

IDENTIFICACION DE HIDROCARBUROS EN HUIRO (*MACROCYSTIS PYRIFERA*) DEL ESTRECHO DE MAGALLANES.

Octavio Lecaros P.*, Jaime Caro P.* y Víctor Muñoz D.*

ABSTRACT. Hydrocarbons identification in "huiro" (*Macrocystis pyrifera*) from the Strait of Magellan.

Samples of algae *M. pyrifera* of different sites along straits of Magellan were analyzed for their normal paraffin distribution from n-C₁₅ H₃₂ to n-C₃₀ H₆₂.

The procedure involves saponification of lipids and isolation of hydrocarbons, n-hexane extraction, silica gel chromatography and capillary gas chromatography. The results showed significant differences in the composition of algae studied and provided information related to possible fossil petroleum contamination. Hydrocarbons appear to be derived from biogenic terrestrial and marine sources as evidenced with a strong odd carbon preference in the n-alkanes.

Key words: Hydrocarbons, biogenic, *Macrocystis pyrifera*.

INTRODUCCION

La presencia de hidrocarburos alifáticos en vegetales, animales y microorganismos es un hecho reconocido desde hace bastante tiempo. Se han analizado perfiles de distribución y metabolismo de fracciones hidrocarbonadas en vegetales superiores, algas, hongos y bacterias. Según López & Ugarte (1982) éstos están constituidos principalmente por hidrocarburos saturados, insaturados, normales y ramificados, con largos de cadenas entre 16 y 35 átomos de carbono.

* Instituto de la Patagonia, Universidad de Magallanes. Casilla 113-D, Punta Arenas, Chile.

El estudio químico de plantas chilenas recolectadas en las regiones de Atacama y del Bío-Bío (III y VIII) por Bartulín *et al.* (1982), demuestra que contienen hidrocarburos lineales tipo ceras (C₂₃, C₂₄, C₂₅, C₂₉, C₃₀, C₃₁, C₃₂ y C₃₃).

Henríquez *et al.* (1974), señalan que el conocimiento de la composición de los hidrocarburos de las algas bentónicas marinas permite a los botánicos investigar las relaciones taxonómicas y obtener información vinculada con la posible contaminación por petróleo.

Baker (1976) destaca que los bosques de *Macrocystis pyrifera* constituyen un excelente hábitat para el desarrollo y reproducción de ciertos crustáceos y peces. Algas, briozoos, moluscos, copépodos y peces se encuentran asociados con bosques de "kelp", de manera que es muy probable que cualquier derrame grave de petróleo pueda afectar considerablemente a esta biota.

Las investigaciones efectuadas por Farrington & Tripp (1982) hacen notar lo complicado que es estudiar la presencia del petróleo en el medio ambiente marino o los efectos que éste ejerce en los sistemas productores que de él dependen (pesquerías, ecosistemas, cultivos de algas, granjas marinas, etc.). Porque un petróleo crudo es una mezcla de cientos de compuestos orgánicos y aun cuando sea reciente, exhibe grandes variaciones en su composición. La mayor dificultad deriva de la presencia en los organismos de hidrocarburos biogénicos, que son sintetizados por el fitoplancton y transmitidos a otros organismos a través de la cadena alimentaria junto con hidrocarburos fósiles contaminantes. Estos autores sugirieron además que algunos hidrocarburos, el pristano en particular, pasaban en la cadena alimentaria desde la presa al depredador.

Los organismos también pueden sintetizar sus propios hidrocarburos "de novo" o a partir de compuestos precursores obtenidos de sus alimentos. Un ejemplo de ello es la conversión de fito (C₂₀H₃₉OH) en pristano (C₁₉ H₄₀).

Tanto los organismos marinos como los terrestres sintetizan n-alcanos en que predominan cadenas con número impar de carbonos. En el fitoplancton marino, son abundantes los n-alcanos C₁₅, C₁₉, C₂₁ y C₂₉. Existe poca información sobre la síntesis de hidrocarburos aromáticos polinucleares y menos aún sobre la de los ciclocalcanos.

Los estudios realizados por Clark & Blumer (1966) y Farrington & Tripp (1982) en sedimentos del intermareal, demuestran que entre los n-alcenos presentes predominan los compuestos con número impar de carbonos, C₂₃ a C₃₁, presumiblemente procedentes de impactos terrestres.

