

## Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua

La industria petrolera enfrenta muchos problemas ambientales, entre ellos:

- El control de la descarga de contaminantes en la atmósfera,
- El control de la descarga de contaminantes en aguas superficiales,
- La reinyección de agua de formación en aguas subterráneas y
- El manejo de residuos sólidos y peligrosos

Con el fin de proteger el medio ambiente de las descargas de agua contaminada proveniente de la extracción y refinación de petróleo, es necesario que las empresas petroleras implementen un programa eficaz de monitoreo de la calidad del agua. Este programa debe incluir tanto el monitoreo de las descargas de aguas residuales en el medio ambiente como el monitoreo de las aguas receptoras.

El Perú tiene considerables reservas petroleras y dichas fuentes están siendo explotadas actualmente tanto en las regiones costeras y en el mar de la parte noroccidental del país como en la selva húmeda amazónica del oriente peruano. En estas regiones también se refina el petróleo y las aguas residuales son descargadas en el ambiente.

Este documento para el monitoreo de la calidad del agua fue preparado en concordancia con el Decreto Supremo No. 046-93-EM titulado "Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos"; disposición que describe un programa de normas que abarca todas las actividades con hidrocarburos presentes y futuras en el Perú.

El documento suministra a la industria petrolera peruana lineamientos prácticos para implementar un programa eficaz de monitoreo de calidad del agua tanto en las descargas como en las aguas receptoras. De esta manera, la industria podrá evitar la descarga de aguas que puedan tener efectos dañinos en los ecosistemas y en el ambiente. Tales lineamientos también permitirán a la industria cumplir con las normas existentes en el Perú y otras propuestas, para la protección del medio ambiente en lugares donde se desarrollan las actividades de extracción y procesamiento de petróleo.

El objetivo del presente trabajo es producir un documento práctico para el monitoreo de:

- Aguas residuales descargadas a partir de actividades de extracción de petróleo;
- Aguas superficiales ubicadas corriente arriba y corriente abajo de las descargas de aguas residuales provenientes de la extracción de petróleo;
- Aguas residuales descargadas por las refinerías de petróleo y
- Aguas superficiales ubicadas corriente arriba y corriente abajo de las descargas de aguas residuales de las refinerías de petróleo.

Este documento incluye información genérica mas no específica sobre el monitoreo de residuos sanitarios (aguas servidas) provenientes de las instalaciones de la industria petrolera. Sin embargo, muchos de los lineamientos generales para monitorear aguas residuales industriales y efluentes de refinería son aplicables a las aguas residuales sanitarias.

Los lineamientos incluyen recomendaciones sobre:

- El monitoreo de parámetros;
- La selección de puntos para el monitoreo;

- La frecuencia del monitoreo;
- La recolección de muestras en campo y su manipulación;
- La metodología analítica más adecuada y
- El manejo de datos y garantía de calidad/control de calidad

El documento fue desarrollado utilizando datos de diversas fuentes. Se obtuvo información del Sub-comité de Agua de la Sociedad Nacional de Minería y Petróleo (ver encuesta en Apéndice A). Los documentos consultados y otros datos obtenidos para su preparación incluyen:

- Programa actual y planes futuros para la extracción y refinación de petróleo en el Perú;
- Métodos actuales de monitoreo de aguas superficiales y aguas residuales provenientes de la extracción y refinación de petróleo en el Perú;
- Resultados analíticos disponibles de programas de monitoreo para la extracción de petróleo realizados por dos importantes productores, Occidental Petroleum y Petroperú
- Resultados analíticos disponibles de programas de monitoreo para la refinación de petróleo realizados por el más importante refinador de petróleo: Petroperú;
- Todos los documentos relevantes existentes en el Perú con relación a la protección ambiental en la industria petrolera, incluyendo el Decreto Supremo No. 046-93-EM, titulado "Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos";
- Normas y lineamientos actuales en los Estados Unidos y Europa respecto al control de la contaminación del agua en el sector petrolero, y
- Métodos actualmente aceptados en Estados Unidos y Europa para el monitoreo y análisis de la calidad del agua en el sector petrolero y en general.

## INDICE

**Capítulo I**  
SITUACIÓN ACTUAL

**CAPITULO II**  
PARAMETROS DE MONITOREO

**Capítulo III**  
SELECCION DE PUNTOS DE MONITOREO

**CAPÍTULO IV**  
FRECUENCIA DEL MONITOREO

**Capítulo V**  
MUESTREO EN CAMPO Y LINEAMIENTOS PARA LA MANIPULACION

**Capítulo VI**  
METODOLOGIA DE ANALISIS

**Capítulo VII**  
MANEJO DE DATOS Y GARANTIA DE CALIDAD

**Capítulo VIII**  
REFERENCIAS

## Capítulo I SITUACIÓN ACTUAL

Esta sección discute la situación actual con respecto a las operaciones de extracción y refinación de petróleo en el Perú. La información es importante para determinar las condiciones locales necesarias para definir un programa de monitoreo de la calidad de agua que tenga como resultado esencial la protección de los recursos hídricos en las cuencas que puedan ser explotadas por el sector de hidrocarburos.

