

ESTUDIO DE HIDROCARBUROS EN ALGA MARINA PARDAS MACROCYSTIS PYRIFERA

Otilia Acha de la Cruz

Universidad Nacional de Ingeniería Facultad de Ciencias

RESUMEN

A lo largo de las costas de Pucusana, San Bartolo y Ancón- Perú, se colectaron muestras de algas marinas pardas de la especie *Macrocystis pyrifera*, en donde se hicieron estudios de hidrocarburos, identificándose la presencia de *n*-alcanos constituidos principalmente por cadenas carbonadas de $n\text{-C}_{15}\text{H}_{38}$ hasta $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$. El método involucró un proceso de saponificación de los lípidos y separación de hidrocarburos en *n*-hexano, purificación en cromatografía con sílica gel e identificación en cromatografía de gases. Los resultados mostraron diferencias importantes en el estudio de la composición de hidrocarburos en las diferentes muestras de algas, obteniéndose información relativa de la posible contaminación con el petróleo, los hidrocarburos parecen derivarse de fuentes biogénicas terrestres y marinas, los cuales son evidenciados por abundante presencia de *n*-alcanos con átomos de carbono impar.

ABSTRACT

Samples of algae *M. pyrifera* of different sites along straits of Pucusana, San Bartolo and Ancón, were collected, and made studies of hydrocarbons, being identified the presence of *n*-alkanes constituted mainly by paraffins of $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ until $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$. The procedure involved saponification process of lipids and hydrocarbons isolation in *n*-hexane, purification in silica gel chromatography. Identification with gas chromatography. The results showed significant differences of the composition of hydrocarbons in the different samples, being obtained information related to the possible contamination with the petroleum; The hydrocarbons seem be derived of biogenic land and marine sources, evidenced with a strong odd carbon in the *n*-alkanes.

INTRODUCCION

Se investigó la presencia de hidrocarburos alifáticos en algas marinas pardas (*Macrocystis Pyrifera*). Se analizó perfiles de distribución de fracciones hidrocarbonadas, estos están constituidos principalmente por hidrocarburos saturados, insaturados, normales y ramificados, con cadenas largas átomos de carbono entre 16 y 35.

El estudio químico de algas marinas recolectadas en las regiones de Pucusana hasta San Bartolo (1993- 1994), demuestra que contienen hidrocarburos lineales tipo ceras (C_{23} , C_{24} , C_{25} , C_{29} , C_{30} , C_{31} , C_{32} , C_{33}).

Algunas investigaciones, señalan que el conocimiento de la composición de los hidrocarburos

de las algas marinas permite obtener información vinculada con la posible contaminación por petróleo //.

Los bosques de *Macrocystis pyrifera* constituyen un excelente hábitat para el desarrollo y reproducción de ciertas especies marinas. 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.

Es complicado estudiar la presencia del petróleo en el medio ambiente marino o los efectos que éste ejerce en los sistemas productores que de él dependen. Porque un petróleo crudo es una mezcla de cientos de compuestos orgánicos y exhibe grandes variaciones en su composición. La mayor dificultad deriva de la presencia de hidrocarburos biogénicos que son sinteti-

zados por el fitoplancton y transmitidos a otros organismos a través de la cadena alimentaria junto con hidrocarburos fósiles contaminantes/2/.

Los organismos también pueden sintetizar sus propios hidrocarburos a partir de compuestos precursores obtenidos de sus alimentos. Un ejemplo de ello es la conversión de fito ($C_{20}H_{39}OH$) en pristano ($C_{19}H_{40}$)/3/.

Tanto los organismos marinos como los terrestres sintetizan n-alcenos en que predominan cadenas con número impar de carbonos. En el fitoplancton marino, son abundantes los n-alcenos C_{15} , C_{19} , C_{21} y C_{29} . Existe poca información sobre la síntesis de hidrocarburos aromáticos polinucleares y cicloalcenos /4/.