Antecedentes sobre síntesis de hidrocarburos específicos se han citado de varias especies de algas. Shaw & Wiggs (1979) reportaron la presencia de hidrocarburos en 11 especies de algas bentónicas recolectadas en Ensenada Cook, Alaska. Prueban que la clorofícea *Enteromorpha linza*, además del hidrocarburo heptadeceno (C₁₇ H₃₄) contiene pentadecano (C₁₅ H₃₂). En las rodofíceas *Constantinia subulifera*, *Halosaccion* sp., *Halosaccion glandiforme* y *Palmeria palmata*, el compuesto simple más abundante fue el heptadecano (C₁₇ H₃₆) (59-99% de los hidrocarburos totales). *Constantinia subulifera* muestra la presencia de hidrocarburos normales desde nonadecano (C₁₉ H₄₀) hasta dotriacontano (C₃₂ H₆₆), con predominancia de cadenas lineales con número impar de carbonos. En las algas feofíceas *Agarum cribosum*, *Alaria* sp., *Cymathere triplicata*, *Desmarestia aculeata*, *Fucus distichus* y *Laminaria saccharina*, el hidrocarburo principal fue el pentadecano (C₁₅ H₃₂); además están presentes heptadecano (C₁₇ H₃₆) y heneicosano (C₂₁ H₄₄). En cada una de las especies examinadas identificaron escualeno (C₃₀ H₅₀). Todos los hidrocarburos mencionados son productos endógenos, de biosíntesis de las algas.

En todas estas estimaciones es extremadamente difícil delimitar qué parte de los hidrocarburos encontrados corresponde a hidrocarburos biogénicos y cuál a los fósiles.

MATERIALES Y METODOS

Las muestras de huiro (*M. pyrifer*) que analizamos, fueron recolectadas entre noviembre de 1985 y junio de 1986 en 13 sectores del estrecho de Magallanes, desde Dungeness hasta Fuerte Bulnes en el continente y desde punta Espora a río Oscar en Tierra del Fuego. Además en los senos Otway y Skyring (Fig. 1).

Los solventes empleados de calidad Uvasol, Merck, fueron previamente bidestilados.

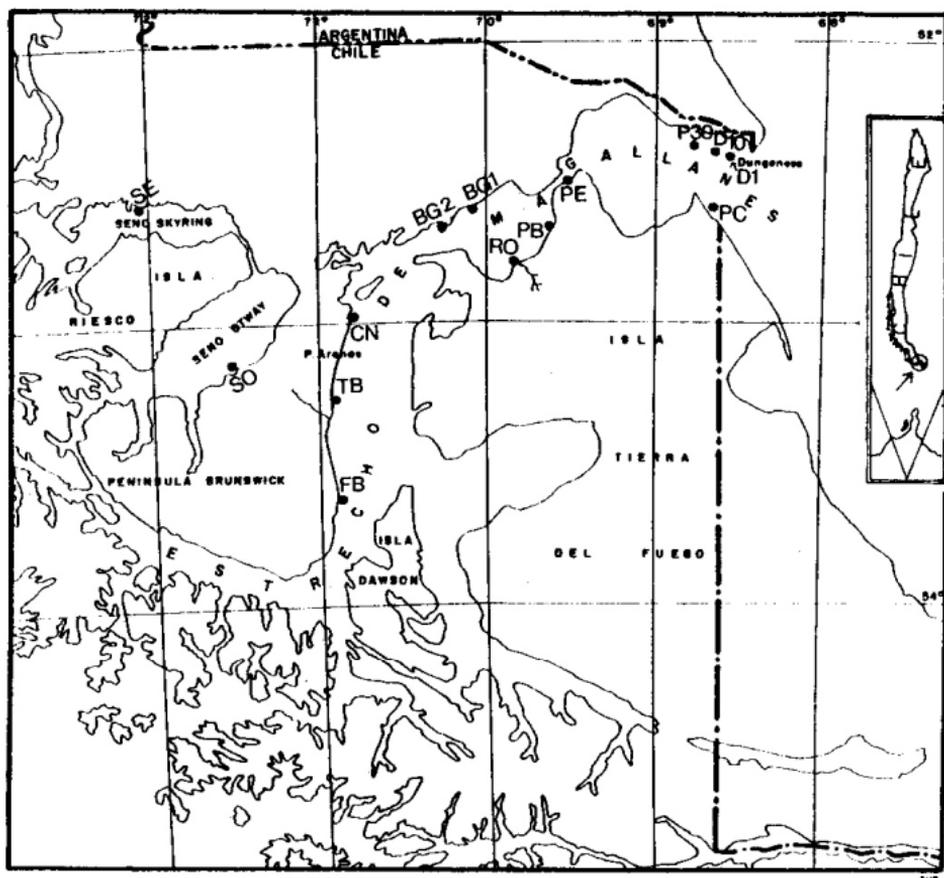


Fig. 1. Ubicación geográfica de las zonas muestreadas. BG1: bahía Gregorio 1; BG2: bahía Gregorio 2; CN: Cabo Negro; D1: Dungeness 1; D10: Dungeness 10; D30: Dungeness 30; FB: Fuerte Bulnes; PB: Punta Baja; PC: Punta Catalina; PE: Punta Espora; RO: río Oscar; SO: seno Otway; SE: seno Skyring; TB: Tres Brazos.

