

CUMPLIMIENTO PUNTO 1.4.3. DE PLAN DE ACCIONES Y METAS DE PROGRAMA DE CUMPLIMIENTO MEDIANTE INFORME VALORES DE REFERENCIA

Superintendencia del Medio Ambiente

Paula Medina Fuentes, chilena, abogada, en representación, de **COMPAÑÍA MINERA TECK QUEBRADA BLANCA S.A.**, en adelante indistintamente "CMTQB S.A. o la Compañía", ambos domiciliados para estos efectos en Av. Isidora Goyenechea número 2800 Piso 8 oficina 802, comuna de Las Condes, Santiago, Región Metropolitana, en procedimiento administrativo sancionatorio **ROL N° A-001-2013**, en instancia de ejecución de Programa de Cumplimiento, respetuosamente expongo:

Que por este acto, y de acuerdo a lo señalado en el punto 1.4.3 del Plan de Acciones y Metas del Programa de Cumplimiento aprobado mediante Ordinario U.I.P.S. N° 74 de fecha 02 de Abril de 2013, vengo en acompañar Informe elaborado por Fundación Chile denominado "Selección de Valores de Referencia Internacionales para Suelos y Sedimentos", en el que se proponen valores de referencia a utilizar en los muestreos de sedimento/suelo correspondientes a la acción 1.4.3. del referido Programa. Cabe destacar que en el Informe además se presenta la fundación técnica de la propuesta.

POR TANTO, en virtud de lo expuesto y lo dispuesto en Programa de Cumplimiento y Ordinario U.I.P.S. N° 74, se solicita tener por acompañado Informe con Propuesta de Valores de Referencia de acuerdo a lo indicado en la punto 1.4.3 del Plan de Medidas y Acciones del Programa de Cumplimiento, y, en definitiva, aprobar tal propuesta.



PAULA MEDINA FUENTES

P.p. COMPAÑÍA MINERA TECK QUEBRADA BLANCA S.A.



Chile

Agua

Innovación

remediación ambiental

auditoría ambiental

acción

territorio inteligente

emprendimiento

drenaje ácido de minas

smart water

residuos mineros masivos

reuso

tercera parte independiente

Comunidades Sustentables

Sustentabilidad

huella hídrica

evaluación de riesgo ambiental

futuro

eficiencia hídrica

excelencia

Latinoamérica

impacto país

desarrollo de estándares

tecnologías del agua

competitividad

forénsica ambiental

Ecominería

ideas

Conservación de la biodiversidad

Gestión de la Sustentabilidad

redes

Medio ambiente

incidentes ambientales

laboratorio tecnológico ambiental

observatorio de cuencas

Geoquímica Ambiental

Selección de Valores de Referencia
Internacionales para Suelos y Sedimentos

Proyecto Derrame de Hidrocarburos
Quebradas Blanca, Choja y Maní
Compañía Minera Teck Quebrada Blanca

27 de Marzo 2013



FUNDACION CHILE

Movemos la frontera de lo posible

Tabla de Contenido

1 Medida propuesta en el punto 1.4.3 del Plan de Medidas y Acciones del Programa de Cumplimiento.....	3
1.1 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH)	4
1.2 Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH).....	8
2 Valores de Referencia.....	8
2.1 Información General sobre Valores de Referencia.....	8
2.2 Selección de Valores de Referencia.....	10
2.2.1 Norma España	14
2.2.2 Normas Canadienses.....	15
2.3 Selección de Norma para comparación con concentraciones de elementos medidas.....	17

1 Medida propuesta en el punto 1.4.3 del Plan de Medidas y Acciones del Programa de Cumplimiento

En el Programa de Cumplimiento presentado por Compañía Minera Teck Quebrada Blanca S.A. con fecha 11 de Marzo de 2013 se propuso como acción la toma de una muestra de suelos y sedimentos en cada uno de los puntos representativos del total del área alcanzada por el derrame. Los puntos serán propuestos para su aprobación a la SMA en un plazo de 15 días desde la aprobación de este Programa de Cumplimiento.

La acción busca analizar –mediante Laboratorio autorizado– los siguientes parámetros: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH) e Hidrocarburos de Petróleo Total (TPH), por sus siglas en inglés.

Se señaló que los valores de referencia serían propuestos fundadamente a la SMA dentro del plazo de 5 días contados desde la aprobación del Programa de Cumplimiento. El Programa fue aprobado mediante el Ord. N° 74 U.I.P.S. de la Superintendencia de Medio Ambiente que fue notificado personalmente a la Compañía el día 03 de Abril de 2013.

El presente informe propone los valores de referencia en el marco de la ejecución de la acción 1.4.3. del Programa de Cumplimiento junto con una explicación de las razones que fundamentan la propuesta. En este contexto, nos referiremos brevemente a los parámetros a analizar.

El petróleo derramado en las Quebradas Blanca, Choja y Maní corresponde al petróleo Bunker (fuel oil N° 6). De acuerdo a la Tabla 1, los grupos de hidrocarburos que deben ser analizados en un suelo afectado, dependen del petróleo que haya sido liberado. Para el caso específico de este hidrocarburo, se recomienda analizar los siguientes parámetros en los suelos/sedimentos:

- Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP o PAH por sus siglas en inglés)
- Hidrocarburos Totales de Petróleo (abreviados TPH en inglés)

Tabla 1. Hidrocarburos Relevantes de Analizar en Función del Petróleo Liberado

Producto Liberado: Tipo de Fuente	TPH	PAH	BTEX	TMB	Aditivos Gasolina (MTBE)
Crudo de Petróleo	x	x			
Gasolina	x		X	X	x
Queroseno	x	x	X		
Diesel	x	x			
Combustibles pesados	x	x			
Aceites refinados de alta calidad	x				

Aceites de motor usados y aceites de lubricación	x	x			
Refinerías y almacenamientos en general	x	x	X	X	x
Sitios sin antecedentes	x	x	X	X	x

1.1 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH)

Al grupo de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP o PAH por sus siglas en inglés) pertenecen varios cientos de sustancias, de las cuales 16 se consideran relevantes debido a su toxicidad, según la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU (US EPA, por sus siglas en inglés).