Hay antecedentes sobre síntesis de hidrocarburos específicos en varias especies de algas marinas. Por ejemplo, en algas bentónicas (Alaska), se ha probado que la clorofícea *Enteromorpha linza*, además del hidrocarburo heptadeceno ($C_{17}H_{34}$) contiene pentadeceno ($C_{15}H_{32}$)/5/,/6/. En la rodofícea *Constantinia subulifera*, el compuesto simple más abundante fue el heptadeceno ($C_{17}H_{36}$) (59 - 99% de los hidrocarburos totales)/7/. En las algas feofíceas *Agarum cribosum*, *Alaria* sp, el hidrocarburo principal fue el pentadeceno ($C_{15}H_{32}$); además están presentes el heptadeceno ($C_{17}H_{36}$) y heneicosano ($C_{21}H_{44}$). En cada una de las especies examinadas identificaron escualeno ($C_{30}H_{50}$). Todos los hidrocarburos mencionados son productos endógenos, de biosíntesis de las algas /7/.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de algas marinas (*M. pyrifera*) investigadas, fueron recolectadas entre noviembre de 1993 y junio de 1994 en 08 sectores de las playas de Pucusana-Perú, desde la Isla Galápagos (Pucusana) hasta San Bartolo.

Los solventes de calidad técnica empleados fueron previamente bidestilados.

Se utilizaron estándares en la identificación y cuantificación de los hidrocarburos alifáticos.

Las muestras de alga seca fueron saponificadas con KOH en medio metanólico, de acuerdo al método

de extracción - digestión que se esquematiza en la fig. 1.

Los hidrocarburos y lípidos no saponificables fueron separados del extracto metanólico con n-hexano (200ml), en extracciones sucesivas de 25 ml cada una. La fase de n-hexano se sometió a un proceso de concentración con un rotavapor, reduciendo el volumen a 0.5ml. Este extracto se trasvasó cuantitativamente a un frasco previamente pesado, se secó con N_2 y se guardó bajo refrigeración.

El extracto orgánico (n-hexano) fue eluido en una cromatografía en columna con sílica gel 60, utilizando como eluyentes: n-hexano, (n-hexano: diclorometano)= 7:3 y diclorometano. Las fracciones recibidas f1, f2 y f3, previo secado con N_2 fueron pesadas.

Las fracciones f1, hidrocarburos alifáticos, se analizaron por cromatografía de gases.

Para la identificación cualitativa de los compuestos de las fracciones f1, se utilizaron estándares: n- C_{10} , n- C_{16} , n- C_{18} , n- C_{20} , n- C_{22} , n- C_{24} , n- C_{25} , n- C_{30} . La cuantificación de los hidrocarburos presentes en f1 se efectuó mediante calibración con dos mezclas de los estándares mencionados en diferentes concentraciones. El esquema de fraccionamiento se muestra en la fig. 1.

Con referencia a los hidrocarburos mono y diaromáticos, estos fueron cuantificados gravimétricamente, se les denominó como fracción f2/5/.

En relación a los hidrocarburos aromáticos polinucleares f3, también fueron determinados gravimétricamente /5/.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las tabla: 1 y 2, se presentan los resultados de las concentraciones de hidrocarburos y lípidos no saponificables, hidrocarburos alifáticos (f1), hidrocarburos mono y diaromáticos (f2) e hidrocarburos aromáticos polinucleares (f3). La concentración de hidrocarburos totales corresponde a la suma de las fracciones de f1, f2 y f3. En la tabla 2, se observa que las mayores concentraciones de hidrocarburos alifáticos alcanzan valores de 194.7 y 296.1 $\mu g/g$, peso seco, en muestras de algas recolectadas en los secto-

res Punta negra y Playa Hermosa. Las concentraciones de hidrocarburos insaturados (f2), varían entre 18.9 y 253.7 $\mu\text{g/g}$, en muestras de Punta Negra y Ancón. Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (f3) alcanzan concentraciones que fluctúan entre 345.6 y 2209.0 $\mu\text{g/g}$, en algas del sector Pucusana y Punta hermosa respectivamente.

TABLA 1. Resultados de hidrocarburos y lípidos no saponificables, e hidrocarburos totales en *M. pyrifera*.

