

## HIDROCARBUROS PARAFINICOS EN AGUAS DEL ESTRECHO DE MAGALLANES

Octavio Lecaros P.\*, Pedro Alberti V.\*\* y María Soledad Astorga E.\*

**ABSTRACT.** Paraffinic hydrocarbons in waters of the Strait of Magellan.

In October, 1989 during a cruise made by the Italian ship. O.G.S. Explora, water samples in 16 stations located at the Strait of Magellan were collected.

The analytical results showed that the concentration of paraffinic hydrocarbons  $f_1$  identified by capilar gas chromatography, ranged between 0.33 and 43.0 ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ). The highest values correspond to samples in the sectors Spitefull North and Second Narrows. The concentration in total hydrocarbons fluctuated between 100 and 530 ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ) and the most highest correspond to the sectors Paso Largo and Second Narrows.

The relation odd/even in the carbon atoms of these identified hydrocarbons suggests their fossil origin.

At the sector of the grounding of the tanker OSHIMA SPIRIT, besides fossil hydrocarbons an important contribution of biogenic hydrocarbons was evidenced.

**Key words:** Hydrocarbons, odd/even, Strait of Magellan.

**RESUMEN.** Hidrocarburos Parafínicos en aguas del Estrecho de Magallanes .

En octubre de 1989, durante un crucero efectuado en el barco italiano OGS. Explora se recolectaron muestras de agua en 16 estaciones localizadas en el estrecho de Magallanes.

\* Facultad de Ciencias \*\* Facultad de Ingeniería, Universidad de Magallanes. Casilla 113-D. Punta Arenas, Chile.

Los resultados analíticos señalan que la concentración en hidrocarburos parafínicos  $f_1$  identificados por cromatografía gaseosa capilar fluctúa entre 0,33 y 43 ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ). Los valores más altos corresponden a muestras de los sectores Spitefull Norte y Segunda Angostura. La concentración en hidrocarburos totales fluctúa entre 100 y 530 ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ) y los más altos corresponden a los sectores Paso Largo, Posesión y Segunda Angostura.

La relación par/impar en los átomos de carbono de estos hidrocarburos identificados sugieren su origen fósil.

En el sector del varamiento del b/t OSHIMA SPIRIT, además de hidrocarburos fósiles se evidenció una importante contribución de hidrocarburos biogénicos.

## ANTECEDENTES

Uno de los objetivos de este estudio es obtener información referencial de la presencia de los hidrocarburos que contaminan el Estrecho de Magallanes. Detectar las áreas contaminadas y determinar la contribución que ocasionan tanto, los trabajos "costa afuera" como la presencia de antiguos residuos de derrames de petróleo y el aporte de los buques-tanques que cargan este producto en terminales de petróleo en el estrecho.

Desde 1974 a la fecha han contribuido a la contaminación del estrecho de Magallanes, tanto los importantes derrames de petróleo: Metula (Baker et al 1976), Cabo Pilar (Lecaros, Quilodrán y Astorga, 1988), Oshima Spirit (septiembre 1988, observación personal), etc., como también los trabajos que desde 1978, realiza ENAP para la extracción y producción de petróleo en las plataformas "costa afuera", los que en forma accidental vierten hidro-

carburos en el estrecho (Elgueta, 1979). Además, anualmente, aproximadamente las 1200 naves que cruzan el estrecho algunas de las cuales, en forma clandestina alljan sus aguas de lastraje antes de arribar a los terminales petroleros. Se suma a esta contribución la que proporciona la flota pesquera que emplea el puerto de Punta Arenas para transbordar y exportar sus productos de pesca. La acción conjunta de todos estos agentes incorpora residuos de hidrocarburos fósiles en las aguas del estrecho de Magallanes.

Estudios realizados por MacLeod et al (1977) en el estrecho de Juan de Fuca, de actividad similar al estrecho de Magallanes, demuestran que al aumentar ésta, también se incrementa el riesgo de una contaminación aguda y crónica por petróleo en el ambiente marino.