Los 16 PAH relevantes según US EPA son: Acenaftaleno, Acenafteno, Antraceno, Benzo(a)antraceno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(ghi)perileno, Benzo(a)pireno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Fluoreno, Indeno(1,2,3-c,d)pireno, Naftaleno y Pireno.

En el suelo, los PAH de gran tamaño se encuentran ligados a las partículas del suelo y de aire intersticial. Los PAH son persistentes y, en condiciones aeróbicas, se descomponen naturalmente en pequeñas proporciones.

El potencial tóxico de cada uno de estos compuestos se presenta en la Tabla 2.¹

Tabla 2. Principales Efectos en la Salud del Grupo PAH.

Compuesto/ Formula Molecular	Efectos en la Salud	Potencial Carcinogénico
Acenaftaleno C₁₂H₈	No hay datos en humanos disponibles para evaluar su toxicidad. Los efectos sobre riñones, hígado, sangre, sistema reproductivo, y pulmones han sido reportados en estudios orales subcrónicos con animales de experimentación (ratas y ratones). Efectos pulmonares como bronquitis, neumonía, y la descamación del epitelio bronquial y alveolar fueron reportados en estudios de inhalación subcrónica en ratas. Además es irritante para la piel y las membranas mucosas de conejos. Una Dosis de Referencia Oral (RfD) o una Concentración de Referencia por Inhalación	Dos estudios de inhalación proporcionan pruebas limitadas de carcinogenicidad. No fueron reportados signos de malignidad en ratas expuestas en uno de los estudios, mientras que en el otro, diversos grados de malignidad pulmonar fueron observados. La US EPA lo considera no clasificable como carcinógeno humano (Categoría D).

¹Información extraída de la "IntegratedRiskInformationSystem" (IRIS), y de los Perfiles de Toxicidad para diversos compuestos del "Oak Ridge Reservation Environmental RestorationProgram"

Compuesto/ Formula Molecular	Efectos en la Salud	Potencial Carcinogénico
	(RfC) no se encuentra aún disponible.	
Acenafteno C₁₂H₁₀	Los datos de toxicidad son muy limitados. Es irritante para la piel y las membranas mucosas de humanos y animales. La exposición oral en ratas produce cambios de la sangre, daño leve en hígado y riñones y efectos pulmonares. A partir de los datos de hepatotoxicidad se derivó una Dosis de Referencia Oral (RfD) de 6E-2 mg/kg-día. Efectos adversos sobre la los tejidos de la sangre, glandular y los pulmones, se han reportado en estudios de inhalación en ratas. La data es insuficiente para derivar una Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	No se dispone de ensayos biológicos orales para evaluar su carcinogenicidad. Un estudio limitado de inhalación en ratas no aportó pruebas de carcinogenicidad. La EPA no le ha asignado una clasificación de carcinogenicidad.
Antraceno C₁₄H₁₀	En estudios de exposición oral efectuados en ratas machos y hembras no se observaron efectos. Se evaluó mortalidad, signos clínicos, peso corporal, consumo de alimentos, hallazgos oftalmológicos y hematológicos, peso de los órganos, patología general, entre otros. A partir de estos datos se derivó una Dosis de Referencia Oral (RfD) de 3E-1 mg/kg-día No hay datos sobre efectos relacionados con la inhalación, por lo que no se ha derivado una Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	Los datos sobre efectos cancerígenos en animales son insuficientes, se han efectuados estudios en ratas, que no han demostrado efectos de este tipo. Las pruebas de daño en ADN y mutaciones de genes en procariotas en general han mostrado resultados negativos. No es clasificable como cancerígeno para humanos (Categoría D).
Benzo(a)antraceno C₁₈H₁₂	No hay información disponible en la actualidad sobre efectos crónicos no cancerígenos que este compuesto pudiera provocar. La EPA no ha derivado una Dosis de Referencia Oral (RfD) o la Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	En base a suficientes ensayos biológicos en animales, se ha comprobado que produce tumores en ratones expuestos por sonda intraperitoneal, subcutánea o intramuscular, y por aplicación tópica. Ha producido mutaciones en bacterias y en células de mamíferos. No hay datos disponibles sobre sus efectos en humanos. Se considera como un probable cancerígeno para humanos (Categoría B2).
Benzo(b)fluoranteno C₂₀H₁₂	No hay información disponible en la actualidad sobre efectos crónicos no cancerígenos que este compuesto pudiera provocar. La EPA no ha derivado una Dosis de Referencia Oral (RfD) o la Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	Produce tumores en ratones después de implantación en pulmones, inyección intraperitoneal o subcutánea, y en la piel. No hay datos disponibles sobre sus efectos en humanos. En base a suficientes ensayos biológicos en animales se considera como un probable cancerígeno para humanos (Categoría B2).
Benzo(k)fluoranteno C₂₀H₁₂	No hay información disponible en la actualidad sobre efectos crónicos no cancerígenos que este compuesto pudiera provocar. La EPA no ha derivado una Dosis de Referencia Oral (RfD) o la Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	En ratones produce tumores después de la implantación en pulmones y cuando se administra con un agente de promoción en estudios en piel. Resultados dudosos se han encontrado en un ensayo de adenoma de pulmón en ratones. Es mutagénico en bacterias. No hay datos disponibles sobre sus efectos en humanos. En base a suficientes ensayos biológicos en animales se considera