Los estándares utilizados en la identificación y cuantificación de los hidrocarburos alifáticos son marca Supelco Inc.

Las muestras de alga seca fueron saponificadas con KOH metanólico, de acuerdo al método de extracción-digestión según Farrington & Tripp (1982).

Los hidrocarburos y lípidos no saponificables fueron separados del extracto metanólico con n-hexano (200 ml) en extracciones sucesivas de 25 ml cada una. La fase hexánica se rota-

vaporó reduciendo el volumen a 0.5 ml. Este extracto se trasladó cuantitativamente a un frasco previamente pesado, se secó con N_2 y se guardó bajo refrigeración.

El extracto hexánico fue cromatografiado en columna sobre gel de sílice 60, Merck (Art. 7729) y eluida con n-hexano, n-hexano diclorometano 7:3 y diclorometano. Las fracciones recibidas f_1 , f_2 y f_3 , previo secado con N_2 fueron pesadas.

Las fracciones f_1 , hidrocarburos alifáticos, se analizaron en un cromatógrafo de gases Shimadzu provisto de una columna capilar de 50 m, con fase estacionaria OV-1 y SE-30, empleando helio como gas transporte. El programa de temperatura fue el siguiente: 80 a 200°C a 12°C/min, 200 a 270°C a 6°C/min e isotérmico hasta el final del análisis. Los cromatogramas fueron registrados en un procesador de datos Shimadzu, Chromatopac C-R3A.

Para la identificación cualitativa de los componentes de las fracciones f_1 , se utilizaron estándares Supelco Inc. (kit 18): n-C₁₀, n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀, n-C₂₂, n-C₂₄, n-C₂₅ y n-C₃₀. La cuantificación de los hidrocarburos presentes en f_1 se efectuó mediante calibración con dos mezclas de los estándares mencionados en diferentes concentraciones. El esquema de fraccionamiento se muestra en la Fig. 2.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se presentan los resultados de las concentraciones de hidrocarburos y lípidos no saponificables, hidrocarburos alifáticos (f_1), hidrocarburos mono y diaromáticos (f_2) e hidrocarburos aromáticos polinucleares (f_3). La concentración de hidrocarburos totales corresponde a la suma de las fracciones f_1 , f_2 y f_3 . En esta tabla se observa que las mayores concentraciones de hidrocarburos alifáticos alcanzan valores de 707,0 y 912,5 $\mu\text{g/g}$, peso seco, a algas recolectadas en los sectores bahía Gregorio 2 y cabo Negro. Las concentraciones de hidrocarburos insaturados (f_2), varían entre 7,5 y 652,5 $\mu\text{g/g}$ en muestras de fuerte Bulnes y Gregorio 1. Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (f_3) alcanzan concentraciones que fluctúan entre 355,0 y 2.307 $\mu\text{g/g}$ en algas del sector río Oscar y punta Espora, respectivamente.