Muestra	ug/g (peso seco)	
	hidroc. y lípidos no saponif.	hidroc. totales
Pucusana	579.9	564.5
S. Bartolo	669.6	649.4
Punta H.	2583.0	2993.7
Naplo	690.2	689.2
Galapagos	1411.0	1397.0
P. Negra	1140.9	121.2
Ancón	2655.6	2446.5
Playa H.	1108.6	1045.5

TABLA 2. Resultados de hidrocarburos f1, f2, y f3. en *M. pyrifera*.

Muestra	ug/g (peso seco)		
	f1	f2	f3
Pucusana	28.3	190.6	345.6
S. Bartolo	27.6	162.8	459.0
Punta H.	101.8	82.9	2209
Naplo	72.6	33.7	582.9
Galapagos	40.7	35.6	1320
P. Negra	194.7	18.9	907.6
Ancón	111.8	253.7	2081
Playa H.	296.1	28.6	720.8

Sectores Naplo y Galápagos

Estos sectores se encuentran ubicados en las rutas usuales de navegación marítima y alejados de zonas de explotación petrolera.

En la fig. 2 podemos observar que las algas de Galápagos 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.

Sectores Pucusana, San Bartolo y Punta Hermosa

En muestras procedentes de Punta Hermosa, el perfil de distribución de hidrocarburos alifáticos se extiende desde n-C₁₅ a n-C₃₀.

Las muestras procedentes de Pucusana y Punta Hermosa contienen entre un 0.058 y 0.657 $\mu\text{g/g}$ de n-pentadeceno (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-heptadeceno (n-C₁₇H₃₆), lo que representa el 19 y 18% del total de n-parafinas.

En algas de San Bartolo se encontraron alcanos de n-C₁₈ y n-C₂₁.

Sector Punta Negra

Este sector está distante de la zona de explotación petrolera, es recorrido por embarcaciones menores y algunas reciben aguas de deslastre vaciado durante el paso de pequeñas embarcaciones. En este sector además de los hidrocarburos biogénicos comunes n-C₁₅ y n-C₁₇ se encontraron altas concentraciones de hidrocarburos n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀, n-C₂₂, n-C₂₆ y n-C₂₈ (Fig. 3).

Punta Negra es un sector de abundante vegetación marina y extendiéndose a 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 n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀, n-C₂₂, n-C₂₄, n-C₂₆, n-C₂₈ y n-C₃₀, cuya presencia solo podría ser explicada por una contaminación crónica provocada por los barcos que navegan frecuentemen-

te 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.

Sector Ancón y Playa Hermosa

Las muestras de algas recolectadas en el sector Ancón presentaron un alto contenido de hidrocarburos parafínicos: 11.98 $\mu\text{g/g}$ 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, n-C₂₈, n-C₂₉ y n-C₃₀.

Entre estos, el n-C₁₈ y n-C₂₆ alcanzaron concentraciones de 0.92 y 1.72 $\mu\text{g/g}$, respectivamente, mayor que la de hidrocarburos biogénicos.

Las muestras del sector Playa Hermosa, contenían heneicosano (n-C₂₁), hidrocarburo en la mayor parte de las muestras recolectadas.

El contenido de hidrocarburos alifáticos de las muestras procedentes de Galápagos y Naplo es bajo. Los análisis cromatográficos señalan que en estas fracciones predominan los hidrocarburos n-C₁₆, n-C₁₈, n-C₂₀, n-C₂₂, antecedente que permitiría considerar que estas áreas están fuertemente contaminadas.

Las muestras del sector Playa Hermosa, 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.

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

Con referencia a los hidrocarburos mono y diaromáticos, fueron cuantificados gravimétricamente, e identificados como fracción f₂, las mayores concentraciones se encontraron en muestras procedentes de Ancón y Pucusana, zonas de mayor afluencia de embarcaciones.

Las fracciones f₂ de los ocho puntos estudiados corresponden al 9.32% de los hidrocarburos totales.