Compuesto/ Formula Molecular	Efectos en la Salud	Potencial Carcinogénico
		como un probable cancerígeno para humanos (Categoría B2).
Benzo(ghi)perileno C₂₂H₁₂	No hay información disponible en la actualidad sobre efectos crónicos no cancerígenos que este compuesto pudiera provocar. La EPA no ha derivado una Dosis de Referencia Oral (RfD) o la Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	No hay bioensayos disponibles para evaluar la carcinogenicidad por vía oral o por inhalación. Resultados negativos fueron reportados en estudios de aplicación dérmica en ratones, sin embargo, cuando se administró simultáneamente con el benzo [a] pireno, se observó una mayor incidencia de tumores en piel. Debido a que no hay datos disponibles sobre sus efectos en humanos y a que los datos en animales son inadecuados, EPA lo considera como no clasificable como cancerígeno para humanos (Categoría D).
Benzo(a)pireno C₂₀H₁₂	No hay datos disponibles sobre los efectos sistémicos (no cancerígenos) en seres humanos. En los ratones, las diferencias genéticas parecen influir en su toxicidad. Por exposición oral se han demostrado efectos en los huesos y la supervivencia, y una inmunosupresión por vía intraperitoneal. La exposición intrauterina ha producido efectos adversos en el desarrollo y la reproducción. La EPA no ha derivado una Dosis de Referencia Oral (RfD) o la Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	Los datos en humanos que lo vinculan a efectos cancerígenos son insuficientes. Sin embargo, hay múltiples estudios con animales de diferentes especies que demuestran su potencial cancerígeno por numerosas rutas de exposición. Ha producido resultados positivos en varios ensayos de genotoxicidad. Se considera como un probable cancerígeno para humanos (Categoría B2)
Criseño C₁₈H₁₂	No hay información disponible en la actualidad sobre efectos crónicos no cancerígenos que este compuesto pudiera provocar. La EPA no ha derivado una Dosis de Referencia Oral (RfD) o la Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	No hay datos en humanos que lo vinculan a efectos cancerígenos, pero sí suficientes antecedentes en animales. Provoca carcinomas y linfomas malignos en ratones después de exposición por inyección intraperitoneal y carcinomas de piel después de exposición cutánea. Ha producido anomalías cromosómicas en células de ratón y hámster después de exposición oral. Evidencia de respuesta positiva en ensayos de mutación génica en bacterias y en células de mamíferos. Por lo anterior se considera como un probable cancerígeno para humanos (Categoría B2).
Dibenzo(a,h)antraceno C₂₂H₁₄	No hay estudios en seres humanos que evalúen su toxicidad. En ratones se observaron respuestas inmunes después de inyecciones subcutáneas y cambios de tejido linfóide, la disminución del peso del bazo y el hígado y lesiones renales. Inyecciones intramusculares en pollos provocaron aterosclerosis. La EPA no ha derivado una Dosis de Referencia Oral (RfD) o la Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	No hay datos en humanos que lo vinculan a efectos cancerígenos, pero sí suficientes antecedentes en animales. Produjo carcinomas en ratones después de exposición oral o cutánea y tumores en varias especies tras inyección subcutánea o intramuscular. Ha provocado daños en el ADN y mutaciones de genes en bacterias, así como en varios tipos de cultivos celulares de mamíferos. Por lo anterior se considera como un probable cancerígeno para humanos (Categoría B2).
Fenantreno C₁₄H₁₀	Información muy limitada. No hay datos en humanos, solo hay un estudio en ratas que determinó una ligera hepatotoxicidad producto de una inyección intraperitoneal. La data existente es insuficiente para derivar	No hay bioensayos para evaluar su carcinogenicidad por inhalación. En ensayos en los que se evaluó exposición oral, subcutánea, por vía intraperitoneal, dérmica, no se observó el desarrollo de tumores.

Compuesto/ Formula Molecular	Efectos en la Salud	Potencial Carcinogénico
	una Dosis de Referencia Oral (RfD) o la Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	Debido a que no existen datos en humanos y a la falta de datos provenientes de ensayos biológicos la EPA lo considera como no clasificable como carcinógeno humano (Categoría D).
Fluoranteno C₁₆H₁₀	Experimentos de exposición oral demostraron nefropatía, aumento de peso del hígado, y cambios en parámetros clínicos y hematológicos, a partir de lo cual se derivó una Dosis de Referencia Oral (RfD) de 4E-2 mg/kg-día.	No hay bioensayos de exposición oral o por inhalación. Por otras vías, como dérmica y subcutánea en ratones los resultados no proporcionaron evidencia de carcinogenicidad. Debido a que no hay datos disponibles sobre sus efectos en humanos y a que los datos en animales son inadecuados, EPA lo considera como no clasificable como cancerígeno para humanos (Categoría D).
Fluoreno C₁₀H₈	Estudios de exposición oral hechos en ratones provocaron la disminución de glóbulos rojos, de hematocrito, y de hemoglobina, a partir de lo cual se derivó una Dosis de Referencia Oral (RfD) de 4E-2 mg/kg-día. Estudios de exposición por inhalación no se encuentran disponibles, por lo que no se ha derivado una Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	Estudios de carcinogenicidad por exposición oral, dérmica y subcutánea en ratas dieron resultados negativos o no concluyentes. Debido a que no hay datos disponibles sobre sus efectos en humanos y a que los datos en animales son inadecuados, EPA lo considera como no clasificable como cancerígeno para humanos (Categoría D).
Indeno(1,2,3-c,d)pireno C₂₂H₁₂	No hay información disponible en la actualidad sobre efectos crónicos no cancerígenos que este compuesto pudiera provocar. Por esta falta de información la EPA no ha derivado una Dosis de Referencia Oral (RfD), ni la Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	Produce tumores en ratones después de implantes en pulmón, por inyección subcutánea y la exposición dérmica. Provoca mutación génica bacteriana. Debido a que no hay datos disponibles sobre sus efectos en humanos, pero si suficientes ensayos biológicos en animales, se considera como un probable cancerígeno para humanos (Categoría B2).
Naftaleno C₁₀H₈	Estudios de exposición oral hechos en ratas demuestran disminución del peso corporal, a partir de lo cual la EPA derivó una Dosis de Referencia Oral (RfD) de 2E-2 mg/kg-día. Estudios de exposición por inhalación hechos en ratas demuestran efectos nasales (hiperplasia en el epitelio respiratorio y metaplasia en el epitelio olfatorio), a partir de lo cual la EPA derivó una Concentración de Referencia por Inhalación de 3E-3 mg/m ³ .	Basado en suficiente evidencia de que la naftalina produce cáncer en animales a través de la vía de inhalación y datos incompletos en seres humanos expuestos a través de las vías oral e inhalación, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) concluyó es un posible carcinógeno en seres humanos, al igual que la EPA (Categoría C)
Pireno C₁₆H₁₀	Estudios de exposición oral hechos en ratones demuestran efectos en el riñón (patología tubular renal, disminución de su peso), a partir de lo cual la EPA derivó una Dosis de Referencia Oral (RfD) de 3E-2 mg/kg-día. Estudios de exposición por inhalación no se encuentran disponibles, por lo que no se ha derivado una Concentración de Referencia por Inhalación (RfC).	Debido a que no hay datos disponibles sobre sus efectos en humanos y a que los datos en animales son inadecuados, EPA lo considera como no clasificable como cancerígeno para humanos (Categoría D).