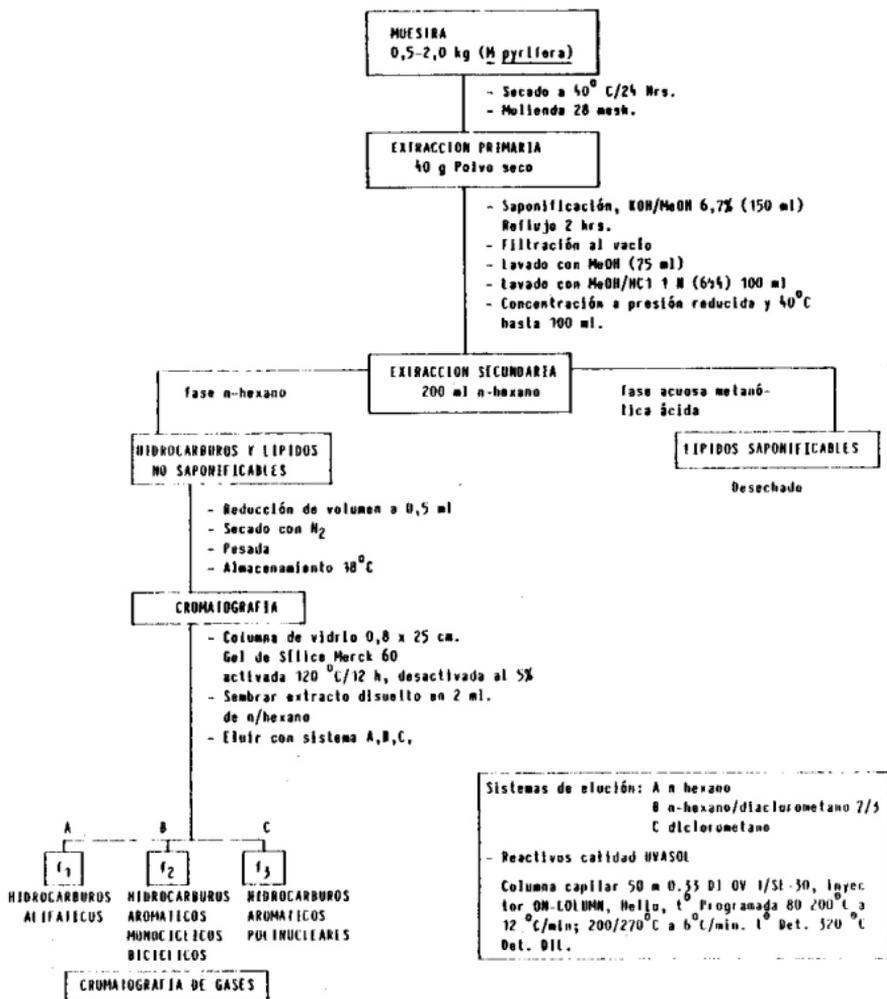


Fig. 2. Esquema de fraccionamiento de las muestras de *M. pyrifera*.

TABLA 1. Resultados de hidrocarburos y lípidos no saponificables, hidrocarburos alifáticos (f_1), hidrocarburos mono y diaromáticos (f_2), hidrocarburos aromáticos polinucleares (f_3), e hidrocarburos totales en *M. pyrifera*.

Muestra	Hidrocarburos y lípidos no saponificables	$\mu\text{g/g}$ (peso seco)			Hidrocarburos Totales
		f_1	f_2	f_3	
Río Oscar	582,0	27,5	192,5	355,0	575,0
Punta Baja	663,0	17,5	162,5	457,0	637,0
Punta Espora	2.587,0	102,5	82,5	2.307,0	2.492,0
Dungeness	2.657,0	110,0	257,5	2.080,0	2.447,5
Dungeness 10	1.102,5	295,0	27,5	727,0	1.049,0
Dungeness 30	1.703,0	120,0	75,0	1.425,0	1.620,0
B. Gregorio 1	1.289,5	72,5	652,5	497,5	1.222,5
B. Gregorio 2	1.781,5	707,0	202,5	770,0	1.679,5
Cabo Negro	1.574,0	912,5	62,5	512,0	1.487,0
Tres Brazos	1.402,0	22,5	77,5	1.277,0	1.377,0
Fuerte Bulnes	1.146,0	195,0	7,5	902,5	1.105,0
Seno Otway	687,5	70,0	32,5	585,0	687,5
Seno Skyring	1.422,0	40,0	35,0	1.322,5	1.397,5

En la tabla 2 se presentan los resultados de los análisis cualitativo y cuantitativo de hidrocarburos saturados de las fracciones f_1 .

Sectores seno Otway y seno Skyring

Estos sectores se encuentran ubicados fuera de las rutas usuales de navegación marítima y alejados de zonas de explotación petrolera, razón por la que en forma arbitraria, los hemos considerado como sectores de referencia.

En la figura 3 podemos observar que las algas de seno Skyring presentan un alto contenido en hidrocarburos biogénicos, lo que corresponde a un 43% en n-C₁₅ y a un 12,8% de n-C₁₇ del total de n-parafinas.

TABLA 2. Valores (ppb) de fracciones f1, hidrocarburos alifáticos.

