

DETERMINACION DE HIDROCARBUROS PARAFINICOS DERIVADOS DEL PETROLEO DEL B/T «CABO PILAR» EN EL ESTRECHO DE MAGALLANES

DETERMINATION OF PARAFFINIC HYDROCARBONS DERIVED FROM THE OIL SPILL OF THE «CABO PILAR» TANKER IN THE STRAITS OF MAGELLAN

OCTAVIO LECAROS P. *
MONICA QUILODRAN *
M. SOLEDAD ASTORGA E. *

RESUMEN

En octubre de 1987, en Punta Davis, Sector Paso Largo del estrecho de Magallanes, se produjo un derrame de aproximadamente 6.100 metros cúbicos de crudo liviano, procedentes de yacimientos regionales y de 500 metros cúbicos de combustible Bunker-C transportado por el buque tanque *Cabo Pilar*.

De los estanques del B/T *Cabo Pilar* se tomaron muestras de petróleo y posteriormente, en una expedición realizada en Enero-Febrero de 1988, se recolectaron muestras de sedimentos, alquitranes y choritos (*Mytilus chilensis*), en diferentes sectores contaminados por el petróleo: punta Davis, bahía Lewis y canal Abra. También, se recolectaron muestras de lugares que no evidenciaban presencia de petróleo: seno Indio, seno Canoa y seno de las Nieves, seleccionados como lugares referenciales.

Las muestras fueron procesadas según metódica proporcionada por CPPS/COI/PNUMA (1984-1987). Los hidrocarburos fósiles y biogénicos fueron cromatografiados empleando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-9A, provisto de una columna capilar de sílice fundida de 25 m., con fases OV-1 y SE-30, inyector "on column", DIL y utilizando Helio como gas transporte. El programa de temperaturas fue de 80° a 200°C a 12°C/min., 200° a 280°C a 8°C/min., manteniéndolo isotérmicamente hasta el final del programa.

La comparación de los cromatogramas de los hidrocarburos totales mostró ser similar entre el crudo transportado por el tanquero y el petróleo recolectado en los sitios impactados. El contenido de hidrocarburos petrogénicos fue alto en los sedimentos intermareales y estuvieron ausentes en los sedimentos submareales.

Al comparar las muestras recolectadas en los sitios contaminados con el crudo que transportaba el tanquero, estas mostraron bajo contenido en hidrocarburos livianos y ninguno en hidrocarburos menores de n-C 12 a n-C 31. Las áreas distantes del punto crítico del varamiento proporcionaron muestras con hidrocarburos abundantes con número impar de carbonos.

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

ABSTRACT

On October, 1987 the tanker *Cabo Pilar* ran aground at the Sector of Paso Largo, in the Western area of the Strait of Magellan, Chile. About 6.100 cubic meters of light local crude oil and 500 cubic meters of Bunker-C were spilled.

Sediments, tars, oil samples and mussels were collected at the oiled sites as well as in reference localities during January-February 1988. Samples were treated accordingly to the specifications drawn by UNEP/IOC/SPPC.

Samples were analyzed with a Shimadzu gas chromatograph equipped with a FID and «on column» injector. A fused quartz capilar column of 25 m. coated with OV-1 and SE-30 was used. Helium was the carrier gas (25 ml/min.). The temperature was programmed from 80°C to 200°C at 12°C/min. and 200°C to 280°C at 8°C/min.

A comparison of the total hydrocarbons chromatograms obtained from the oil carried by the tanker and those from the oil collected at the impacted sites showed to be similar. Petrogenic hydrocarbons content was high in sediments collected from the intertidal zone and were absent from the subtidal sediment samples.

Samples collected from oiled sites showed a lower content in light hydrocarbons in comparison to the crude oil carried by the tanker and the fraction lower than n-C 19 was absent.

Representative n-alkane fractions in the range of C12 – C31, pristane and phytane were identified. Predominance of the odd carbon number was observed in samples collected in sites located away from the grounding locality. Levels of total hydrocarbons in sediments ranged from 6.5 to 1.859,9 ug/g (dry w). Hydrocarbons C19 to C31 were identified in mussels collected at an oiled site in Canal Abra; mussels collected at the reference site of Seno de las Nieves were free of fossil hydrocarbons.

INTRODUCCION

Según Farrington *et al.* (1982), uno de los problemas críticos que se presentan al estimar la contaminación por petróleo, es el poder diferenciar los hidrocarburos biosintetizados de los hidrocarburos fósiles, que contaminan las muestras marinas. Además, los hidrocarburos del petróleo proporcionan un rango tan amplio de estructuras y pesos moleculares que aún hoy no se dispone de un método que proporcione la información exacta de la contaminación por petróleo total y que considere los procesos geoquímicos, la biosíntesis y las contribuciones antropogénicas.

