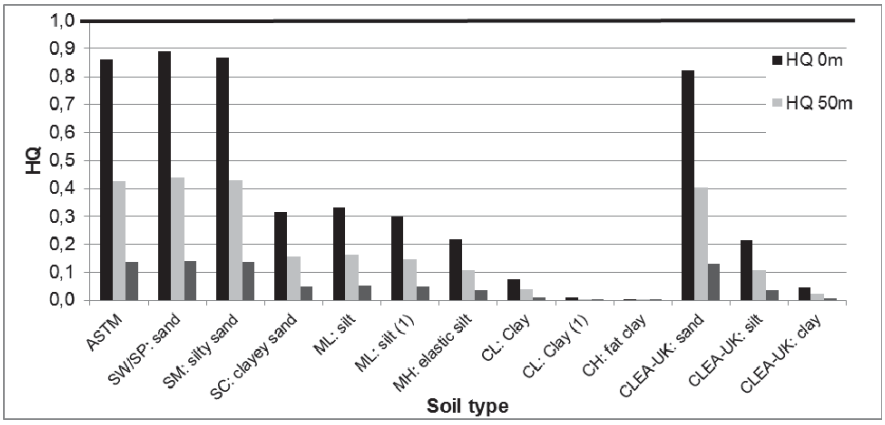

Figure 2: Hazard Quotient obtained for each soil type, at different distances from the source.

Soil type sensitivity is presented in Figure 2, representing the HQ for the sum of TPH fractions versus the different types of soil considered and also the distance to the source. Notable differences between

HQ results are observed. Sandy soils exhibit the higher HQ while clayey soils present values close to zero. This may be due to the fact that sandy soils have great porosity encouraging soil vapour migration.

4. Conclusions

In this study, a methodology to identify the risks that may arise from a specific TPH fractions distribution and concentration has been proposed. Regarding a tiered approach, reliable results require proper characterization of site-specific input parameters. It has been shown that the application of this methodology gives a comprehensive and suitable risk analysis.

TPH determination does not allow a risk assessment of polluted soils, because risks are highly dependent on the hydrocarbon composition. A first separation between aliphatic and aromatic hydrocarbons is necessary in order to get the quantitative risk assessment. Taking as a reference TPH concentration of 5000 mg/kg and the diesel composition, a case of study has been developed allowing the risk assessment using RBCA software.

5. Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by the Spanish MARM under project 276/PC08/2-01.2 and MICINN under project CTM2006-0317.

References

Commission of the European Communities (COM), 2006, COM(2006)231 final, Thematic Strategy for Soil Protection, [SEC(2006)620] and [SEC(2006)1165], Commission of The European Communities, Brussels.

Connor, J.A., R.L. Bowers, T.E. McHugh and AM.H.Spexet, 2009, User's manual RBCA Tool Kit for Chemical Releases, GSI Environmental, Inc., Houston, Texas, United States of America.

General Urban Planning (PGOU), 2009, Environmental Sustainability Report, Santander Council, Santander, Spain (in Spanish).

Hontoria C., Rodríguez-Murillo J.C., Saa A., 2004, Organic carbon content in soil and management factors in the Peninsular Spanish, Edafología, 11(2), 149-157 (in Spanish).

New Jersey Department of Environmental Protection Site Remediation Program (NJDEP), 2008, Guidance on the human health based and ecologically based soil remediation criteria for number 2 fuel oil and diesel fuel oil, New Jersey, United States of America.

Park, I.S. and Park, J.W., 2011, Determination of a risk management primer at petroleum-contaminant sites: Developing new human health risk assessment strategy, Journal of Hazardous Materials, 185, 1374-1380.

Total petroleum hydrocarbon criteria working group (TPHCWG), 1997, volume 3, Selection of representative TPH factions based on fate and transport considerations, Gustafson J, Tell JG, Orem D, eds. Amherst, MA: Amherst Scientific Publishers, Amherst, Massachusetts, United States of America.

Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG),1998, volume 1, Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media, Weisman W, eds. Amherst, MA: Amherst Scientific Publishers, Amherst, Massachusetts, United States of America.

Vianello C. and Maschio G., 2011, Risk analysis of natural gas pipeline: case study of a generic pipeline, Chemical Engineering Transactions, 24, 1309-1314, DOI: 10.3303/CET1124219.

4.3 Pinedo J., Ibáñez R., Lijzen J.P.A., Irabien A. Assessment of Soil Pollution based on Total Petroleum Hydrocarbons and Individual Oil Substances. Journal of Environmental Management, 2013, 130: 72-79.

Resumen

Existen diferentes productos del petróleo, como la gasolina, el diésel o los aceites pesados, que pueden causar contaminación al suelo. El análisis de los suelos expuestos a estos productos puede ser realizado mediante la comparación entre la concentración medida y el Valor del Intervención (VI). Varias regulaciones nacionales incluyen el VI para la medida de Hidrocarburos Totales del Petróleo (TPH). Sin embargo, el análisis de TPH no indica las sustancias individuales causantes de la contaminación. El análisis de la calidad del suelo puede ser mejorado incluyendo las sustancias peligrosas más comunes, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) y sustancias aromáticas volátiles como benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX). Este estudio, basado en 62 muestras recogidas a lo largo de Holanda, evalúa las concentraciones en suelo de TPH, PAH y BTEX. Varios índices de contaminación son definidos para el análisis de variables individuales (TPH, PAH, B, T, E y X) y multivariables (MV, BTEX), permitiéndonos agrupar los contaminantes y simplificando la metodología. Las concentraciones de TPH y PAH por encima del VI se encuentran fundamentalmente en los productos medios y pesados, como son diésel y aceites pesados. Por otro lado, las concentraciones inaceptables de BTEX se encuentran en suelos contaminados con gasolina y queroseno. El análisis de TPH sugiere la necesidad de incluir a los productos más ligeros. La aplicación de índices multivariables nos permite incluir estos productos en el análisis de la calidad del suelo sin la necesidad de modificar el VI para los TPH. Este trabajo proporciona información útil sobre la metodología de análisis de la calidad del suelo para productos del petróleo, enfocando el análisis hacia las sustancias que mayoritariamente causan el riesgo.

Original abstract

Different oil products like gasoline, diesel or heavy oils can cause soil contamination. The assessment of soils exposed to oil products can be conducted through the comparison between a measured concentration and an intervention value (IV). Several national policies include the IV based on the so called total petroleum hydrocarbons (TPH) measure. However, the TPH assessment does not indicate the individual substances that may produce contamination. The soil quality assessment can be improved by including common hazardous compounds as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and aromatic volatile hydrocarbons like benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX). This study, focused on 62 samples collected from different sites throughout The Netherlands, evaluates TPH, PAH and BTEX concentrations in soils. Several indices of pollution are defined for the assessment of individual variables (TPH, PAH, B, T, E, and X) and multivariables (MV, BTEX), allowing us to group the pollutants and simplify the methodology. TPH and PAH concentrations above the IV are mainly found in medium and heavy oil products such as diesel and heavy oil. On the other hand, unacceptable BTEX concentrations are reached in soils contaminated with gasoline and kerosene. The TPH assessment suggests the need for further action to include lighter products. The application of multivariable indices allows us to include these products in the soil quality assessment without changing the IV for TPH. This work provides useful information about the soil quality assessment methodology of oil products in soils, focusing the analysis into the substances that mainly cause the risk.

Author's personal copy

Journal of Environmental Management 130 (2013) 72–79

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvman

Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances

J. Pinedo [a, *], R. Ibáñez [a], J.P.A. Lijzen [b], Á. Irabien [a]

[a] Universidad de Cantabria, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Avenida de los Castros s/n, 39005 Santander, Spain
[b] National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Centre for Sustainability, Environment and Health (DMG), PO Box 1, 3720 BA Bilthoven, The Netherlands

ARTICLE INFO

Article history:
Received 31 May 2013
Received in revised form
22 August 2013
Accepted 22 August 2013
Available online 21 September 2013

Keywords:
Total petroleum hydrocarbons (TPH)
Risk assessment
Soil pollution
Oil product

ABSTRACT

Different oil products like gasoline, diesel or heavy oils can cause soil contamination. The assessment of soils exposed to oil products can be conducted through the comparison between a measured concentration and an intervention value (IV). Several national policies include the IV based on the so called total petroleum hydrocarbons (TPH) measure. However, the TPH assessment does not indicate the individual substances that may produce contamination. The soil quality assessment can be improved by including common hazardous compounds as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and aromatic volatile hydrocarbons like benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX). This study, focused on 62 samples collected from different sites throughout The Netherlands, evaluates TPH, PAH and BTEX concentrations in soils. Several indices of pollution are defined for the assessment of individual variables (TPH, PAH, B, T, E, and X) and multivariables (MV, BTEX), allowing us to group the pollutants and simplify the methodology. TPH and PAH concentrations above the IV are mainly found in medium and heavy oil products such as diesel and heavy oil. On the other hand, unacceptable BTEX concentrations are reached in soils contaminated with gasoline and kerosene. The TPH assessment suggests the need for further action to include lighter products. The application of multivariable indices allows us to include these products in the soil quality assessment without changing the IV for TPH. This work provides useful information about the soil quality assessment methodology of oil products in soils, focussing the analysis into the substances that mainly cause the risk.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Many petroleum products play an essential role in modern society (ATSDR, 1999). The volume of crude oil and petroleum products used today is vastly larger than other chemicals of ecological and health concern (Weisman, 1998). Petroleum products including gasoline, diesel or lubricants can be released to the environment through accidents, managed spills, or as unintended by-products of industrial, commercial or private actions; causing local and diffuse pollution to the environment (Park and Park, 2011). Environmental contamination is widespread due to the great number of facilities and processes, affecting human health, water resources, ecosystems and other receptors (Burgess, 2013). Petroleum mixtures can be affected by air, water and organisms, thereby changing the location and their composition in soil, water or air (Doran and Zeiss, 2000). A study by the European Environment Agency (EEA) showed that in 2006 about 34% of contaminated sites in Europe were affected with mineral oil. This value increases to 53% including common petroleum substances like Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and volatile aromatic hydrocarbons: benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) (EEA, 2011).

A proper risk assessment is essential for the understanding and management of the soil polluted by hydrocarbons, enabling us to develop a suitable risk assessment framework (Karlen et al., 2003). Regarding regulation policies, the soil quality assessment of these products is currently based on a specific analytical procedure to quantify the total amount of mineral oil in the environmental media, measured as total petroleum hydrocarbons (TPH) (Pinedo et al., 2012a). TPH concentration is a global parameter including many derived petroleum products, commonly applied to establish target soil cleanup levels implemented by several regulatory agencies (Presidency Ministry, 2005; VROM, 2012; Weisman, 1998). The Standard ISO 16703 (ISO, 2004) is an internationally accepted method to obtain TPH concentrations from C10 to C40, although there are other standards currently in use (Rosano-Hernández et al., 2012).

* Corresponding author. Tel.: +34 942202028; fax: +34 942201591.
E-mail address: pinedoj@unican.es (J. Pinedo).

0301-4797/$ – see front matter © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.048

Author's personal copy

The study of the different petroleum substances is commonly performed from the most generic parameters to the individual substances. As TPH includes many substances, this parameter is usually selected to conduct a first approach, comparing the measured value with the maximum limit values established in national regulations (Pinedo et al., 2010). Fig. 1 depicts the different classifications of soil according to the soil quality standards (SQSs) and the action that should be done for each case. In the case of clean soil, no further action is necessary since the risk is acceptable for human health and the environment. When the soil is slightly contaminated, a site-specific assessment is needed to determine if the risks are acceptable or not. In this case, monitoring campaigns must be performed to track the contaminants concentration. In the case of unacceptable high concentration of pollutants, the soil can directly be considered contaminated and a remediation procedure should be established (Makadia et al., 2011).

Several national regulations define two generic SQSs. The first SQS divides soils between clean and slightly contaminated soils (Swartjes et al., 2012; VROM, 2012). This SQS has been defined differently in the national policies, i.e. background value (BV) in The Netherlands (VROM, 2012), Reference Generic Level (RGL) in Spain (Presidency Ministry, 2005) threshold contamination concentration (CSC) in Italy (Italian Ministry of Environment, 2006) or threshold value in Finland (Finish Ministry of the Environment, 2007). The second SQS establishes differences between slightly and seriously contaminated soils. This concentration can be defined as a generic value, like in The Netherlands with the intervention value (IV) and in Spain with the NGR multiplied by 100 times; or site-specific value such as in Italy with the risk contamination standard (CSR).

In other European countries the SQS must be site-specific established. As an example, in France, some generic soil concentrations are established, although they cannot be used as soil screening values to perform further detailed site-specific risk assessment (Carlon, 2007; MATE, 2002). In Germany, a few substances present regulation values, the different soil levels are risk-based, and formulae for calculating the values are available (BMU, 1999). Hereinafter, the SQS names that are adopted in this work are the Dutch ones, BV and IV. The adopted IV for TPH in several European countries is 5000 mg/kg (Presidency Ministry, 2005; VROM, 2012).

The soil quality strategy based on TPH concentrations from C10 to C40 does not take into account the different physico-chemical and toxicological properties of the individual compounds included in the TPH parameter (Gustafson et al., 1997). Managing ecological and human health risks requires the understanding of the toxicology of environmental contaminants in soil (Burgess, 2013; Verbruggen et al., 2008). Some analytical methods to identify and quantify TPH as hydrocarbon fractions have been developed. Petroleum hydrocarbon fraction methods break the TPH mixture into discrete hydrocarbon fractions (MassDEP, 1994; NJDEP, 2010; Weisman, 1998). Some studies have been conducted in the same line adapting the fraction ranges (Park and Park, 2010; Pinedo et al., 2012a). This provided data can be used in a site-specific risk assessment to obtain toxic effects (Baciocchi et al., 2010; Park and Park, 2011; Pinedo et al., 2012b).

Fig. 1. Site management framework and the actions to be carried out depending on the risk, in accordance with the two soil quality standards policy, differencing between clean, slightly contaminated and seriously contaminated soils.

Another approach considers not only TPH assessment, but also PAH and BTEX as important specific compounds (ISO, 2012). The IVs for these substances are based on the adverse effects of these contaminants on human health and the environment, not on pragmatic values as in the case of IV for TPH (Lijzen et al., 2001). Thus, it is expected that the inclusion of PAH and BTEX concentrations will improve the soil quality assessment since they complement TPH analysis and include potential risks. In addition, the TPH parameter is considered to pose toxic but not carcinogenic effects (Weisman, 1999). However, some carcinogenic substances can be found in oil products. PAH and BTEX are both composed of carcinogenic and toxic substances, providing more reliable results.

The quantitative analysis of PAH may be performed according to the ISO Standard 18287 (ISO, 2006). PAH includes aromatic contaminants with toxic and carcinogenic risks (ATSDR, 2009). Taking the Dutch regulation as regulative reference, PAH are evaluated by one single value obtained from the sum of PAH concentrations, defining an IV for ΣPAH as 40 mg/kg (VROM, 2012). PAHs selected for the analysis are the 10 included in Dutch legislation, which are: anthracene, benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[ghi]perylene, benzo[k]fluoranthene, chrysene, phenanthrene, fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene and naphthalene. However, PAH does not include the most volatile compounds found in petroleum spills. BTEX are very volatile compounds which are commonly detected in oil spills. Furthermore, BTEX mobility is very high, producing risks just after the oil spill (Weisman, 1998). BTEX may be analysed based on ISO-15009 (ISO, 2002). The individual IVs for each BTEX are 1.1 mg/kg for benzene, 32 mg/kg for toluene, 110 mg/kg for ethylbenzene and 17 mg/kg for the sum of xylenes (VROM, 2012). The inclusion of PAH and BTEX variables offers multiple risk assessment options for the same site under study. The application of these criteria will lead to determine contaminated sites based on the concentration of individual substances without the necessity to perform a TPH-fractionation assessment.

The scope of this paper is the assessment of soils affected by different oil substances: TPH, PAH and BTEX. For this purpose, real concentrations in soil are compared with the IVs of each substance under study defining specific indices. Besides, a comparative study for the diverse oil substances and products is conducted to determine the potential correlation among contaminants and the real needs to accurately establish the soil quality. Sixty-two samples throughout The Netherlands have been selected as a case of study. Different origins for soil contamination are considered, from the lighter and more volatile oil products to the heavier ones: gasoline, kerosene, diesel and heavy oil. The application of the risk assessment criteria for the substances under study will allow us to determine the soil quality through a comparison between the measured values and the IV, supporting the decision-makers in the environmental risk management.

2. Methodology

The methodology of this study is depicted in Fig. 2, following three stages. The first stage is the collection of data from the TTE consultancy (Van der Sterren, 2012) to properly conduct the study. In the second stage, individual oil substances considered as variables are evaluated, comparing TPH, PAH and BTEX concentrations versus each IV and defining different criteria for each variable under study. As a final step the variables are added and their correlations are established to determine the potential interaction among contaminants depending on the origin of the substances. Two multivariables are defined for this purpose, the first concerning contaminated sites by one or more BTEX compounds (I_{BTEX}),

Author's personal copy

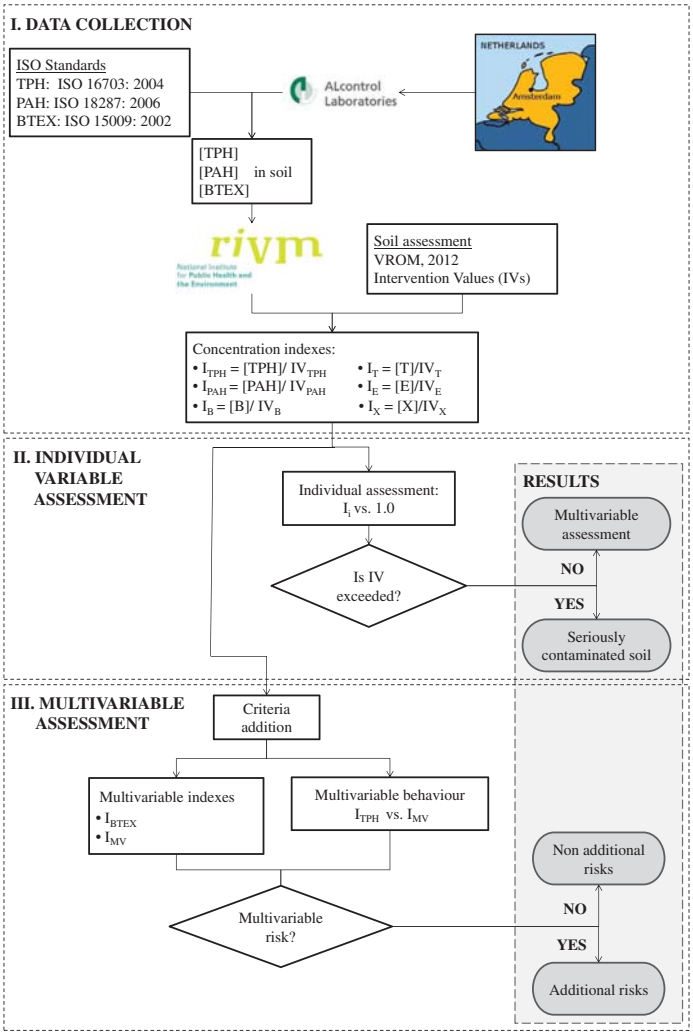

Fig. 2. Methodology applied in this study to carry out the risk assessment due to petroleum products.

and the second related to substances that pose human and ecotoxicological risk included in their IVs (I_{MV}).

2.1. Data collection

The dataset is provided by TTE consultancy from the analysis performed by Alcontrol Laboratories, considering a total of 62 samples distributed throughout The Netherlands (Van der Sterren, 2012). Brus et al. (2009) show the different soil types and land uses in The Netherlands. The dataset is divided over different oil products, distinguishing also between fresh and weathered spills. The oil products included in the study comprise a great range of petroleum hydrocarbons, from the lighter ones such as gasoline (also known as petrol) and kerosene (jet fuel), to the intermediate diesel (gas oil) and finally the heavy oils. The contaminants which are included in the dataset are TPH, PAH and BTEX. The IVs in Dutch regulation are derived for specific soil conditions: soil pH of 6, clay content of 25% and an organic matter content of 10%, the same as the standard soil for the IVs in The Netherlands (VROM, 2012).

The number of available concentration data is variable since not all the compounds were found in the 62 samples under study. This aspect is particularly sensitive in the case of BTEX, which are very volatile compounds and cannot be detected in most of the samples. Table 1 shows the average concentrations of the individual compounds based on the oil product that causes the risk. From this dataset, the origin of the highest TPH and PAH concentrations found in soils is heavy oil. On the other hand, B, T, E and X concentrations are higher in samples affected by lower products like gasoline and kerosene.

Author's personal copy

Table 1
Average concentration for the individual substances under study for the different oil products.

Oil product	N	TPH (mg/kg)	PAH (mg/kg)	B (mg/kg)	T (mg/kg)	E (mg/kg)	X (mg/kg)
Gasoline	7	1127	13	1.67	121	82.08	549
Weathered gasoline	2	110	0.02	ND[(a)]	ND[(a)]	0.69	10.98
Kerosene	12	4323	25	0.86	6.58	13.11	67.62
Diesel	14	4212	41	0.16	ND[(a)]	1.28	5.81
Weathered diesel	13	3724	45	ND[(a)]	ND[(a)]	ND[(a)]	ND[(a)]
Heavy oil	10	194,058	2844	13.22	1.34	0.53	8.81
Weathered heavy oil	4	126,416	2252	ND[(a)]	ND[(a)]	ND[(a)]	ND[(a)]
Range		*110–194,058*	*0.02–2844*	*0–13.22*	*0–6.58*	*0–82.08*	*0–67.62*

2.2. Individual variable assessment

As an initial step, an individual criterion for each variable is applied to the soil quality assessment. Considering the concentration values from the dataset, a comparison between analytical concentration values and the Dutch legislation IVs will lead to determine the number of sites classified as seriously contaminated. When TPH and PAH criteria are applied, the comparison between IV and concentration is conducted considering only one global parameter, whereas for BTEX the comparison is performed for each individual compound: benzene, toluene, ethylbenzene and the sum of the xylenes. In total, six individual risk assessment criteria are conducted for the substances under study, distinguishing between not seriously and seriously contaminated sites. An individual index (I_i) is applied to dimensionless TPH, PAH, B, T, E and X concentrations. The parameter is defined as the ratio between the individual concentration (C_i) and the IV for the substance under study, giving Eq. (1) as follows:

$$I_i = \frac{C_i}{\mathrm{IV}_i} \tag{1}$$

The application of the I_i homogenises the different variables, establishing for all the cases the same maximum acceptable value of 1.0. The IVs applied to obtain I_i values are listed in Table 2.

In other countries, TPH and PAH concentrations have already been studied in subsoil pipelines, obtaining unacceptable concentrations for TPH but not very high PAH concentrations (Iturbe et al., 2008, 2010). A comparison between I_{TPH} and I_{PAH} is performed by looking for any interaction among these substances.

The study of the individual indices for the selected substances gives unacceptable contaminated sites individually, but it does not offer information about the total number of seriously contaminated sites. The addition of variables determines the total number of contaminated sites by any substance. If a sample is considered to be seriously contaminated in the first criterion, it is not included when applying the second or the third one. The study begins with the assessment of the TPH variable, comparing I_{TPH} with the IV of 5000 mg/kg standardized to 1.0. Secondly, PAH variables are studied, comparing I_{PAH} with its standardized global IV, as it includes 10 different substances in one final value for comparison, simplifying the analysis and decision-making. Finally, I_{BTEX} includes seriously contaminated sites due to oil products with lower molecular weight.

Table 2
IV for each substance under study from Dutch values (VROM, 2012), expressed in mg/kg.