SECTOR	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	C-23	C-24	C-25	C-26	C-27	C-28	C-29	C-30
RO	58	13	21		3	7	9									
PB	26	3	21	12	11	8	5	11	17	31	50	56	49	44	32	22
PE	657		71							20	37	42	23			
1-0	447	45	221	32	46	34		45	78	110	284	298	292	205	79	
10-0	467	483	164	916	140	513		525	439	701	1346	1716	1702	1576	1191	101
30-0	362	32	269	123	149	152	152	226	252	293	314	270	302	188	146	
1-BG	309	425	96					30	26	35	47	65	52	45		
2-BG		944		752		31567		6752								
CN		476		739		28534		210								
TB		14						14								
FB	135	305	46	567		285		744	319	366	719	861	819	780	551	386
S0	97	101	24					26	38	47	117	126	227	159	428	67
SS	200		59					23	39	62	62	44	34			

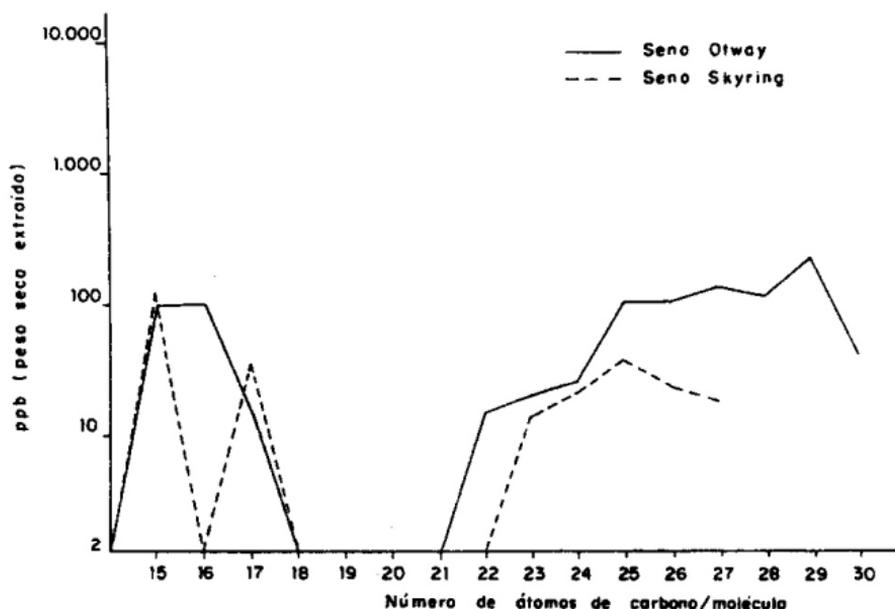


Fig. 3. Contenido de n-alcenos en *M. pyrifera* de sector seno Otway y seno Skyring.

Sectores río Oscar, Punta Baja y Punta Espora

Solamente en muestras procedentes de Punta Baja, el perfil de distribución de hidrocarburos alifáticos se extiende desde n-C₁₅ a n-C₃₀ (Fig. 4).

Las muestras procedentes de río Oscar y Punta Espora contienen entre un 0,058 y 0,657 $\mu\text{g/g}$ de n-pentadecano (n-C₁₅H₃₂), lo que corresponde al 52 y 77% del total de n-parafinas, respectivamente. Contienen además entre 0,021 y 0,071 $\mu\text{g/g}$ de n-heptadecano (n-C₁₇H₃₆), lo que representa el 19 y 18% del total de n-parafinas.

Sólo en algas de Punta Baja se encontraron n-C₁₈ y n-C₂₁.