Señalan Readman *et al.* (1986), que la forma más común de contaminación orgánica en el medio acuático es producida por las aguas servidas, el petróleo y los hidrocarburos policíclicos.

Recientemente, el coprostanol (5 β -Colestan 3 β -ol) producido por los animales superiores por reducción bacteriana del colesterol, se considera como un excelente indicador de la contaminación por aguas servidas.

La cromatografía Gaseosa Capilar con DIL, es

la técnica de rutina seleccionada como método cuantitativo.

Wolfe (1977), en cambio, considera que los choritos, (*Mytilus edulis*) son las especies más importantes para determinar las áreas problema con sus probables fuentes de contaminación tanto por petróleo como por aguas servidas.

En cambio, Mason y Kerley (1988) afirman que es suficiente la comparación de los espectros de fluorescencia total para permitir la identificación rápida de un derrame de petróleo al comparar con los espectros obtenidos de las posibles fuentes de origen, independiente de la intemperización de crudos y combustibles pesados de petróleo.

Según Clark (1966), las n-parafinas están siempre presentes en el medio marino en organismos, sedimentos y en el agua misma. En los sedimentos predominan como hidrocarburos con número impar de carbonos, relativamente estables, con gran tiempo de residencia en el océano, excediendo a la mayor parte de los nutrientes, los que son difícilmente metabolizados y pasan inalterados a través de la cadena alimentaria.

En octubre de 1987, en punta Davis, sector Paso Largo del estrecho de Magallanes, se produ-

jo un derrame de aproximadamente 6.100 metros cúbicos de crudo liviano, procedentes de yacimientos regionales y de 500 metros cúbicos de combustible Bunker-C transportado por el buque tanque *Cabo Pilar*.

En este trabajo se presenta la composición cualitativa y cuantitativa de los hidrocarburos del petróleo derramado por el B/T *Cabo Pilar* en el estrecho de Magallanes.

Los lugares de muestreo de sedimentos, alquitranes y choritos (*Mytilus chilensis*) fueron punta Davis, canal Abra, estero Lewis, seno Chimine-lli, estero Indio, estero Canoa, y seno de las Nieves. Estos tres últimos sitios fueron los lugares de referencia (Fig. 1).

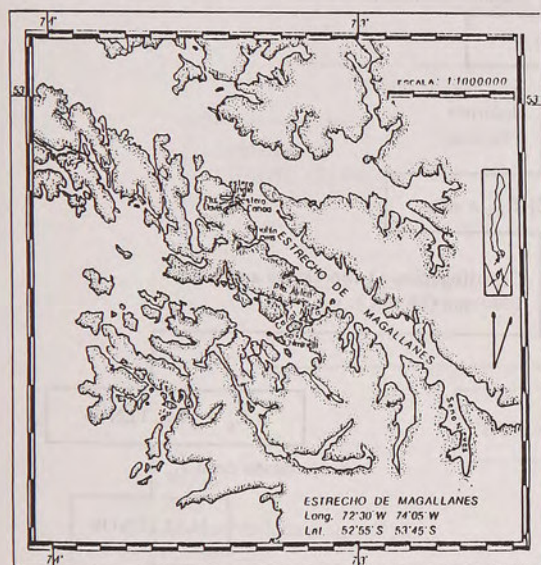


Fig. 1. Ubicación de sectores muestreados y lugar amagado.

MATERIALES Y METODOS

Se emplearon solventes grado Uvasol Merck previamente destilados y estándares de referencia Supelco para formar el archivo de identificación.

Las muestras de petróleo fueron disueltas en n-hexano y percoladas a través de una columna rellena con sulfato de sodio anhidro. Posteriormente desulfurados mediante reflujo clorofórmico de 30 minutos con láminas de cobre, extraídas con n-hexano y finalmente centrifugadas para la obtención de los maltenos, Fig. 2. Una

vez pesados, éstos fueron cromatografiados en columnas empacadas con relleno de gel de sílice y alúmina parcialmente desactivadas en un 5% con agua. Obtenidas las fracciones f_1 , f_2 , f_3 y f_4 fueron concentradas en evaporador rotatorio, trasvasadas a viales de vidrio, secadas con N_2 y finalmente pesadas.

Las fracciones f_1 , fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-9-A, provisto de columna capilar de sílice fundida, 25 m. con fases estacionarias OV-1 y SE-30, con inyector *on column*, empleando helio como gas de transporte; el programa de temperatura fue el siguiente: 80-200°C a 12°C/min., 200-280°C a 8°C/min., e isotérmico hasta el final del análisis.