### 1. Extracción de Petróleo

Actualmente, las compañías petroleras en el Perú extraen petróleo crudo, principalmente, de dos regiones del país:

- (1) La región costera/marítima en el noroeste peruano y
- (2) La selva húmeda amazónica en el noreste

Existe particular preocupación por las actividades de extracción de petróleo en la región amazónica por dos razones importantes.

Primero, la selva amazónica es un ecosistema frágil con suelos delgados, altamente erosionables, un alto nivel de precipitación anual, numerosas fuentes de aguas superficiales y una gran diversidad de vida acuática en los ríos y corrientes de la región. Segundo, el petróleo de esta región contiene considerablemente más agua de formación que las reservas petroleras en la región

costera, seca, del Perú. Por ejemplo, cada diez barriles de petróleo extraídos de los pozos ubicados en la costa noroccidental del Perú, normalmente, contienen alrededor de un barril de agua. Después de la separación petróleo-agua, frecuentemente el agua se deja evaporar en pozas y, por consiguiente, no se produce descargas en aguas superficiales. Sin embargo, en la selva amazónica, como promedio, de cada diez barriles de petróleo extraídos se produce hasta nueve barriles de agua salina, caliente. Actualmente, después de la separación, esta agua producida es descargada en aguas superficiales.

### 2. Refinación de Petróleo

En el Perú, las refinerías de petróleo convierten el petróleo crudo a través de una serie de procesos físicos y químicos, para producir una amplia gama de productos y subproductos comercializables. Los productos de petróleo más comunes son gasolina, petróleo diesel y kerosene. Existen cinco tipos generales de procesos utilizados en la refinación: destilación, desintegración catalítica, desintegración térmica, hidrocalentamiento y reestructuración/reformación. Las refinerías en Perú también "desalinizan" el petróleo crudo recibido lavándolo con agua. Todas estas operaciones tienen el potencial para producir aguas residuales. Los procesos específicos en los que se observa generación de aguas residuales son: desalinización, destilación, desintegración, hidrodesulfurización y alquilación.

En el Cuadro 1 se muestran los contaminantes más comunes de las aguas de refinería, así como las fuentes y los métodos de control de la contaminación en la industria de refinación de petróleo.

### 3. Procesos de Tratamiento

Las aguas residuales de la extracción y de la refinación, con frecuencia, son tratadas mediante procesos físicos. También se usan métodos químicos o biológicos, particularmente en el caso de refinerías. El tratamiento físico involucra técnicas de separación por gravedad para remover petróleo y sólidos suspendidos. El separador API es el dispositivo más común para la separación por gravedad. Este tipo de separador se utiliza en muchas refinerías del Perú. El dispositivo consiste de un estanque diseñado para

maximizar la sedimentación de sólidos y la flotación de petróleo. El petróleo es luego recuperado y bombeado normalmente hacia dispositivos de almacenamiento.

La flotación por aire disuelto es otra técnica de tratamiento físico utilizada principalmente para una mayor separación entre petróleo y agua. Actualmente, este método no se utiliza en las refinerías del Perú. Más aún, ningún método de tratamiento químico o biológico es usado en éstas. Sin embargo, las refinerías tienen instalaciones para la neutralización periódica de residuos cáusticos o alcalinos, según sea necesario, y por ejemplo, la refinería de "La Pampilla" en el Callao, tiene un estanque exclusivamente construido para este propósito.

1. También son aplicables en la mayoría de los casos, medidas de prevención y de reducción en la fuente.

## **CAPITULO II PARAMETROS DE MONITOREO**

Los parámetros de calidad del agua que deben ser monitoreados en las descargas y aguas receptoras de las instalaciones petroleras tienen que guardar relación con los contaminantes potenciales que pueden estar presentes en las aguas residuales (véase el Cuadro 1). Los parámetros que se muestran en la siguiente sección deben estar incluidos, como mínimo, en cualquier programa de monitoreo de calidad de aguas producidas por la extracción de petróleo y/o para las aguas residuales de las refinerías de petróleo. También se discute la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y los coliformes totales. Estos parámetros deberán ser monitoreados en aguas servidas provenientes de las áreas de producción de petróleo de la selva amazónica y de otros sitios, donde las aguas servidas no están dirigidas a una planta de tratamiento de desagüe municipal.

Se presenta una descripción breve de las razones para incluir cada parámetro. También se incluye información sobre la medición de los caudales de las descargas y de las aguas receptoras.

### 1. Temperatura

El agua extraída de los pozos productivos del Perú tiene temperaturas elevadas en algunos casos (por ejemplo la selva amazónica) y, por lo general, retornan al medio ambiente antes de enfriarse hasta temperatura ambiente. Las descargas de agua a altas temperaturas pueden causar daños a la flora y fauna de las aguas receptoras al interferir con la reproducción de las especies, incrementar el crecimiento de bacterias y otros organismos, acelerar las reacciones químicas, reducir los niveles de oxígeno y acelerar la eutrofización.

### 2. pH

El pH es una medida de la concentración de iones de hidrógeno en el agua. Aguas fuera del rango normal de 6 a 9 pueden ser dañinas para la vida acuática (por debajo de 7 son ácidas y por encima de 7 son alcalinas). Estos niveles de pH pueden causar perturbaciones celulares y la eventual destrucción de la flora y fauna acuática. Las aguas residuales de la industria petrolera, particularmente aquellas de las operaciones de refinación, pueden ser muy ácidas o alcalinas por el uso de productos químicos en varios procesos de refinación.