En relación a los hidrocarburos aromáticos polinucleares f₃, también determinados gravimétricamente, alcanzaron concentraciones muy altas en las muestras de algas de los sectores Ancón y Punta Hermosa. La fracción f₃ correspondió al 75.3% de los hidrocarburos totales en los ocho sectores estudiados.

Finalmente, respecto a las fracciones f₃, resulta difícil establecer si su origen es biogénico o fósil, sin una calificación cualitativa adecuada, lo cual merece mayor profundización en el estudio, teniendo en cuenta también las fluctuaciones climáticas de los últimos tiempos.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Olga Lock de Ugaz por su ayuda y aliento para efectuar las publicaciones del estudio en algas marinas.

Agradezco al M.Sc Walter Saldivar por su apoyo para llevarse a cabo esta publicación.

BIBLIOGRAFIA

- 1/ **Baker, J.** 1976. An oil spill in the straits of Magellan. Marine Ecology and oil pollution, Chap. 18. A Halsted Press Book.
- 2/ **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.
- 3/ **Clark, C. R., Jr. & M. Blumer.** 1966. Distribution of n-parafinns in Marine Organisms and Sediments. Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts: 79-87.
- 4/ **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.

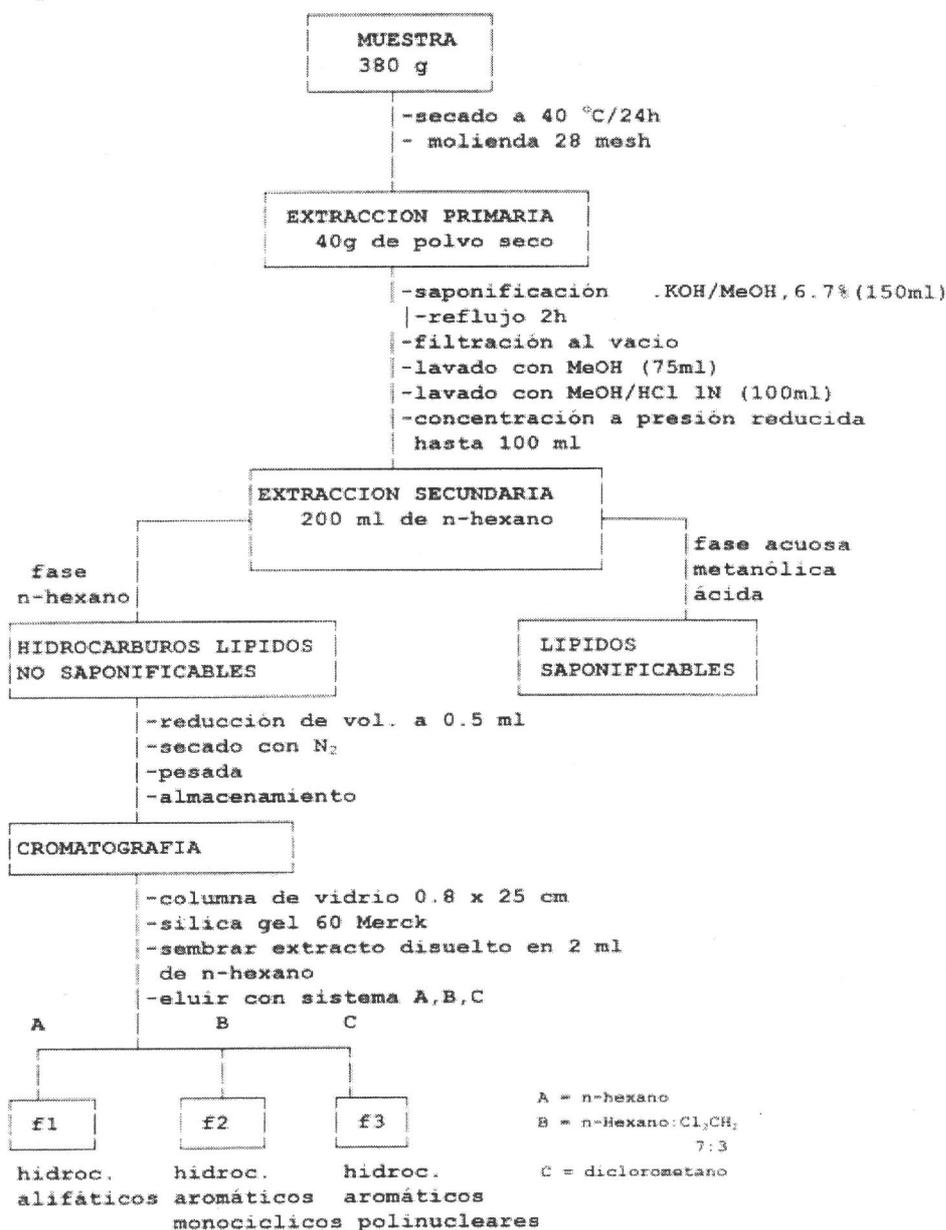
15/ **Henríquez, S. & I. Benoit.** 1974. Estudio quimiotaxonómico, en base a hidrocarburos de *Gigartina chamissoi* (Rhodophyta), de la bahía de Concepción. Boletín de la Sociedad de Biología de Concepción, 48: 273-279.