De acuerdo a lo expuesto en la Tabla 2, solo para algunos PAH existen antecedentes sobre sus efectos crónicos o sistémicos en la salud y sobre su potencial cancerígeno. Ninguno de ellos es considerado un compuesto cancerígeno comprobado para humanos.

1.2 Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH)

El término Hidrocarburos Totales de Petróleo (abreviados TPH en inglés) se usa para describir una gran familia de varios cientos de compuestos químicos originados de petróleo crudo. A este grupo pertenecen los alcanos (hidrocarburos saturados), alquenos (olefinas), acetilenos (hidrocarburos no saturados) y los ciclo-alcanos con estructura de uno a varios anillos.

La concentración de TPH es útil como un indicador general de contaminación, sin embargo, esta medida dice poco acerca de los compuestos constituyentes y por tanto sobre su toxicidad.

Por lo anterior científicos e instituciones han dividido a los TPH en grupos de hidrocarburos de petróleo que se comportan en forma similar en el suelo o el agua, estos grupos se llaman fracciones de hidrocarburos de petróleo, y cada una de ellas contiene muchos componentes individuales. Estas fracciones son distintas dependiendo del país y de la agrupación científica o agencia de la que se trate.

2 Valores de Referencia

2.1 Información General sobre Valores de Referencia

Los valores de referencia se consideran como niveles de alerta para la protección de la salud de las personas o del medio ambiente. Para el caso del suelo, debido a que no existe en Chile una normativa específica, ni de rango legal ni reglamentaria, que regule expresamente la calidad de los suelos, se propone recurrir a valores de internacionales.

En la normativa internacional referente a la calidad de los suelos, existe una gran cantidad de valores de referencia desarrollados para diferentes contextos, éstos son derivados para cada medio y contaminante usando escenarios de exposición estándares y estableciendo como objetivo niveles de riesgo aceptable conservadores según el receptor. En este sentido, para hacer comparaciones con las concentraciones de los contaminantes en un sitio contaminado, es importante seleccionar valores que sean adecuados para el uso de suelo actual o futuro que se estudia. El uso del suelo determina los escenarios de exposición específicos, incluyendo las características de la población que está expuesta y la frecuencia de dicha exposición.

La mayoría de los países define Valores de Referencia distintos para la protección de la salud y para la protección del ecosistema, y son pocos los que definen valores específicos para la protección del medioambiente, como el caso de Canadá y España. Por otra parte Holanda, utiliza Valores de Referencia genéricos para evaluar tanto el riesgo para las personas como para el ecosistema.

Las comparaciones directas con criterios de calidad o valores de referencia internacionales, sólo puede efectuarse si se tiene un entendimiento adecuado de los escenarios de exposición y niveles de riesgo objetivo asumidos para su derivación, además del contexto en el cual dichos criterios son usados.

Si bien hay varias situaciones posibles, se pueden distinguir dos tipos principales de valores de referencia: (i) aquellos orientados a decidir si se llevará a cabo alguna acción sobre un sitio en particular, o (ii) aquellos orientados a determinar los objetivos de remediación. Para el caso del componente ambiental suelo, el primer tipo de criterio se podría relacionar con una concentración sobre la cual el suelo presenta un “riesgo inaceptable” y por tanto, su superación da cuenta de la necesidad de una intervención. El segundo se relacionaría a un valor objetivo de remediación, es decir, una concentración hasta la cual el sitio contaminado debería ser remediado, o una concentración establecida como objetivo a largo plazo para el suelo como un todo. En algunos países estos dos tipos básicos de criterios son representados por valores idénticos. En otros, la “intervención” ocurre a una concentración mayor que la concentración establecida como objetivo.

De acuerdo a lo antes señalado, existen diversos tipos de valores de referencia, como valores guía, valores de intervención, valores de limpieza, valores de corte, entre otros. Cada uno de estos tiene distintos usos e implicancias si es que son superados, de acuerdo a lo establecido en los países en los que estas normativas rigen.