### 3. Conductividad

La conductividad de una muestra de agua es una medida de la capacidad que tiene la solución para transmitir corriente eléctrica.

Esta capacidad depende de la presencia, movilidad, valencia y concentración de iones, así como de la temperatura del agua. En el caso de salmueras de campos petroleros y efluentes de refinería, es simplemente un indicador de la salinidad del agua.

### 4. Sólidos Totales Disueltos

Los Sólidos Totales Disueltos (STD) constituyen una medida de la parte de sólidos en una muestra de agua que pasa a través de un poro nominal de 2,0  $\mu\text{m}$  (o menos) en condiciones específicas. Esta medida proporciona otra indicación (como la conductividad) de la salinidad en las descargas de la industria petrolera.

### 5. Cloruros

Los cloruros ( $\text{Cl}_-$ ) son los principales aniones inorgánicos en el agua. A diferencia de los indicadores más generales de la salinidad (la conductividad y los STD), la concentración de cloruros es una medida específica de la salinidad de las descargas de la industria petrolera. Los cloruros son los principales componentes de las salmueras de petróleo. El incremento de cloruro en el agua ocasiona el aumento de la corrosividad del agua. El alto contenido de cloruros impide que el agua sea utilizada para el consumo humano o el

ganado. Altos porcentajes de cloruros en los cuerpos de agua también pueden matar a la vegetación circundante.

#### 6. Demanda Bioquímica de Oxígeno

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) es la cantidad de oxígeno usado por las bacterias bajo condiciones aeróbicas en la oxidación de materia orgánica para obtener CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Esta prueba proporciona una medida de la contaminación orgánica del agua, especialmente de la materia orgánica biodegradable.

#### 7. Coliformes Totales

Los coliformes son bacterias principalmente asociadas con los desechos humanos y animales. Los coliformes totales proporcionan una medida de la contaminación del agua proveniente de la contaminación fecal.

#### 8. Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es una medida del equivalente en oxígeno del contenido de materia orgánica en una muestra que es oxidable utilizando un oxidante fuerte. Es diferente a la prueba de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), pues la DBO mide sólo la fracción orgánica oxidable biológicamente. Es importante obtener una medida de la DQO en aguas residuales de refinería pues estos residuos, con frecuencia, contienen contaminantes orgánicos no biodegradables.

#### 9. Oxígeno Disuelto

Este parámetro proporciona una medida de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua. Mantener una concentración adecuada de oxígeno disuelto en el agua es importante para la supervivencia de los peces y otros organismos de vida acuática. La temperatura, el material orgánico disuelto, los oxidantes inorgánicos, etc. afectan sus niveles. La baja concentración de oxígeno disuelto puede ser un indicador de que el agua tiene una alta carga orgánica provocada por aguas residuales.

#### 10. Aceites y Grasas

Los aceites y grasas se definen en los "Métodos Estándar" como "cualquier material recuperado en la forma de una sustancia soluble en el solvente". El triclorofluoroetano es el solvente recomendado; sin embargo, debido a los problemas ambientales con los clorofluorocarbonos, se incluyen también solventes alternativos. La recolección de muestras y la medición deben realizarse con extremo cuidado.

El aceite o petróleo en las salmueras es perjudicial para la vida acuática porque forma películas sobre la superficie del agua, reduce la aeración y disminuye la penetración de la luz solar necesaria para la fotosíntesis (producción primaria) de las plantas acuáticas. El aceite o petróleo en el agua de mar también puede formar "bolitas de alquitrán" en las playas y riberas de los ríos que pueden afectar plantas y animales. Otro problema que puede causar el petróleo es la eclosión de los huevos de tortugas en los ríos de la selva amazónica. También se ha observado problemas en el desarrollo de cangrejos carreteros, muy-muy y otros organismos que habitan en playas arenosas de la costa.

#### 11. Fenoles

Esta medición suministra una indicación de la concentración de la mayoría de compuestos fenólicos (hidróxidos derivados de bencenos y sus núcleos condensados). Los fenoles frecuentemente están presentes en altas concentraciones en las aguas residuales de la industria petrolera. En niveles altos pueden manchar la piel de peces y afectar negativamente la flora, fauna y seres humanos. En niveles relativamente bajos estimulan la producción de

olores fuertes y desagradables cuando se presentan en combinación con altas concentraciones de cloruros.

## 12. Amoníaco

El amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) es un compuesto de nitrógeno que con frecuencia está presente en las aguas residuales de las refinerías. También se encuentran niveles altos de amoníaco en aguas servidas. Las concentraciones altas de amoníaco en aguas superficiales son tóxicas para los peces y pueden ser oxidadas y consumir el oxígeno disuelto del agua (nitrificación).

## 13. Sulfuro

La medición del sulfuro total en el agua incluye  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{HS}^-$  disueltos, así como sulfuros metálicos solubles en ácido que pueden estar presentes en la materia suspendida. Con frecuencia, los sulfuros están presentes en las aguas residuales de las refinerías. Pueden ser tóxicos para los peces y generar olores desagradables.