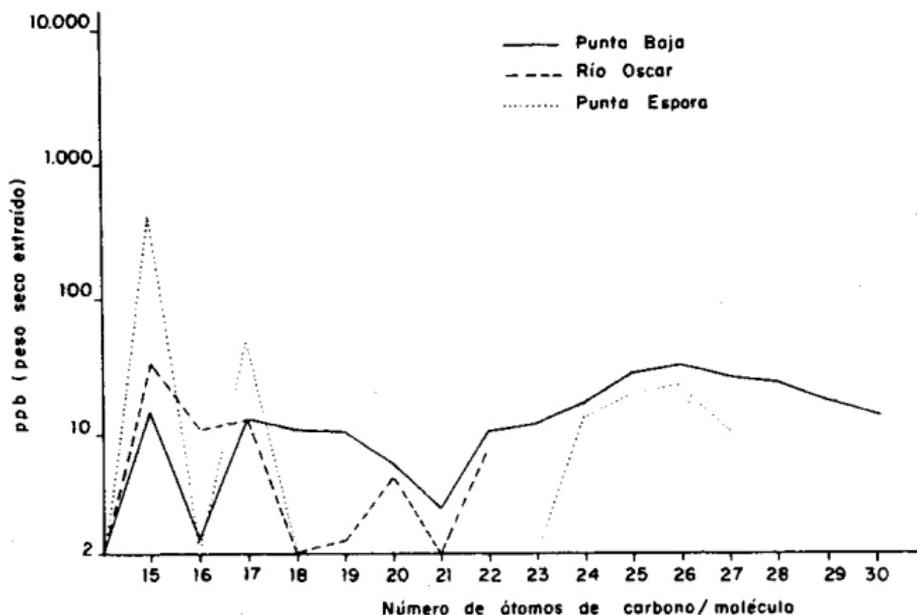


Fig. 4. Contenido de n-alcenos en *M. pyrifera* de sectores Punta Baja, río Oscar (B. Felipe) y Punta Espora.

Sectores Tres Brazos y Fuerte Bulnes

Estos sectores también están distantes de zonas de explotación petrolera. En Fuerte Bulnes, además de los hidrocarburos biogénicos comunes n-C₁₅ y n-C₁₇, se encontraron altas concentraciones de hidrocarburos fósiles n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀, n-C₂₂, n-C₂₆ y n-C₂₈ (Fig. 5). Estos sectores son recorridos por embarcaciones menores y reciben aguas de deslastre vaciadas durante el paso de barcos petroleros.

Sector Dungeness

Las muestras de algas recolectadas en el sector Dungeness 10 presentaron un alto contenido de hidrocarburos parafínicos: 11,98 µg/g totales, peso seco, compuestos por n-C₁₅, n-C₁₆, n-C₁₇, n-C₁₈, n-C₂₀, n-C₂₂, n-C₂₃, n-C₂₄, n-C₂₅, n-C₂₆, n-C₂₇,

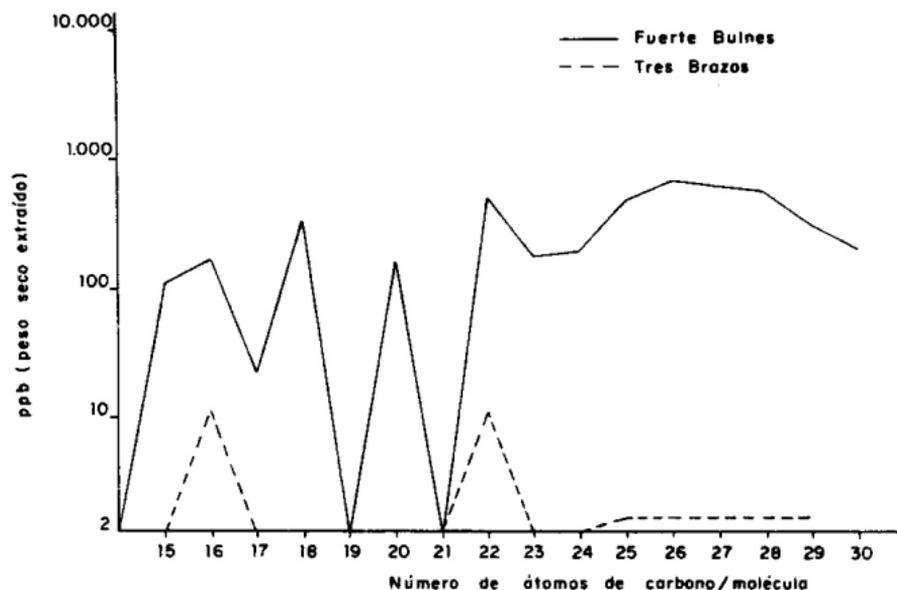


Fig. 5. Contenido de n-alcenos en *M. pyrifer* de sectores Fuerte Bulnes y Tres Brazos.

n-C₂₈, n-C₂₉ y n-C₃₀. Entre éstos n-C₁₈ y n-C₂₆ alcanzaron concentraciones de 0,92 y 1,72 µg/g, respectivamente, mayor que la de hidrocarburos biogénicos.

Las muestras de Dungeness 30, contenían heneicosano (n-C₂₁), hidrocarburo escaso en la mayor parte de las muestras recolectadas (Fig. 6).

Sector Bahía Gregorio y Cabo Negro

Las muestras de Cabo Negro y Bahía Gregorio 2, presentaron altas concentraciones de hidrocarburos con número par de átomos de carbono, entre los que sobresalen n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀ y n-C₂₂ (Fig. 7).