Substance	IV (mg/kg)
TPH	5000
PAH	40
Benzene	1.1
Toluene	32
Ethylbenzene	110
∑ Xylenes	17

2.3. Multivariable assessment

In order to determine the final number of samples that can be classified as seriously contaminated, it is essential to define the interactions among the contaminants. Multivariable assessment enables us to apply the multicriteria to standardize the soil management. The first approach done in this study consists of the combination of the four volatile aromatic compounds under study, B, T, E and X. This target can be satisfied by means of a BTEX index (I_{BTEX}) that adds the individual variable indices as shown in Eq. (2), or considering the individual compliance of the criteria, that is, if the concentration of any of them in the soil exceeds the IV, the soil is considered to be seriously contaminated. The comparison of these results will determine the acceptability of I_{BTEX} for future investigations.

$$I_{BTEX} = I_B + I_T + I_E + I_X \tag{2}$$

Another aspect that should be taken into account is to determine if these individual compounds (PAH and BTEX) present the same behaviour as the TPH or if they are mainly detected in soils affected by other oil products (Iturbe et al., 2005). A second approach is proposed by means of a comparison between the TPH and the individual compound indices. A multivariable index (I_{MV}) is defined for the individual compounds which have an IV based on toxicological studies. The I_{MV} represents the sum of the I_i for PAH, B, T, E and X, as shown in Eq. (3):

$$I_{MV} = I_{PAH} + I_{BTEX} \tag{3}$$

The interaction between the I_{MV} and the I_{TPH} will help us determine if the pragmatic IV for the TPH is in the same line as the rest of IVs or otherwise, it represents a too conservative value.

3. Results and discussion

3.1. Individual criteria for intervention values

3.1.1. TPH and PAH indices

I_{TPH} and I_{PAH} are displayed in Fig. 3 for the 62 studied samples, grouped by oil products. In addition, the dimensionless IV of 1.0 is included to easily establish which oil products are mainly above or below the regulation limit. Results indicate that 18 out of the 62 samples have unacceptable TPH concentrations. Regarding PAH concentrations, 25 samples are found to be seriously contaminated. Focussing on the correlation between TPH and PAH concentrations, 17 samples present unacceptable TPH and PAH concentrations and 36 samples have TPH and PAH concentrations below their IVs. On

Author's personal copy

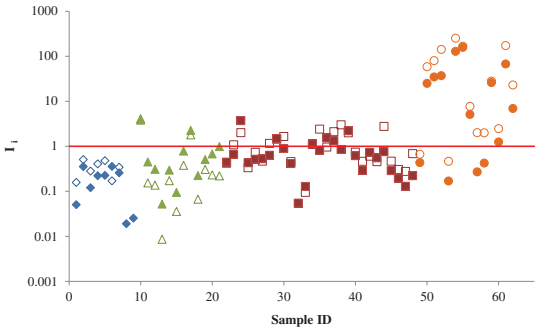

Fig. 3. Indexes for TPH (filled symbols) and PAH (empty symbols) for each oil product and the IV, Gasoline (◆), Kerosene (▲), Diesel (■) and Heavy oil (●).

the other hand, one sample had a TPH concentration above 5000 mg/kg but PAH concentration below 40 mg/kg, whereas 8 samples pose PAH concentrations above the IV_{PAH} but TPH concentrations below IV_{TPH}. These results suggest a strong correlation between both indices.

As far as TPH origin is concerned, lighter products like gasoline and kerosene usually have concentrations below the IV, whereas heavier product spills often present very high TPH and PAH concentrations. Thus, contaminated samples by gasoline present no TPH or PAH concentrations above the IV. Only 2 of the 12 total samples affected by kerosene are seriously contaminated. Samples contaminated with heavy oil generally pose unacceptable concentrations of both TPH and PAH substances. The main differences between TPH and PAH seriously contaminated samples are present when soil is affected by diesel. From 27 samples affected by this product, six samples exhibit TPH concentrations higher than the IV whereas 11 samples have PAH concentrations above the IV.

In Fig. 4 I_{TPH} and I_{PAH} values are illustrated for the oil products. Samples affected by fresh and weathered gasoline are not considered since they do not exhibit values above the IV. A linear correlation exists from the lower molecular weight products, located on the left part of the figure, to the heavier ones located on the right part. Based on the IV_{PAH} of 40 mg/kg, the maximum accepted TPH concentration should be around 2000 mg/kg for suitable soil management. This limit is in accordance with the Mexican legislation limit of 2000 mg/kg of TPH for industrial soil (Iturbe et al., 2008).

Table 3 includes, for each oil product, the number of samples that exceeded the IV for TPH and PAH indices. The inclusion of the

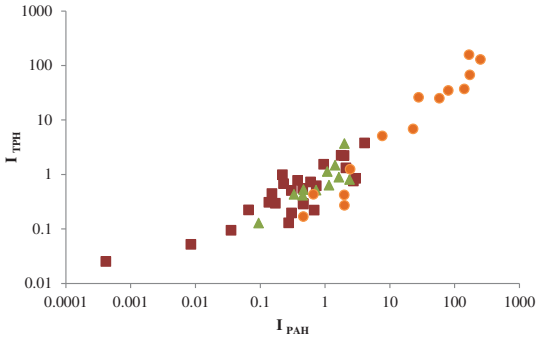

Fig. 4. TPH and PAH concentrations relationship for the oil products: kerosene (▲), diesel (■) and heavy oil (●).

Table 3
Number of seriously contaminated samples according to the oil product and the variable that causes the risk. The percentages for each oil product are presented in parentheses.

Oil product	Total sites affected by TPH	New sites affected by PAH	Sites not affected by TPH nor PAH
Gasoline	0 (0)	0 (0)	7 (100)
Weathered gasoline	0 (0)	0 (0)	2 (100)
Kerosene	2 (17)	0 (0)	10 (83)
Diesel	3 (21)	4 (29)	7 (50)
Weathered diesel	3 (23)	2 (15)	8 (62)
Heavy oil	6 (60)	2 (20)	2 (20)
Weathered heavy oil	4 (100)	0 (0)	0 (0)
∑ *Products*	*18 (29)*	*8 (13)*	*36 (58)*

PAH variable increases the number of seriously contaminated samples from 18 to 26 (out of 62 samples); therefore eight new seriously contaminated samples were identified in the presence of PAHs. Regarding oil products, the PAH variable did not indicate any seriously contaminated sample when the origin of the contamination was gasoline or kerosene. On the other hand, some samples affected by diesel and heavy oil had TPH concentrations below the IV_{TPH} but PAH concentrations higher than the IV_{PAH}.

3.1.2. BTEX indices

BTEX compounds are more easily found in lighter products as they have a lower molecular weight than TPH or PAH. Two approaches were performed for the BTEX assessment. The first approach considered the individual addition of seriously contaminated samples. Seriously contaminated samples by individual B, T, E and X are depicted in Fig. 5. Xylenes were found in all samples except one only affected by benzene. Xylenes can be found alone (six samples) or be present together with benzene (three samples) or toluene (four samples). One sample was contaminated with ethylbenzene, along with toluene and xylenes. Focussing on the global interaction, seven samples were contaminated with only one compound while nine samples were affected by two or three volatile aromatic compounds, with xylenes always being present. Fig. 5 shows that 16 samples are individually affected by at least one of the BTEX compounds.

The second approach calculates the I_{BTEX} to reduce the number of variables, considering risk addition. However, the I_{BTEX} parameter may determine more samples with unacceptable risk due to the sum of risks. The obtained results are shown in Table 4. One sample affected by diesel has increased the risk from not seriously to seriously contaminated, finally giving 17 samples with unacceptable BTEX concentrations. The rest of the oil products present the same results when applying both scenarios. One sample out of 62 changed its soil quality when assessing both scenarios; hence I_{BTEX} is a reasonable parameter for conducting the global risk for BTEX.

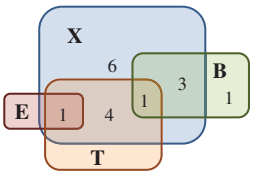

Fig. 5. Number of seriously contaminated samples and the aromatic volatile compounds that causes the risk for each interaction scenario. B: benzene, T: toluene, E: ethylbenzene, X: xylenes.

Author's personal copy

Table 4
Comparison of the number of seriously contaminated samples according to their oil products for the proposed BTEX interaction scenarios. The percentages for each oil product are presented in parentheses.

Oil product	Individual BTEX	I_{BTEX}
Gasoline	7 (100)	7 (100)
Weathered gasoline	0 (0)	0 (0)
Kerosene	7 (58)	7 (58)
Diesel	0 (0)	1 (7)
Weathered diesel	0 (0)	0 (0)
Heavy oil	2 (20)	2 (20)
Weath. heavy oil	0 (0)	0 (0)
∑ *Products*	*16 (26)*	*17 (27)*

Table 5 shows the number of samples that exceed the IV for TPH and PAH indices together and also when including I_{BTEX} for the oil products under study. The inclusion of BTEX criteria causes a change in the soil quality classification of several samples. While I_{TPH} and I_{PAH} present similar behaviour, affecting mainly by heavier oil products, B, T, E and X are usually detected in lighter products. In general, samples affected by gasoline and kerosene present acceptable TPH and PAH concentrations, but BTEX concentrations exceed their IVs. When these lighter products are spread into the soil they are quickly evaporated, so their concentrations are not usually too high. Nevertheless, these volatile substances have high toxicological effects even at low concentrations (ATSDR, 1999). The inclusion of BTEX variables to the previous TPH and PAH assessment increases the number of seriously contaminated samples from 26 to 40 (out of 62 samples), giving 14 new seriously contaminated samples due to BTEX concentrations in the soil.

3.2. Multicriteria for intervention values

The multivariable index, I_{MV}, includes all the individual compounds which have an IV based on toxicological studies: PAH and BTEX. I_{MV} is compared to I_{TPH} through a wide range of substances. I_{MV} and I_{TPH} for the 62 soil samples are plotted in Fig. 6, classified in four different zones depending on the IVs:

- Zone α: both I_{TPH} and I_{MV} values are below the IV.
- Zone β: I_{TPH} values are above the IV but I_{MV} values are below IV.
- Zone γ: I_{MV} values are above the IV but I_{TPH} values are below IV.
- Zone δ: both I_{TPH} and I_{MV} values are above the IV.

As a general trend, the higher the I_{TPH} value, the higher the I_{MV} value is. Considering all the samples under study a slope can be observed, indicating that the oil products present similar behaviour. Only samples affected by gasoline products present high I_{MV} values at fairly low I_{TPH} values. This fact is due to the presence of high concentrations of BTEX in gasoline, posing higher soil risks. The soil samples classified in zones α and δ present the same behaviour for I_{TPH} and I_{MV}. Nonetheless, samples located in zones β and γ lead to different soil quality when applying I_{TPH} and I_{MV}. These zones must be thoroughly analysed to determine the causes of the different behaviour between indices. Only one sample is located in zone β and it is very close to the limits, while in zone γ several samples from diverse oil products are present. The samples found in zone γ are mainly affected by lighter products, gasoline, kerosene and, to a lesser extent, diesel.

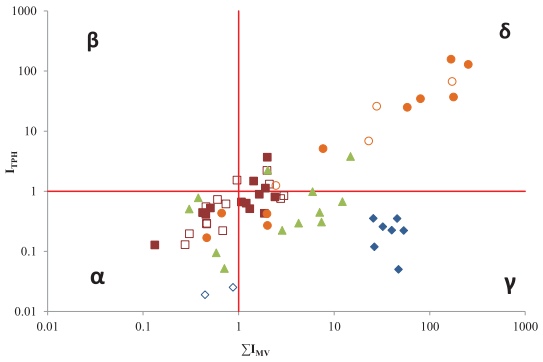

Fig. 6. I_{TPH} versus I_{MV} for the different oil products under study and the maximum acceptable limits. The oil products are gasoline (◆), weathered gasoline (◇), diesel (■), weathered diesel (□), heavy oil (●), weathered heavy oil (○) and kerosene (▲).

Table 6 shows the number and percentages of samples that exceed the maximum limits of I_{MV} and I_{TPH}, also including the zones γ and δ described in Fig. 6. The same behaviour for I_{MV} and I_{TPH} is observed in 38 out of the 62 samples, with 21 samples in zone α and 17 in zone δ. On the other hand, in zone γ there are 23 samples seriously contaminated. Lower molecular weight products are detected in higher percentages, from 100% of gasoline (seven samples), to 0% of the weathered heavy oil, including 50% of kerosene (six samples), 43% of diesel (six samples), 15% of weathered diesel (two samples) and 20% of heavy oil (two samples). From these results, we can conclude that the I_{TPH} is a suitable criterion when assessing the contamination of medium and heavy oil products. However, for lighter products like kerosene and gasoline, many samples are classified as not seriously contaminated by TPH, but unacceptable PAH and/or BTEX concentrations have been detected. The I_{MV} is an appropriate criterion when assessing any type of oil products, from the heavier to the most volatile ones, since it includes several substances with different physico-chemical and toxicological properties.

Table 5
Number of seriously contaminated samples according to their oil products and the variable that causes the risk. The percentages for each oil product are presented in parentheses.

Oil product	Site affected by TPH or PAH	New sites affected by BTEX	Sites not affected by TPH, PAH nor BTEX
Gasoline	0 (0)	7 (100)	0 (0)
Weathered gasoline	0 (0)	0 (0)	2 (100)
Kerosene	2 (17)	6 (50)	4 (33)
Diesel	7 (50)	1 (7)	6 (43)
Weathered diesel	5 (38)	0 (0)	8 (62)
Heavy oil	8 (80)	0 (0)	2 (20)
Weathered heavy oil	4 (100)	0 (0)	0 (0)
∑ *Products*	*26 (42)*	*14 (23)*	*22 (35)*

Table 6
Number of seriously contaminated samples according to their oil products for TPH and MV indexes and for zones γ and δ. The percentages for each oil product are represented in parentheses.

Oil product	I_{TPH}	I_{MV}	Zone γ	Zone δ
Gasoline	0 (0)	7 (100)	7 (100)	0 (0)
Weathered gasoline	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Kerosene	2 (17)	8 (67)	6 (50)	2 (17)
Diesel	3 (21)	9 (64)	6 (43)	3 (21)
Weathered diesel	3 (23)	4 (31)	2 (15)	2 (15)
Heavy oil	6 (60)	8 (80)	2 (20)	6 (60)
Weathered heavy oil	4 (100)	4 (100)	0 (0)	4 (100)
∑ *Products*	*18 (29)*	*40 (65)*	*23 (37)*	*17 (27)*

Author's personal copy

The methodology proposed in this study for the assessment of the soil quality can be applied to any kind of soil; it is a proposal on how to act when hydrocarbon contamination is present. The soil conditions specified for the IVs in the Dutch regulation are soil pH of 6, clay content of 25%, and organic matter content of 10% on a dry weight basis. When the organic matter properties are different, these values should be adapted to the derived limits for the soil being assessed on the basis of the measured concentrations (VROM, 2012). The risk influence of the type of soil should be taken into account when addressing human risks (Pinedo et al., 2012b).

4. Conclusions

In this study, a soil quality assessment methodology for contaminated soils has been applied to evaluate typical oil substances: TPH, PAH and BTEX. As a case of study 62 samples throughout The Netherlands were selected. Individual variable (TPH, PAH, B, T, E, and X) and multivariable (MV, BTEX) indices have been defined to determine the soil quality.

By considering TPH assessment, 18 samples can be classified as seriously contaminated, mainly affected by heavy oils. However, the samples affected by gasoline do not show unacceptably high TPH concentrations. Twenty-five samples present unacceptable PAH concentrations, from which eight samples are not seriously contaminated by TPH. TPH and PAH affected samples present a similar distribution since they are found simultaneously in 14 samples posing unacceptable concentrations while in 36 samples both substances have concentrations below their IVs.

As far as BTEX assessment is concerned, individual BTEX indices establish 16 seriously contaminated samples. Xylenes present unacceptable concentrations in 15 out of 16 samples, being a good indicator of soil quality due to BTEX presence. I_{BTEX} includes one seriously contaminated sample because of the addition of individual indices, obtaining 17 samples with unacceptable risk concentrations, reducing the number of variables. From these 17 samples, 14 of them were not classified as seriously contaminated by TPH nor PAH assessment. The inclusion of PAH and BTEX substances in the soil assessment increases the number of seriously contaminated soils from 18 to 40 out of a total of 62 samples. Therefore, the soil quality assessment of petroleum products has been improved since more toxic and volatile substances are studied individually.

According to the obtained results I_{TPH} is, as a general rule, a suitable risk indicator when studying the contamination of medium and heavy oil products in the environment. However, soils affected by lighter products do not usually lead to seriously contaminated soils by TPH concentration. To include these lighter compounds in the soil quality assessment, the IV for TPH should be much lower, causing all sites contaminated with heavy products to present unacceptable concentrations.

Multivariable analysis differentiates four cases depending on the maximum acceptable value for each index. The most relevant case arises when TPH concentrations are lower than the IV but the multivariable index presents unacceptable values, representing 19 samples. In this case, gasoline and kerosene are the main oil products detected. These results suggest that the IV for TPH is not a suitable criterion for conducting soil assessment based on risks for lighter oil products. Therefore, the multivariable assessment performed in this study defines a new strategy based on the use of multivariable indices. This approach allows a suitable soil quality assessment for the oil products without the need to change the IV for TPH.

Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support provided by the Spanish MICINN under projects CTM2006-0317, CTM2011-23912 and CTQ2008-00690. J. Pinedo would like to thank the National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) in The Netherlands for the internship financial support.

References

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1999. Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, Georgia, USA.

ATSDR, 2009. Case Studies in Environmental Medicine. Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, Georgia, USA.

Baciocchi, R., Berardi, S., Verginelli, I., 2010. Human health risk assessment: models for predicting the effective exposure duration of on-site receptors exposed to contaminated groundwater. J. Hazard. Mater. 1-3, 226–233.

BMU (Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety), 1999. Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV). Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety, Bonn, Germany.

Brus, D.J., Lamé, F.P.J., Nieuwenhuis, R.H., 2009. National baseline survey of soil quality in the Netherlands. Environ. Pollut. 7, 2043–2052.

Burgess, L.C., 2013. Organic pollutants in soil. In: Brevik, E.C., Burgess, L.C. (Eds.), Soils and Human Health. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, pp. 83–106.

Carlon, C., 2007. Derivation Methods of Soil Screening Values in Europe. EUR 22805-EN. In: A Review and Evaluation of National Procedures towards Harmonization. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy.

Doran, J., Zeiss, M.R., 2000. Soil health and sustainability: managing the biotic component of soil quality. Appl. Soil Ecol. 1, 3–11.

EEA (European Environment Agency), 2011. Overview of Contaminants Affecting Soil and Groundwater in Europe. http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/overview-of-contaminants-affecting-soil-and-groundwater-in-europe (accessed November 2012).

Finnish Ministry of the Environment, 2007. Government Decree on the Assessment of Soil Contamination and Remediation Needs, 214/2007. Finnish Ministry of the Environment, Helsinki, Finland.

Gustafson, J.B., Tell, J.G., Orem, D. (Eds.), 1997. Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, vol. 3. Amherst Scientific Publishers, Amherst, Massachusetts, USA.

ISO (International Organization for Standardization), 2002. Soil Quality – Gas Chromatographic Determination of the Content of Volatile Aromatic Hydrocarbons, Naphthalene and Volatile Halogenated Hydrocarbons. ISO 15009: 2002. In: Purge-and-trap Method with Thermal Desorption. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

ISO, 2004. Soil Quality – Determination of Content of Hydrocarbon in the Range C_{10} to C_{40} by Gas Chromatography. ISO 16703: 2004. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

ISO, 2006. Soil Quality – Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) – Gas Chromatographic Method with Mass Spectrometric Detection (GC-MS). ISO 18287: 2006. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

ISO, 2012. Soil Quality – Assessment of Impact from Soil Contaminated with Petroleum Hydrocarbons. ISO 11504: 2012. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

Italian Ministry of Environment, 2006. Legislative Decree 3rd April 2006, n. 152. Ambient Normative Published in the Official Gazette n.88, 14th April 2006-suppl. ord. n. 96. Italian Ministry of Environment, Rome, Italy (in Italian).

Iturbe, R., Flores, C., Flores-Serrano, R.M., Torres, L.G., 2005. Subsoil TPH and other petroleum fractions-contamination levels in an oil storage and distribution station in north-central Mexico. Chemosphere 11, 1618–1631.

Iturbe, R., Castro, A., Perez, G., Flores, C., Torres, L.G., 2008. TPH and PAH concentrations in the subsoil of polyduct segments, oil pipeline pumping stations, and right-of-way pipelines from Central Mexico. Environ. Geol. 8, 1785–1795.

Iturbe, R., Flores-Serrano, R.M., Castro, A., Flores, C., Torres, L.G., 2010. Subsoil TPH in two pipeline pumping stations and one pipeline right-of-way in north Mexico. J. Environ. Manage. 11, 2396–2402.

Karlen, D., Ditzler, C.A., Andrews, S.S., 2003. Soil quality: Why and how? Geoderma 3–4, 145–156.

Lijzen, J.P.A., Baars, A.J., Otte, P.F., Rikken, M.G.J., Swartjes, F.A., Verbruggen, E.M.J., Van Wezel, A.P., 2001. Technical Evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and Groundwater. RIVM report 711701 023. In: Human and Ecotoxicological Risk Assessment and Derivation of Risk Limits for Soil, Aquatic Sediment and Groundwater. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.

Makadia, T.H., Adetutu, E.M., Simons, K.L., Jardine, D., Sheppard, P.J., Ball, A.S., 2011. Re-use of remediated soils for the bioremediation of waste oil sludge. J. Environ. Manage. 3, 866–871.

MassDEP (Massachusetts Department of Environmental Protection), 1994. Interim Final Petroleum Report: Development of Health-based Alternative to the TPH Parameter. Office of Research and Standards, Boston, Massachusetts, USA.

MATE (French Ministry of Environment), 2002. Management of (Potentially) Polluted Sites. Preliminary View, the Initial Diagnostic, Simplified Risk

Author's personal copy

Assessment. Version 2. BRGM Editions, March 2000, Annex 5 December 2002. MATE, La Défense, France (in French).
NJDEP (New Jersey Department of Environmental Protection), 2010. Analysis of Extractable Petroleum Hydrocarbon Compounds (EPH) in Aqueous and Soil/Sediment/Sludge Matrices, Version 3.0. Office of Data Quality, New Jersey, USA.
Park, I.S., Park, J.W., 2010. A novel total petroleum hydrocarbon fractionation strategy for human health risk assessment for petroleum hydrocarbon-contaminated site management. J. Hazard. Mater. 1–3, 1128–1135.
Park, I.S., Park, J.W., 2011. Determination of a risk management primer at petroleum-contaminant sites: developing new human health risk assessment strategy. J. Hazard. Mater. 2–3, 1374–1380.
Pinedo, J., Ibáñez, R., Gómez, P., Ortiz, I., 2010. Risk Assessment of Off-site Polluted Soils Due to Hydrocarbon Storage in Cantabria Region. Technical communication in 10th National Environmental Congress (CONAMA 10), 22–26 November 2010, Madrid, Spain (in Spanish).
Pinedo, J., Ibáñez, R., Primo, O., Irabien, A., 2012a. Hydrocarbon analysis for risk assessment in polluted soils. Chem. Engineer. Transact. 28, 79–84.
Pinedo, J., Ibáñez, R., Irabien, A., 2012b. Risk assessment of total petroleum hydrocarbons (TPHs) fractions. Chem. Engineer. Transact. 28, 61–66.
Presidency Ministry (Spain), 2005. Royal Decree 9/2005 of 14 January Which Establishes a List of Potentially Soil Contaminating Activities and Criteria and Standards for Declaring that Sites Are Contaminated. Official State Bulletin 15/2005. Presidency Ministry, Madrid, Spain (in Spanish), pp. 1833–1843.
Rosano-Hernández, M.C., Ramírez-Saad, H., Fernández-Linares, L., 2012. Petroleum-influenced beach sediments of the Campeche Bank, Mexico: Diversity and bacterial community structure assessment. J. Environ. Manage. (Supp), S325–S331.
Swartjes, F.A., Rutgers, M., Lijzen, J.P.A., Janssen, P.J.C.M., Otte, P.F., Wintersen, A., Brand, E., Posthuma, L., 2012. State of the art of contaminated site management in The Netherlands: policy framework and risk assessment tools. Sci. Total Environ. 427–428, 1–10.
Van der Sterren, G., 2012. Personal Communication. Dataset of 62 Samples of Sites on Which Fraction Analysis Was Performed. Provided by G. Van der Sterren, The Three Engineers, TTE, Deventer, The Netherlands. Analysis was carried out by Alcontrol, Hoogvliet, The Netherlands.
Verbruggen, E.M.J., Beek, M., Pijnenburg, J., Traas, T.P., 2008. Ecotoxicological environmental risk limits for total petroleum hydrocarbons on the basis of internal lipid concentrations. Environ. Toxicol. Chem. 12, 2436–2448.
VROM (Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment), 2012. Soil Remediation Circular 2009. Staatscourant 3 April 2012, Nr. 6563. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, The Hague.
Weisman, W. (Ed.), 1998. Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, vol. 1. Amherst Scientific Publishers, Amherst, Massachusetts, USA.
Weisman, W. (Ed.), 1999. Human Health Risk-based Evaluation of Petroleum Releases Sites: Implementing the Working Group Approach. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, vol. 5. Amherst Scientific Publishers, Amherst, Massachusetts, USA.