## 14. Metales: Bario, Cadmio, Cromo, Plomo, Mercurio

Estos metales (Ba, Cd, Cr, Pb y Hg) frecuentemente son contaminantes del petróleo crudo y algunas veces están presentes en pequeñas cantidades en las aguas residuales de la industria petrolera.

El Bario tiene efectos irreversibles para la salud y es tóxico para los animales. Se puede combinar con sulfatos para formar sulfato de bario insoluble.

El Cadmio se acumula en tejidos blandos y puede interferir en el metabolismo. Es conocido que en sistemas acuáticos, el cadmio se acumula fácilmente en las ostras.

El Cromo es cancerígeno para el sistema respiratorio y venenoso para los peces.

El plomo se acumula en ostras y mariscos. Llega al ser humano a través de la cadena alimenticia y se acumula en los huesos. El plomo es un inhibidor de las enzimas e influye en el metabolismo celular.

El mercurio es altamente tóxico a niveles relativamente bajos y se acumula en los peces. Produce "clorosis" en las plantas, es venenoso para los animales y llega al ser humano a través de la cadena alimenticia.

## 15. Caudales de las Descargas

Los caudales de las descargas pueden ser medidos, con mayor precisión, construyendo estructuras de control de flujos insertadas en un canal abierto. La estructura crea una relación geométrica entre la profundidad del flujo (altura) y el caudal. Cuando la profundidad del flujo medida con una regla o una escala hidrométrica, es ingresada en una fórmula que describe la relación caudal/altura, se puede calcular el caudal. Los dispositivos más comunes para la medición de caudales son los vertederos y canaletas (Figuras 1 y 2, respectivamente).

Si no se cuenta con un dispositivo de medición de caudales en el punto de descarga de aguas residuales, es posible calcular el caudal en un canal abierto usando cualquier aforador disponible en el mercado. El caudal es calculado según las instrucciones especificadas y estimando el área transversal del canal. Si no se cuenta con un aforador o si la descarga se realiza a través de una tubería cerrada, el caudal puede estimarse mediante métodos prácticos, pero menos precisos. Dos de estos métodos son el método del flotador y el método de cubo y cronómetro que se describen a continuación:

**Método del Flotador.** Este método utiliza un flotador para medir el tiempo que toma desplazarse entre dos puntos a lo largo de la trayectoria del caudal de un canal abierto o una corriente. El caudal se estima multiplicando la velocidad del flotador (m/min) por el área transversal del canal.



$$\text{Caudal(m}^3\text{/min)} = \text{Velocidad (m/min)} \times \text{Area (m}^2\text{)}$$

Método de Cubo y Cronómetro. Este método es aplicable principalmente a los caudales de canales o conductos

pequeños. Se registra el tiempo que toma en llenar un volumen conocido de agua y se ingresa en la siguiente

ecuación:

$$\text{Caudal (litros/min)} = \text{Volumen del cubo (litros)/tiempo de llenado (min)}$$

#### 16. Caudales de las Aguas Receptoras

Los caudales de las aguas receptoras pueden ser estimados utilizando aforadores disponibles en el mercado (para medir velocidades) y midiendo el área transversal del curso de agua. Existen otras técnicas de estimación del caudal de ríos, como el método con flotador descrito en la sección anterior. Los caudales de ríos y corrientes también pueden ser estimados generando primero una relación caudal-altura para un punto estable a lo largo del curso de agua usando un aforador en una serie de condiciones de caudal bajo, medio y alto. Cada vez que se desee medir el caudal, todo lo que se necesita hacer es medir la profundidad del flujo (altura) en el punto designado del curso de agua. Luego, la altura es convertida en el caudal del río usando la relación caudal-altura.

### Capítulo III SELECCION DE PUNTOS DE MONITOREO

El monitoreo de las descargas de la extracción de petróleo y de las operaciones de refinación, así como de las aguas receptoras, requiere una cuidadosa evaluación sobre dónde recolectar las muestras. Las siguientes secciones describen las ubicaciones ideales para la recolección de muestras y presentan recomendaciones basadas en la posibilidad de ciertas limitaciones logísticas.

#### 1. Puntos de Muestreo para Descargas

El lugar ideal para el muestreo sería el punto exactamente antes de que la descarga ingrese a un curso de agua receptor (es decir, una corriente natural o un río). Sin embargo, es posible que este punto no sea de acceso fácil ni seguro. En este caso, la muestra debe ser recolectada en el primer punto accesible corriente arriba de la descarga del conducto o canal.

#### 2. Puntos de Muestreo para Aguas Receptoras

Las aguas superficiales receptoras en los lugares de explotación petrolera incluye a todos los cursos de agua que pueden ser afectados por las operaciones. Generalmente, se trata de arroyos, ríos, pantanos, lagos y aguas subterráneas en el área. Como mínimo, debe ubicarse una estación de muestreo aguas arriba y otra aguas abajo de cada cuerpo de agua receptor. Estos puntos permitirán a la industria determinar:

- v Las condiciones de referencia aguas arriba de las actividades de explotación petrolera,
- v Si las actividades de explotación petrolera están contribuyendo a la contaminación de las aguas receptoras y
- v En qué nivel están afectando los contaminantes a las aguas receptoras.