Farrington y Meyer (1975), Hann

(1983) estiman que la Incorporación accidental de descargas Intencionales de combustibles fósiles en el ambiente marino, Junto con la Incorporación de hidrocarburos desde la atmósfera anualmente fluctúa entre 1 - 10 millones de toneladas métricas.

En cuanto a la Incorporación crónica de niveles bajos de hidrocarburos asociada a actividades antrópicas, aún en ausencia de derrames de petróleo de importancia, los Investigadores Burns y Smith (1977) afirman que provoca impacto ambiental, afectando la estructura y productividad del ecosistema.

Según Clark & Blumer (1967), Kelzer et al (1978), las n-parafinas a pesar de ser minoritarias, se encuentran siempre presentes en el medio marino tanto en organismos, sedimentos y en el agua de mar. Muestras de fito y zooplankton exhiben una leve predominancia de carbonos Impares. Igualmente, las Investigaciones demuestran que los n-alcenos procedentes de fuentes biogénicas terrestres contienen una marcada presencia de carbonos Impares.

Payne et al (1985) emplean la relación par / Impar en los n-alcenos como un Indicador de la probable fuente de origen de estos hidrocarburos.

Con respecto a hidrocarburos "biogénicos" de origen reciente en organismos marinos, estudios efectuados por Johnston (1976), empleando  $^{13}\text{C}$  afirma que estos son biosintetizados por el fitoplancton marino y transmitidos a través de la cadena alimentaria a otros organismos junto con cualquier combustible fósil contaminante. Señala además, que la distribución relativa de pristano / fitano fluctúa entre 1,4 a 6,7.

En octubre de 1989, durante un crucero realizado en el barco oceanográfico Italiano N/R OGS "EXPLORA" en el estrecho de Magallanes se colectaron muestras de agua de mar en diferentes estaciones comprendidas entre las latitudes y longitudes 52°34'S 68°34'W (sector nororiental) y los 53°13'S 74°00'W (sector noroccidental) del estrecho respectivamente. (Fig. 1).

## MATERIALES Y METODOS

Las muestras de agua de mar fueron recolectadas en 16 estaciones en el estrecho de Magallanes (Fig. 1), durante un crucero realizado en el barco Italiano N/R OGS "Explora", en octubre de 1989. La temperatura promedio del agua fue 7,2°C.

Para la identificación y cuantificación de los hidrocarburos alifáticos se emplearon solventes de calidad cromato-

gráfica LiChrosolv, Merck y estándares Supelco. El procesamiento de las muestras se hizo según recomendaciones de la Comisión Oceanográfica Intergubernamental (1984), COI/Unesco. Las fases hexánicas fueron rotavaporadas reduciendo el volumen a 0,5 ml. Los extractos fueron trasvasados a frascos previamente pesados, secados con  $\text{N}_2$  y guardados a -10°C.

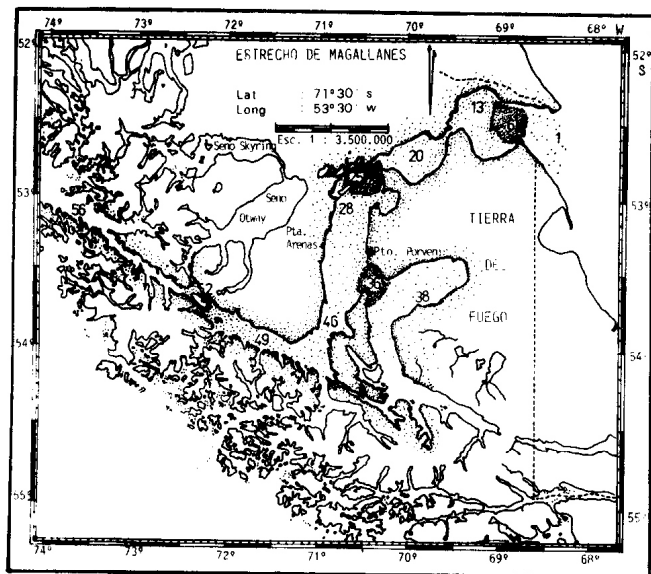


Fig. 1. Estaciones muestreadas y distribución de hidrocarburos alifáticos en el Estrecho de Magallanes.