4.4. Pinedo J., Ibáñez R., Lijzen J.P.A., Irabien A. Human Risk Assessment of Contaminated Soils by Oil Products: Total TPH Content vs. Fraction Approach. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2013, DOI: 10.1080/10807039.2013.831264.

Resumen

Los hidrocarburos del petróleo pueden causar riesgos a la salud humana y al medioambiente que se deben ser gestionadas adecuadamente. Algunas metodologías agrupan cientos de hidrocarburos en un solo parámetro, denominado Hidrocarburos Totales del Petróleo (TPH), el cual abarca los hidrocarburos desde C10 hasta C40. Varias normativas nacionales a nivel Europeo establecen una concentración máxima en el suelo para directamente considerar si éste se encuentra seriamente contaminado; este modo de actuación se denomina enfoque de contenido total. Otro enfoque considera el fraccionamiento de los TPH en base a las propiedades físico-químicas y toxicológicas de las sustancias, realizado de acuerdo a su comportamiento medioambiental (sustancias alifáticas y aromáticas) y el número de carbonos equivalentes (EC). Este enfoque nos permite determinar los riesgos asociados a la salud humana mediante el denominado índice de peligro a la salud humana (HRI). En este estudio se discuten las consecuencias de aplicar el enfoque de contenido total y el de fracciones, evaluando las diferencias entre enfoques para hidrocarburos volátiles y semivolátiles y también con respecto al origen la contaminación. Centrándose en las sustancias volátiles, el enfoque de fraccionamiento es mucho más restrictivo que el de contenido total, donde todos los productos del petróleo son evaluados por igual. Los hidrocarburos semivolátiles, varían su comportamiento en función del tipo producto. Este trabajo contribuye a la implementación del análisis de hidrocarburos del petróleo basado en el riesgo.

Original abstract

Petroleum hydrocarbons may cause risks for humans and the environment that must be properly managed. Some methodologies cluster hundreds of hydrocarbon substances into one single parameter, Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) ranged from C10 to C40. Several national policies establish a maximum acceptable concentration in soil to directly consider if a site is seriously contaminated; this scope may be described as a total content approach. Another approach considers TPH division into fractions according to their physico-chemical and toxicological properties, performed in terms of the environmental behaviour (aliphatic and aromatic compounds) and the Equivalent Carbon number (EC). This approach lets us determine the associated risk for human health through the Human Risk Index (HRI). The consequences of application of the total content and fraction approaches is discussed in this study, evaluating the differences in the approach for volatile and semi-volatile hydrocarbons and also in regard to the origin of the contamination. When focusing on volatile substances, the fraction approach is much more restrictive than the total content approach where all oil products are assessed in the same way. When assessing semi-volatile hydrocarbons, their behaviour varies depending on the oil product. This work contributes to the implementation of risk-based assessment for petroleum hydrocarbons.

"This is an Author's Accepted Manuscript of an article published in Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, Volume 20, Issue 5, 2014, ©Taylor & Francis, available online at: http://www.tandfonline.com/ DOI:10.1080/10807039.2013.831264"

This article was downloaded by: [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo]
On: 04 September 2013, At: 04:06
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK

Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
http://www.tandfonline.com/loi/bher20

Human Risk Assessment of Contaminated Soils by Oil Products: Total TPH Content vs. Fraction Approach

Javier Pinedo [a] , Raquel Ibáñez [a] , Johannes P.A. Lijzen [b] & Ángel Irabien [a]

[a] Universidad de Cantabria, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica , Santander , Spain

[b] National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Centre for Sustainability, Environment and Health (DMG) , Bilthoven , The Netherlands

Accepted author version posted online: 08 Aug 2013.

To cite this article: Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal (2013): Human Risk Assessment of Contaminated Soils by Oil Products: Total TPH Content vs. Fraction Approach, Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, DOI: 10.1080/10807039.2013.831264

To link to this article: http://dx.doi.org/10.1080/10807039.2013.831264

Disclaimer: This is a version of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to authors and researchers we are providing this version of the accepted manuscript (AM). Copyediting, typesetting, and review of the resulting proof will be undertaken on this manuscript before final publication of the Version of Record (VoR). During production and pre-press, errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal relate to this version also.

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms & Conditions of access and use can be found at http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions

ACCEPTED MANUSCRIPT

Human Risk Assessment of Contaminated Soils by Oil Products: Total TPH Content vs. Fraction Approach

Javier Pinedo,[1] Raquel Ibáñez,[1] Johannes P.A. Lijzen,[2] and Ángel Irabien[1]

[1]Universidad de Cantabria, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Santander, Spain; [2]National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Centre for Sustainability, Environment and Health (DMG), Bilthoven, The Netherlands

Address correspondence to Javier Pinedo**,** Universidad de Cantabria, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Avenida de los Castros s/n 39005, Santander, Spain; E-mail: pinedoj@unican.es

Running Head: Human Risk Assessment of Contaminated Soils by Oil Products

Received 12 May 2013; revised manuscript accepted 21 July 2013

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

ACCEPTED MANUSCRIPT

ABSTRACT

Petroleum hydrocarbons may cause risks for humans and the environment that must be properly managed. Some methodologies cluster hundreds of hydrocarbon substances into one single parameter, Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) ranged from C10 to C40. Several national policies establish a maximum acceptable concentration in soil to directly consider if a site is seriously contaminated; this scope may be described as a total content approach. Another approach considers TPH division into fractions according to their physico-chemical and toxicological properties, performed in terms of the environmental behaviour (aliphatic and aromatic compounds) and the Equivalent Carbon number (EC). This approach lets us determine the associated risk for human health through the Human Risk Index (HRI). The consequences of application of the total content and fraction approaches is discussed in this study, evaluating the differences in the approach for volatile and semi-volatile hydrocarbons and also in regard to the origin of the contamination. When focusing on volatile substances, the fraction approach is much more restrictive than the total content approach where all oil products are assessed in the same way. When assessing semi-volatile hydrocarbons, their behaviour varies depending on the oil product. This work contributes to the implementation of risk-based assessment for petroleum hydrocarbons.

Key Words: total petroleum hydrocarbons, human risk assessment, fractionation, oil product.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

INTRODUCTION

Petroleum hydrocarbons are widespread environmental pollutants because of the huge number of facilities and the numerous ways petroleum products are stored and handled (COM 2006). Petroleum leakages have caused several environmental disasters with the corresponding cost implications (Al-Majed *et al*. 2012). The European Environment Agency (EEA 2011) published a study showing that in 2006 above 50% of contaminated sites in Europe were affected by mineral oil, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) or volatile aromatic hydrocarbons: benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX). These petroleum products, among which we can find gasoline, diesel, or heavy oils, can be released to the environment, affecting human health and ecosystems (Park and Park 2011). A suitable soil assessment framework is needed to properly understand and manage the impact of exposure to petroleum products. Taking into account the toxicology of these environmental contaminants in soil is essential for the adequate management of human and ecotoxicological risks.

The problem arises when assessing petroleum products, which are not a few individual substances but a mixture of a large amount of substances with different physico-chemical properties, which are related to the carbon chain length and the number of branches (TPHCWG 1998). Besides, the source of crude oil causes differences within the same petroleum products, so that it is not realistic to analyse all the individual compounds present in complex mixtures (ATSDR 1999).

Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) is an environmental parameter commonly applied to assess petroleum contamination in the media, which comprises a large amount of substances. The International Standard for obtaining TPH concentrations from C10 to C40 is the ISO 16703

 ACCEPTED MANUSCRIPT

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

(2004). This analytical method currently defines what is considered as TPH. This total content approach is commonly applied to establish the soil quality through the comparison of the analytical concentration and the maximum limit value adopted (Carlon 2007; Pinedo *et al*. 2010). Several national regulations define in a tier-1 assessment screening an Intervention Value (IV) for TPH of 5000 mg/kg (VROM 2012; Presidency Ministry 2005) declaring soils as seriously contaminated.

However, the total TPH measurement does not give enough bases for the assessment of the risks of petroleum contaminants for human health and the environment. The assessment of human toxicity and ecotoxicological effects due to TPH exposure requires much more detailed information than what is provided by a single TPH value (Verbruggen *et al*. 2008). Physico-chemical and toxicological properties of the substances under study need to be taken into account. Furthermore, the IV for TPH is a pragmatic value, not based on the adverse effects of the compounds for human health and the environment (Lijzen *et al*. 2001). To perform risk-based soil management also the fractions C6 through C10 should be included in the definition of TPH, requiring additional analytical methods.

Currently policies are evolving from total content-based approaches to risk-based approaches (ISO 2012), involving risk estimation effects on humans (Lijzen *et al*. 2001). The generic risk limits for the different fractions are summarised in Table 1. Several analytical methods to identify and quantify TPH fractions have been developed (MAssDEP 1994; TPHCWG 1998; ISO 2012), as well as some modifications for improving the fractionation (NJDEP 2010; Park and Park 2010; Pinedo *et al*. 2012a). Instead of quantifying a complex TPH mixture as a single number, petroleum hydrocarbon fraction methods propose to break the TPH

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

mixture into discrete hydrocarbon fractions. This fractionation method is generally based on the environmental behaviour and the equivalent carbon number (EC) of the individual substances. Aliphatic and aromatic compounds present different physico-chemical and toxicological properties (TPHCWG 1997), and therefore different environmental behaviour as well, so they must be defined separately. Fractionation in aliphatic and aromatic fractions implies more time and effort in analysing, as it is necessary to carry out different analytical methods for volatiles C5-C10 and semi-volatiles C10-C40 fractions (ISO 2012). According to the ISO 11504 (2012) hydrocarbons below C10 should be measured based on the individual compounds present at each fraction range. Several analytical methods for individual volatile compounds are available (ISO, 2002; USEPA 2002 and 2006). In accordance with ISO 15009 (2002), the detection limit for individual VOCs is not higher than 0.5 mg/kg. U.S. Environmental Agency (USEPA) 8260C (2006) mentions that using standard quadrapole instrumentation and the purge-and-trap technique, limits should be approximately 5 μg/kg (wet weight) for soil/sediment samples. USEPA 5035A (2002) defines the two most commonly used methods for the laboratory preparation of soils for VOC analysis. Vapor partitioning is applicable to VOC soil concentrations of 2 to 200 ppb. Methanol extracts of soil are applicable to a wide range of high to low concentrations, *i.e.*, 50 ppb to several ppm.

Fraction concentrations are used to determine human and ecological risks. For this purpose it is necessary to select a suitable risk-assessment tool (Swartjes *et al*. 2012). Concerning human risks, there are several tools broadly accepted (EUGRIS 2013), among which we can highlight the RBCA toolkit for chemical releases (Connor *et al*. 2009), CSOIL (Brand *et al*. 2007), or Risk-net (RECONnet 2012). The results obtained by the application of the fractionation method

are usually applied to carry out a site-specific risk assessment in order to obtain toxic effects (Baciocchi *et al*. 2010; Park and Park 2011), also determining the sensitivity analysis of the input parameters (Tsai *et al*. 2011; Pinedo *et al*. 2012b).

The main objective of the present work is to determine the consequences of the application of two different soil assessment approaches for petroleum contaminated sites. The total content and the fraction approach are implemented to an experimental dataset. The differences between these two approaches will be discussed in terms of the hydrocarbons range (through the volatility) for human health effects. Finally, a proposal for an action procedure in sites affected by petroleum products will be reached in accordance with three fraction ranges: volatile (C5-C10), lighter semi-volatile (C10-C20), and heavier semi-volatile substances (C20-C40). The consequences of including human risk assessment in terms of contaminated soil represent a fundamental step for any effective prevention of mitigating action as well as for the hypothetical remediation management.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

METHODOLOGY

Soil risk assessment can be performed in accordance with two different approaches, the total content and the fraction approach. The total content approach directly compares the IV with the total measured concentrations; whereas the fraction approach estimates the potential toxicity that an individual substance may produce to the receptors: human health or ecosystem. Both approaches are homogenized to make a reliable comparison, setting both to the same maximum acceptable value of 1.0.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

In this study, the selected dataset consist of 62 samples from different sites distributed throughout The Netherlands. This dataset was provided by the TTE Consultancy and Alcontrol (Van der Sterren 2012) and was previously reported (Pinedo *et al*. 2013). The dataset includes concentrations of total TPH, TPH fractions, PAH and BTEX for each sample, divided over different products. However, only total TPH and TPH fractions were selected in this study. The dataset was clustered by different oil products: gasoline (petrol), kerosene (jet fuel), diesel (gas oil), and heavy oil. Presented in Table 2 are the numbers of samples considered to be affected by different oil products, distinguishing also between fresh and weathered spills according to the classification provided by the TTE Consultancy.

Most of the oil products present a composition highly dependent on the way on the production method. For example, only the refining process produces a different diesel due to refining and cracking (NSP 2010). Therefore, the composition ranges of the oil products vary slightly vary depending on the source of information (TPHCWG 1997, 1999; NSP 2010; LDEQ 2003; ASTM 2010). The current IV for TPH is defined for the range of the semi-volatile hydrocarbons (C10 – C40). However, fractionation is required for the TPH risk assessment. Since different fractions pose different risks, the maximum acceptable concentrations should also adapted be to the hydrocarbon ranges.

For this reason, we propose an improvement in the concentration limits through the application of target and intervention values for different hydrocarbon ranges. The target value is defined as the maximum concentration that poses acceptable human risks, so that the soil can be re-used. Three fractionation ranges without dividing into aliphatic and aromatic fractions are defined for the soil assessment: volatile substances (C5-C10), lighter semi-volatile substances

(C10-C20), and heavier semi-volatile substances (C20-C40). The division between volatile and semi-volatile substances is done through the volatility of the substances; however, the division into lighter and heavier semi-volatile substances is done through the oil products molecular weight. Semi-volatile fractions of gasoline, kerosene, and diesel are clustered to define the lighter range C10-C20 while heavy oil fractions define the range C20-C40.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

Total Content Approach

The total content approach for the selected dataset has been reported in previous works (Pinedo *et al*. 2013). Shown in Table 3 are the numbers of samples (N) that have unacceptable TPH concentrations as well as the average concentration for all the oil products. A total of 18 samples present TPH values above 5000 mg/kg, mainly affected by heavy oil and, to a lesser extent, by diesel.

A concentration index for TPH (I_{TPH}), defined as the ratio between the individual concentrations (C_i) and the IV of the substance under study, is applied to homogenize the study, giving Equation 1. In this case, the IV for TPH is 5000 mg/kg.

$$I_{TPH} = C_{TPH}/IV_{TPH} \quad (1)$$

To carry out a full study of the petroleum hydrocarbons, volatile substances should be also performed. As reported in previous works (Pinedo et al. 2013) the BTEX study includes several sites affected by lighter products. Nevertheless, this study is focused on the TPH assessment, not considering other individual substances.

ACCEPTED MANUSCRIPT

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

Fraction Approach

TPH fractions selected in this study are based on a TPHCWG document (TPHCWG 1998). According to this procedure, mineral oil is divided into 13 aliphatic and aromatic fractions:

- Aliphatic: C5-C6, C6-C8, C8-C10, C10-C12, C12-C16 and C16-C21.
- Aromatic: C5-C7, C7-C8, C8-C10, C10-C12, C12-C16, C16-C21 and C21-C35.

In this study, the risk assessment methodology is applied for human health purposes. The Human Health Risk Assessment (HHRA) is based on predictive tools to determine and quantify potential health risks associated with a particular substance. The risk assessment includes understanding the nature of chemicals they are exposed to, the magnitude, time and route of exposure, and the sensitivity of potential receptors (USEPA 2012). The application of these tools provides useful data for TPH fraction assessment of the different oil products. The fraction approach for human health assessment is based on the determination of the Human Risk Index (HRI) for each sample. The HRI is defined as the sum of the different Hazard Quotients (HQ) from the individual substances or fractions (ASTM 2004), shown in Equation 2.

$$HRI = \sum HQ_i \quad (2)$$

The maximum acceptable value is 1.0, so the obtained values are directly standardized. HHRA is not an exact science, it is necessary to select a suitable tool (Loney *et al*. 2007). The selected assessment tool is CSOIL, which calculates human risk caused by the exposure to contaminated soils (Brand *et al*. 2007). This tool is also applied to derive the limit values for Dutch regulations. The applied land use scenario is residential with garden, being the “standard

 ACCEPTED MANUSCRIPT

land use" for deriving the Dutch IVs. All the exposure pathways (soil, water, air, and crops) are susceptible to expose humans to contamination. The considered direct and indirect routes of exposure are ingestion of soil, inhalation of soil particles (indoor and outdoor), dermal contact with soil, inhalation of vapours (indoor and outdoor), consumption of contaminated crops, and exposure via contaminated drinking water (via ingestion, inhalation of vapours, and dermal contact). Other uncommon routes of exposure are not considered in this study (Sullivan 2013). The total exposure is the sum of the exposure for all individual routes. Both children and adults have been considered as potential receptors. The soil is characterized by a soil pH of 6, a clay content of 25%, and an organic matter content of 10% on a dry weight basis, the default values established in Dutch regulation (VROM 2012).

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

Comparison of Approaches

A suitable comparison is conducted to determine the consequences of changing from the total content approach to the fraction approach. Two strategies are conducted by TPH approaches according to the number of carbons. The first strategy focuses on semi-volatiles TPH substances from C10 to C40, as considered in several regulations (Presidency Ministry 2005; VROM 2012). The second strategy studies volatile substances from C5 to C10 in order to determine the importance of including the whole range of HCs instead of just the semi-volatiles. Moreover, volatile hydrocarbons present a higher mobility and can affect humans through air (Turczynowicz *et al*. 2012). The results are clustered based on the oil product that causes the risk at each site. Not all the 62 samples include volatile C5-C10 hydrocarbon, eight samples being affected by medium and heavy oil products are not included in the volatile study. These sites

include: diesel (one sample), weathered diesel (one sample), heavy oil (three samples), and weathered heavy oil (three samples).

For a better understanding of the established cases for human risks, the location of these cases is shown in Figure 1. The comparison of the two approaches, expressed as the I_{TPH} and the HRI results in four cases showing the consequences for the amount of contaminated samples. Samples are grouped in relation to the I_{TPH} (concentrations) and the HRI (risks) limits as follows (Figure 1):

- Case A: $I_{TPH} < 1$ and HRI < 1.
- Case B: $I_{TPH} < 1$ but HRI > 1.
- Case C: $I_{TPH} > 1$ but HRI < 1.
- Case D: $I_{TPH} > 1$ and HRI > 1.

The procedure to obtain the HRI for each sample is depicted in Figure 2, as well as the comparison of the approaches. First, the total TPH content is split into the fractions defined before. Then the CSOIL tool is applied to obtain the individual HQs for each fraction. Finally, the sum of the HQs results in the HRI. Shown in Figure 3 is the procedure followed in this work to quantitatively obtain the final HRI from the initial total TPH concentration.

The obtained results enable us to establish two Soil Quality Standards: a target value, above which site-specific assessment is necessary to control the pollutants' concentration; and an intervention value (IV), above which the concentration is unacceptable and a remediation program is needed.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

ACCEPTED MANUSCRIPT

RESULTS AND DISCUSSION

Total Content vs. Fraction Approach for Human Health Risk Assessment

The determination of the HRI to the TPH range C5-C40 concludes that 54 of the 62 studied samples have unacceptable risks for human health. When both approaches are compared, the fraction approach for human health presents a higher percentage of seriously contaminated samples than the total content approach, as shown in Figure 4. When focusing on the different oil products, gasoline- and kerosene-affected samples always pose unacceptable HRI, while total TPH concentrations do not exceed the IV. Most samples affected by diesel show the same tendency, with unacceptable HRI but not concentrations above the IV. Heavy oil is the only product that presents a similar or even higher number of seriously contaminated samples when applying the total content approach instead of the fraction approach.

Taking into account these results we can establish that the content approach, based on the regulative IV of 5000 mg/kg, fits well for heavy oil products, whereas lighter oil products should have a lower IV than the current one. Nonetheless, the selected C10-C40 fraction for the total content approach is the one defined in the regulation, whereas the range for the fraction approach includes hydrocarbons from C5 to C40. For this reason the TPH assessment will be conducted by both semi-volatile (C10-C40) and volatile (C5-C10) hydrocarbon fractions separately.

Total TPH content vs. TPH fraction approaches from C10 to C40 hydrocarbons

In Table 4 is exposed the distribution of the 62 samples affected by the oil products in the semi-volatile range C10 to C40, according to cases A, B, C, and D. The samples affected by heavy oils give the same soil quality results for both approaches in 12 of 14 samples. Only two

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

samples correspond to case C. However, most of the samples affected by lighter products have unacceptable human risks but total TPH concentrations lower than the IV, corresponding to case B. This behaviour is detected in 31 of 48 samples contaminated with lighter oil products. The results suggest that the IV for the lighter semi-volatiles TPH should be lower than the current 5000 mg/kg established in several regulations.

The results presented in this section show how oil products behave differently, therefore oil products are clustered into lighter semi-volatile products (gasoline, kerosene, and diesel) and heavier semi-volatile products (heavy oil). Focusing on the lighter products, the HRI for the samples according to their concentrations are plotted in Figure 5. Gasoline (rhombus), kerosene (triangles), and diesel (squares) present a similar tendency and most of the samples can be found in a delimited range. Gasoline- and kerosene-affected samples have slightly higher HRIs than diesel when similar TPH concentrations are detected. All the samples correspond to cases A, B, and D, while there are no cases located in C. The range that encompasses this oil products behaviour suggests an IV for lighter semi-volatiles around 3000 mg/kg. On the other hand, sites affected by these oil products in concentrations below a target value of 200 mg/kg do not entail human risks. This value is very close to the background value of 190 mg/kg adopted in The Netherlands for the total content of petroleum products in the range C10-C40 (VROM 2010).

In Figure 6 are given the HRIs for the samples affected by heavy oil according to their concentrations. The samples present a similar tendency but they can be found in a wide range. The lower concentration limit for this hydrocarbon range should be around 5000 mg/kg, the same as the current IV for the hydrocarbons C10-C40. Regarding the maximum limit, the concentration that assures unacceptable human risks should be too high and the solubility in

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

pore-water would be exceeded (Lijzen *et al*. 2001); therefore we propose not to establish an IV for the hydrocarbon range C20-C40.

Additionally, the implementation of the fraction approach leads to more seriously contaminated sites. A consequence is that for more sites it will have to be decided if sites need to be remediated or measures have to be taken to reduce human or any other type of risk. This is done mostly in a tier-2 and tier-3 assessment.

From these results we cannot establish a general IV value for sites affected by different oil products from C10 to C40, since the behaviour of each product causes different human risks. To take human risks into account, a concentration of 5000 mg/kg can be applied as the target value for heavier oil products fractions (C20-C40), that is, differentiating between soils entailing acceptable risks and those in which further site-specific assessment is needed. With regard to lighter semi-volatile fractions in the range C10-C20, it would be more suitable to decrease the IV to 3000 mg/kg, since all concentrations above this value pose unacceptable human risks. Additionally, no human risks have been detected below 200 mg/kg, defined as the target value for range C10-C20. Between these two levels a tier-2 human risk assessment must be done by using the combined aliphatic and aromatic fractions.