La muestra aguas arriba debe estar ubicada lo suficientemente lejos para asegurarse de que no exista influencia de la descarga, pero aguas abajo de cualquier corriente tributaria que pudiera influir en las características de calidad del agua en el punto de descarga. Para determinar el punto más adecuado para la estación aguas abajo, se recomienda recolectar inicialmente varias muestras en puntos aguas abajo de la descarga y realizar un análisis de la zona de mezcla de la descarga y el agua receptora. La ubicación de la estación aguas abajo debe estar en el punto en el que la descarga se haya mezclado completamente con el agua receptora.

Las características de calidad del agua de la zona de mezcla pueden ser ecológicamente importantes para los ríos grandes. En estos casos, puede ser aconsejable tomar más de una muestra aguas abajo de la descarga. De igual manera, en el caso de corrientes receptoras pequeñas, puede ser importante tomar muestras también del río en el que desemboca la corriente. En la selva amazónica húmeda algunas de las corrientes receptoras más pequeñas actualmente no son muestreadas; y sólo los ríos mayores en los que éstas desembocan son seleccionados para el monitoreo. El Decreto Supremo No. 046-93-EM exige que el sitio de monitoreo en la corriente receptora sea 500 metros corriente arriba y corriente abajo del punto de descarga para los ríos. Sin embargo, esta distancia puede variar dependiendo de los lugares seleccionados, las condiciones locales y los criterios técnicos indicados anteriormente.

Todos los puntos de muestreo deben estar marcados con precisión en mapas, de manera que se pueda retornar a ellos con facilidad. Debe fotografiarse el lugar y tomar nota de alguna característica geográfica permanente. De ser posible, debe colocarse un hito en la orilla.

## CAPÍTULO IV FRECUENCIA DEL MONITOREO

La legislación peruana sobre protección ambiental en el caso de actividades con hidrocarburos, adoptada en noviembre de 1993, incluye una frecuencia mínima de monitoreo de una vez por mes durante los primeros 12 meses después de la publicación del presente documento (Ministerio de Energía y Minas, Setiembre 1994). En base a un análisis de la situación en Perú respecto a la producción y refinación de petróleo, se recomienda adoptar las frecuencias de monitoreo presentadas en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Frecuencias mínimas recomendadas para el monitoreo de descargas líquidas y aguas superficiales en la industria petrolera peruana.

1. Sólidos totales disueltos
  2. Esta medición no es necesaria para el agua de mar
  3. Demanda química de oxígeno. Esta medida no está incluida en el Decreto Supremo No 046-93-EM.
  4. Al inicio de las operaciones de producción o de refinación, se recomienda un monitoreo semanal de aceite y grasa en un periodo de dos meses.
  - 5 Esta medición sólo es necesaria para cuerpos de agua que reciben efluentes de refinación de petróleo

Nota: Los efluentes no incluidos y que aparecen en la Tabla N° 3 del D.S. 046-93-EM, mantienen la frecuencia de monitoreo allí considerada.

## Capítulo V MUESTREO EN CAMPO Y LINEAMIENTOS PARA LA MANIPULACION

La Agencia para la Protección Ambiental de los EE.UU. (EPA, 1992c) así como los "Métodos Estándar" (APHA, 1992) proporcionan una guía sobre los procedimientos para la preservación de muestras, procedimientos, materiales para los recipientes y máximo tiempo de almacenamiento permisible para los parámetros de calidad del agua. Los documentos también suministran algunos lineamientos generales sobre la recolección y manipulación de muestras.

### 1. Recipientes, Técnicas de Preservación y

#### Tiempos de Almacenamiento

El Cuadro 3 muestra los lineamientos para los parámetros que se recomienda incluir en el programa de monitoreo de la calidad del agua en la industria petrolera peruana. La cantidad de muestra requerida generalmente es especificada en los procedimientos analíticos recomendados para cada constituyente (véase el Cuadro 5).

Quizás no siempre sea posible cumplir con estas recomendaciones debido a una serie de factores locales (como la lejanía del lugar o mecanismos de transporte inadecuados). En estos casos, se recomienda que se suministre la información necesaria para garantizar que los resultados analíticos no se vean afectados negativamente y se mantenga la integridad de la muestra. Esto puede lograrse realizando un pequeño estudio comparativo en el laboratorio mediante la comparación de los resultados utilizando por un lado los procedimientos recomendados y, por otro, la alternativa solicitada.

### 2. Recolección y Manipulación de Muestras

El Cuadro 3 no incluye lineamientos sobre los procedimientos para recolectar y manipular muestras en campo. Estos procedimientos necesariamente son variables y dependen de las condiciones locales (descargas y aguas receptoras). Sin embargo, la etapa de recolección de muestras es de trascendental importancia. Los resultados de los mejores procedimientos analíticos serán inútiles si no se recolecta y manipula adecuadamente las muestras.

Cuadro 3. Recipientes requeridos, técnicas de preservación y tiempos de almacenamiento para muestras recolectadas por el personal de la industria petrolera peruana.

Notas del Cuadro 3: 1 Polietileno (P) o Vidrio (V)

2 Sólidos Totales Disueltos

3 Demanda Química de Oxígeno

Los siguientes puntos generales deben tomarse en cuenta al recolectar y manipular muestras:

- Las botellas para las muestras deben estar limpias y secas.
- Todo el equipo y los recipientes que entren en contacto con la muestra deben estar limpios para evitar contaminación [véase Métodos Estándar (APHA, 1992) para los procedimientos de limpieza recomendados].
- Generalmente, las botellas deben ser enjuagadas dos o tres veces con el agua que está siendo recolectada (a menos que la botella contenga un preservante).
- La mayoría de botellas para muestras deben ser llenadas completamente a menos que sea necesario un espacio de aire para permitir la expansión térmica durante el transporte.