Los extractos hexánlicos fueron percolados en un lecho de sulfato de sodio anhidro, precromatografiados enseguida en columnas empacadas con gel de sílice y alúmina. La primera calentada durante 12 horas a 170°C y luego desactiva en un 5% y la segunda activada por 4 horas a 400°C y desactivada en 1%. Posteriormente se eluyeron con n-hexano. Una vez obtenidas las fracciones  $f_1$  se pesaron y fueron finalmente analizadas en un cromatógrafo Shimadzu. Este está

provisto de un inyector especial "on column" y de una columna capilar de sílice fundida de 50 m, con fase estacionaria OV 1 y SE 30. Se utilizó helio como gas portador. El programa de temperatura fue el siguiente: desde 80 hasta 280°C a 10°C/min e isotérmico hasta el final del análisis. Las identificaciones cualitativa y cuantitativa respectivas fueron registradas en un procesador Chromatopac C-R3A.

## RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las concentraciones de hidrocarburos alifáticos ( $f_1$ ) identificados, obtenidos por cromatografía gaseosa capilar e hidrocarburos totales por microgravimetría. La Tabla 2 muestra la distribución de los hidrocarburos n-parafínicos en ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1} \times 1000$ ) identificados en las estaciones muestreadas. La comparación entre éstos se presenta en la Fig. 2.

La identificación de los hidrocarburos identificados en las Estaciones 6, 25, 36 y 52 se exhibe con sus correspondientes cromatogramas como Fig. 3, 4, 5 y 6.

La comparación de las concentraciones de hidrocarburos alifáticos en ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ) se ilustra en los gráficos de las Fig. 7, 8, 9 y 10. La Fig. 11 corresponde a la relación de concentraciones Pristano/Fitano.

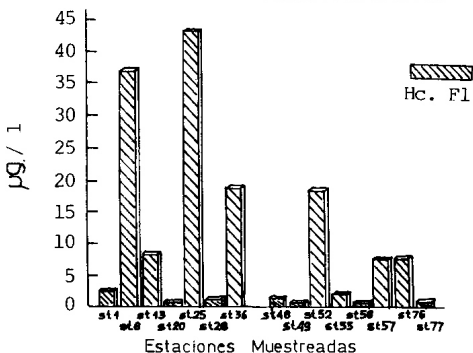


Fig. 2.- Distribución de hidrocarburos alifáticos totales  $f_1$  identificados en el estrecho de Magallanes.

Tabla 1. Concentraciones ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ) de hidrocarburos alifáticos totales en aguas del estrecho de Magallanes.

Coordenadas geográficas	Estación	Fracción $f_1$ identificada	Hidrocarburos totales $f_1$
52°34'-52°35'S 68°34'-68°33'W	1	2,40	100
52°24'-52°23'S 68°51'-68°53'W	6a	36,85	100

(Continuación de la tabla 1).

52º19' - 52º19'S 69º16' - 69º16'W	13b	8,08	440
52º39' - 52º39'S 69º59' - 69º59'W	20	0,55	200
52º45' - 52º46'S 70º30' - 70º30'W	25c	43,00	440
52º58' - 52º59'S 70º34' - 70º35'W	28	1,10	100
53º30' - 53º30'S 70º22' - 70º22'W	36d	18,83	200
53º37' - 53º37'S 69º49' - 69º49'W	38	0,58	100
53º44' - 53º44'S 70º52' - 70º52'W	46	1,18	100
53º56' - 53º57'S 71º18' - 71º21'W	49e	0,33	200
53º34' - 53º34'S 72º20' - 72º20'W	52f	18,50	150
53º21' - 53º21'S 73º06' - 73º01'W	55	1,73	100
53º08' - 53º08'S 73º24' - 73º23'W	56g	0,38	530
52º53' - 52º54'S 74º00' - 74º01'W	57	7,18	150
53º10' - 53º10'S 70º58' - 70º58'W	76	7,40	100
53º13' - 53º13'S 70º56' - 70º56'W	77	0,53	100

(a) Spitefull Norte; (b) Posesión; (c) Segunda Angostura; (d) Pto. Porvenir - I. Dawson; (e) Paso Froward; (f) Carlos III y (g) Paso Largo.