La fuerza de la aplicación también puede variar. En algunos países, la indicación de uso de los valores de referencia genéricos es obligatoria y la derivación de los valores alternativos basados en la evaluación de riesgos específicos del lugar sólo es posible bajo ciertas condiciones. En otros países los valores de referencia se proporcionan a los evaluadores de riesgos, como orientación genérica sobre la importancia de las concentraciones de contaminantes en el suelo en un primer nivel de investigación, seguido siempre en caso de superación, por una evaluación de los riesgos específicos del lugar en un nivel de investigación superior.

De acuerdo a la Guía Metodológica para la Gestión de Suelos con Potencial Presencia de Contaminantes, aprobada por el Ministerio de Medio Ambiente a través de la Resolución Exenta N° 1690, el simple hecho de que un sitio posea algunas muestras de suelo/ sedimento sobre un valor de referencia, no es suficiente evidencia para declararlo con presencia de contaminantes y se deberá realizar la evaluación de riesgos para poder realizar esta afirmación y/o descartar su potencial contaminación.

2.2 Selección de Valores de Referencia

En el marco del presente proyecto, debido a que en las Quebradas afectadas no se encuentran receptores humanos expuestos de manera permanente, se considera una comparación de las concentraciones detectadas, con Valores de Referencia asociados a la protección del ecosistema. Es importante mencionar, que la búsqueda de normativas potencialmente aplicables a este tipo de usos, se dificulta debido a que, no todas poseen valores de referencia para la protección de los ecosistemas, así como no todas incluyen valores para todos los compuestos orgánicos considerados de relevancia para el derrame en las Quebradas Blanca, Choja y Maní.

Como se mencionó anteriormente, los compuestos a analizar son TPH y PAH, por lo que a continuación se realiza un breve análisis genérico respecto de cómo estos componentes son considerados en diferentes normativas internacionales para diferentes usos.

- **Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH):** En el caso del grupo PAH existen grandes diferencias a nivel internacional, tanto en los compuestos de este grupo que son considerados en las regulaciones revisadas, como en las magnitudes asignadas a los compuestos en forma individual y grupal. Al menos la mitad de las regulaciones revisadas consideran un valor para el grupo en su conjunto, aun cuando estas magnitudes no son comparables, debido a que consideran tipos y cantidad de compuestos diferentes. Por ejemplo el valor de PAH total asignado en Holanda considera la suma de 10 PAH, mientras que el de Italia la suma de 18 PAH. En el caso de Suecia se han asignado dos magnitudes para el grupo PAH, uno para aquellos PAH considerados cancerígenos y un valor distinto para otros PAH.
- **Hidrocarburos Totales de Petróleo (TPH):** Las diferencias existentes en las regulaciones revisadas son significativas también para el grupo TPH. Ya se ha mencionado previamente que el grupo TPH no corresponde a un grupo de hidrocarburos definido, razón por la que resulta difícil asociar a este grupo un potencial tóxico dado. El análisis de este grupo en general se efectúa para comprobar la existencia de hidrocarburos (en este caso en el suelo), lo que podría dar cuenta de un problema de contaminación. Este hecho ha originado que existan diferentes fracciones de hidrocarburos consideradas a nivel internacional, las que no necesariamente son compartidas entre distintos países. Por ejemplo, en Alemania-Estado de Berlín se considera un valor de TPH general para la suma de hidrocarburos formados por cadenas de 10 a 40 átomos de carbono (C10-C40), mientras que países como Canadá o México consideran valores límites permitidos para distintas fracciones de hidrocarburos. En el caso de Canadá se consideran cuatro fracciones (C6-C10; C10- C16; C16-C34, y >C35) y, además, para cada una de ellas se han asignado dos valores, dependiendo de si se trata de un suelo de textura gruesa o fina.

La asignación de Valores de Referencia para TPH es un tema que ha suscitado variadas discusiones a nivel internacional, incluso en la actualidad. En Alemania por ejemplo, se

planea incorporar en la nueva versión de la Ley de Protección de Suelo, valores límites de TPH para la vía de exposición suelo - ser humano (actualmente no existe un valor de referencia para TPH en suelo válido para todos los Estados de Alemania) para dos fracciones, la de TPH volátiles (hasta C10 o C12) y la de TPH poco volátiles (>C10 o C12). Además dentro del grupo de TPH volátiles se está discutiendo si se considerarán solo las fracciones más volátiles (cadenas alifáticas de 1 a 3 átomos de carbono y compuestos aromáticos de 1 o dos anillos). Lo anterior se está evaluado en base a las propiedades tóxicas de las fracciones de TPH y también en base a consideraciones analíticas, que han experimentado un importante progreso en el último tiempo. Para la derivación de los Valores de Referencia se ha determinado que solo se considerará la vía de inhalación (aire de suelo - aire de espacios cerrados), debido a que para la ingestión oral no existen suficientes datos que permitan el cálculo.

Por otra parte, en EEUU distintas organizaciones han trabajado en la selección y evaluación de fracciones de TPH. Uno de estas es *Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group* (TPHCWG), que en la década de los 90 desarrolló una metodología para la derivación de Valores de Referencia y Remediación basados en la protección de la salud de las personas. Este proceso se realizó asignando valores toxicológicos, de origen y transporte representativos, para cada fracción de hidrocarburos, donde las propiedades representativas consideran el rango de las propiedades de los químicos de la fracción considerada². El grupo TPHCWG, está conformado por representantes de la academia, el gobierno y la industria (Shell, Exxon, Chevron, *American Petroleum Institute-API*, USEPA, Departamento de Defensa, entre otros).