- Haga un registro de cada muestra recolectada y marque cada botella.
- Utilice procedimientos formales de "cadena de custodia" que rastreen la historia de la muestra desde la recolección hasta el informe.

En el Apéndice B se muestra un ejemplo de "Hoja de Datos en Campo" utilizada para la recolección de muestras. Debe haber una hoja de datos por cada punto de muestreo. En cada hoja de datos de campo debe colocarse como mínimo la siguiente información:

- Datos generales: Contiene el nombre y número de la estación, el nombre y la dirección de la instalación, la fecha, la hora, el nombre de quien recolectó la muestra, las condiciones climáticas, la temperatura del aire y otras observaciones pertinentes en la estación.
- Datos de campo: Resultados de todas las mediciones realizadas en el campo.
- Información sobre las muestras recolectadas: Debe enviarse al laboratorio el número de todas las muestras, incluyendo la información sobre los preservantes utilizados y el tipo de muestra (aleatoria o compuesta).

En la mayoría de casos, las muestras aleatorias son suficientes para caracterizar una descarga o agua receptora. Una muestra aleatoria es una muestra discreta, individual, recolectada dentro de un período de corto tiempo (generalmente menos de 15 minutos). Una muestra compuesta es una mezcla de muestras aleatorias recolectadas en el mismo punto de muestreo, en momentos diferentes. Las muestras compuestas pueden resultar adecuadas para descargas y operaciones especiales, irregulares o variables. Las siguientes secciones enfatizan importantes puntos que se deben tener en cuenta al tomar muestras de descargas y aguas receptoras.

### 3. Recolección de Muestras de las Descargas

Para recolectar una muestra aleatoria manual de una descarga, debe insertarse un recipiente corriente abajo de la descarga con la abertura del recipiente en dirección aguas arriba. En la mayoría de casos, el mismo recipiente para la muestra puede ser usado para recolectarla. Si el lugar de muestreo es menos accesible, puede ser necesario utilizar un palo o un cubo para recolectar la muestra. Se debe tener cuidado si es necesario transferir la muestra de un cubo a un recipiente (este método no debe usarse para muestras de aceites y grasas ni fenoles).

La muestra debe tomarse del centro horizontal y vertical del canal. Al tomar la muestra, debe evitarse agitar los sedimentos que se encuentran en el fondo del canal o recolectar residuos que no sean característicos de la descarga. En todo momento deben tomarse precauciones de seguridad.

### 4. Recolección de Muestras de Aguas Receptoras

Los procedimientos para la recolección de muestras de corrientes receptoras pequeñas son similares a los usados para las descargas. El muestreo de aguas receptoras, particularmente de cuerpos de agua de gran magnitud, puede requerir equipo adicional, "ubicaciones alternativas" y procedimientos especializados. Por ejemplo:

vse puede requerir un dispositivo especializado si es necesario tomar muestras a una profundidad específica;

vpuede ser más adecuado tomar muestras más cerca a una orilla del río que en el centro del canal y

v el muestreador debe estar colocado en contracorriente para evitar la contaminación del agua (como la perturbación

de sedimentos en el caso de muestreos en la orilla o en la corriente o de gasolina y aceites en el caso de muestreo

en bote).

## 5. Embalaje y Envío de las Muestras

Si las muestras no van a ser analizadas en un laboratorio en el campo o si no van a ser entregadas inmediatamente, deben ser colocadas en un recipiente térmico para su transporte junto con un registro de cadena de custodia, hojas de datos de campo y solicitudes de análisis de muestras. Los laboratorios comerciales generalmente suministran estas solicitudes de análisis. Las botellas de vidrio deben ser embaladas con cuidado para evitar roturas y derrames. Las muestras deben ser colocadas en hielo o en un sustituto sintético que las mantenga a 4°C durante todo el viaje. El hielo debe ser colocado en bolsas herméticas para evitar fugas de la caja de embarque. Los registros sobre el muestreo deben ser colocados en un sobre impermeable, guardándose una copia en el lugar.

## Capítulo VI METODOLOGIA DE ANALISIS

### RECOMENDADA

La legislación peruana sobre protección ambiental en el caso de actividades con hidrocarburos adoptada en noviembre de 1993 incluye los parámetros que deben ser monitoreados en el caso de descargas y aguas receptoras durante los primeros 12 meses después de la publicación del protocolo de monitoreo (Ministerio de Energía y Minas, 1993). En base a un análisis de la situación en el Perú respecto a la producción y refinación de petróleo, se recomienda adoptar los parámetros presentados en el cuadro 4

como los parámetros mínimos que deben ser monitoreados en las descargas y aguas receptoras. Algunos de estos parámetros deben ser medidos en campo. Las mediciones de temperatura, pH, conductividad y oxígeno disuelto deben ser analizadas en campo, de ser posible, debido a los cambios potenciales que pueden ocurrir durante la manipulación y el transporte de muestras.