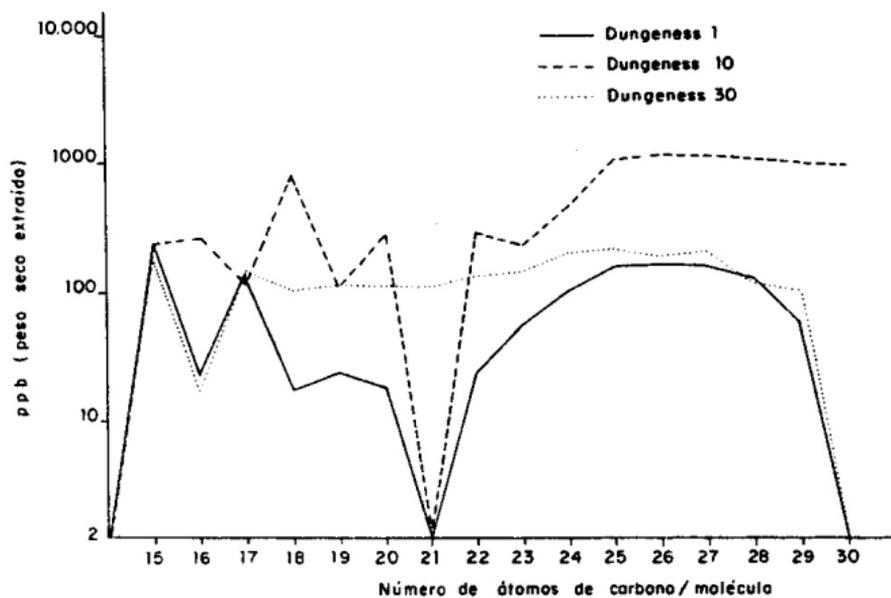


Fig. 6. Contenido de n-alcenos en *M. pyrifera* de sectores Dungeness.

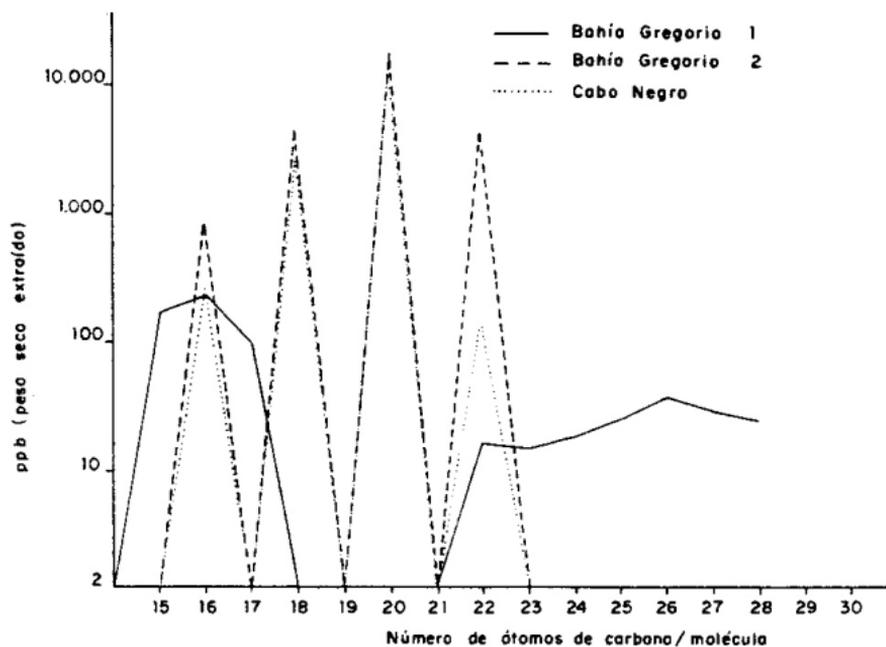


Fig. 7. Contenido de n-alcenos en *M. pyrifera* de sectores bahía Gregorio y Cabo Negro.

El contenido de hidrocarburos alifáticos de las muestras procedentes de seno Skyring y seno Otway es bajo. Pero éste alcanza valores altos en las muestras provenientes de los terminales petroleros bahía Gregorio 2 y Cabo Negro. Los análisis cromatográficos señalan que en estas fracciones predominan los hidrocarburos fósiles n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀ y n-C₂₂, antecedente que permitiría considerar que estas áreas están contaminadas.

Las muestras del sector Dungeness 10, presentan también elevadas concentraciones de hidrocarburos alifáticos n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₂, n-C₂₄, n-C₂₆, n-C₂₈ y n-C₃₀ (parafinas de alto punto de ebullición) que sobrepasan a las concentraciones de hidrocarburos biogénicos determinados en muestras de algas de estas áreas, situación que se habría producido por ser ésta una zona de intenso trabajo de producción petrolera. Dicha situación, es magnificada aún más por la existencia en el sector de una gruesa capa de alquitrán e hidrocarburos intemperizados del derrame provocado por el Metula en el año 1974.