Paralelamente en 1994 el Departamento de Protección Ambiental de Massachusetts (MDEP) adoptó una aproximación similar³, considerando la información disponible sobre toxicología, origen y transporte de los productos comerciales derivados del petróleo y un componente clave de estos. Así el MDEP adoptó una aproximación basada en el desarrollo de Valores de Referencia y Remediación específicos para los contaminantes prioritarios, estableciendo criterios específicos basados en un químico indicador para cada fracción de TPH considerada. La diferencia clave entre el MDEP y TPHCWG por tanto radica, en que en el caso de MDEP se considera un compuesto químico representativo para cada una de las fracciones consideradas en la evaluación (aproximación conservadora, debido a que se considera el compuesto más tóxico), mientras que el TPHCWG considera el rango de propiedades de los químicos incluidos en la fracción.

La aproximación del MDEP considera 6 fracciones analíticas y 4 valores toxicológicos para vía oral e inhalación, en base a la información de compuestos tipo o representativos de la fracción, mientras que el TPHCWG, propone 13 fracciones basadas en la capacidad de

²Este trabajo se encuentra actualmente recopilado en el documento *Fractions Based on Fate and Transport Considerations was released as a final draft in February 1997. Volume 4.*

³Trabajo reportado en el documento *Interim Final Petroleum Report: Development of Health-based Alternative to the Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) Parameter.*

movilidad debida a las características fisicoquímicas de los compuestos, determinando factores de volatilización y lixiviación y Valores de Referencia para compuestos divididos en alifáticos y aromáticos.

Existe también otro enfoque que reúne a organismos como la *American Society for Testing and Materials* - ASTM, el Canadian Council of Minister of Environment (CCME) y el Instituto Nacional Holandés para la Salud Pública y el Ambiente - RIVM, los que hacen agrupaciones distintas para fracciones de TPH y ofrecen valores toxicológicos diferentes. Este enfoque se fundamenta principalmente en un sistema de estándares basados en riesgos derivados para cuatro usos del suelo (agrícola, residencial, industrial y comercial), en el que se adopta un enfoque simplificado de cuatro familias de hidrocarburos, asumiendo que el 20% de los compuestos son aromáticos y el 80% alifáticos.

A continuación se presentan Valores de Referencia para un uso ecológico, y para los elementos y compuestos asociados al petróleo bunker. Los criterios para la pre-selección de los valores presentados, tienen que ver con su aplicabilidad en la zona de estudio, así como la importancia y reputación de estos países en esta temática.

Tabla 3. Valores de Referencia para Hidrocarburos para Protección de Ecosistemas y Salud de las Personas en Países Seleccionados.

Compuestos	Holanda ¹	Holanda ¹	España ²	España ²	Canadá ³	Canadá ^{4,9}	Canadá ^{4,9}
	Uso Genérico - Valor de Intervención en Suelos (mg/Kg)	Uso Genérico - Valor de Intervención en Sedimentos (mg/Kg)	Uso Parque público Protección Salud de las Personas (mg/Kg)	Valores indicativos de evaluación B para la protección de los ecosistemas (mg/Kg) en sedimentos	Uso Residencial/Parques Protección del medioambiente Suelos (mg/Kg)	Valor de Referencia Protección de vida acuática Sedimentos (ISQG) (mg/Kg)	Valor de Intervención Protección de vida acuática en Sedimentos (mg/Kg)
PAH							
2-Metilnaftaleno						0,0202	0,201
Acenafteno			0,02	0,02	0,28 (6)	0,00671	0,0889
Acenaftileno					320 (6)	0,00587	0,128
Antraceno			0,01	0,01	2,5	0,0469	0,245
Benzo(a)antraceno			1	0,01	1	0,0317	0,385
Benzo(b)fluoranteno			2		1		
Benzo(k)fluoranteno			20		1		
Benzo(ghi)perileno							
Benzo(a)pireno			0,2	0,01	20	0,0319	0,782
Criseno			100		6,2	0,0571	0,862

Compuestos	Holanda ₁	Holanda ¹	España ²	España ²	Canadá ³		Canadá ^{4,9}	Canadá ^{4,9}
	Uso Genérico - Valor de Intervención en Suelos (mg/Kg)	Uso Genérico - Valor de Intervención en Sedimentos (mg/Kg)	Uso Parque público Protección Salud de las Personas (mg/Kg)	Valores indicativos de evaluación B para la protección de los ecosistemas (mg/Kg) en sedimentos	Uso Residencial/Parques Protección del medioambiente Suelos (mg/Kg)		Valor de Referencia Protección de vida acuática Sedimentos (ISQG) (mg/Kg)	Valor de Intervención Protección de vida acuática en Sedimentos (mg/Kg)
Dibenzo(a,h)antraceno			0,3		1		0,00622	0,135
Fenantreno					0,046 (6)		0,0419	0,515
Fluoranteno			80	0,03	50		0,111	2,355
Fluoreno			50	0,02	0,25		0,0212	0,144
Indeno(1,2,3-cd)pireno			3		1			
Naftaleno			8	0,05	0,013 (6)		0,0346	0,391
Pireno			60	0,01	10		0,053	0,875
PAH Total	40 (5)	10						
TPH								
Aceite Mineral	5.000							
Fraciones					30 150 300 2800 (7)	210 150 1300 5600 (8)		