Total TPH vs. TPH fraction approaches from C5 to C10

In Table 5 are represented the samples' distribution according to the A, B, C, and D cases reported previously, for the 54 samples affected by volatile hydrocarbons (C5-C10). The maximum acceptable risk established is 1.0, as in previous cases. The concentration of 5000 mg/kg for TPH is selected to carry out the total content approach to compare volatile and semi-

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

volatile results, although this IV is only defined for TPH from C10 to C40 (only semi-volatile fractions). It should be noted that the IV for aromatic compounds benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes are much lower in both Dutch (between 1.1 and 110 mg/kg) and Spanish (between 10 and 3500 mg/kg) regulations (VROM 2012; Presidency Ministry 2005). Regarding the obtained results, both approaches give the same soil quality results for samples affected by heavy oil in 7 of 8 samples. However, samples affected by gasoline and kerosene do not present bad soil quality when conducting total content approach, whereas the fraction approach shows that the maximum acceptable risk of 1.0 is exceeded for all the samples reported. 38 of 54 samples correspond to case B, indicating that the IV for lighter fractions (C5-C10) should be much lower than 5000 mg/kg, as it was also noticed in Figure 4.

Shown in Figure 7 is the relationship between the HRI and I_{TPH} for volatile fractions C5-C10. The concentration of 5000 mg/kg for TPH is drawn by a dashed line, indicating that it is not the real IV. Almost a linear behaviour can be observed for the oil products. Most of the samples correspond to case B, giving unacceptable risk results for the fraction approach but not for the total content approach. Only two heavy oil samples have values higher than the IV. HRI is slightly lower in heavy oil than in other oil products, because the fractions in heavy oil (mainly C8-C10) have lower toxicological effects than other fractions (TPHCWG 1999).

As mentioned before, the behaviour of the oil products can be described by a well-defined range. From this tendency, a HRI of 1.0 should lead to an I_{TPH} about 0.02, being a total concentration of 100 mg/kg. This value is 50 times lower than the IV for total TPH of 5000 mg/kg for hydrocarbons from C10 to C40. These results suggest that a new IV of 100 mg/kg for volatile hydrocarbons should be established since the IV for semi-volatile hydrocarbons has

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

proved to be a too conservative limit for any site contaminated by volatile hydrocarbons. In addition, a concentration of 20 mg/kg seems to be an adequate target value; no unacceptable human risks have been detected below this concentration. A soil clean-up level of 28 mg/kg is defined for gasoline (C6-C12) by the Wyoming Department of Environmental Quality (WDEQ 2012). Moreover, in Table 1 are shown the human risk limits derived for each fraction, ranged between 28 and 109 mg/kg. This range is similar to our proposal. This value can be easily quantified by any of the methods previously reported (ISO 2002; USEPA 2002 and 2006). This may be due to the fact that the C5-C10 fractions are very volatile and hence they are not usually detected in soils. If a spill has recently occurred, important concentrations can be found, otherwise the background concentration for these TPH fractions is very low. Additionally, the target and intervention values recommended and are generic, site-specific values may be derived in cases where concentration is found between both proposed limits. Anyway, if considerable high volatile concentrations are detected, the assessment of individual substances such as BTEX should be conducted to accurately determine the human risks.

Proposal for Action Procedure in Sites Affected by Petroleum Hydrocarbons

In light of the obtained results, a procedure for the assessment of sites affected by petroleum hydrocarbons is proposed in Figure 8, depending on the concentration values and the hydrocarbon ranges. Regarding volatile hydrocarbons, total concentration is compared with the proposed IV of 100 mg/kg. If the hydrocarbon content exceeds this value, soil can directly

ACCEPTED MANUSCRIPT

considered as contaminated. In a detailed risk assessment the individual fractions could be selected to decide on remediation and taking measures. Values below IV should be compared with the proposed target value of 20 mg/kg. Sites presenting lower concentrations than 20 mg/kg are considered to pose acceptable risks, whereas sites with concentrations between the limits need a site-specific assessment.

The semi-volatiles study depends on the oil product. The heavier hydrocarbon range C20-C40 is described by heavy oil behaviour in the studied samples, presenting a target value of 5000 mg/kg. Beneath this concentration no further assessment is needed, but if the concentration is greater than the limit value, then site-specific assessment must be done. The assessment of the lighter semi-volatile hydrocarbon in the range C10-C20 is described by gasoline, kerosene, and diesel behaviour. As from the results of the studied samples, it would be more suitable for an IV of 3000 mg/kg and a target value of 200 mg/kg. Between these limit concentrations a site-specific assessment should be conducted.

Finally, as for the assessment of the soil quality, the proposed intervention and target values are valid for the soil conditions specified in this study: soil pH of 6, clay content of 25%, and organic matter content of 10% on a dry weight basis. When the organic matter properties are different, these values should be converted to values that apply to the actual soil being assessed on the basis of the measured concentrations (VROM 2012).

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

CONCLUSIONS

Two methodologies for assessing human health risks due to TPH contamination in soils are described and compared in this work. The case study considered consists of a dataset of 62 hydrocarbon-affected samples from sites throughout The Netherlands. The first soil quality assessment methodology is identified as a total content approach, which compares the total TPH concentration with the Intervention Value (IV) defined by Dutch regulations. The second soil quality assessment approach is based on the division of TPH content into fractions with similar physico-chemical and toxicological properties. The fraction approach is more complex to perform, but allows obtaining specific human risks through the Human Risk Index. The consequences of the application of these two approaches have been discussed throughout this work.

When studying the contamination source (gasoline, kerosene, diesel, or heavy oil), there are significant differences between the results obtained through both approaches. Whereas the total content approach does not detect seriously contaminated sites caused by light oil products' presence, most of the soils are classified as seriously contaminated when heavy oil is present. Conversely, the fraction approach establishes that all soils affected by gasoline and kerosene pose unacceptable risks at the observed concentrations, but when heavy oil is present in soil, the number of sites with unacceptable human risks decreases.

The comparison study is performed for volatile (C5-C10) and semi-volatile (C10-C40) fractions. The study of the volatile hydrocarbons shows a linear tendency for all the samples, regardless of the oil product. From this tendency a suitable IV for volatile hydrocarbons should be about 100 mg/kg. Regarding semi-volatile fractions, the behaviour of the studied samples

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

varies according to the oil product present, so that a global IV is not suitable for all cases. Therefore, semi-volatile fractions are split into lighter fractions (C10-C20) including gasoline, kerosene, and diesel; and heavier fractions (C20-C40) based on heavy oil behaviour. A more suitable IV for the lighter semi-volatile hydrocarbons would be 3000 mg/kg, being 200 mg/kg the target value for this fraction. Concerning heavier semi-volatile hydrocarbons, a target value of 5000 mg/kg is relevant for addressing contaminated sites.

As a result of the previous conclusions, this work contributes to the knowledge of petroleum hydrocarbons' risks for human health, proposing a cost-effective procedure schedule according to the hydrocarbon fraction distribution. It is recommended to implement the risk based fraction approach for the assessment of contaminated sites, although this probably leads to some more sites to be investigated in a tier-2 risk assessment.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for the financial support provided by the Spanish MICINN under projects CTM2006-0317 and CTM2011-23912. J. Pinedo thanks the National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) in The Netherlands for the internship financial support.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

REFERENCES

Al-Majed AA, Adebayo AR, and Hossain ME. 2012. Review: A sustainable approach to controlling oil spills. J Environ Manage 113:213-27

ASTM (American Society for Testing and Materials). 2004. Standard Guide for Risk-Based Corrective Action. ASTM E-2081-00. Philadelphia, PA, USA

ASTM. 2010. Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites. ASTM E1739-95(2010). Philadelphia, PA, USA

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1999. Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA, USA

Baciocchi R, Berardi S, and Verginelli I. 2010. Human health risk assessment: Models for predicting the effective exposure duration of on-site receptors exposed to contaminated groundwater. J Hazard Mater 181:226-33

Brand E, Otte PF, and Lijzen JPA. 2007. CSOIL 2000 An Exposure Model for Human Risk Assessment of Soil Contamination. A Model Description. RIVM Report 711701054. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, The Netherlands

Carlon C. 2007. Derivation Methods of Soil Screening Values in Europe. A Review and Evaluation of National Procedures towards Harmonization. EUR 22805-EN:306. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

COM (Commission of the European Communities). 2006. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council Establishing a Framework for the Protection of Soil and Amending Directive 2004/35/EC. COM(2006)232 final. Brussels, Belgium

Connor JA, Bowers RL, McHugh TE, *et al.* 2009. User's manual RBCA Tool Kit for Chemical Releases. GSI Environmental, Inc., Houston, TX, USA

EEA (European Environment Agency). 2011. Overview of Contaminants Affecting Soil and Groundwater in Europe. Copenhagen, Denmark. Available at http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/overview-of-contaminants-affecting-soil-and-groundwater-in-europe

EUGRIS (European Groundwater and Contaminated Land Remediation Information System). 2013. Tools and Procedures. Available at http://www.eugris.info/FurtherDescription.asp?e=40&Ca=2&Cy=0&T=Toolsandprocedures. Accessed February 2013

ISO (International Organization for Standardization). 2002. Soil Quality - Gas Chromatographic Determination of the Content of Volatile Aromatic Hydrocarbons, Naphthalene and Volatile Halogenated Hydrocarbons. Purge-and-Trap Method with Thermal Desorption. ISO 15009: 2002. International Organization for Standardization, Geneva, Sweden

ISO. 2004. Soil Quality - Determination of Content of Hydrocarbon in the Range C_{10} to C_{40} by Gas Chromatography. ISO 16703: 2004. International Organization for Standardization, Geneva, Sweden

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

ISO. 2012. Soil quality - Assessment of Impact from Soil Contaminated with Petroleum Hydrocarbons. ISO 11504: 2012. International Organization for Standardization, Geneva, Sweden

LDEQ (Louisiana Department of Environmental Quality). 2003. Risk Evaluation/Corrective Action Program (RECAP 2003), Appendix D: Guidelines for Assessing Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Lead, Polychlorinated Dibenzodioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, and Non-Traditional Parameters. Corrective Action Group, Baton Rouge, LA, USA

Lijzen JPA, Baars AJ, Otte PF, *et al.* 2001. Technical Evaluation of the Intervention Values for Soil/Sediment and Groundwater. Human and Ecotoxicological Risk Assessment and Derivation of Risk Limits for Soil, Aquatic Sediment and Groundwater. RIVM Report 711701 023. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands

Loney CB, Richardson GM, Leece BD, *et al.* 2007. Comparison of contaminated site human health risk assessment approaches in Canada: Application of provincial methods to a hypothetical site. Hum Ecol Risk Assess 13(6):1228-54

MassDEP (Massachusetts Department of Environmental Protection). 1994. Interim Final Petroleum Report: Development of Health-Based Alternative to the TPH Parameter. Office of Research and Standards, Boston, MA, USA

NJDEP (New Jersey Department of Environmental Protection). 2010. Analysis of Extractable Petroleum Hydrocarbon Compounds (EPH) in Aqueous and Soil/Sediment/Sludge Matrices, Version 3.0. Office of Data Quality, Trenton, NJ, USA

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

NSP (Netherlands Soil Partnership). 2010. Oil in the Soil. The Netherlands Centre for Soil Quality Management and Knowledge transfer (SKB), Zoetermeer, The Netherlands

Park IS and Park JW. 2010. A novel total petroleum hydrocarbon fractionation strategy for human health risk assessment for petroleum hydrocarbon-contaminated site management. J Hazard Mater 179:1128-35

Park IS and Park JW. 2011. Determination of a risk management primer at petroleum-contaminant sites: Developing new human health risk assessment strategy. J Hazard Mater 185:1374-80

Pinedo J, Ibañez R, Gómez P, *et al.* 2010. Risk Assessment of Off-Site Polluted Soils due to Hydrocarbon Storage in Cantabria Region. Technical Communication of CONAMA 10. Madrid, Spain. November 22-26 (In Spanish)

Pinedo J, Ibañez R, Primo O, *et al.* 2012a. Hydrocarbon analysis for risk assessment in polluted soils. Chem Engineer Transact 28:79-84

Pinedo J, Ibañez R, and Irabien A. 2012b. Risk assessment of total petroleum hydrocarbons (TPHs) fractions. Chem Engineer Transact 28:61-6

Pinedo J, Ibáñez R, Lijzen JPA, *et al.* 2013. Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances. J Environ Manage (accepted for publication)

Presidency Ministry (Spain). 2005. Royal Decree 9/2005 of 14 January, which establishes a list of potentially soil contaminating activities and criteria and standards for declaring that sites are contaminated. Official State Bulletin (BOE) 15/2005, 1833 - 43. Madrid, Spain (in Spanish)

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

RECONnet (Rete Nazionale sulla gestione e la Bonifica dei Siti Contaminati). 2012. User's Manual for Risk-net, v.1.0, March 2012. Rome, Italy

Sullivan MJ. 2013. Developing parameters for uncommon exposure. Hum Ecol Risk Assess 19 (2):374-84

Swartjes FA, Rutgers M, Lijzen JPA, *et al.* 2012. State of the art of contaminated site management in The Netherlands: Policy framework and risk assessment tools. Sci Total Environ 427(8):1-10

TPHCWG (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group). 1997. Selection of Representative TPH Factions Based on Fate and Transport Considerations, Volume 3. In: Gustafson J, Tell JG, Orem D (eds). Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA, USA

TPHCWG. 1998. Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media, Volume 1. In: Weisman W (ed). Amherst Scientific Publishers. Amherst, MA, USA

TPHCWG. 1999. Human Health Risk-Based Evaluation of Petroleum Releases Sites: Implementing the Working Group Approach, Volume 5. In: Weisman W (ed). Amherst Scientific Publishers. Amherst, MA, USA

Tsai TT, Kao CM, Surampali RY, *et al.* 2001. Sensitivity analysis of risk assessment at a petroleum-hydrocarbon contaminated site. J Hazard Toxic Radioact Waste 15:89-98

Turczynovic L, Pisanello D, and Williamson T. 2012. Health risk assessment and vapor intrusion: A review and Australian perspective. Hum Ecol Risk Assess 18 (5):984-1013

Van der Sterren G. 2012. Personal communication. Dataset of 62 samples of sites on which fraction analysis was performed. Provided by G. Van der Sterren, The Three Engineers,

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

TTE, Deventer, The Netherlands. Analysis was carried out by Alcontrol, Hoogvliet, The Netherlands

Verbruggen EMJ, Beek M, Pijnenburg J, *et al.* 2008. Ecotoxicological environmental risk limits for total petroleum hydrocarbons on the basis of internal lipid concentrations. Environ Toxicol Chem 27:2436-48

VROM (Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment). 2012. Soil Remediation Circular 2009. Staatscourant 3 April 2012. Nr. 6563. The Hague, The Netherlands

VROM. 2010. Into Dutch Soils. April 2010. Nr. 0164. The Hague, The Netherlands

USEPA (US Environmental Protection Agency). 2002. Closed-System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Waste Samples. Method 5035A. Office of Research and Development, Washington, DC, USA

USEPA. 2006. Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). METHOD 8260C. Office of Research and Development, Washington, DC, USA

USEPA. 2012. Human Health Risk Assessment. Strategic research action plan 2012-2016. EPA 601/R-12/007. Office of Research and Development, Washington, DC, USA

WDEQ (Wyoming Department of Environmental Quality). 2012. Voluntary Remediation Program (VRP), Soil Cleanup Levels 307: 7727-52. Cheyenne, WY, USA

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

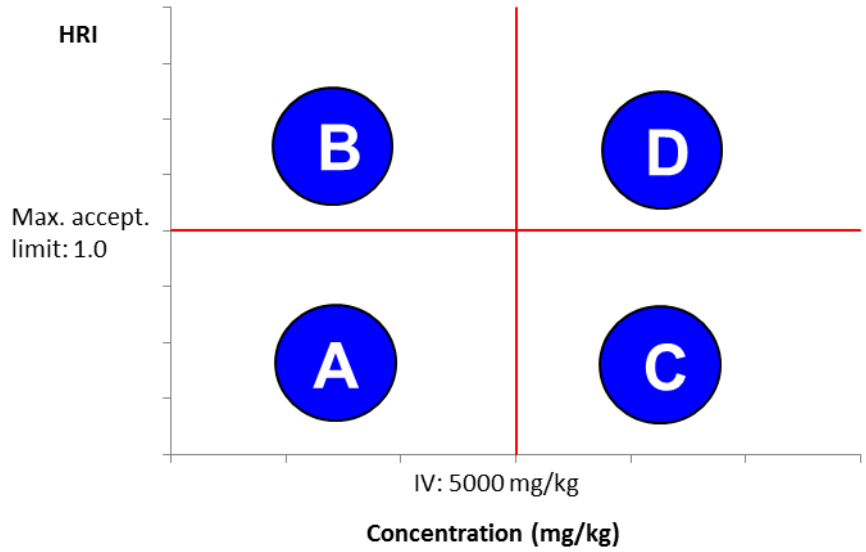

Figure 1. Different cases proposed according to the intervention value (IV) and the maximum acceptable risk for humans (1.0).

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

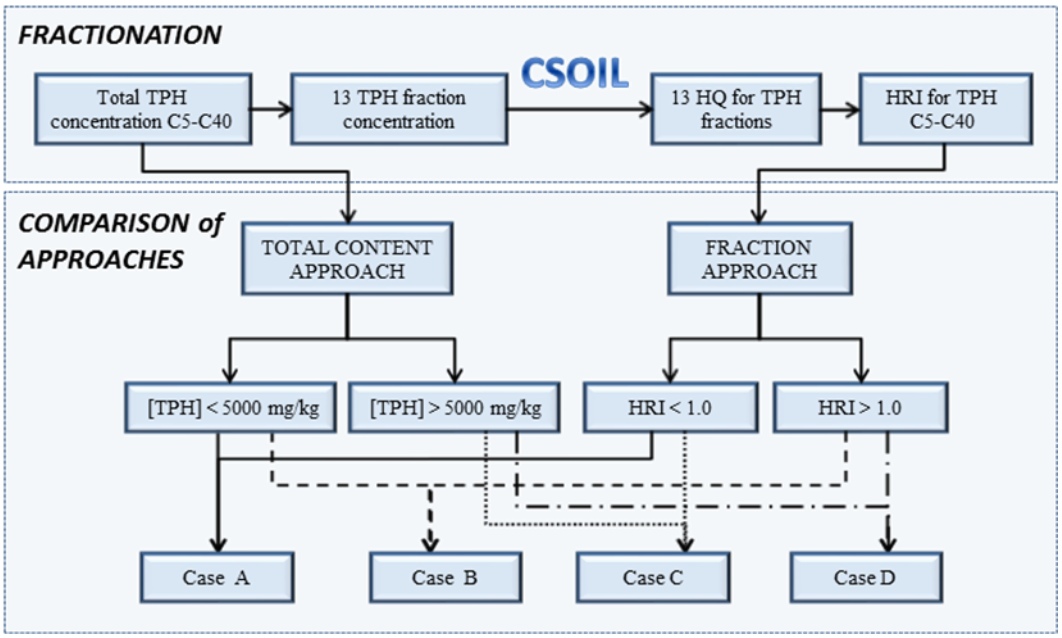

Figure 2. Methodology applied in this study to carry out the human health risk assessment due to petroleum products.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

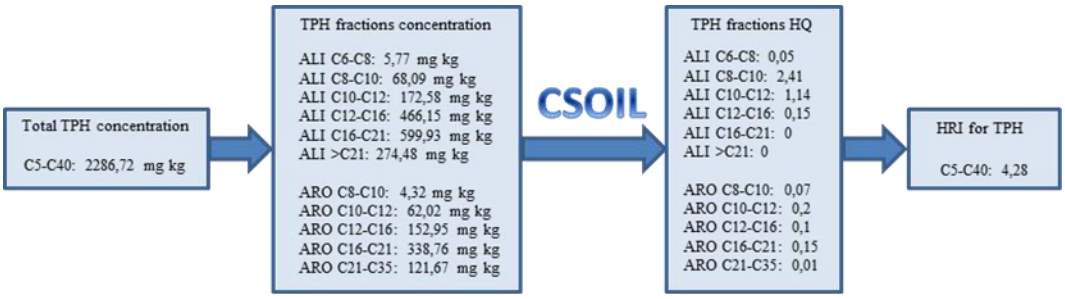

Figure 3. Procedure followed in this study to obtain the human risk index applied to an individual case.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

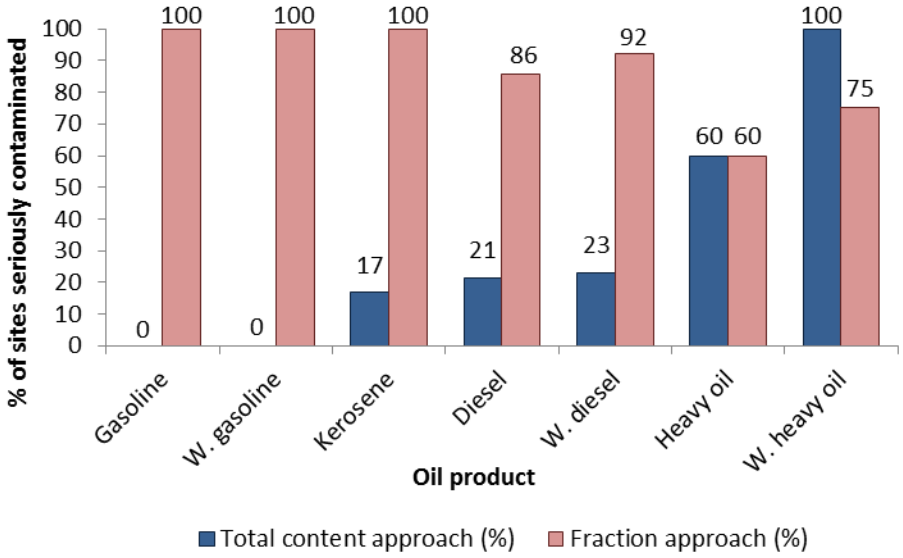

Figure 4. Percentages of seriously contaminated sites by the different oil products, considering hydrocarbons from C10 to C40 in the human health risk assessment for the total content and the fraction approach.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

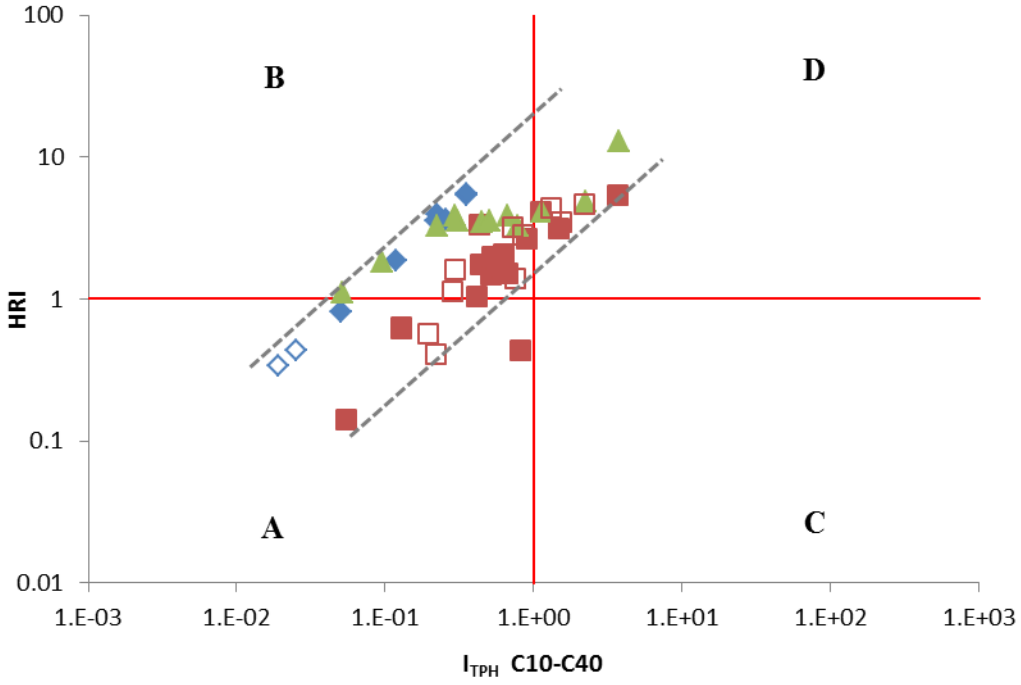

Figure 5. Comparison of human risk index versus concentration index for lighter semi-volatile hydrocarbons. The oil products are gasoline (♦), weathered gasoline (◊) kerosene (▲), diesel (■), weathered diesel (□). The maximum acceptable risk and the intervention value for TPH are also plotted, as well as the range limits.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