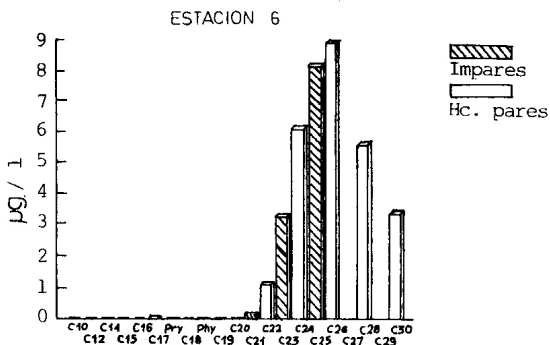
Tabla 2. Concentración de hidrocarburos N-Parafínicos ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ) X 1.000 en aguas del Estrecho de Magallanes determinados por cromatografía de gases.

Hidrocarburos Alifáticos $f_1$	C14	C16	C17	Pri	C18	fit	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C28	C30	Totales
1	--	25	50	50	--	50	125	50	300	325	--	450	375	400	200	--	2400
6	--	--	50	50	--	25	25	--	200	1100	3250	6150	8150	8900	5650	3350	36850
13	--	100	--	--	50	25	50	--	100	300	600	1275	1675	2025	1350	500	8075
20	--	75	50	50	50	25	--	--	50	--	50	--	25	75	--	--	550
25	--	25	25	25	--	75	175	--	1050	2325	4400	4400	7125	6775	6500	10050	43000
28	--	50	50	50	--	50	50	--	50	50	125	125	150	250	75	--	1100
36	--	75	25	25	--	25	75	50	200	700	1750	3000	3900	4275	2875	1800	18825
46	--	25	25	50	--	25	--	--	50	75	125	175	225	250	150	--	1175
49	75	--	--	--	--	--	50	--	25	--	25	25	25	50	--	--	325
52	--	225	350	425	325	65	825	1125	--	1650	1450	3475	3150	2475	1975	400	18500
55	100	50	25	50	25	100	50	--	50	50	150	425	325	325	100	--	1725
56	--	--	--	50	--	--	--	--	25	--	25	100	--	75	--	--	375
57	--	25	50	75	--	50	75	75	175	325	575	1175	1525	1700	800	550	7175
76	--	700	75	200	275	250	250	400	350	300	425	1225	950	1025	850	125	7400
77	--	25	--	50	--	--	25	--	--	--	--	50	75	175	125	--	525

Estaciones

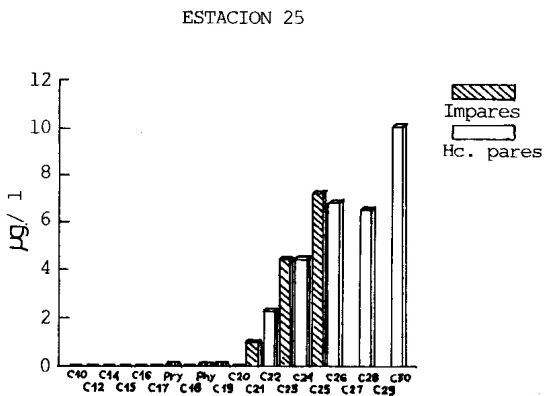






## Hidrocarburos Alifáticos

Fig. 7.- Distribución de hidrocarburos alifáticos en estación Nº 6.