Existen dos fuentes reconocidas a nivel mundial que describen los procedimientos de prueba para el monitoreo de la calidad del agua. Una es el manual de la Agencia para la Protección Ambiental de los EE.UU. y la otra es un manual publicado desde 1905 por tres organizaciones no gubernamentales.

El primer documento es "Métodos para la Recolección y Análisis de Agua y Residuos" (EPA, 1983). Este manual publicado por primera vez en 1979 y actualizado en 1983; presenta metodología detallada para numerosas pruebas de calidad del agua, incluyendo todos los parámetros cuyo monitoreo es recomendado en este documento.

El segundo documento se denomina "Métodos Estándar para el Examen de Agua y Aguas Residuales" (APHA, 1992). Fue publicado conjuntamente por la American Public Health Association, la American Water Works Association y la Water Environment Federation, representa lo más cercano a una norma para la metodología de análisis de calidad del agua en la industria. De hecho, la mayoría de métodos incluidos en el documento de la EPA se basan en el documento, "Métodos Estándar" .

Cuadro 4. Parámetros recomendados para el monitoreo de descargas y aguas superficiales en la industria petrolera peruana, especificando si la medición debe ser realizada en campo o en el laboratorio.

1. Sólidos totales disueltos
2. Esta medición no es necesaria para el agua de mar
3. Demanda química de oxígeno
4. Esta medición sólo es necesaria para cuerpos de agua que reciben efluentes de refineries de petróleo
5. El monitoreo de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y los coliformes totales deben ser

realizados en aguas servidas en los lugares de producción de petróleo y refineries.

El Cuadro 5 presenta la metodología de análisis recomendada para los parámetros de calidad del agua que deberían ser monitoreados en la industria petrolera peruana. En el cuadro se muestran también las cifras para los Métodos Estándar y para el

método de la EPA. Ambos métodos son esencialmente idénticos. La principal diferencia es la presentación y el nivel de detalle.

Los laboratorios en el Perú -incluyendo los laboratorios de compañías petroleras y los laboratorios comerciales de Lima- conocen los "Métodos Estándar" y usan estos métodos para algunos de los parámetros recomendados en este Protocolo, aunque no para todos. Se espera que los laboratorios comerciales finalmente puedan aplicar estos métodos para las muestras de agua de la industria petrolera. Los laboratorios comerciales poseen gran parte del costoso equipo analítico necesario para llevar a cabo estos análisis (absorción atómica, espectrofotometría, etc.) debido a las necesidades existentes en los campos de la farmacéutica, los alimentos y las pruebas mineralógicas. Sin embargo, las compañías petroleras actualmente no poseen el equipo de campo necesario para cumplir con los presentes lineamientos (pH, conductividad, oxígeno disuelto). Pero el equipo se puede conseguir fácilmente y es posible solicitarlo a los mismos proveedores de equipos y suministros para laboratorio.

Cuadro 5. Lista de procedimientos de análisis recomendados para el monitoreo de las descargas y aguas receptoras en la industria petrolera.

Notas del Cuadro 5:

1 EPA, 1983.

2 APHA, 1992.

3 Stevens y otros, 1975.

4 Sólidos totales disueltos

5 Demanda química de oxígeno

6 Justo antes de la destilación, ajuste la muestra conservada en ácido sulfúrico a un pH de 4 con 1 + 9 NaOH como se recomienda en EPA (1992c)

7 No se requiere la destilación manual a un pH de 9,5 si existen en los archivos datos semejantes sobre muestras representativas de efluentes para demostrar que este paso no es necesario; sin embargo, se requerirá la destilación manual para resolver cualquier controversia (EPA, 1992c).

8 Estos metales también pueden ser analizados mediante ICP usando el método EPA 200.7 (Método Estándar No. 3120B).

9 Demanda Bioquímica de Oxígeno.



## Capítulo VII MANEJO DE DATOS Y GARANTIA DE CALIDAD

Esta sección brinda lineamientos para el manejo y reporte de datos sobre las descargas y aguas receptoras. La información es presentada al momento de desarrollar un programa de control de calidad/garantía de calidad diseñado para asegurarse de que todos los datos de campo y de laboratorio representen condiciones reales.

### 1. Garantía de Calidad/Control de Calidad

La Garantía de Calidad (GC) consiste en un conjunto de principios operativos que se deben seguir durante la recolección y el análisis de muestras con el objetivo de producir datos de calidad conocida y sustentable. La garantía de calidad es un programa integral que incluye funciones y procedimientos de control de calidad. El control de calidad (CC) se define como los procedimientos rutinarios dirigidos a obtener niveles de rendimiento establecidos y controlar el proceso de medición. Un buen programa de control de calidad en un laboratorio consiste de por lo menos siete elementos (APHA, 1992) :

- certificación del rendimiento del operador;
- recuperación de adiciones conocidas;
- análisis de normas suministradas externamente;
- Análisis de blancos reactivos;
- calibración con las estándares;
- Análisis de duplicados y
- Mantenimiento de gráficos de control.

Cada uno de estos componentes es descrito detalladamente en la Sección 1020B de los "Métodos Estándar".