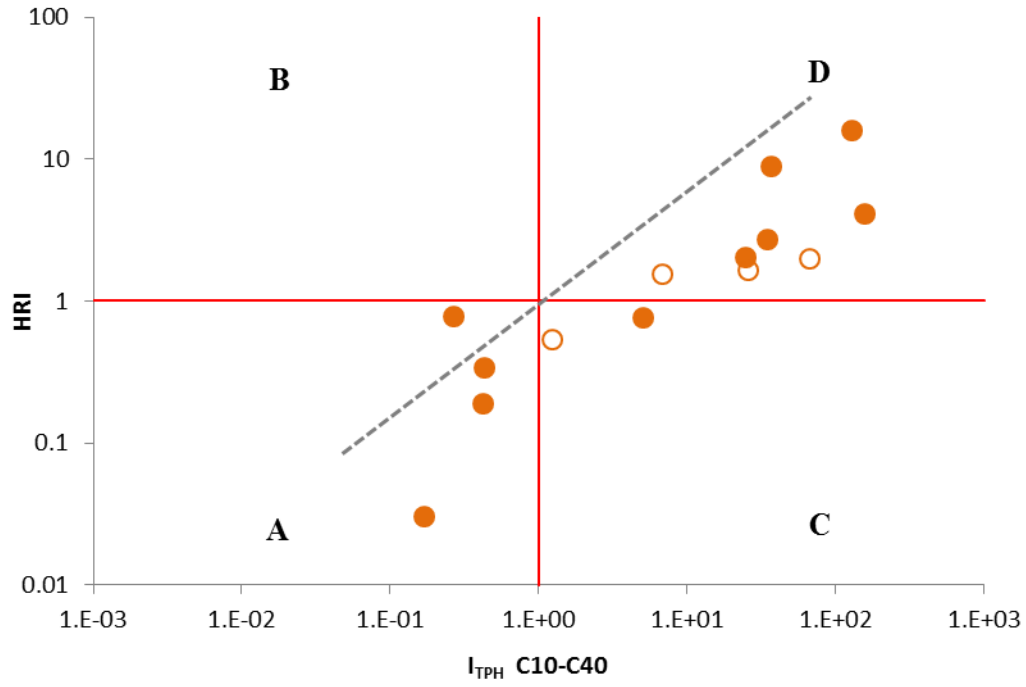

Figure 6. Comparison of human risk index versus concentration index for heavier semi-volatile hydrocarbons. The oil products are heavy oil (●) and weathered heavy oil (○).The maximum acceptable risk and the intervention value for TPH are also plotted.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

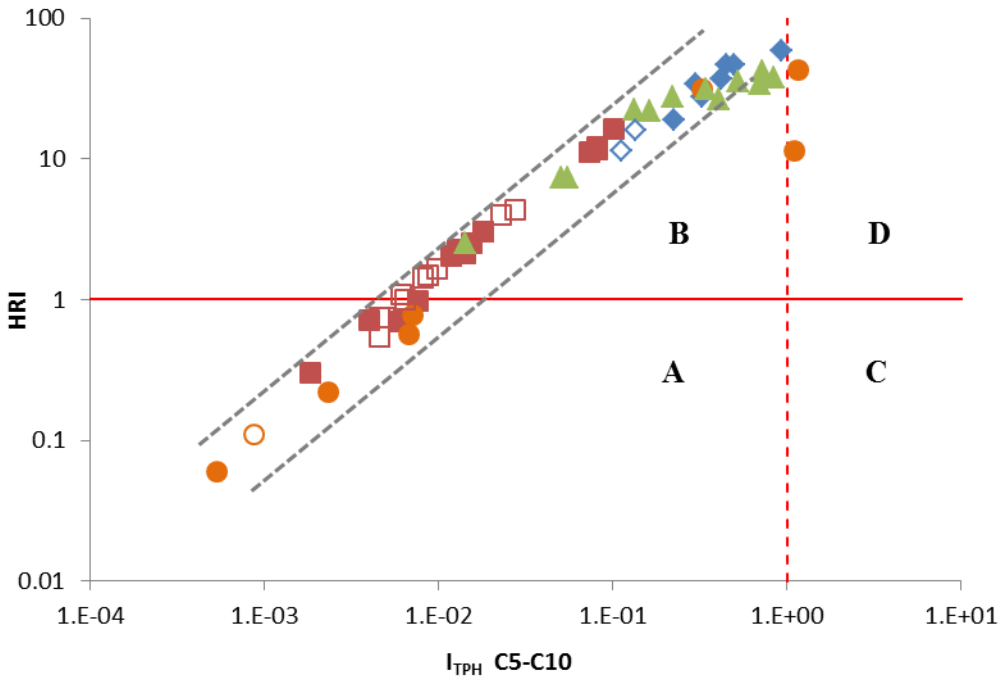

Figure 7. Comparison of human risk index versus concentration index for fractions from C5 to C10. The oil products are gasoline (♦), weathered gasoline (◊), diesel (■), weathered diesel (□), heavy oil (●), weathered heavy oil (○) and kerosene (▲).The maximum acceptable risk and the intervention value for TPH are also plotted. The intervention value is plotted in a dashed line because there is no limit for volatile hydrocarbons, therefore semi-volatile intervention value is represented to homogenise the study.

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

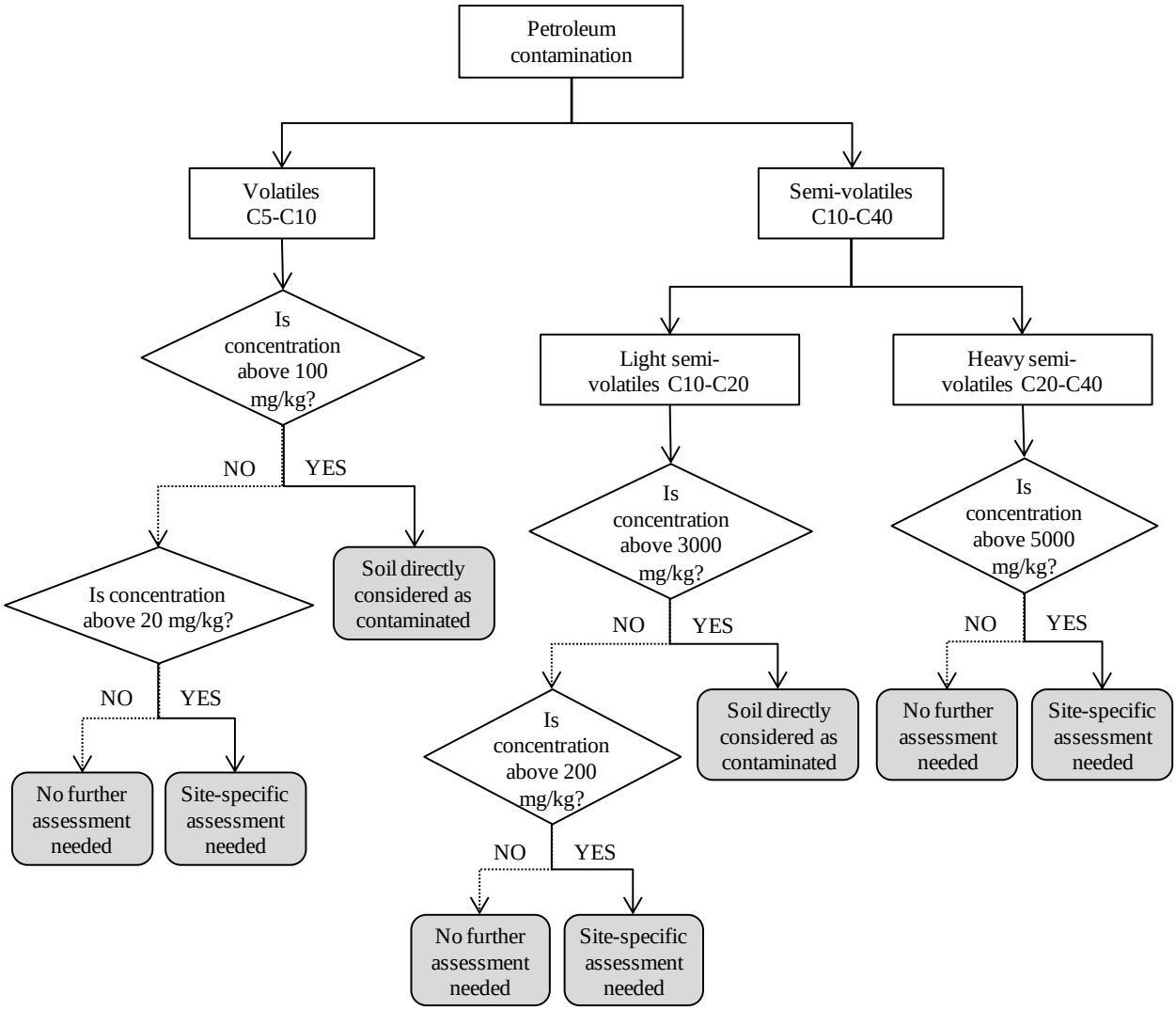

Figure 8. Procedure for the assessment of sites affected by petroleum products.

ACCEPTED MANUSCRIPT

Table 1. Risk limits for human health (Lijzen *et al*. 2001) expressed in mg/kg.

Fractions		Human risk limits	
	EC	Residential with garden (standard)	Industrial areas
Aliphatics	>5-6	35	131
	>6-8	109	411
	>8-10	28	107
	>10-12	152	>100.000
	>12-16	55.000	>100.000
	>16-21	>100.000	>100.000
	>21	-	-
Aromatics	>5-7	29 (1.1)[a]	108
	>7-8	62 (32)[a]	234
	>8-10	59	217
	>10-12	317	1039
	>12-16	5900	78900
	>16-21	17500	87700
	>21-35	19200	92010
	>35	19200	-

[a] Value for individual compound (in parentheses) is preferred above value for fraction.

Table 2. Total number of samples for each oil product (Pinedo *et al*. 2013).

Oil product	N total
Gasoline	7
Weathered gasoline	2
Kerosene	12
Diesel	14
Weathered diesel	13
Heavy oil	10
Weathered heavy oil	4
SUM	**62**

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

ACCEPTED MANUSCRIPT

Table 3. Number of sites posing unacceptable TPH concentrations and the average concentration for each oil product.

	Gasoline		Kerosene		Diesel		Heavy oil	
	N	*C (mg/kg)*	*N*	*C (mg/kg)*	*N*	*C (mg/kg)*	*N*	*C (mg/kg)*
Fresh	0	1127	2	4323	3	4212	6	194058
Weathered	0	110	-	-	3	3724	4	126416

Table 4. Distribution of contaminated sites according to the different cases (A, B, C and D) and the oil products for hydrocarbons from C10 to C40.

	Gasoline				Kerosene				Diesel				Heavy oil				Total
	A	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*C*	*D*	
Fresh	1	6	0	0	0	10	0	2	3	8	0	3	4	0	1	5	43
Weathered	2	0	0	0	-	-	-	-	3	7	0	3	0	0	1	3	19

Table 5. Distribution of contaminated sites according to the different cases (A, B, C and D) and the oil products for hydrocarbons from C5 to C10.

	Gasoline				Kerosene				Diesel				Heavy oil				Total
	A	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*C*	*D*	
Fresh	0	7	0	0	0	12	0	0	5	8	0	0	4	1	0	2	39
Weathered	0	2	0	0	-	-	-	-	4	8	0	0	1	0	0	0	15

Downloaded by [Universidad de Cantabria. Biblioteca], [Javier Pinedo] at 04:06 04 September 2013

 ACCEPTED MANUSCRIPT

4.5. Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Assessing human risks of petroleum hydrocarbons in polluted soils: models comparison. Environmental Modelling & Software, 2014.

Resumen

Las fugas de hidrocarburos del petróleo al medio pueden afectar a la salud humana y al medioambiente. Las mezclas de hidrocarburos se suelen evaluar mediante los hidrocarburos totales del petróleo, pudiendo ser fraccionados para su análisis de riesgo. Existen diversas herramientas para el análisis de riesgos basadas en diferentes modelos. Las herramientas Risk Based Corrective Action (RBCA) Tool Kit, Risk-net y CSOIL, fueron seleccionadas y comparadas, discutiendo las divergencias entre los modelos para un caso de estudio concreto. Los modelos empleados en las herramientas RBCA y Risk-net estiman unos HQ prácticamente idénticos, mientras que CSOIL estima HQ menores ya que emplea parámetros diferentes. La ingestión de agua es la mayor ruta de exposición cuando se aplican RBCA y Risk-net, sin embargo CSOIL sugiere la ingestión de suelo como la ruta con mayores riesgos a la salud. Cada modelo describe correctamente un escenario en concreto. El escenario evaluado en este caso de estudio queda mejor descrito por el modelo CSOIL, derivando riesgos aceptables para el emplazamiento objeto de estudio.

Original abstract

Petroleum hydrocarbon products can be released to the media, affecting human health and the environment. The hydrocarbon compound mixture is typically evaluated using the Total Petroleum Hydrocarbons parameter, divided into fractions. Several risk assessment tools are available based on different models. The Risk Based Corrective Action (RBCA) Tool Kit, Risk-net and CSOIL tools were selected and compared and inter-model differences have been discussed for a real case of study. The RBCA and Risk-net risk assessment models yield nearly identical HQs, while the CSOIL model, based on different parameters, estimates lower HQs. The ingestion of contaminated water is the primary route of

exposure determined using the RBCA Tool Kit and Risk-net tools; the CSOIL tool suggests that the ingestion of contaminated soil poses the highest risks. Each model better describes a different site assessment scenario. However, the CSOIL model was found to best represent the identified site-specific conditions, and thus acceptable risks were determined for this site.

Este artículo ha sido publicado con el título *A comparison of models for assessing human risks of petroleum hydrocarbons in polluted soils* en **Environmental Modelling & Software**, Volume 55, May 2014, Pages 61–69.

http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.01.022

ASSESSING HUMAN RISKS OF PETROLEUM HYDROCARBONS IN POLLUTED SOILS: MODELS COMPARISON

J. Pinedo*, R. Ibáñez, Á. Irabien

University of Cantabria, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Avenida de los Castros s/n 39005, Santander, Spain.

*Corresponding author. Tel: +34 942202028; fax: +34 942201591; e-mail address: pinedoj@unican.es

ABSTRACT

Petroleum hydrocarbon products can be released to the media, affecting human health and the environment. The hydrocarbon compound mixture is typically evaluated using the Total Petroleum Hydrocarbons parameter, divided into fractions. Several risk assessment tools are available based on different models. The Risk Based Corrective Action (RBCA) Tool Kit, Risk-net and CSOIL tools were selected and compared and inter-model differences have been discussed for a real case of study. The RBCA and Risk-net risk assessment models yield nearly identical HQs, while the CSOIL model, based on different parameters, estimates lower HQs. The ingestion of contaminated water is the primary route of exposure determined using the RBCA Tool Kit and Risk-net tools; the CSOIL tool suggests that the ingestion of contaminated soil poses the highest risks. Each model better describes a different site assessment scenario. However, the CSOIL model was found to best represent the identified site-specific conditions, and thus acceptable risks were determined for this site.

KEYWORDS

Total petroleum hydrocarbon (TPH), models, risk assessment, real contaminated site

1. INTRODUCTION

Soil contamination can pose risks to human health, ecosystems and groundwater (Swartjes et al., 2012), which may arise from a wide range of sources. The European Union estimated that there were approximately 3.5 million potentially contaminated sites in 2006 (COM, 2006). More than 50% of these sites were affected by mineral oil, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) or volatile aromatic hydrocarbons, i.e., benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) (EEA, 2011). These substances can be found in petroleum products such as gasoline, diesel and lubricants, which can be released and spread into the soil. The total petroleum hydrocarbons (TPH) parameter is broadly applied to determine the measurable amount of petroleum-based hydrocarbons in the environment, including many hazardous substances from C10 to C40 (ISO, 2004). The TPH detected in a sample is a general indicator of the presence of contamination at a site due to petroleum product leakages (ATSDR, 1999).

Soil quality is established in several countries using threshold limit values (Carlon, 2007). For example, Spanish regulations define the Reference Generic Level (RGL), set as the contaminant concentration in soil that does not result in a risk level higher than the acceptable maximum for human health or ecosystems. Regarding TPH assessment, the RGL defined by Spanish regulation is 50 mg/kg (Presidency Ministry, 2005). When the TPH concentration exceeds 100 times the established RGL for the protection of human health (5000 mg/kg for TPH assessment), the risk level is assumed unacceptable and the site is declared to be seriously contaminated. Between these two levels, a site-specific assessment must be performed to determine the risks. Dutch regulations propose a screening Intervention Value (IV), which defines a maximum TPH limit of 5000 mg/kg (VROM, 2012). Therefore, soil quality can be established through a comparison of the measured concentrations and the screening values described in national regulations (Carlon, 2007; Ferguson, 1999; Pinedo et al., 2014).

Total TPH measurements include compounds with very different physico-chemical and toxicological properties. Therefore, TPH is not a useful proxy for potential risks (ATSDR, 1999). In addition, volatile hydrocarbons from C5 to C10 are not included in the total TPH parameter. However, these lighter compounds have higher human

ACCEPTED

and ecotoxicological risks (ISO, 2012). Previous studies (Pinedo et al. 2013b) have established a relationship between concentrations and risks for different TPH fractions to determine risk levels without performing a site-specific risk assessment in many scenarios by considering representative substances including PAH and BTEX. However, a fractionation procedure is necessary to quantitatively determine the petroleum hydrocarbon effects on humans (Lijzen et al., 2001) and the ecosystem (Verbruggen et al., 2008). Several fractionation methods have been proposed (MassDEP, 1994; NJDEP, 2010; Weisman, 1998) based on the environmental behavior and equivalent carbon number (EC) of the individual substances. This fractionation is based on the constituent averaging technique, which uses a composite constituent to simulate the average behavior and fate of a group of individual compounds (Gaganis et al., 2002). Aliphatic and aromatic fractions are separately defined because they have very different environmental behaviors. Some studies have been conducted with the same scope, adapting the fractionation method to the needs of the specific study (Park and Park, 2011; Pinedo et al., 2012a). Moreover, TPH fractions are considered to pose only non-carcinogenic adverse health effects (ATSDR, 1999).

Quantitative environmental models are widely used for risk assessment and subsequent environmental decision support systems (EDSS) (Bennet et al., 2013). The steps taken in the development and evaluation of environmental models are model purpose definition, modeling context specification, system conceptualization, model features selection, determination of how model structure and parameter values are to be found, estimation criteria and algorithm selection, verification (including diagnostic testing), quantification of uncertainty and model evaluation (Jakeman et al. 2006). Literature is available in regard to characterizing the performance of established environmental models (Bennet et al., 2013). EDSS can be defined as software systems in which models, databases or other decision aids are integrated for decision-maker use (Rizzoli and Young, 1997). EDSS may lead to failures when adopted by intended end users (McIntosh et al., 2011). To be successful in the decision-making step, it is necessary to obtain reliable risk assessment results.

Risk assessment determines the need of an environmental cleanup, quantifying the probability and the hazard of contaminants to human health and the environment (ISO, 2012). The Human Health Risk Assessment (HHRA) is based on predictive tools to characterize and quantify the chance of adverse effects on human health associated with the exposure to contaminated media by any particular substance on current and/or potentially future receptors. Risk assessment includes understanding the nature of the exposed chemicals, magnitude, time, transport mechanisms, routes of exposure and the sensitivity of potential receptors (USEPA, 2012).

Recently, many risk assessment models and tools for human health have been freely or commercially developed throughout Europe, such as CETOX-human and JAGG in Denmark; CLEA, SNIFFER, RAM, ConSim and RISC in the United Kingdom; CSOIL and RISC-HUMAN in The Netherlands; LUR in Spain; DESYRE, Risk-net and ROME in Italy; UMS and SISIM and CARO-PLUS in Germany; and Vlier Humaan in Belgium (APAT, 2008; ASTM, 2004; Brand et al., 2007; Carlon, 2007; Carlon et al. 2007; Cheng and Nathanail, 2009; Connor et al., 2009; Hayward and Baker, 2013; Khan and Husain, 2003; Stewart and Purucker, 2011; Swartjes et al., 2009). The RBCA Tool Kit for chemical releases was developed by the American Society for Testing Materials (ASTM) in the United States (US). However, the tool is globally utilized.

Some harmonization to improve the consistency of risk assessment tools in the European Union Member States must occur (Swartjes et al., 2009). Moreover, model uncertainties and sensitivities should be clearly known to understand the derived risks for any proposed scenario (Kumar et al. 2009; McKnight and Finkel, 2013). Therefore, a model comparison should be performed to determine model strengths and weakness. However, it is not practical to review all models and tools. As a result, the HHRA tools considered are the RBCA Tool Kit and CSOIL because they are currently commonly used in Spain. Additionally, the Risk-net tool was also included because it is based on the ASTM-RBCA model and adapted to the Italian framework. Tsai et al. (2011) defined the ASTM-RBCA model as the most effective and widely used standardized guide for risk assessment. The RBCA framework develops site-specific environmental cleanup criteria using a tiered risk evaluation approach. This approach has been applied to geographical sites and managed under various regulatory authorities. For example, the Italian APAT-ISPRA guideline for risk analysis application (APAT, 2008) is based on the ASTM-RBCA guideline. Moreover, the CSOIL model, implemented in the Netherlands (Brand et al., 2007), is widely

ACCEPTED

applied in Europe. These models have been specifically developed to analyze contaminated land. Several studies have been performed using the ASTM-RBCA model (Iturbe et al., 2005; Tsai et al., 2011; Park and Park, 2010, 2011; Pinedo et al., 2012b) and the CSOIL model (Song et al., 2012; Popescu et al. 2013). The Risk-net tool was developed in 2012 (RECONnet, 2012). Nonetheless, no study exists in which the specific features of each model were compared and assessed to understand the consequences of applying a specific model in the decision-making process.

This work contributes to the assessment of polluted soils due to the presence of petroleum hydrocarbons by means of a real case of study, comparing and evaluating a selection of available models. The study area is located near a petrol filling station in a highly populated area of the Cantabria region (Spain). In previous works (Ibañez et al., 2010; Pinedo et al., 2014), 165 activities related to hydrocarbon storage and distribution were evaluated. In this study, three out of six soil samples at the selected site had values exceeding the RGL of 50 mg/kg, one had a TPH concentration greater than 1000 mg/kg. The main objective of this work is accomplished via two steps. The first step comprises soil sampling and analysis, including the design and implementation of sampling campaigns and analysis. The second step is performed by applying different assessment tools, evaluating the obtained results and discussing the model applications and sensitivities. The selection of a proper model is necessary to determine reliable site-specific risks to human health caused by contaminated sites and to help and support the decision-making process (Bowers, 2012; Kelly et al. 2013).

2. METHODOLOGY

The methodology is divided in two steps. The first step includes soil sample collection and laboratory analysis, with the objective to characterize the soil in terms of total TPH, fraction concentrations and VOCs when necessary. The second step is performed for the samples that have the highest concentrations. This step is focused on human health risk assessment using specific assessment tools.

2.1. Soil sampling and laboratory analysis

An exploratory investigation of in-situ soil samples was performed. The sampling campaign strategy was based on the international ISO standard 10381-1 (2005b), considering previous results (Pinedo et al., 2014) and physical limitations (i.e., paved areas and bedrock). Samples were taken near a petrol station with four underground storage tanks (UST) and five small surface deposits. Two USTs contained gasoline and the remaining two contained diesel. The surface deposits were a gas cylinder and brake fluid, antifreeze, motor oil and cleaning water tanks, respectively.