Las muestras de sedimentos fueron saponificadas previamente con KOH/MeOH y refluadas 90 minutos. Según Farrington *et al.* (1982). Los extractos metanólicos fueron tratados con n-hexano y los componentes de interés separados por centrifugación a 3000 rpm. Rotavaporada la fase hexánica se secó con nitrógeno gaseoso y se pesó, Fig. 3.

Los hidrocarburos totales se cromatografiaron en precolumnas rellenas con alúmina (70-230 mesh), eluyendo con sistemas de n-hexano, n-hexano/diclorometano, y diclorometano. Finalmente, las fracciones f_1 fueron analizadas por cromatografía gaseosa capilar.

Entre los organismos seleccionados para verificar la extensión del derrame de petróleo, se eligieron choritos (*Mytilus chilensis*), unos procedentes del seno Las Nieves (área referencial) y otros del canal Abra, área medianamente contaminada. Estas muestras fueron procesadas según metodología de CPPS/PNUMA/COI (1987).

RESULTADOS Y DISCUSION

Las muestras de petróleo obtenidas del B/T *Cabo Pilar* fueron disueltas en n-hexano, centrifugadas y fraccionadas para la separación de asfaltenos y maltenos. Los resultados gravimétricos y las fracciones f_1 , f_2 y f_3 se presentan en Tabla 1.

Por los datos presentados en Tabla 1, de los hidrocarburos de referencia obtenidos de petróleo del B/T *Cabo Pilar*, el 23,18% corresponde a hidrocarburos parafinicos, 28% a aromáticos de 2 a 3 anillos y el 9,21% promedio a hidrocarburo-