Los componentes de un plan de garantía de la calidad en un laboratorio incluyen lo siguiente (APHA, 1992):

vCarátula con las firmas de aprobación del plan, organización del personal y responsabilidades;

vProcedimientos para el control y la documentación de muestras;

vProcedimientos de operación estándar para cada método analítico;

vProcedimientos para el mantenimiento preventivo de los equipos;

vProcedimientos de calibración, acciones correctivas, actividades de control interno de la calidad, auditorías de rendimiento y evaluación de los datos para determinar niveles de precisión y sesgos y

vReducción, validación y reporte de datos.

Se recomienda que los procedimientos presentados en "Métodos Estándar" para preparar planes de garantía de la calidad sean adoptados para los programas de monitoreo de calidad de agua en la industria petrolera peruana.

### 2 . Manejo de Datos

Los programas de monitoreo de calidad de agua pueden generar grandes cantidades de datos. Estos datos pueden ser almacenados y manipulados fácilmente colocando toda la información

en una hoja de cálculos o una base de datos computarizada. Los programas de base de datos para computadoras personales como dBase IV™ y Paradox™, son fáciles de conseguir. Los programas de hojas de cálculos como Lotus 1-2-3™ y Microsoft Excel™, también son fáciles de obtener y pueden ser más adecuados para almacenar, manipular y presentar datos del monitoreo de calidad del agua. En el Apéndice C se muestra un ejemplo de reporte de los resultados del monitoreo en la industria petrolera.

Antes de iniciar el análisis de los datos recibidos del campo y del laboratorio, todos los datos originales deben ser verificados y cotejados. Esta actividad empieza revisando todos los formularios con estos datos para ubicar errores o valores faltantes. Una vez ingresados a la computadora, deberá revisarse los datos para detectar valores atípicos. Estos son datos que están ubicados fuera del rango normal y que pueden indicar errores (datos inexactos) o anomalías (datos verdaderos que representan valores atípicos para el parámetro medido).

Una vez que todos los datos han sido ingresados en el programa deseado, y han sido verificados y aceptados, es posible producir gráficos para mostrar cambios espaciales y temporales y estadísticas para una mayor evaluación.

## Capítulo VIII REFERENCIAS

American Public Health Association. American Water Works Association and Water Environment Federation,

1992. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition" (Métodos Estándar para el

Examen de Agua y Aguas Residuales, décimo octava edición). American Public Health Association, Washington, DC, EE.UU.

European Communities-Commission. 1992. "European Community Environmental Legislation. Volume 7 - Water"

(Legislación Ambiental de la Comunidad Europea. Volumen 7 - Agua). Office for Official Publications of the European Communities, Luxemburgo.

Ministerio de Energía y Minas. 1993. "Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de

Hidrocarburos". Decreto Supremo No. 046-93-EM, 10 de noviembre, 1993, Lima, Perú.

Steven H.H. y otros. 1975. "Water Temperature-Influential Factors, Field Measurement and Data Presentation".

Technique of Water-Resources Investigations of the U.S. Geological Survey, Book 1, Chapter D1. (Temperatura del

Agua-Factores Influyentes, Medición en Campo y Presentación de Datos. Técnicas para la Investigación de Recursos

Hídricos en los Estudios Geológicos en los EE.UU., Libro 1, Cap. D1). Reston, Virginia, EE.UU.

U.S. Environmental Protection Agency. 1992a. "Part 130-Water Quality Planning and Management" Code of

Federal Regulations 40 CFR Ch. 130 ("Parte 130-Planificación y Manejo de la Calidad de Agua" Código de Normas

Federales 40 CFR Cap. 130), Washington DC, EE.UU., pp. 262-275.

U.S. Environmental Protection Agency. 1992b. "Part 131-Water Quality Standards" Code of Federal Regulations,

40 CFR, Ch. 131 ("Parte 131- Estándares de Calidad de Agua" Código de Normas Federales, 40 CFR, Cap. 131),

Washington DC, EE.UU., pp. 275-293.

U.S. Environmental Protection Agency. 1992c. "Part 136-Guidelines Establishing the Test Procedures for the

Analysis of Pollutants" Code of Federal Regulations, 40 CFR, Ch. 136 ("Parte 136-Lineamientos para los

Procedimientos de Prueba para el Análisis de Contaminantes" Código de Normas Federales, 40 CFR, Cap. 136),

Washington DC, EE.UU., pp. 301-322.

U.S. Environmental Protection Agency. 1992d. "Part 419-Petroleum Refining Point Source Category" Code of

Federal Regulations, 40 CFR Ch. 419 ("Parte 419-Categoría Fuente Puntual de Refinería de Petróleo" Código de

Normas Federales, 40 CFR, Cap. 419), Washington DC, EE.UU., pp. 419-457.

U.S. Environmental Protection Agency. 1992 e. "Part 435-Oil and Gas Extraction Point Source Category" Code of Federal Regulations, 40 CFR Ch. 435 ("Parte 435-Categoría Fuente Puntual de Extracción de Gas y Petróleo" Código de Normas Federales, 40 CFR, Cap. 435), Washington DC, EE.UU., pp. 266-271.

U.S. Environmental Protection Agency. 1983. "Methods for Collection and Analysis of Water and Wastes" (Métodos para la Recolección y Análisis de Agua y Residuos). EPA-600/4-79-0120, Cincinnati, Ohio, EE.UU.