## Hidrocarburos Alifáticos

Fig. 8.- Distribución de hidrocarburos alifáticos en estación Nº 25.

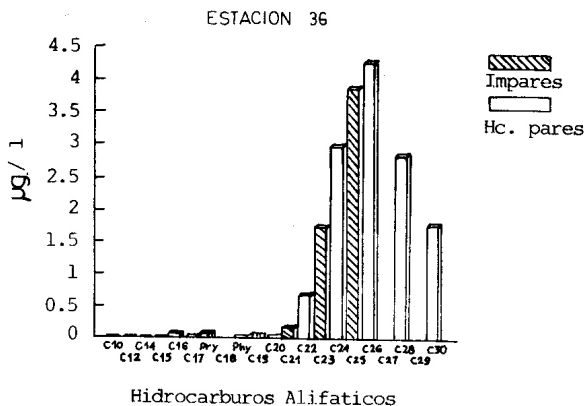


Fig. 9.- Distribución de hidrocarburos alifáticos en estación NQ 36.

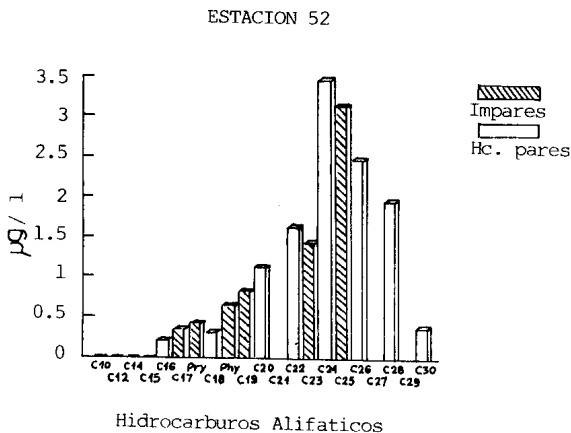


Fig. 10.- Distribución de hidrocarburos alifáticos en estación NQ 52.

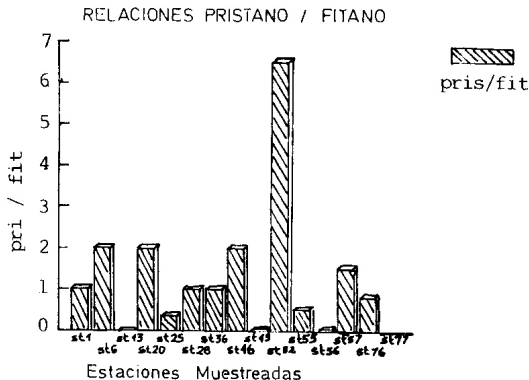


Fig. 11.- Relación de los isoprenoides Pristano y Fitano en las estaciones muestreadas.

## DISCUSION

Del análisis de las muestras de agua del estrecho de Magallanes se obtuvieron los resultados cromatográficos y microgravimétricos que se presentan en Tabla 1. En esta se puede establecer que la concentración en hidrocarburos alifáticos  $f_1$  identificados fluctúa entre 0,33 y 43,00 ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ). La comparación de estos valores (Fig. 2), indica que las concentraciones más altas en n-parafinas se obtuvieron en las muestras procedentes de las estaciones 6 y 25, (sectores plataforma Spitefull Norte y Segunda Angostura). Las concentraciones disminuyen aproximadamente en un 43% promedio en las estaciones 36 y 52, (sector comprendido entre Puerto Porvenir - Isla Dawson y el sector ubicado en Isla Carlos III). En las aguas de las estaciones restantes la concentración en hidrocarburos parafínicos es  $<$  de 7,4 ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ).

La concentración en hidrocarburos totales  $f_1$  determinada por microgravimetría fluctúa entre 100 y 530 ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ). Los valores más altos corresponden a las estaciones 56 (sector Paso Largo), 13 (sector Posesión) y 25 (sector de Segunda Angostura).