Figure 1. Site map of the study area, indicating the petrol station and the sampling point locations according to the Universal Transverse Mercator (UTM) coordinate system. The map was provided by SigPac (2013).

Site conditions dictated an appropriate sampling strategy. Eight soil samples were collected in locations where the soil morphological characteristics were favorable for pollutant migration and contamination (Pinedo et al., 2014). The sampling point distribution and petrol station locations are shown in Fig. 1. Soil samples were taken at depths between 10 and 30 cm. Samples were extracted with a hand auger, consisting of extendable stainless steel auger buckets with cutting heads that rotated using a handle. The auger was rotated into the soil until it was filled. The auger was then withdrawn from the hole and the soil was placed in a wide-mouth sample container using a spatula. Special care was taken not to cross-contaminate the samples. The samples were stored at a low temperature (4ºC) until analyzed.

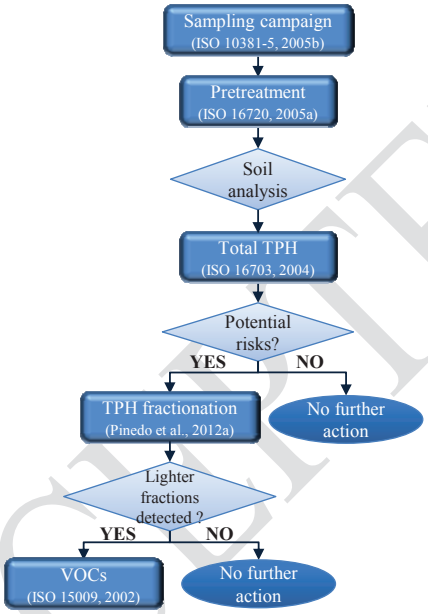

Figure 2. Schematic overview of the site assessment methodology.

The analytical procedure is summarized in Fig. 2. All steps followed in the laboratory analysis were based on the international ISO standards adopted in previous works (Pinedo et al., 2012a). Table 1 presents the methods applied for the individual laboratory analysis. After sample reception, the soil was pretreated via freeze-drying and sieving (ISO, 2005a). The TPH measurement method was based on international ISO standard 16703 (2004), allowing hydrocarbons in the range C10 – C40 to be analyzed. The TPH analytical procedure comprised the following steps: solid-liquid extraction with acetone/n-heptane, liquid-liquid extraction to separate the organic layer and purification through a Florisil cartridge to remove polar compounds and possible interferences. The TPH fractions were split into aliphatic and aromatic compounds via a silica gel cartridge. As demonstrated in a previous study (Pinedo et al 2013b), semi-volatile concentrations less than 200 mg/kg do not pose unacceptable risks. Therefore, when soil samples had TPH concentrations greater than 200 mg/kg, TPH fractionation was necessary to determine the individual fraction contents (Pinedo et al 2013b). The total TPH was therefore divided into aliphatic and aromatic fractions considering the EC number. Based on previous studies (Pinedo et al. 2012a), eight different fractions were selected, four aliphatic: EC 9-12, EC 12-16, EC 16-21 and EC 21-40, and four aromatic: EC 10-12, EC 12-16, EC 16-21 and EC 21-35. The analytical procedure for the TPH fraction assessment was previously validated; the average relative standard deviation (RSD) was 10% with a maximum of 20% (Pinedo et al., 2012a). Each sample was analyzed three times to obtain an average value. The total TPH content and TPH fractions were quantified using a GC2010 Shimadzu gas chromatograph

ACCEPTED

equipped with a flame ionization detector (GC-FID). Moreover, VOC analysis was performed when lighter aliphatic or aromatic fractions were detected (ISO, 2002).

Table 1
Standards used for each laboratory step.

Study assessed	Standard	Title
Pretreatment of soil samples	ISO 16720 (2005a)	*Soil quality. Pretreatment of samples by freeze-drying for subsequent analysis.*
Determination of VOCs	ISO 15009 (2002)	*Soil quality - Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and volatile halogenated hydrocarbons. Purge-and-trap method with thermal desorption.*
Determination of total TPH content	ISO 16703 (2004)	*Soil Quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C_{10} to C_{40} by gas chromatography.*
Determination of TPH fraction contents	ISO 11504 (2012)	*Soil quality – Assessment of impact from soil contaminated with petroleum hydrocarbons.*
	Pinedo et al. (2012a)	*Hydrocarbon analysis for risk assessment in polluted soils.*

2.2. Human health risk assessment

As previously described, the HHRA was performed through the application of three specific tools: the RBCA Tool Kit for Chemical Releases, Risk-net and CSOIL. Moreover, Fig. 3 shows the common methodological structures for the studied tools. The RBCA Tool Kit for Chemical Releases V 2.6 (Connor et al., 2009) combines contaminant transport models and risk assessment tools to calculate baseline risk levels for numerous different exposure pathways, enabling generic risk assessment calculations for both simple and sophisticated problems. The Risk-net tool V 1.0 (RECONnet, 2012) evaluates the risk of a contaminated site, accounting for the regulatory framework set by Italian legislation. Because the model used in the APAT-ISPRA guideline is based on the ASTM-RBCA guidelines, the Risk-net tool and RBCA Tool Kit equations are very similar. Furthermore, the CSOIL assessment tool V 1.0 was developed in the Netherlands to determine human risk from contaminated soil exposure, focusing on problematic Dutch soils (Brand et al., 2007; Pinedo et al., 2013b).

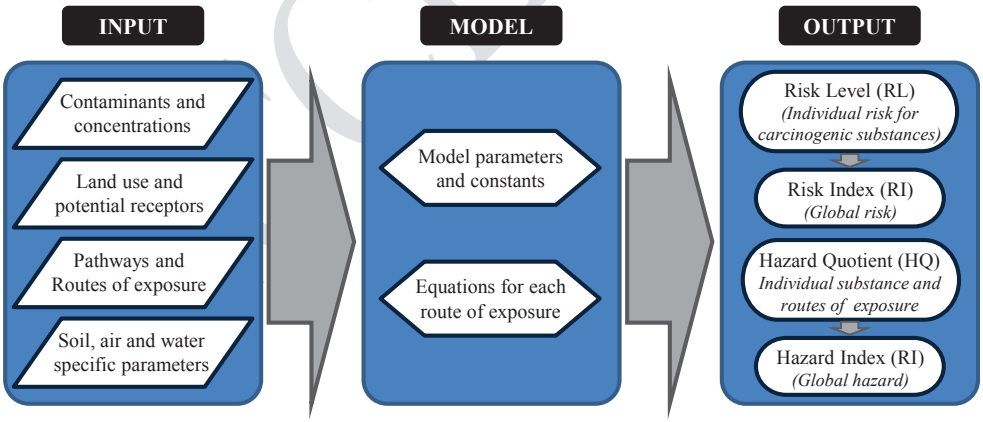

Figure 3. Methodological structure of the risk assessment tools.

These tools determine a Hazard Quotient (HQ) for individual non-carcinogenic fractions (ASTM, 2004; Strenge and Smith, 2006) and an overall Hazard Index (HI), which is the sum of the HQs. The maximum acceptable risk adopted internationally for both HQ and HI is 1.0. The limit is not a range to streamline the decision making process and protect human health (ATSDR, 1999; Brand et al., 2007; Connor et al., 2009; RECONnet, 2012).

In this study, the HHRA utilized the source-pathway-receptor (S-P-R) concept for assessing whether a contamination source could lead to harmful consequences in receptors (McKnight and Finkel, 2013). Hence, the

considered pollutant concentration and a linkage between the source and receptor must be determined. Each pollutant linkage must be separately identified and evaluated to determine the potential for risk.

Several hypotheses were adopted in this study to assess soil pollution. The selected land use was residential. Moreover, children were the contamination receptors because they are more sensitive to contaminants than adults. The selected compounds were TPH fractions due to their toxic effects (ASTM, 2004). The TPH fraction concentrations required for the risk assessment were obtained from the results of the first step: soil sampling and laboratory analysis. In a previous work (Pinedo et al., 2012b), specific physico-chemical properties and toxicological values for each TPH fraction were reported. The exposure pathways and routes for oil products must be carefully selected and may vary depending on a particular site. For example, Brand et al. (2007) indicated that the routes of exposure for contaminated soil particles ingestion, indoor air volatile compounds inhalation and consumption of contaminated crops were responsible for at least 90% of the total exposure for nearly all compounds; other routes of exposure contributed very little to the total exposure, i.e., dermal uptake via soil contact (1-7% for 18 compounds) and drinking water intake (1-13% for 29 compounds). Moreover, Popescu et al. (2013) selected soil ingestion, soil inhalation, dermal uptake, exposure via permeation in drinking water and exposure via crop consumption as routes of exposure. Lastly, McKnight and Finkel (2013) considered several pathways such as soil ingestion, soil inhalation (of particles) and soil dermal contact, establishing drinking water ingestion and leafy vegetable ingestion as the only exposure pathways that would cause adverse health effects, although they amongst others.

Based on previous works (Pinedo et al., 2010), and considering the constraints of this scenario described in the sampling procedure, the routes of exposure considered in this study were direct soil ingestion, dermal contact of contaminated soil, ingestion of water affected by contaminated soil and vapor inhalation when TPH fractions EC9-12 or EC12-16 were detected. Soil ingestion and dermal contact are direct routes of exposure; the contaminant does not need to migrate to affect human health. In the case of water ingestion, contaminants must leach from soil to water and then be ingested by humans. Inhalation of contaminants depends on the vapor pressures of the detected fractions for air migration (ATSDR, 1999). Moreover, soil ingestion is a major contribution to the total human contaminant exposure. Soil, which is easily absorbed into the body through the digestive tract, can be ingested on purpose or by accident from unwashed hands. Furthermore, dermal uptake of pollutants in contact with the contaminated soil may irritate the skin and eyes (ATSDR, 1999). However, this route is not a major route of exposure because very low contaminant concentrations can pass through the skin (Popescu et al., 2013). Each model has a different representation of water ingestion. The RBCA and Risk-net models consider that contaminants from soils can leach and directly affect the groundwater consumed by humans. The CSOIL model does not consider the ingestion of directly affected groundwater because in most cities in developed countries, all the supplied water has been previously treated. However, contaminated groundwater may have contacted a pipeline and contaminants could permeate through the pipeline, affecting the previously treated water. Figure 4 summarizes the S-P-R methodology followed in this work. The contamination source can be discrete (petrol station) of diffuse (car fume). Soil ingestion, dermal contact and water ingestion, which affect child health, were selected as routes of exposure in this study.

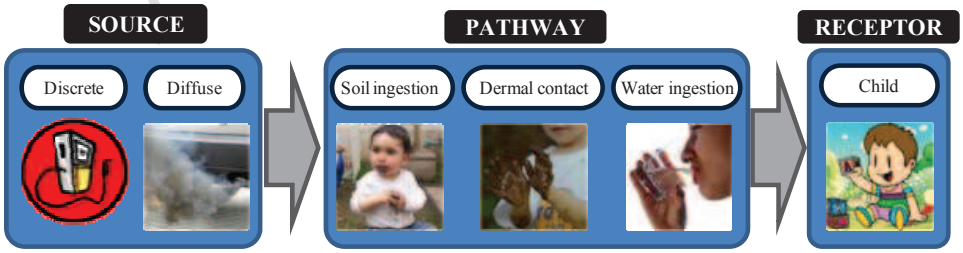

Figure 4. Source-Pathway-Receptor methodology, including exposure pathways for the assessment of contaminated sites.

ACCEPTED

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Analytical results

The TPH concentrations of the eight samples are plotted on a logarithmic scale in Fig. 5. Samples 6 and 8 have the highest concentrations, with TPH concentrations 20 times higher than the RGL. Nonetheless, the soil should not be directly classified as seriously contaminated (the concentration is less than 5000 mg/kg). According to the concentration limits exposed in the methodology section, the site-specific risk assessment was carried out for samples 6 and 8.

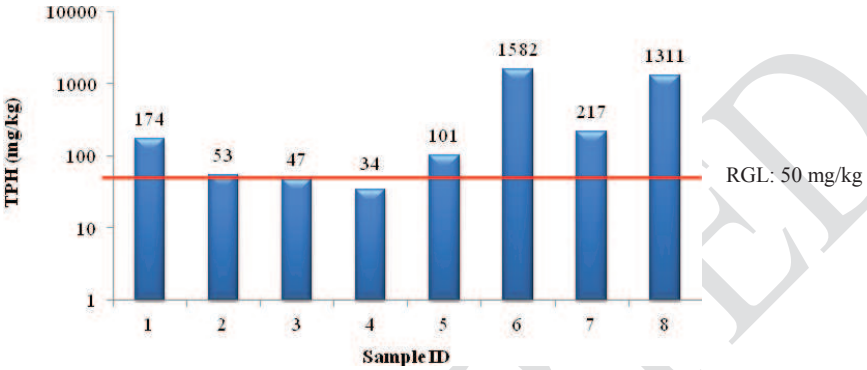

Figure 5. Measured TPH concentrations and the RGL for TPH (50 mg/kg).

The TPH fractions for soil samples 6 and 8 were analyzed. Fig. 6 summarizes the concentration results. Three different fractions were detected in the laboratory analysis: aliphatic EC21-40, aromatic EC16-21 and aromatic EC21-35. Samples were analyzed in triplicate, with an RSD less than 5% in all cases. The results suggest that the contamination source is heavy fuel oils or moderately weathered fuel oils because the fractions are the heaviest (LDEQ, 2003). In addition, aromatic substances, which are more persistent than aliphatic substances, are prevalent (Cai et al., 2010; Haeseler et al., 2010). These concentrations suggest the need of a site-specific assessment to determine human risks.

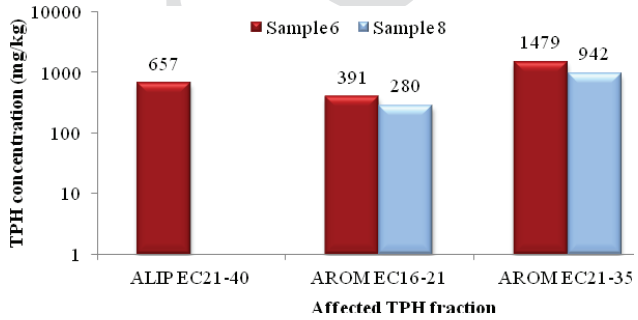

Figure 6. TPH fraction concentrations for samples 6 and 8.

The studied TPH fractions have an EC number ≥ 16 for both aliphatic and aromatic fractions. Therefore, VOCs will most likely not be present in the soil and the laboratory analysis was omitted. Additionally, the vapor pressures of the detected fractions are low enough to avoid migration through the air (ATSDR, 1999). Thus, air exposure was not selected as an available pathway for this scenario.

3.2. Quantitative comparison of the human risk assessment

The equations and parameters used to determine the HQ for each substance and route of exposure are summarized in the Supplementary Data. The HHRA results obtained by applying the different tools are shown in Figs. 7 (sample 6) and 8 (sample 8). Regarding the HQ results for sample 6 (Fig. 7), the RBCA and Risk-net tools predict unacceptable risks for both aromatic fractions. However, the aliphatic EC21-40 fraction poses risks below 1.0. The CSOIL results are typically an order of magnitude less than the RBCA and Risk-net HQs, suggesting acceptable risks. Moreover, sample 6 has a final HI of 4.731 for the RBCA tool, while the Risk-net and CSOIL tools estimate HIs of 4.672 and 0.45, respectively. Sample 8 has HIs of 3.209, 3.172 and 0.297 for the RBCA, Risk-net and CSOIL tools, respectively.

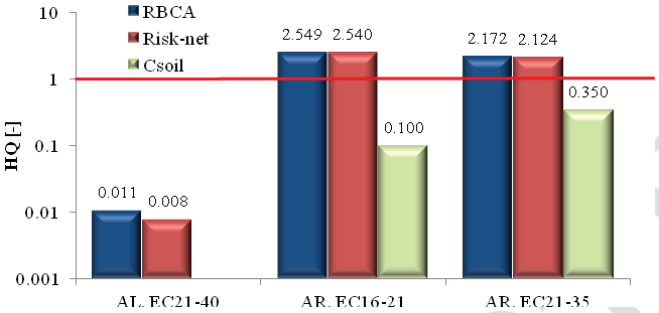

Figure 7. HQ for each TPH fraction in sample 6.

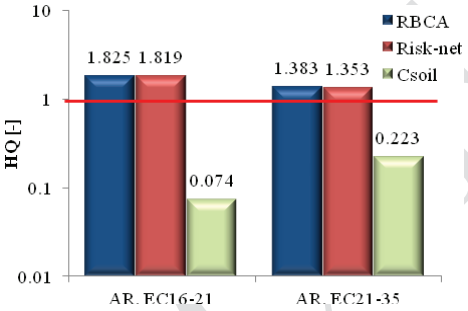

Figure 8. HQ for each TPH fraction in sample 8.

These results suggest the need to study the individual routes of exposure for each fraction. Table 2 shows the HQ values for each tool, divided into soil ingestion, dermal contact and water ingestion. In general, the RBCA and Risk-net results are very similar, while the CSOIL tool HQs are lower for all routes of exposure. The route of exposure with major risks in the RBCA and Risk-net tools is the ingestion of contaminated water due to leaching soils. Furthermore, the calculated HQ for the TPH fraction sum is greater than the maximum acceptable HQ of 1.0. The HQs estimated using the CSOIL tool are acceptable for all the routes of exposure.

Regarding the individual fraction HQs for sample 6, the aliphatic EC 21-40 fraction is not considered to pose unacceptable toxicological risks in any tool. The aromatic EC 16-21 fraction poses the highest risk through water ingestion in the RBCA (2.259) and Risk-net (2.263) tools, while the CSOIL tool estimates a much lower HQ (0.008). Furthermore, soil ingestion and dermal contact have HQs that are one order of magnitude less than water ingestion in the RBCA and Risk-net tools. The CSOIL tool estimates a similar HQ for dermal contact (0.006) and water ingestion (0.008). However, soil ingestion is the major route of exposure (0.087). Finally, when applying the RBCA and Risk-net tools for the aromatic EC21-35 fraction, similar HQs are observed for water ingestion (1.076 and 1.078, respectively) and for the sum of soil ingestion and dermal contact, grouped

ACCEPTED

together as a soil pathway (1.096 and 1.045, respectively). In regard to the CSOIL tool, the most important route of exposure is soil ingestion (0.329), followed by dermal contact (0.021) and water ingestion (9.363E-5).

The individual fractions pose different risks for each route of exposure. The aromatic EC21-35 fraction has major risks for soil ingestion and dermal contact because it is present in higher concentrations than the other fractions and all fractions have a similar toxicology (Weisman, 1999). Nevertheless, the aromatic EC 16-21 fraction poses the highest risks when contaminated water is ingested according to the RBCA and Risk-net tools. The solubility of the fractions in water is the difference between this route of exposure and the previous ones. Specifically, the aromatic EC 16-21 fraction solubility is two orders of magnitude larger than the other TPH fractions detected in this study (ISO, 2012). The soil ingestion and dermal contact routes of exposure do not have unacceptable risks for neither the individual fractions nor the total TPH. However, considering that the soil pathway includes these two routes of exposure, the final HQ exceeds the maximum acceptable value in the RBCA (1.396) and Risk-net (1.33) tools, while the CSOIL tool HQ is less than 1.0. The individual fraction and the route of exposure behaviors for sample 8 are similar to sample 6 for each tool; the only difference is the quantification of the results, i.e., the HQs are slightly lower because the concentrations in sample 8 are less than in sample 6.

Table 2
The HQ for the routes of exposure according to the different fractions in samples 6 and 8.

SAMPLE 6

	Soil ingestion			**Dermal contact**			**Water ingestion**		
Fraction	RBCA	Risk-net	CSOIL	RBCA	Risk-net	CSOIL	RBCA	Risk-net	CSOIL
AL. EC21-40	0.005	0.005	-	0.005	0.003	-	1.128E-11	1.792E-6	-
AR. EC16-21	0.167	0.167	0.087	0.123	0.110	0.006	2.259	2.263	0.008
AR. EC21-35	0.630	0.630	0.329	0.466	0.415	0.021	1.076	1.078	9.363E-5
Sum TPH	0.802	0.802	0.416	0.594	0.528	0.027	3.335	3.342	0.008

SAMPLE 8

	Soil ingestion			**Dermal contact**			**Water ingestion**		
Fraction	RBCA	Risk-net	CSOIL	RBCA	Risk-net	CSOIL	RBCA	Risk-net	CSOIL
AL. EC21-40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AR. EC16-21	0.119	0.119	0.062	0.088	0.079	0.004	1.618	1.621	0.008
AR. EC21-35	0.401	0.401	0.209	0.297	0.265	0.013	0.685	0.687	9.363E-5
Sum TPH	0.521	0.521	0.272	0.385	0.343	0.017	2.303	2.308	0.008

The observed HQ differences should be explained in terms of the expressions and parameters defined in each model. Regarding the soil ingestion route of exposure, the RBCA and Risk-net tools calculate soil ingestion HQ of 0.802 because they apply the same equation to obtain the risk. However, the CSOIL results are half the risks predicted by the RBCA and Risk-net models. By comparing and simplifying equations 2SD and 7SD from the supplementary data, the soil ingestion rate is the parameter that produces the difference (Eq. 1). This is a parameter defined specifically for each model; the US value is twice the Dutch institute value. A proper selection of this parameter is crucial for the final decision-making since it will produce changes in the final hazard index.

$$IR_s \cdot 10^{-6} \leftrightarrow AIDIC_o \quad (1)$$

The HQ for the dermal contact route of exposure is different for each model. The HQ determined using the RBCA tool is 0.594. Moreover, the Risk-net tool obtains an HQ of 0.528, 10% lower than the RBCA value. This difference is due to the parameter ABS_{gi}, defined in the denominator of the RBCA tool and shown in Eq. 3. This parameter is 0.89 for the studied fractions. The Risk-net tool does not have a similar parameter. Therefore, this value is responsible for the difference in the results. The CSOIL tool predicts an HQ of 0.027, more than 20

times lower than the HQs derived using the RBCA and Risk-net tools. Dermal contact is a direct route of exposure; however, the specific parameters defined for each model are different. Therefore, the inter-model comparison for dermal contact is not as simple as for soil ingestion. On the left side of Eq. 2 (below) the specific RBCA model parameters are shown, while the right side depicts the specific CSOIL parameters. The common parameters have been simplified. Here, SA is equivalent to $AEXP_{ci}$ and $AEXP_{co}$, while ABS_d and ABS_{gi} are equivalent to F_m. Furthermore, the RBCA and Risk-net tools define one parameter for soil adherence to the skin (M). However, the CSOIL model defines DAR_c, DAE_{ci}, DAE_{co}, TB_{ci}, TB_{co} and FRS_i to describe a similar phenomenon. These parameters provide a better description of the exposure conditions, establishing lower HQs than predicted by the RBCA and Risk-net tools.

$$\frac{SA \cdot M \cdot ABS_d \cdot 10^{-6}}{ABS_{gi}} \leftrightarrow F_m \cdot DAR_c \cdot (AEXP_{ci} \cdot DAE_{ci} \cdot TB_{ci} \cdot FRS_i + AEXP_{co} \cdot DAE_{co} \cdot TB_{co}) \quad (2)$$

The ingestion of contaminated water route of exposure has the highest HQs considering all selected routes according to the RBCA (3.335) and Risk-net (3.342) models, predicting very similar human risks. Nevertheless, the CSOIL model determines a much lower water ingestion HQ (0.008). For this route of exposure, the large differences in the results are based on the individual model approaches (Eq. 3) because water ingestion is an indirect route of exposure. The RBCA and Risk-net models consider that contaminants from soils can leach and affect the groundwater and are afterwards consumed by humans. However, the CSOIL model considers that contamination is not directly ingested via groundwater. A pipeline may be in contact with contaminated groundwater and substances could permeate through the pipeline, affecting the previously treated water. As suggested by the results, contaminants can more easily affect human health through direct leaching and subsequent ingestion than permeation through a pipeline.

$$\frac{\rho_s \cdot IW}{(\theta_{ws} + K_s \cdot \rho_s + H \cdot \theta_{as}) \cdot (IW + V_{gw} \cdot \delta_{gw})} \leftrightarrow D_{w,const} \cdot D_{pe} \cdot LP * \frac{SD \cdot Z_w}{Z_s \cdot V_s + Z_w \cdot V_w + K_s \cdot SD \cdot Z_w} \quad (3)$$

Figure 9 illustrates the maximum concentration in which the HQ does not exceed the maximum acceptable limit of 1.0 for each model. As previously shown, the CSOIL model does not estimate risks for the aliphatic fraction EC 21-40. Moreover, the RBCA and Risk-net models are very similar; their behaviors typically overlap. The CSOIL model is the least conservative model studied with respect to risk assessment; the acceptable concentrations are higher than estimated in the other models.