16/ **López, A. L., & R. E. Ugarte.** 1982. Perfil de dis-

tribución de hidrocarburos en líquenes: género *Pseudocyphelaria*. Boletín de la Sociedad Chilena de Química, 27 (2): 286-288.

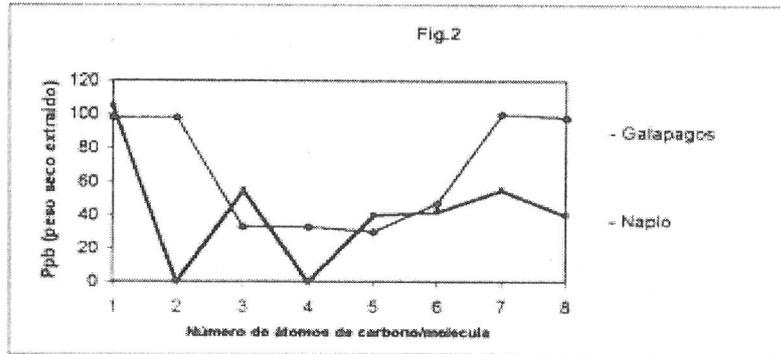
17/ **Shaw, D. & J. Wiggs.** 1979. Hydrocarbons in Alaska Marine Intertidal Algae. *Phytochemistry*, 18: 2025-2027.

fig.1
ESQUEMA DE FRACCIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE *M. PYRIFERA*



Numero de átomos de carbono/molécula

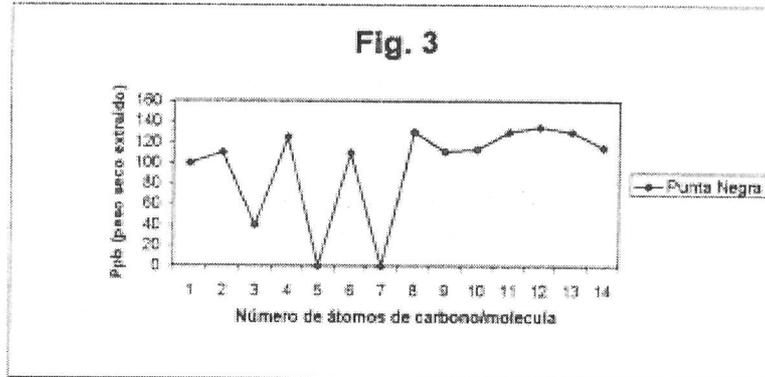
Naplo	98	98	33	33	30	47	100	96
Galapagos	105	0	55	0	40	42	55	40



lapar

numero de átomos de carbono/molécula

Punta Negra	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	28	30
	100	110	40	125	0	110	0	130	111	113	120	125	130	115



Número de átomo de carbono por molécula

ANCON

	15	16	17	18	19	20	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	150	40	110	30	35	32	39	50	55	60	60	58	58	45	0