Los cromatogramas que identifican a los componentes de las fracciones  $f_1$ , obtenidas de las estaciones 25, 6, 36 y 52 se presentan en las Figs. 3, 4, 5 y 6, respectivamente. La concentración en ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ) de hidrocarburos parafínicos identificados por cromatografía gaseosa capilar en las diferentes muestras de agua recolectadas en el estrecho de Magallanes se muestra en la Tabla 2 y su distribución se presenta en las gráficas de las Figs. 7, 8; 9 y 10.

La distribución de hidrocarburos de la estación 6 (Fig. 7) señala como mayoritarios a los hidrocarburos, nC23 (9%), nC24 (17%), nC25 (22%), nC26 (24%), nC28 (15%) y nC30 (9%). La contribución de nC10 al nC21 es minoritaria. Al considerar en estos alcanos la relación par/impar en sus átomos de carbono podemos concluir que, sin estar ausentes los Impares, existe predominio de hidrocarburos con carbonos pares de origen fósil, lo cual estaría sugiriendo procedencia del sector plataformas costa afuera.

El análisis del gráfico de la estación 25 (Fig. 8) comprueba que la concentración mayoritaria corresponde a los hidrocarburos nC23 (10%), nC24 (10%), nC25 (17%), nC26 (16%), nC28 (15%) y nC30 (23%). La concentración en hidrocarburos desde nC10 a nC20 es < 0,5%. Las muestras de esta estación exhiben también predominio de hidrocarburos pares de origen fósil sobre los Impares de origen biogénicos. Este sector corresponde a la Segunda Angostura del Estrecho, tiene gran actividad por las corrientes marinas que proceden del océano Atlántico, las cuales podrían arrastrar hidrocarburos del sector de plataformas petroleras ubicadas en "costa afuera".

La muestra de agua de la estación 36 (Fig. 9), señala como mayoritarios los hidrocarburos nC23 (10%), nC24 (16%), nC25 (21%), nC26 (23%), nC28 (16%) y nC30 (10%). Mientras que los comprendidos entre nC10 y nC21 son menores al 0,5% de la concentración total. Al comparar los compuestos parafínicos en su relación pares/Impares, se observa un evidente predominio de los hidrocarburos fósiles o de petróleo por sobre

los biogénicos. Sin embargo, corresponde a un sector muy alejado de plataformas o de actividad petrolera ya que se encuentra ubicado entre Puerto Porvenir e Isla Dawson. Los hidrocarburos fósiles tendrían origen antropogénicos terrestre, serían llevados por las corrientes marinas o bien aportados por la navegación en ese sector.

Los resultados de la estación 52 (Fig. 10) comprueban la presencia de hidrocarburos desde el nC16 al nC30, pero están ausentes nC21, nC27 y nC29. Los hidrocarburos nC24 (19%), nC25 (17%) y nC26 (13%) representan los porcentajes mayoritarios entre los hidrocarburos parafínicos identificados en este sector. En Isla Rupert, en Septiembre de 1988 el buque-tanque *Oshima Spirit* varó en el área del Isote Rupert, Paso Inglés y produjo un considerable derrame de petróleo lo cual podría explicar el origen de los hidrocarburos fósiles pesados aún presentes. En esta estación son más significativos Pristano y Fitano (2% y 4%). Todo lo cual implica un aumento de la contribución biogénica.

La Fig. 11 presenta la relación de concentraciones de los Isoprenoides pristano/fitano en las diferentes estaciones muestreadas. La mayor (6,5) corresponde a la estación 52 (ubicada en Paso Tortuoso-Isla Carlos III) que es un sector altamente conflictivo desde el punto de vista de la contaminación provocada por aguas de destalles de naves petroleras; relaciones aproximadas a 2,0 se observan en las estaciones 6, 20, 38 y 76; relaciones < 1,0 se obtienen de otras estaciones..

## CONCLUSIONES

1.- Los resultados obtenidos permiten concluir que la presencia de hidrocarburos alifáticos en aguas de las estaciones Spitefull Norte Segunda Angostura, Puerto Porvenir-Isla Dawson y Carlos III, es alta y fluctúa entre 18,50 y 43 ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ).