Soil ingestion has a twofold maximum acceptable concentration in the CSOIL model, unlike the RBCA or Risk-net models. When the route of exposure is dermal contact, this behavior is even more acute with a concentration 20 times higher in the CSOIL model than the RBCA or Risk-net models. Moreover, the largest difference in the maximum acceptable concentration is found for the water ingestion route of exposure, where the concentration estimated by the CSOIL model is 50 times higher than predicted by the RBCA and Risk-net models. The aliphatic fraction EC21-40 concentration limits cannot be found in soils because the soil saturation concentration is outweighed (ATSDR, 1999). These maximum acceptable concentrations results help clarify site-specific risks for each route of exposure.

Linearity between risks and concentrations is present; only the slope, affected by the specific parameters, varies among all the routes of exposure and compounds in Fig. 9. The RBCA and Risk-net models estimate unacceptable risks for samples 6 and 8, showing a high sensitivity to low TPH fractions. Therefore, modeling approaches that consider different parameters lead to different results, revealing the important role of model selection for a specific risk assessment scenario.

The soil ingestion route of exposure is similarly defined by the three models, only varying due to the soil ingestion rate, which is lower in the Dutch model. The models predict different HQs for the dermal contact route of exposure. The CSOIL model considers more input parameters than the RBCA and Risk-net models, leading to a more specific and less conservative risk assessment. Moreover, the RBCA and Risk-net models are appropriate

ACCEPTED

tools for scenarios in which affected groundwater may be directly ingested. However, the CSOIL model accounts for a pipeline in touch with contaminated groundwater where substances can permeate through the pipeline, affecting the previously treated water.

Each model has its own strong points and limitations. Therefore, it is not possible to definitively establish the best model. However, the CSOIL model best describes the scenario evaluated in this work. Considering dermal contact exposure, both Spain and The Netherlands are nearby countries. Thus, the selected soil ingestion rate is the Dutch value, i.e., AID_c. Dermal contact is more specifically defined in the CSOIL model, providing a more accurate HQ. Finally, in the studied scenario, water treatment is mandatory and directly ingesting contaminated water is not possible. Therefore, the only potential route of exposure is the migration of contaminants through a pipeline, which is described in the CSOIL model. Furthermore, the HIs for samples 6 and 8 are 0.45 and 0.297, respectively. Therefore, this site has acceptable risks under the defined conditions.

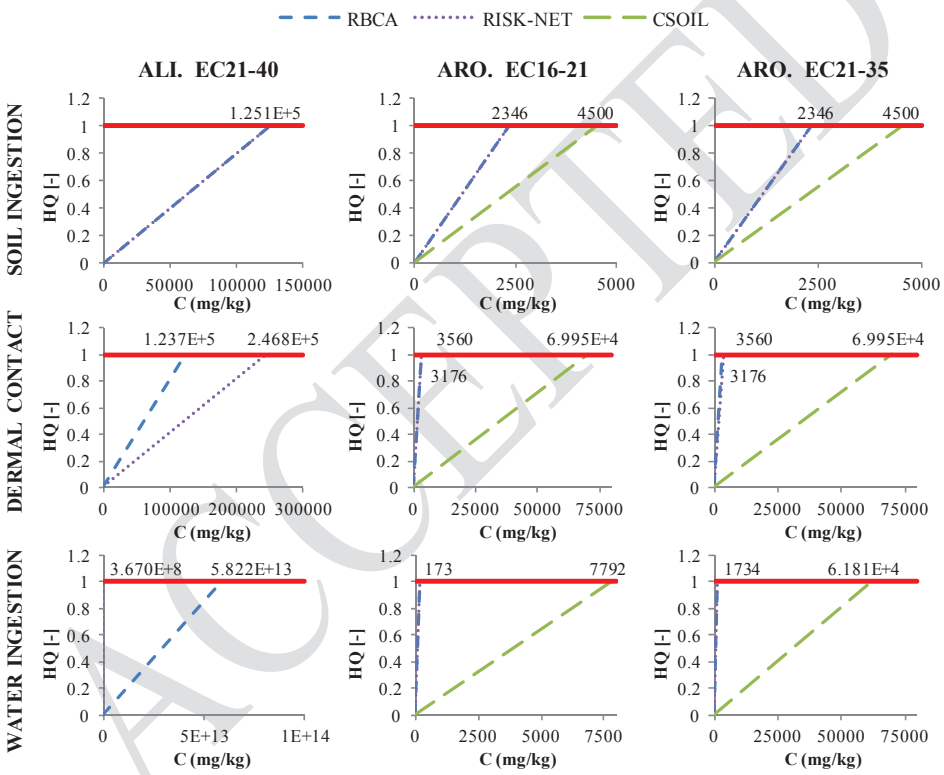

Figure 9. Concentrations for which each model determines an HQ of 1.0.

4. CONCLUSIONS

In this work, the assessment of polluted soils due to the presence of petroleum hydrocarbons by means of a real case of study, comparing and evaluating a selection of available models. The selected scenario is near a petrol station, located in the Cantabria region of Spain. In the soil sampling and analysis step, eight soil samples were selected and analyzed according to internationally accepted methodologies. The TPH concentrations were greater than 200 mg/kg in samples 6 and 8. Therefore, these samples were selected for the fractionation procedure. Sample 6 contained 657 mg/kg, 391 mg/kg and 1479 mg/kg of the aliphatic EC21-40, aromatic EC16-21 and aromatic EC21-35 fractions, respectively. For sample 8, the obtained concentrations were 280 mg/kg and 942 mg/kg for the aromatic EC16-21 and aromatic EC21-35 fractions, respectively.

ACCEPTED

In a second step, a site-specific risk assessment for the most affected soil samples was performed by applying three selected models for the assessment of human health risks: RBCA, CSOIL and Risk-net. The RBCA and Risk-net tools are based on similar models. Therefore, the estimated HQs were similar in both cases. Sample 6 had a final HI of 4.731 for the RBCA toolkit, while the Risk-net and CSOIL tools estimated HIs of 4.672 and 0.45, respectively. Sample 8 had HIs of 3.209, 3.172 and 0.297 for the RBCA, Risk-net and CSOIL tools, respectively. The HQs for the RBCA and Risk-net models suggest that the main route of exposure through which pollutants reach human receptors was the ingestion of drinking water affected by leaching soils. However, the CSOIL model suggested that the ingestion of contaminated soil had the highest risks. The difference lies in the model approach followed for the groundwater exposure. The RBCA and Risk-net models are useful for scenarios in which affected groundwater may be directly ingested. On the contrary, the CSOIL model accounts for a pipeline in touch with contaminated groundwater where substances may permeate through the pipeline, affecting the previously treated water. Each model better describes a different site assessment scenario. However, in this study, the CSOIL model best represents the actual site risk assessment conditions, obtaining acceptable risks for the established conditions.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful for the financial support provided by the Spanish MICINN under projects CTM2006-0317 and CTM2011-23912.

NOMENCLATURE

ABS_d	dermal absorption fraction (-)
ABS_{gi}	gastrointestinal absorption fraction (-)
$AEXP_{ci}$	indoor child exposed surface skin (m^2)
$AEXP_{co}$	outdoor child exposed surface skin (m^2)
AID_c	child daily intake soil (kg dw · d^{-1})
$DAEC_i$	indoor child degree of skin covered (kg soil · m^{-2})
DAE_{co}	outdoor child degree of skin covered (kg soil · m^{-2})
DAR_c	child dermal absorption velocity (kg dw · d^{-1})
D_{pe}	permeation coefficient in polyethylene pipeline (m^2 · d^{-1})
$D_{w,const}$	drinking water constant (d · m^{-3})
Fm	matrix factor dermal uptake (-)
FRS_i	indoor fraction soil in dust (-)
H	chemical specific Henry's Law constant (L water · L^{-1} air)
HQ	hazard quotient (-)
I	infiltration rate of water through the vadose zone (cm · $year^{-1}$)
K_s	chemical specific soil water sorption coefficient in the vadose zone (cm^3 water · g^{-1} soil)
LP	diameter contaminated area (m)
M	soil-to-skin adherence factor (mg · cm^{-2}· d^{-1})
RSD	relative standard deviation (%)
SA	skin surface area (cm^2)
SD	dry bulk density (kg · dm^{-3})
TB_{ci}	indoor period of exposure through contact soil (h · d^{-1})
TB_{co}	outdoor period of exposure through contact soil (h · d^{-1})
V_a	volume fraction air (-)
V_{gw}	groundwater Darcy velocity (cm · d^{-1})
V_w	volume fraction water (-)
W	groundwater dimension parallel to groundwater flow direction (m)
Z_a	fugacity constant air (mol · m^{-3} · Pa^{-1})
Z_w	fugacity constant water (mol · m^{-3} · Pa^{-1})

Greek letters

ρ_s	vadose zone dry soil bulk density (g · cm^{-3})
θ_{ws}	volumetric water content in vadose zone soils (cm^3 water · cm^{-3} soil)
θ_{as}	volumetric air content in the vadose zone soils (cm^3air · cm^{-3} soil)
δ_{gw}	groundwater mixing zone thickness (cm)

ACCEPTED

REFERENCES

APAT (Environmental Protection and Technical Service Agency), 2008. Methodological Criteria for Risk Assessment application to Contaminated Sites (Rev.2). Environmental Protection and Technical Service Agency, Rome, Italy.

ASTM (American Society for Testing and Materials), 2004. Standard Guide for Risk-Based Corrective Action, ASTM E-2081-00. Philadelphia, PA, USA.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1999. Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, Georgia, USA.

Bennett, N.D., Croke, B.F.W., Guariso, G., Guillaume, J.H.A., Hamilton, S.H., Jakeman , A.J., Marsili-Libelli, S., Newhama, L.T.H., Norton, J.P., Perrin, C., Pierce, S.A., Robson, B., Seppelt, R., Voinov, A.A., Fath, B.D., Andreassian V., 2013. Characterising performance of environmental models. Environ. Modell. Softw. 40, 1-20.

Brand, E., Otte, P.F., Lijzen, J.P.A., 2007. CSOIL 2000 an exposure model for human risk assessment of soil contamination. A model description. RIVM Report 711701054. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, the Netherlands.

Bowers, R.L., 2012. Selecting Constituents of Potential Concern (COPCs) for Human Health Risk Assessment of Petroleum Fuel Releases. GSI Environmental Inc., Austin, Texas, USA.

Cai, Z., Zhou, Q., Peng, S., Li, K., 2010. Promoted biodegradation and microbiological effects of petroleum hydrocarbons by Impatiens balsamina L. with strong endurance. J. Hazard. Mater. 183, 731–737.

Carlon, C., 2007. Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization. EUR 22805-EN, 306 pp. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, Italy.

Carlon, C., Critto, A., Ramieri, E., Marcomini, A., 2007. DESYRE: DEcision Support sYstem for the REhabilitation of contaminated megasites. Integr Environ Assess Manag. 3(2), 211-22.

Cheng, Y., Nathanail, P.C., 2009. Generic Assessment Criteria for human health risk assessment of potentially contaminated land in China. Science of the Total Environment 408, 324-339.

COM (Commission of the European Communities), 2006. Thematic Strategy for Soil Protection, [SEC(2006)620] and [SEC(2006)1165], COM(2006)231 final. Brussels, Belgium.

Connor, J.A., Bowers, R.L., McHugh, T.E., Spexet, A.M.H., 2009. User's manual RBCA Tool Kit for Chemical Releases. GSI Environmental, Inc., Houston, Texas, USA.

EEA (European Environment Agency), 2011. Overview of contaminants affecting soil and groundwater in Europe. http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/overview-of-contaminants-affecting-soil-and-groundwater-in-europe. Accessed online (23-11-2012)

Ferguson, C.C., 1999. Assessing risks from contaminated sites: policy and practice in 16 European countries. Land Contam. R. 7, 33-54.

Gaganis, P., Karapanagioti, H.K., Burganos, V.N., 2002. Modeling multicomponent NAPL transport in the unsaturated zone with the constituent averaging technique. Advances in Water Resources 25, 723-732.

Haeseler, F., Behar, F., Garnier, D., Chenet, P-Y., 2010. First stoichiometric model of oil biodegradation in natural petroleum systems Part I – The BioClass 0D approach. Org. Geochem. 41, 1156-1170.

Hayward, H., Baker, K., 2013. Tools and procedures. European Groundwater and. Contaminated Land Remediation. Information System (EUGRIS) http://www.eugris.info/FurtherDescription.asp?e=40&Ca=2&Cy=0&T=Toolsandprocedures Accessed online (20-09-2013).

Ibáñez, R., Pinedo, J., Gómez, P., Ortiz, I., 2010. Study of the environmental risk assessment of hydrocarbons storage activity through the characterization of presence of characteristics pollutants in soil and their transport to receptors in Cantabria Community (Spain). Proceeding of the 11th International UFZ- Deltares/TNO Conference on Management of Soil, Groundwater and Sediment (ConSoil 2010), (22-24 September 2010).

ISO, 2002. Soil Quality - Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and volatile halogenated hydrocarbons. Purge-and-trap method with thermal desorption. ISO 15009: 2002. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

ISO, 2004. Soil Quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C_{10} to C_{40} by gas chromatography. ISO 16703: 2004. International Organization for Standardization Geneva, Sweden.

ACCEPTED

ISO, 2005a. Soil Quality - Pretreatment of samples by freeze-drying for subsequent analysis. ISO 16720: 2005. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

ISO, 2005b. Soil Quality - Sampling Part 5: Guidance on the procedure for the investigation of urban and industrial sites with regard to soil contamination. ISO 10381-5: 2005. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

ISO, 2012. Soil quality – Assessment of impact from soil contaminated with petroleum hydrocarbons. ISO 11504: 2012. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.

Iturbe, R., Flores, C., Flores, R.M., Torres, L.G., 2005. Subsoil TPH and other petroleum fractions-contamination levels in an oil storage and distribution station in north-central Mexico. Chemosphere 61, 1618-1631.

Jakeman, A.J., Letcher, R.A., Norton, J.P., 2006. Ten iterative steps in development and evaluation of environmental models. Environ. Modell. Softw. 21, 602-614.

Kelly, R.A., Jakeman, A.J., Barreteau, O., Borsuk, M.E., ElSawah, S., Hamilton, S.H., Henriksen, H.J., Kuikka, S., Maier, H.R., Rizzoli, A.E., van Delden, H., Voinov, A.A., 2013. Selecting among five common modelling approaches for integrated environmental assessment and management. Environ. Modell. Softw. 47, 159-181.

Khan, F.I., Husain, T., 2003. Evaluation of a petroleum hydrocarbon contaminated site for natural attenuation using 'RBMNA' methodology. Environ. Modell. Softw. 18, 179-194.

Kumar, V., Mari, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2009. Partitioning total variance in risk assessment: Application to a municipal solid waste incinerator. Environ. Modell. Softw. 24, 247–261.

Lijzen, J.P.A., Baars, A.J., Otte, P.F., Rikken, M.G.J., Swartjes, F.A., Verbruggen, E.M.J., Van Wezel, A.P., 2001. Technical evaluation of the Intervention Values for Soil/sediment and Groundwater. Human and ecotoxicological risk assessment and derivation of risk limits for soil, aquatic sediment and groundwater. RIVM report 711701 023. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.

LDEQ (Louisiana Department of Environmental Quality), 2003. Risk Evaluation/Corrective Action Program (RECAP 2003), appendix D: Guidelines for Assessing Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Lead, Polychlorinated Dibenzodioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, and Non-Traditional Parameters. LDEQ, Louisiana, USA.

MassDEP (Massachusetts Department of Environmental Protection), 1994. Interim Final Petroleum Report: Development of Health-Based Alternative to the TPH Parameter. Office of Research and Standards. Boston, Massachusetts, USA.

McIntosh, B.S., Ascough II, J.C., Twery, M., Chew, J., Elmahdi, A., Haase, D., Harou, J.J., Hepting, D., Cuddy, S., Jakeman, A.J., Chen, S., Kassahun, A., Lautenbach, S., Matthews, K., Merritt, W., Quinn, N.W.T., Rodriguez-Roda, I., Sieber, S., Stavenga, M., Sulis, A., Ticehurst, J., Volk, M., Wrobel, M., van Delden, H., El-Sawah, S., Rizzoli, A., Voinov, A., 2011. Environmental decision support systems (EDSS) development e Challenges and best practices. Environ. Modell. Softw. 26, 1389-1402.

McKnight, U.S., Finkel, M., 2013. A system dynamics model for the screening-level long-term assessment of human health risks at contaminated sites. Environ. Modell. Softw. 40, 35-50.

NRCS (Natural Resources Conservation Service), 1993. Soil Survey Manual, Chapter 3, selected chemical properties. http://soils.usda.gov/technical/manual/contents/chapter3.html. Accessed online (23-01-2013)

NJDEP (New Jersey Department of Environmental Protection), 2010. Analysis of Extractable Petroleum Hydrocarbon Compounds (EPH) in Aqueous and Soil/Sediment/Sludge Matrices, version 3.0. Office of Data Quality, Trenton, New Jersey, USA.

Park, I.S., Park, J.W., 2010. A novel total petroleum hydrocarbon fractionation strategy for human health risk assessment for petroleum hydrocarbon-contaminated site management. J. Hazard. Mater. 179, 1128-1135.

Park, I.S., Park, J.W., 2011. Determination of a risk management primer at petroleum-contaminant sites: Developing new human health risk assessment strategy. J. Hazard. Mater. 185, 1374-1380.

Pinedo, J., Ibañez, R., Primo, O., Irabien, A., 2012a. Hydrocarbon analysis for risk assessment in polluted soils. Chem. Engineer. Transact. 28, 79-84.

Pinedo, J., Ibañez, R., Irabien, A., 2012b. Risk assessment of Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs) fractions. Chem. Engineer. Transact. 28, 61-66.

Pinedo, J., Ibañez, R., Lijzen, J.P.A., Irabien, A., 2013a. Assessment of Soil Pollution based on Total Petroleum Hydrocarbons and Individual Oil Substances. J. Environ. Manage. 130, 72-79.

ACCEPTED

Pinedo, J., Ibañez, R., Lijzen, J.P.A., Irabien, A., 2013b. Human Risk Assessment of Contaminated Soils by Oil Products: Total TPH Content vs. Fraction Approach. Hum. Ecol. Risk Assess. (*In press*).

Pinedo, J., Ibañez, R., Primo, O., Gómez, P., Irabien, A., 2014. Assessment of soil contamination by hydrocarbon storage activities: main site investigation selection. J. Geochem. Explor. (*Under review*).

Popescu, I., Stanescu, R., Biasioli, M., Ajmone Marsan, F., Constantinescu, I., 2013. Assessing human risks through CSOIL exposure model for a soil contamination associated to heavy metals. University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin, series B, vol. 75, Iss. 1.

Presidency Ministry (Spain), 2005. Royal Decree 9/2005 of 14 January which establishes a list of potentially soil contaminating activities and criteria and standards for declaring that sites are contaminated. Official State Bulletin (BOE) 15/2005, 1833–1843, Madrid, Spain (in Spanish).

RECONnet (Rete Nazionale sulla gestione e la Bonifica dei Siti Contaminati), 2012. User's manual of Risk-net, v.1.0, March 2012. Rome, Italy.

Rizzoli, A.E., Young, W.J., 1997. Delivering environmental decision support systems: software tools and techniques. Environ. Modell. Softw. 12, 237-249.

SigPac (Geographic Information System of Farming Land), 2013. Spain. http://sigpac.mapa.es/fega/visor/ Accessed online (20-09-2012).

Song, S., Ruan, T., Wang, T., Liu, R., Jiang, G., 2012. Distribution and Preliminary Exposure Assessment of Bisphenol AF (BPAF) in Various Environmental Matrices around a Manufacturing Plant in China. Environ. Sci. Technol. 46, 13136-13143.

Stewart, R.N., Purucker, S. T., 2011. An environmental decision support system for spatial assessment and selective remediation. Environ. Modell. Softw. 26, 751-760.

Strenge, D.L., Smith, M.A., 2006. Multimedia Environmental Pollutant Assessment System (MEPAS): Human Health Impact Module Description. Prepared for the U.S. Department of Energy, Contract DE-AC06-76RLO 1830, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL-16164).

Swartjes, F.A., d'Allesandro, M., Cornelis, Ch., Wcislo, E., Müller, D., Hazebrouck, B., Jones, C., Nathanail C.P., 2009. Towards consistency in Risk assessment tools for contaminated sites management in the EU. The HERACLES strategy from the end of 2009 onwards. RIVM report 711701091. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, The Netherlands.

Swartjes, F.A., Rutgers, M., Lijzen, J.P.A., Janssen, P.J.C.M., Otte, P.F., Wintersen, A., Brand, E., Posthuma, L., 2012. State of the art of contaminated site management in The Netherlands: Policy framework and risk assessment tools. Sci. Total Environ. 427–428, 1-10.

Tsai, T.T., Kao, C.M., Surampali, R.Y., Huang, W.Y., Prao, J.P., 2001. Sensitivity analysis of Risk Assessment at a Petroleum-Hydrocarbon Contaminated Site. J. Hazard., Toxic Radioact. Waste, April 2011, 89-98.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2012. Human Health Risk Assessment. Strategic research action plan 2012-2016. 601/R-12/007, June 2012.Office of Research and Development. Washington, DC, USA.

Verbruggen, E.M.J., Beek, M., Pijnenburg, J., Traas, T.P., 2008. Ecotoxicological environmental risk limits for total petroleum hydrocarbons on the basis of internal lipid concentrations. Environ. Toxicol. Chem. 27, 2436-2448.

VROM (Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment), 2012. Soil Remediation Circular 2009. 3 April 2012. N 6563. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, The Hague, the Netherlands.

Weisman, W. (ed.), 1998. Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media. Volume 1 of the Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group series. Amherst Scientific Publishers, Amherst, Massachusetts, USA.

Weisman, W. (ed.), 1999. Human health risk-based evaluation of petroleum releases sites: implementing the working group approach. Volume 5 of the Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group series. Amherst Scientific Publishers, Amherst, Massachusetts, USA.

ACCEPTED

Anexo 1

Métodos de análisis

Método 1: Análisis de TPH totales

ETAPA 1: LIOFILIZACIÓN

Norma: ISO 16720: 2005.

Objetivo: eliminación de todo el agua que pueda contener la alícuota de suelo tomada para el análisis.

Procedimiento:

- Pesada del suelo, preferiblemente libre de piedras y raíces.
- Congelación de las muestras por inmersión en nitrógeno líquido.
- Colocación en el equipo de liofilización y apertura de válvula para realizar el vacío.

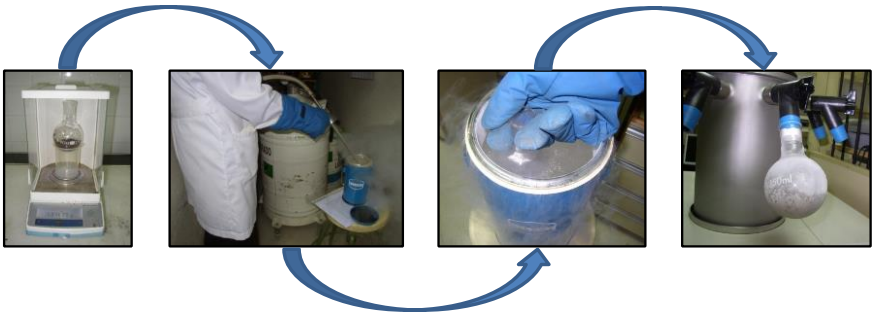

Figura A1.1. Pasos a seguir para la liofilización de las muestras sólidas.