- (1) Dutch Target and Intervention Values, 2000 (the New Dutch List)
- (2) Real Decreto 9/2005 **ANEXO VI** Listado de contaminantes y niveles genéricos de referencia para protección de los ecosistemas
- (3) Canadian Council of Ministers of the Environment. 2010. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Carcinogenic and Other PAHs. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- (4) Canadian Council of Ministers of the Environment. 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- (5) Valor límite que considera la suma de Naftaleno, Antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(a)pireno, Benzo(ghi)perileno, Benzo(k)fluoranteno e Indeno(1,2,3-cd)pireno.
- (6) Directriz de Calidad para la protección de vida acuática. Se utiliza cuando existen potenciales impactos en la cercanía de aguas superficiales.
- (7) Valores límites para la protección de la salud de las personas que consideran la suma de los hidrocarburos de cadena lineal de las fracciones 1, 2, 3 y 4 respectivamente, para un suelo de textura gruesa, entendido como aquel con un tamaño medio de grano superior a 75 micrómetros. Fracción 1: C6 a C10; Fracción 2: C10 a C16; Fracción 3: C16 a C34, y, Fracción 4: >C35.
- (8) Valores límites para la protección de la salud de las personas que consideran la suma de los hidrocarburos de cadena lineal de las fracciones 1, 2, 3 y 4 respectivamente, para un suelo de textura fina, entendido como aquel con un tamaño medio de grano inferior a 75 micrómetros. Fracción 1: C6 a C10; Fracción 2: C10 a C16; Fracción 3: C16 a C34, y, Fracción 4: >C35.
- (9) Se realizó una transformación de unidades de µg/kg como aparece en el documento original a mg/kg.

A continuación se presenta una breve descripción de las normas de España y Canadá que incluyen específicamente valores de referencia para la protección del ecosistema, específicamente para protección de vida acuática en sedimentos.

2.2.1 Norma España

De acuerdo al REAL DECRETO 9/2005, Anexo III los criterios para la consideración de un suelo como contaminado son los siguientes:

Un suelo será declarado como contaminado cuando se determinen riesgos inaceptables para la protección de la salud humana o, en su caso, de los ecosistemas, debido a la presencia en éste de alguna de las sustancias contaminantes recogidas en los anexos V y VI o de cualquier otro contaminante químico. En aquellas circunstancias en que no se disponga de la correspondiente valoración de riesgos, los órganos competentes de las comunidades autónomas podrán asumir que el riesgo es inaceptable y, en consecuencia, declarar un suelo como contaminado cuando concurra alguna de las siguientes circunstancias:

- 1) En aquellos casos en que se considere prioritaria la protección de los ecosistemas:
 - a. La concentración letal o efectiva media, CL(E)50, para organismos del suelo obtenida en los ensayos de toxicidad OCDE 208 (Ensayo de emergencia y crecimiento de semillas en plantas terrestres), OCDE 207 (Ensayo de toxicidad aguda en lombriz de tierra), OCDE 216 (Ensayo de mineralización de nitrógeno en suelos), OCDE 217 (Ensayo de mineralización de carbono en suelo) o en aquellos otros que se consideren equivalentes para ese propósito por el Ministerio de Medio Ambiente, es inferior a 10 mg de suelo contaminado/g de suelo.
 - b. La concentración letal o efectiva media, CL(E)50, para organismos acuáticos obtenida en los ensayos de toxicidad OCDE 201 (Ensayo de inhibición del crecimiento en algas), OCDE 202 (Ensayo de inhibición de la movilidad en Daphnia magna), OCDE 203 (Ensayo de toxicidad aguda en peces), o en aquellos otros que se consideren equivalentes para este propósito por el Ministerio de Medio Ambiente, efectuados con los lixiviados obtenidos por el procedimiento normalizado DIN-38414, es inferior a 10 ml de lixiviado/l de agua.

De acuerdo al ANEXO IV del mismo decreto, los criterios para la identificación de suelos que requieren valoración de riesgos son:

- 1) Estarán sujetos a este anexo aquellos suelos que cumplen con alguna de las siguientes condiciones:
 - a. Que presenten concentraciones de hidrocarburos totales de petróleo superiores a 50 mg/kg.
 - b. Que existan evidencias analíticas de que la concentración de alguna de las sustancias recogidas en el anexo V excede el nivel genérico de referencia correspondiente a su uso, actual o previsto.
 - c. Que existan evidencias analíticas de que la concentración de cualquier contaminante químico no recogido en el anexo V para ese suelo es superior al nivel genérico de referencia estimado de acuerdo con los criterios establecidos en el anexo VII.

- 2) En aquellos casos en los que se considere prioritaria la protección del ecosistema, se considerarán incluidos en este anexo aquellos en los que se cumplan alguna de las siguientes condiciones:
 - a. Que la concentración de alguna de las sustancias recogidas en el anexo VI excede los niveles genéricos de referencia establecidos en él para el grupo o los grupos de organismos que haya que proteger en cada caso: organismos del suelo, organismos acuáticos y vertebrados terrestres.
 - b. Que existan evidencias analíticas de que la concentración de cualquier contaminante químico no recogido en el anexo VI para ese suelo es superior al nivel genérico de referencia estimado de acuerdo con los criterios establecidos en el anexo VII.
 - c. Que se compruebe toxicidad en los bioensayos mencionados en el anexo III.2, con suelo o con lixiviado, en muestras no diluidas

2.2.2 Normas Canadienses

Norma de calidad de suelos para la protección del medio ambiente y la salud de las personas

Los valores de referencia incluidos en la norma “*Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*” por su nombre en inglés, han sido derivados específicamente para la protección de receptores ecológicos en el medioambiente o para la protección de la salud de las personas con respecto a cuatro usos de suelo: agrícola, residencial/parques, comercial e industrial

Los valores para la protección del medioambiente han sido derivados a través del uso de datos ecotoxicológicos para determinar el nivel umbral de efectos para receptores ecológicos claves. La exposición por contacto directo con el suelo es la vía de exposición principal para la determinación de los valores para todos los usos de suelo antes descritos. Otro procedimiento para la derivación de estos valores está basado en la ingestión de suelo y alimentos, y se aplica para los suelos de uso agrícola.