Fuerte Bulnes es un sector de abundante vegetación que alcanza la orilla del mar, ubicado en un área muy distante de toda explotación petrolera. Las muestras de algas contenían además de los hidrocarburos biogénicos comunes n-C₁₅ y n-C₁₇, los hidrocarburos impares n-C₂₃, n-C₂₅, n-C₂₇ y n-C₂₉, presumiblemente biogénicos de origen terrestre. Además contenían los hidrocarburos fósiles n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀, n-C₂₂, n-C₂₄, n-C₂₆, n-C₂₈ y n-C₃₀, cuya presencia sólo podría ser explicada por una contaminación crónica provocada por los barcos que navegan frecuentemente por esa zona aligerando su peso al vaciar parte de sus aguas de deslastres antes de alcanzar los terminales petroleros. Esta situación merece ser estudiada con mayor profundidad.

Los sectores estudiados en la isla Tierra del Fuego (Punta Espora, río Oscar y Punta Baja), presentaron una concentración de hidrocarburos alifáticos discreta a pesar de estar ubicados en lugares de intensa navegación marítima.

En resumen, las fracciones analizadas en los trece sectores, corresponden aproximadamente al 13.5% de los hidrocarburos totales.

Con referencia a los hidrocarburos mono y diaromáticos, cuantificados sólo gravimétricamente, como fracción f₂, las mayores concentraciones se encontraron en muestras procedentes de bahía Gregorio 1 y 2 y Dungeness (sectores de embarque de

crudos y de explotación petrolera Costa Afuera, respectivamente).

Las fracciones f_2 de los trece puntos estudiados correspondieron al 9.32% de los hidrocarburos totales.

En relación a los hidrocarburos aromáticos polinucleares f_3 , también determinados gravimétricamente, alcanzaron concentraciones muy altas en las muestras de algas de los sectores Fuerte Bulnes, Tres Brazos, Seno Skyring, Dungeness 1 y 30 y Punta Espora. La fracción f_3 correspondió al 75.3% de los hidrocarburos totales en los trece sectores estudiados. Los altos contenidos de hidrocarburos aromáticos polinucleares se podrían explicar por una biodegradación lenta a causa de las bajas temperaturas de las aguas del estrecho de Magallanes.

Finalmente, respecto a las fracciones f_3 , resulta difícil establecer si su origen es biogénico o fósil, sin una identificación cualitativa adecuada, puesto que tanto en sectores de trabajo petrolero y en los que no lo son, Dungeness y seno Skyring respectivamente, su concentración es alta.

AGRADECIMIENTOS. El presente trabajo se originó en el Servicio de Protección Ambiental de la Empresa Nacional del Petróleo-Magallanes, a la cual agradecemos el patrocinio económico y el apoyo bibliográfico y logístico que permitieron la realización de este trabajo.

LITERATURA CITADA

- Baker, J. 1976. An oil spill in the straits of Magellan. Marine Ecology and oil pollution, Chap. 18. A Halsted Press Book.
- Bartulín, J., Gnecco, S. & C. Marticorena. 1982. Estudio de plantas chilenas como fuentes potenciales de hidrocarburos II parte. Boletín de la Sociedad Chilena de Química, 27 (2): 286-288.
- Clark, C.R., Jr. & M. Blumer. 1966. Distribution of n-paraffins in Marine Organisms and Sediments. Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts: 79-87.
- Farrington, W.J. & B. Tripp. 1982. Petroleum contamination: quantification and passive tagging in organisms and sediments. Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts: 7-73.

- Henríquez, S. & I. Benoit. 1974. Estudio quimiotaxonómico, en base a hidrocarburos de *Iridaea laminarioides* Bory, *Iridaea ciliata* Kützing, *Gigartina chamissoi* (Rhodophyta), de la bahía de Concepción. Boletín de la Sociedad de Biología de Concepción, **48**: 273-279.
- López, A.L., & R.E. Ugarte. 1982. Perfil de distribución de hidrocarburos en líquenes: género *Pseudocyphelaria*. Boletín de la Sociedad Chilena de Química, **27** (2): 286-288.
- Shaw, D. & J. Wiggs. 1979. Hydrocarbons in Alaska Marine Intertidal Algae. Phytochemistry, **18**: 2025-2027.