ETAPA 2: TAMIZADO

Norma: ISO 16720: 2005.

Objetivo: eliminación de los sólidos que puedan dificultar el análisis y homogeneización de la muestra para favorecer la posterior extracción de analitos.

Procedimiento:

- Adición de la muestra liofilizada a los tamices, luz de malla de 600 µm.
- Tamizado del sólido durante un minuto.
- Recogida de la fracción de muestra menor de 600 µm, desechando las partículas de mayor tamaño.

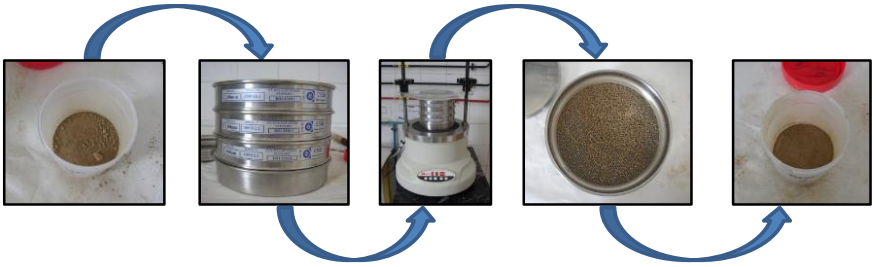

Figura A1.2. Pasos a seguir para el tamizado de las muestras sólidas.

ETAPA 3: EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

Norma: ISO 16703: 2004.

Objetivo: extracción de los hidrocarburos totales del petróleo de la fase sólida a una fase líquida, en este caso n-heptano.

Procedimiento:

- Pesada de unos 10 g de muestra.
- Adición de 40 mL de acetona y 20 mL de una disolución estándar de n-heptano para la determinación de la ventana del tiempo de retención (RTW) que contiene los marcadores C10 y C40.
- Agitación en placa agitadora durante una hora.
- Separación de las fases por decantación.

Figura A1.3. Pasos a seguir para la extracción S-L de las muestras sólidas.

ETAPA 4: EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

Norma: ISO 16703: 2004.

Objetivo: eliminación de la acetona de la fase orgánica, manteniendo el n-heptano y los contaminantes extraídos.

Procedimiento:

- Adición de la fase líquida a un embudo de decantación, junto con 100 mL de agua ultrapura.
- Agitación manual durante tres minutos.
- Separación de fases por diferencia de densidad y eliminación de la fase acuosa.
- Repetición del lavado con agua ultrapura y eliminación de fase acuosa.
- Recogida de la fase orgánica en un tubo de ensayo a través de un lecho de sulfato sódico para eliminar posibles restos de agua.

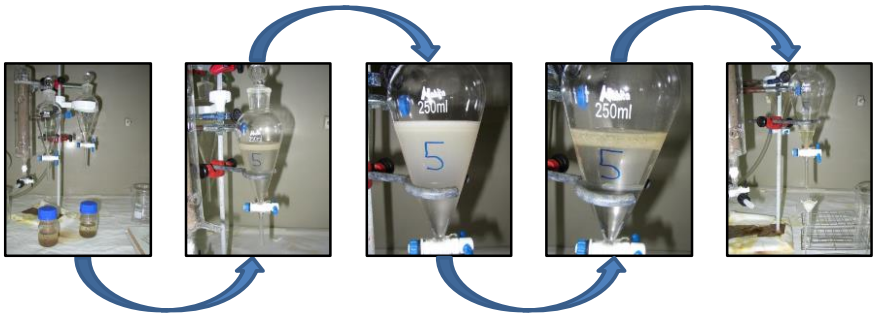

Figura A1.4. Pasos a seguir para la extracción L-L de las muestras sólidas.

ETAPA 5: PURIFICACIÓN

Norma: ISO 16703: 2004.

Objetivo: eliminación de posibles compuestos que interfieran la medida de TPH, como son los compuestos polares.

Procedimiento:

- Preparación de un sistema de extracción conectado a una bomba de vacío y colocación de las columnas de Florisil.
- Adición de unos 10 mL del extracto a través de una columna de Florisil, recogido en un tubo de ensayo.

Figura A1.5. Pasos a seguir para la purificación de las muestras sólidas y líquidas.

ETAPA 6: CONCENTRACIÓN DE MUESTRAS

Objetivo: aumento de la concentración del extracto para adecuarse al rango de integración.

Procedimiento:

- Evaporación del extracto hasta sequedad mediante una corriente de nitrógeno.
- Restitución de la muestra con 1 mL de n-heptano y agitación con Vortex para disolver completamente el extracto seco.

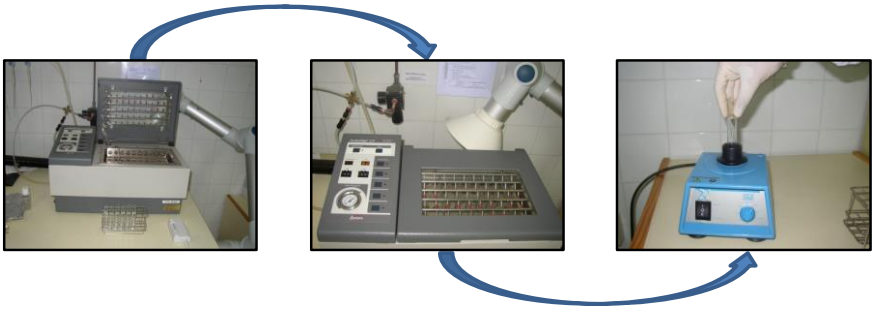

Figura A1.6. Pasos a seguir para la concentración de las muestras.

ETAPA 7: ANÁLISIS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES

Norma: ISO 16703: 2004.

Objetivo: cuantificación de los HCs en el rango C10-C40.

Procedimiento:

- Preparación de las muestras en viales.
- Medida de HCs empleando un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) de Shimadzu, con inyector automático AOC-20i, muestreador automático AOC-20s y columna capilar de cromatografía HP-1 de J&W Scientific Inc. (15 m × 0,53 mm de diámetro interno; 0,15 µm de espesor). Condiciones de operación de GC/FID recogidas en tabla A1.1.
- El orden de colocación y análisis de las muestras:
    - Blanco de disolvente.
    - Blanco de extracción.
    - Patrones de comprobación.
    - Muestras desconocidas, inyectadas al menos por duplicado y ordenadas de menor a mayor concentración esperada.
    - Inyección de un patrón de comprobación cada 10 muestras y al final de la secuencia de análisis.
    - Intercalado de un blanco cada 5 muestras como máximo, para limpiar el sistema y evitar contaminación.
- La recta de calibrado en el rango 0,4-5,0 g/L se ajusta a la Ec. A1.1, donde el área representa toda la superficie debajo de la curva para el rango de integración deseado. La recta de calibrado más reciente (octubre 2013) tiene una pendiente de 20.312.186 y una ordenada en el origen de 2.740.879.

$$C_{TPH}^{L} = \frac{Área - Ordenada}{Pendiente} \qquad \text{(A1.1)}$$

- Cálculo del contenido de TPH en la muestra de suelo (Ec. A1.2):

$$C_{TPH}^{S} = f \cdot C_{TPH}^{L} \cdot \frac{V_{hept}}{m} \cdot 1000 \qquad \text{(A1.2)}$$

Siendo:

- C_{TPH}^{S}: concentración de hidrocarburos en la muestra de suelo (mg/kg en base seca).
- C_{TPH}^{L}: concentración de hidrocarburos en el extracto obtenido mediante cromatografía (g/L).
- V_{hept}: volumen de extractante (RTW) empleada (mL).
- m: masa de la muestra seca de suelo tomada para el análisis (g).
- f: factor de concentración empleado en el análisis (si se aplica).

Tabla A1.1. Parámetros de operación del GC/FID en la obtención de TPH.

PUERTO DE INYECCIÓN	
Volumen de inyección	1,0 µL
Temperatura	295 ºC (límite 300ºC)
Modo de inyección	Splitless
Gas portador y flujo	Helio; 10,5 mL · min^{-1}
Flujo de la purga	3,0 mL · min^{-1}
Presión	18,5 kPa
Modo de operación	Flujo constante
Flujo de columna	7,5 mL · min^{-1}
Velocidad lineal (gas columna)	53,6 cm · s^{-1}
HORNO	
Tiempo de equilibrio Tª inicial	300 min
Rampa de temperatura	Tª inicial:35ºC Tiempo inicial:1,5min Incr. hasta 60ºC Vel.: 5ºC · min^{-1} Incr. hasta 310ºC Vel.: 15ºC · min^{-1} Tiempo final:10min
Tiempo total de análisis	33,17 min
DETECTOR FID	
Temperatura	330ºC
Flujo gas auxiliar	30,0 mL N_2 · min^{-1}
Flujo H_2 y de aire	45 mL · min^{-1}; 450,0 mL · min^{-1}
Velocidad de toma de datos	4 ms

VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA

Procedimiento:

- Determinación de los hidrocarburos C10 y C40 para fijar el rango de integración.

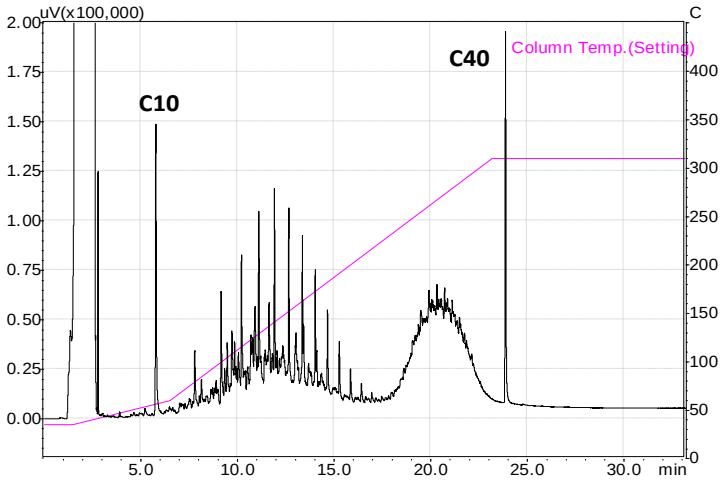

Figura A1.7. Cromatograma obtenido del análisis de TPH.

- Empleo de materiales certificados de referencia (CRM) para evaluar los procesos analíticos de control de calidad, recuperación, repetibilidad y reproducibilidad (tabla A1.2).
- Medida de muestras por triplicado, presentando en todos os casos una desviación estándar relativa menor del 20 %. Los límite de detección y cuantificación son 15 y 27 mg/kg respectivamente.

Tabla A1.2. Parámetros de control de calidad para la determinación de TPHs.

Concentración CRM (mg/kg)	Recuperación (%)	Repetibilidad (%)	Reproducibilidad (%)
60	89	7,6	10,0
3221	108	1,1	2,0
7040	119	0,8	3,9

Método 2: Análisis de las fracciones de TPH

ETAPA 1: SEPARACIÓN DE HIDROCARBUROS EN ALIFÁTICOS-AROMÁTICOS

Norma: NJDEP, 2010.

Objetivo: separación de los HCs en aromáticos y alifáticos para su posterior cuantificación.

Procedimiento:

- Acondicionamiento de la columna de gel de sílice con 30 mL de n-hexano.
- Adición de 0,5 mL de alícuota y 0,5 mL de una disolución que contiende los marcadores para controlar que la operación de fraccionamiento se lleva a cabo correctamente: 2-bromonaftaleno (BNF) y 2-fluorobifenilo (FBP).
- Elución de los compuestos alifáticos mediante 19 mL de n-hexano. Posterior elución de los aromáticos con diclorometano.

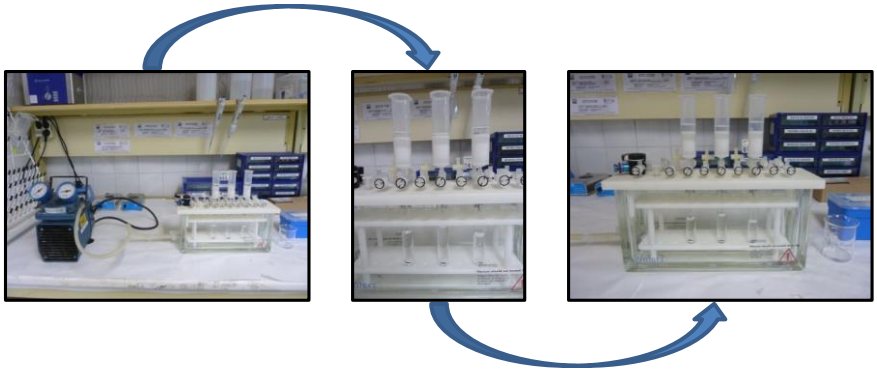

Figura A1.8. Pasos a seguir para la concentración de las muestras.

ETAPA 2: CONCENTRACIÓN DE MUESTRAS

El procedimiento llevado a cabo en este apartado es análogo al realizado en la concentración de TPH totales.

ETAPA 3: ANÁLISIS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE GASES

Norma: NJDEP, 2010.

Objetivo: cuantificación de las fracciones alifáticas en el rango EC9-40 y aromáticas en el rango EC10-35.

Procedimiento:

- Preparación de las muestras en viales.
- Medida de HCs empleando un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) de Shimadzu, con inyector automático AOC-20i, muestreador automático AOC-20s y columna capilar de cromatografía DB-5 de J&W Scientific Inc. (30 m × 0,32 mm de diámetro interno; 0,25 µm de espesor). Condiciones de operación de GC/FID recogidas en tabla A1.1.
- El orden de colocación de muestras es análogo al utilizado en el análisis de TPH totales.
- La recta de calibrado describe el rango de fracciones 20-500 mg/L se ajusta a la Ec. A1.1. La tabla A1.3 muestra la ordenada en el origen y la pendiente de cada fracción.
- El cálculo del contenido de fracciones de TPH en suelo se realiza empleando la Ec. A1.2.

Tabla A1.3. Valores de las rectas de regresión para las distintas fracciones objeto de estudio.

ALIFÁTICOS			AROMÁTICOS		
Fracción	**Pendiente**	**Ordenada**	**Fracción**	**Pendiente**	**Ordenada**
EC9-12	28838	446694	EC10-12	27402	238435
EC12-16	29067	405588	EC12-16	28208	200758
EC16-21	29702	428682	EC16-21	28440	203331
EC21-40	29049	458175	EC21-35	26619	156913

VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE MEDIDA

Procedimiento:

- Determinación de las sustancias alifáticas y aromáticas representativas de las soluciones patrón alifáticas y aromáticas:
  - Patrón A: 18 compuestos alifáticos. (Figura A1.9).
  - Patrón B: 18 compuestos aromáticos. (Figura A1.10).
  - Disolución para controlar el fraccionamiento: 2-bromonaftaleno (BNF) y 2-fluorobifenilo (FBF).

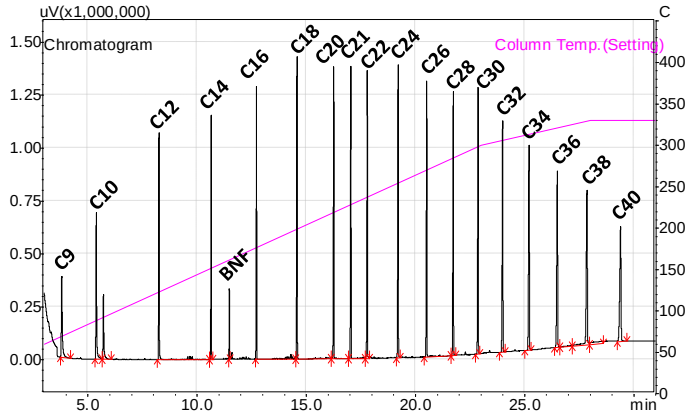

Figura A1.9. Cromatograma obtenido de la alícuota de alifáticos.

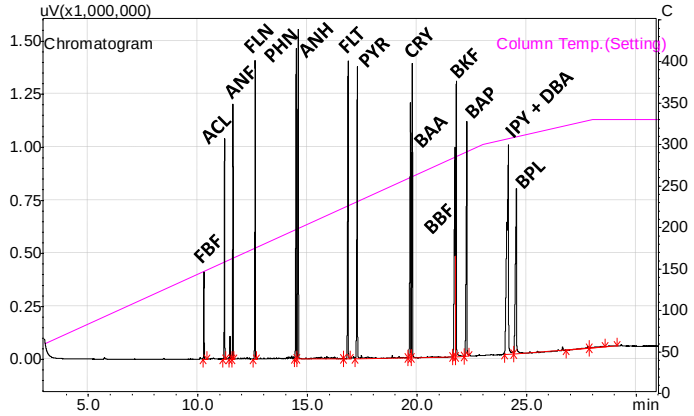

Figura A1.10. Cromatograma obtenido de la alícuota de aromáticos.

- Empleo de patrones de referencia para realizar los procesos analíticos de validación, recuperación, repetibilidad y reproducibilidad (tablas A1.4 y A1.5), con una concentración de 100 mg/L de cada componente. Las recuperaciones entre el 40 y 140 % son aceptables (NJDEP, 2010).

Tabla A1.4. Parámetros de control de calidad para la cuantificación de patrones alifáticos. r: repetibilidad (%); R: reproducibilidad (%).

Compuesto	Rec. (%)	r (%)	R (%)
C9	62	23,0	12,3
C10	71	19,9	9,6
C12	75	19,4	9,6
C14	78	19,3	10,7
C16	87	20,1	11,6
C18	97	22,0	10,5
C20	96	22,5	11,5
C21	97	22,7	12,5
C22	98	22,6	12,3
C24	97	22,6	12,4
C26	97	22,3	12,1
C28	96	21,9	12,1
C30	96	22,0	12,0
C32	97	22,1	12,0
C34	94	21,9	11,6
C36	98	21,1	11,2
C38	103	23,7	13,3
C40	107	21,3	11,3

Tabla A1.5. Parámetros de control de calidad para la cuantificación de patrones aromáticos. r: repetibilidad (%); R: reproducibilidad (%).

Compuesto	Rec. (%)	r (%)	R (%)
1,2,3-Trimetilbenceno	32	4,2	-
Naftaleno	-	-	-
2-Metilnaftaleno	-	-	-
Acenaftaleno (ANL)	84	23,6	29,5
Acenafteno (ANF)	85	17,9	20,8
Fluoreno (FLN)	98	21,8	13,5
Fenantreno (PHN)	107	21,0	13,0
Antraceno (ANH)	109	21,3	14,6
Fluoranteno (FLT)	112	20,8	14,2
Pireno (PYR)	109	20,8	14,3
Benzo(a)antraceno (BAA)	113	20,6	14,2
Criseno (CRY)	110	21,5	14,9
Benzo(b)fluoranteno (BBF)	116	19,9	14,5
Benzo(k)fluoranteno (BKF)	116	22,9	15,2
Benzo(a)pireno (BAP)	108	21,7	15,9
Indeno(1,2,3-cd)pireno (IPY)	119	19,2	13,5
Dibenzo(a,h)antraceno (DBA)	119	19,2	13,5
Benzo(ghi)perileno (BPL)	97	21,9	16,6

Referencias del Anexo 1

ISO (International Organization for Standardization). Soil Quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography, ISO 16703: 2004. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. **2004.**

ISO. Soil Quality - Guidance on the procedure for the investigation of urban and industrial sites with regard to soil contamination, ISO 10381-5:2005. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. **2005a**.

ISO. Soil Quality - Pretreatment of samples by freeze-drying for subsequent analysis. ISO 16720: 2005. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. **2005b**.

ISO. Sludge, treated biowaste and soil. Guidance for sample pretreatment, EN 16179:2012. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. **2012**.

NJDEP (New Jersey Department of Environmental Protection). Analysis of Extractable Petroleum Hydrocarbon Compounds (EPH) in Aqueous and Soil/Sediment/Sludge Matrices, version 3.0. Office of Data Quality, New Jersey, USA. **2010**.

Anexo 2

Difusión de resultados

A continuación se listan otras publicaciones, así como los congresos internacionales a través de los cuales se ha realizado la difusión de los resultados de la presente Tesis.

Otras publicaciones

1. Pinedo J., Ibáñez R., Gómez P., Ortiz I. Evaluación del riesgo de contaminación de suelos off-site debido al almacenamiento de hidrocarburos en la Comunidad Autónoma de Cantabria. X Congreso Nacional del Medio Ambiente – CONAMA 2010. **2010**. Madrid.

2. Pinedo J., Ibáñez R., Irabien J. Assessment of soil contamination by hydrocarbon storage activities: main site investigation selection. *J. Geochem. Explor.; SI: Harm. E. Soil. Dis. Risk, Rem.* (en revisión).

Congresos

1. Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Risk based assessment in petrol stations, total petroleum hydrocarbons study. 12th International UFZ-Deltares Conference on Groundwater-Soil-Systems and Water Resource Management – AquaConSoil 2013. **2013**. Barcelona. Comunicación Oral.

2. Pinedo J., Lijzen J.P.A., Verbruggen E.M.J., Hutter J.W. Implementation of risk based assessment of total petroleum hydrocarbons in soils. 12th International UFZ-Deltares Conference on Groundwater-Soil-Systems and Water Resource Management – AquaConSoil 2013. **2013**. Barcelona. Comunicación Oral.

3. Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Risk assessment of petroleum hydrocarbons in soils, total petroleum hydrocarbons behaviour. XXXIV Reunión bienal de la Real Sociedad Española de Química – BQS 2013. **2013**. Santander. Comunicación Póster.

4. Pinedo J., Primo O., Ibáñez R., Irabien A. Determination of total petroleum hydrocarbons (TPH) fractions in polluted soils. XXXIV Reunión bienal de la Real Sociedad Española de Química – BQS 2013. **2013**. Santander. Comunicación Póster.

5. Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Risk assessment methodology applied to petroleum contaminated sites. ANQUE's International Congress of Chemical Engineering - ANQUE-ICCE 2012. **2012**. Sevilla. Comunicación keynote.

6. Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Risk assessment of total petroleum hydrocarbons (TPH) fractions. 3rd International Conference on Contaminated Sites Remediation – BOSICON 2012. **2012**. Roma (Italia). Comunicación Oral.

7. Pinedo J., Ibáñez R., Primo O., Irabien A. Hydrocarbon analysis for risk assessment in polluted soils. 3rd International Conference on Contaminated Sites Remediation – BOSICON 2012. **2012**. Roma (Italia). Comunicación Póster.

8. Primo O., Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Quality assurance in the determination of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in soil by GC – FID. XII Reunión Científica de la Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines – SECyTA 2012. **2012**. Tarragona. Comunicación Póster.

9. Kocaoglu I.S., Pinedo J., Ibáñez R., Irabien A. Risk Assessment of Soil Pollution by Oil Industry. 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. **2011**. Barcelona. Comunicación Oral.

10. Pinedo J., Kocaoglu I.S., Ibáñez R., Irabien A. Risk Assessment of Urban Petrol Stations. Case Study: Low Populated Area. 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. **2011**. Barcelona. Comunicación Póster.

11. Ibáñez R., Pinedo J., Gómez P., Ortiz I. Study of the environmental risk assessment of hydrocarbons storage activity through the characterization of presence of characteristics pollutants in soil and their transport to receptors in Cantabria Community (Spain). 11th International UFZ- Deltares/TNO Conference on Management of Soil, Groundwater and Sediment - ConSoil 2010. **2010**. Salzburgo (Austria). Comunicación Póster.

12. Pinedo J., Ibáñez R., Gómez P., Ortiz I. Evaluación del riesgo de contaminación de suelos off-site debido al almacenamiento de hidrocarburos en la Comunidad Autónoma de Cantabria. X Congreso Nacional del Medio Ambiente – CONAMA 2010. **2010**. Madrid. Comunicación Póster.