Los valores de referencia para la calidad del suelo se derivan para dar disponer de valores umbral (sin o bajo nivel de efecto), basándose en información ecotoxicológica y datos relativos al comportamiento del compuesto en el suelo, sin considerar factores socioeconómicos, tecnológicos o políticos.

El que se sobrepasen estos valores no indica necesariamente que exista una contaminación del suelo asociada a la presencia del compuesto en cuestión, sino que se requiere seguir investigando para determinar el riesgo real de la presencia del compuesto.

Norma de calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática

La norma canadiense de calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática “Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life” es una herramienta que sintetiza las relaciones entre la concentración de químicos en sedimentos y cualquier efecto biológico adverso que se pueda suscitar por la exposición a los químicos en cuestión. La evaluación efectiva de este riesgo requiere un entendimiento acabado de las relaciones entre los químicos presentes en los sedimentos y la ocurrencia de efectos biológicos.

Esta norma, entrega puntos o valores de referencia para la evaluación de efectos biológicos adversos en sistemas acuáticos y se deriva de la información toxicológica disponible, generada según el protocolo formal establecido por el “Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1995).

La norma presenta distintos valores de evaluación, entre los cuales se encuentra el valor PEL, referido al nivel de efecto probable, que define el nivel sobre el cual se espera la ocurrencia frecuente de efectos biológicos adversos (más de un 50% de efectos adversos ocurren), y el valor ISQG, que representa la concentración bajo la cual se espera que raramente ocurran efectos biológicos adversos.

Estos valores definen 3 rangos de concentraciones de químicos: el rango de efecto mínimo dentro del cual efectos adversos raramente ocurren (menos de un 25% de efectos adversos bajo el ISQG), el rango de efectos posibles dentro del cual los efectos adversos ocurren ocasionalmente, y el rango de efecto probable dentro del cual efectos biológicos adversos ocurrirán frecuentemente (más de del 50% de los efectos adversos ocurre sobre el PEL). Es decir, de superarse el valor ISQG se debe continuar con la investigación y realizar una evaluación del riesgo asociado a la presencia del compuesto. Por otra parte, si se supera el valor PEL, equivalente al nivel de intervención, deben realizarse acciones de remediación del sitio con el fin de remover el contaminante.

Los ISQG se recomiendan para evaluar concentraciones totales de químicos en sedimentos, cuantificadas mediante protocolos estandarizados para cada químico. En este contexto, debido a que los ISQGs están enfocados en la evaluación de efectos biológicos potenciales, se recomienda

el uso de métodos de extracción “casi total” del metal o compuestos, con el fin de remover la fracción biodisponible del compuesto y no la fracción residual de este.

Es importante destacar que los valores ISQGs están pensados para ser utilizados con información de apoyo adicional, como por ejemplo concentraciones background sitio específicas y valores de referencia para otras matrices (agua, suelo, etc.).

En resumen, los valores PEL e ISQGs proveen valores de referencia consistentes con los cuales se puede evaluar la significancia ecológica de concentraciones de químicos asociadas a sedimentos.

2.3 Selección de Norma para comparación con concentraciones de elementos medidas

Después de la realización una exhaustiva revisión de las distintas normativas potencialmente aplicables al presente proyecto, se propone utilizar la normativa canadiense para PAHs de calidad de sedimentos para la protección de la vida acuática⁴ (Tabla 4) con el fin de de realizar la comparación de los valores analíticos obtenidos con valores de referencia.

Las razones para esta selección se basan principalmente en:

- El enfoque a la protección del ecosistema y en específico a la vida acuática que tiene esta normativa, lo que coincide con el tipo de riesgo que se requiere evaluar en el marco del presente proyecto,
- La norma para calidad de sedimentos corresponde al medio afectado por el derrame,
- Y a que Canadá, como productor de hidrocarburos, siendo esta una de sus principales actividades económicas, posee una vasta experiencia y conocimiento en temas de evaluación de sitios contaminados por este tipo compuestos.

Por otra parte, no se encontraron valores de referencia para TPHs en sedimentos y las normativas descritas anteriormente para suelos contemplan rangos de TPHs diferentes a los analizados en las muestras de las quebradas. Por lo tanto, solo se realizará la comparación de los valores de los análisis obtenidos con los valores de referencia para protección del medioambiente de la norma canadiense para calidad de sedimentos para los PAHs.

Cabe destacar, como se dijo anteriormente, que la concentración de TPH es útil como un indicador general de contaminación, sin embargo, esta medida dice poco acerca de los compuestos constituyentes y por tanto sobre su toxicidad.

⁴ Canadian Council of Ministers of the Environment. 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

Tabla 4. Valores de Referencia para PAHs para Protección de Ecosistemas en Canadá.

Compuestos	Canadá	Canadá
	Valor de Referencia Protección de vida acuática Sedimentos (ISQG) (mg/Kg)	Valor de Intervención Protección de vida acuática (PEL) en Sedimentos (mg/Kg)
PAH		
2-Metilnaftaleno	0,020	0,201
Acenafteno	0,00671	0,0889
Acenaftileno	0,00587	0,128
Antraceno	0,0469	0,245
Benzo(a)antraceno	0,0317	0,385
Benzo(b)fluoranteno		
Benzo(k)fluoranteno		
Benzo(ghi)perileno		
Benzo(a)pireno	0,0319	0,782
Criseno	0,0571	0,862
Dibenzo(a,h)antraceno	0,00622	0,135
Fenantreno	0,0419	0,515
Fluoranteno	0,111	2,355
Fluoreno	0,0212	0,144
Indeno(1,2,3-cd)pireno		
Naftaleno	0,0346	0,391
Pireno	0,053	0,875