2.- Las mayores concentraciones en hidrocarburos totales corresponden a muestras procedentes de las estaciones ubicadas en Paso Largo, sector Posesión y Segunda Angostura, fluctuando entre 400 y 500 ( $\mu\text{g} \times \text{l}^{-1}$ ).

3.- La relación pristano/fitano, más alta se obtuvo en muestras de agua de la estación 52, corresponde al Paso Tortuoso -Isla Carlos III, muy distante de labores petroleras, en el que se estaría evidenciando una gran contaminación por hidrocarburos fósiles. En este sector, se observa una importante contribución de hidrocarburos biogénicos procedentes de organismos vegetales marinos o terrestres.

## LITERATURA CITADA

- Baker, J. (1976) An oil spill in the straits of Magellan. In Marine Ecology and oil pollution, Chap. 18. A Halsted Press Book.
- Burns, A.K. & J.L. Smith. Distribution of Petroleum Hydrocarbons in Westernport Bay (Australia) : Result of Chronic Low Level Inputs. In Douglas A. Wolfe. Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms. Pergamon Press. (1977).
- Clark, C.R. & M. Blumer. (1966). Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts.
- COI. Comisión Oceanográfica Intergubernamental. (1984). Manual para la vigilancia del aceite y de los hidrocarburos del petróleo disueltos o dispersos en el agua del mar y en las playas. Manuales y Guías 13. Unesco.
- Elgueta, N.S. (1979) Separación e identificación de los hidrocarburos contaminantes ubicados sobre el sector playa del terminal "Bahía Gregorio". Tesis de Ing. Ejec. Química Petróleo y Petroquímica. Universidad Técnica del Estado.
- Farrington, W. J. & P.A. Meyer. (1975). Hydrocarbons in the Marine Environment. In: Environmental Chemistry. Ed. G. Englinton. The Chemical Society, Burlington House, London, 1: 109-137.

- Farrington, W.J. & B.W. Tripp. (1982). Petroleum Contamination: Quantification and passive tagging in organisms and sediments. Woods Hole Oceanographic Institution. Woods Hole Massachusetts.
- Hanna, M.G. Rifaat (1983). Oil Pollution on the Egyptian Red Sea Coast. Marine Pollution Bulletin., 14 (7): 268-271. (1983).
- Johnston, R. (1976). Mechanisms and problems of marine pollution in relation to commercial fisheries. In JOHNSTON, R. (Ed.) Marine Pollution, pp. 3-156. Academic Press.
- Keiser, D.P., Dale, J & D.C. Gordon, Jr. Hydrocarbons in surficial sediments from the Scotian Shelf. Geochimica et Cosmochimica Acta 42 : 165-172.
- MacLeod, D W., Brown, W.D., Jenkins, G.R. & L.S. Ramos. (1977) Intertidal sediment hydrocarbon levels at two sites on the strait of Juan de Fuca. National Oceanic and Atmospheric Administration. National Marine Fisheries Service.
- Lecaros, P: O., Caro, P.J. y V.D. Muñoz. (1987) Identificación de hidrocarburos en huiro *Macrocystis pyrifera* del estrecho de Magallanes. Revista de Biología Marina, Valparaíso, 23(2): 215-229. 1987.
- Lecaros, P. O., Quilodrán, M y Ma. S. Astorga. (1988). Determinación de hidrocarburos parafínicos derivados del petróleo del B/T "Cabo Pilar" en el estrecho de Magallanes. Anales del Instituto de la Patagonia. Serie Ciencias Naturales., Punta Arenas (Chile) vol. 18, 1988.
- Payne, R.J., J:R. Clayton, Jr., C.R. Phillips, J.L. Lambach & G.H. Farmer. Marine Oil Pollution Index. Oil & Petrochemical Pollution. 2 (1985) 173-191.