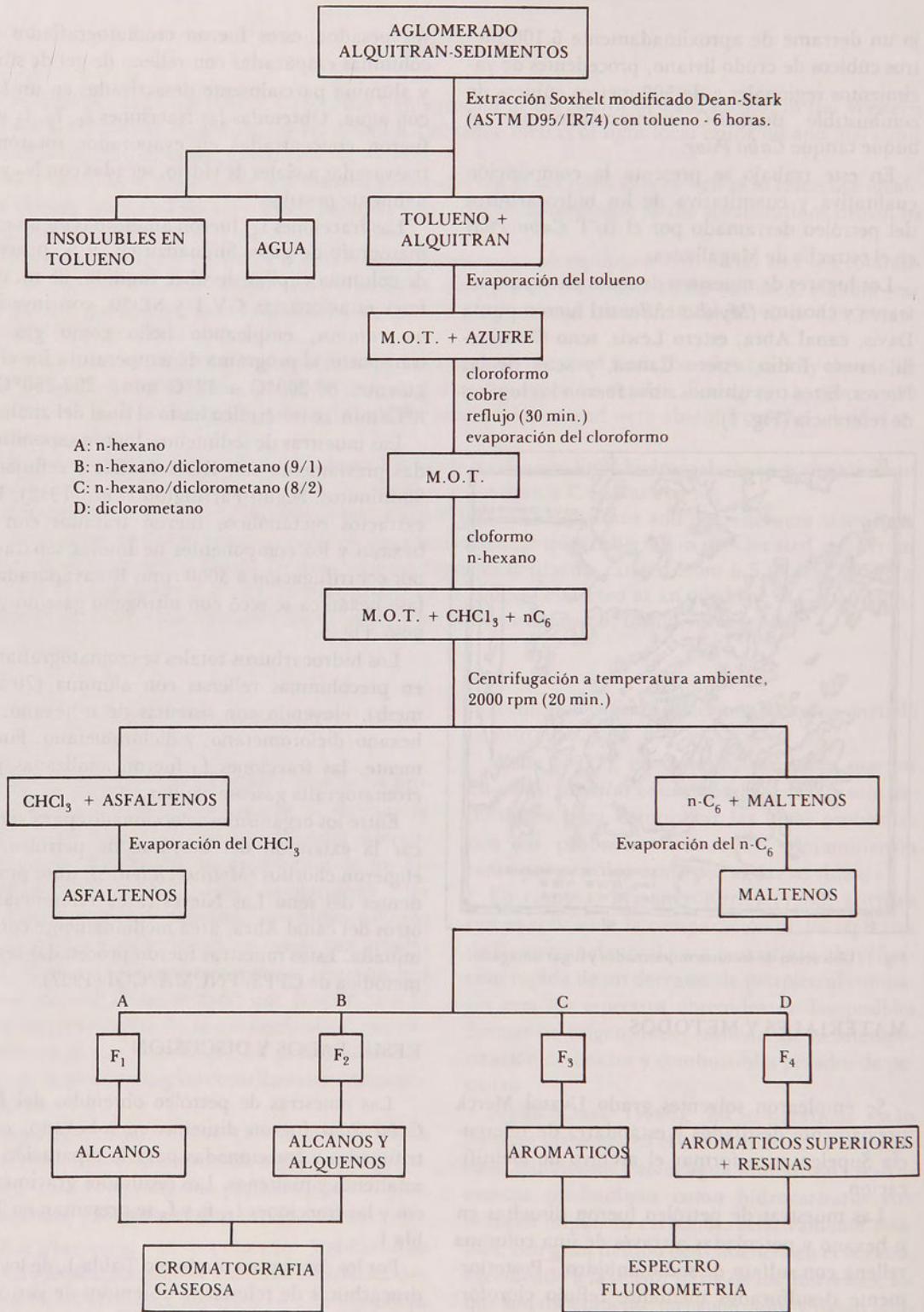


Fig. 2. Esquema de procesamiento de las muestras de alquitrán

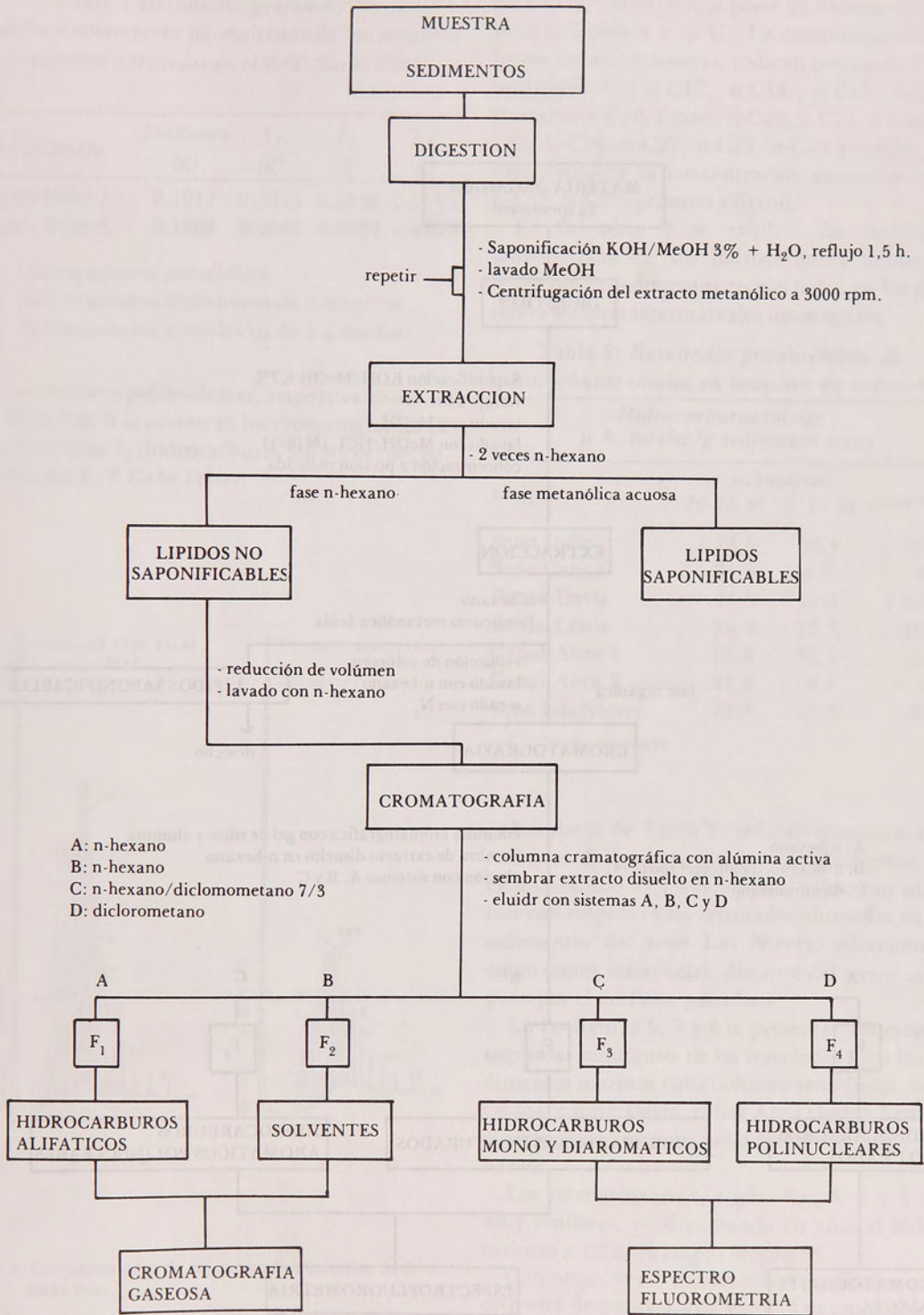


Fig. 3. Esquema del procesamiento de las muestras de sedimentos.

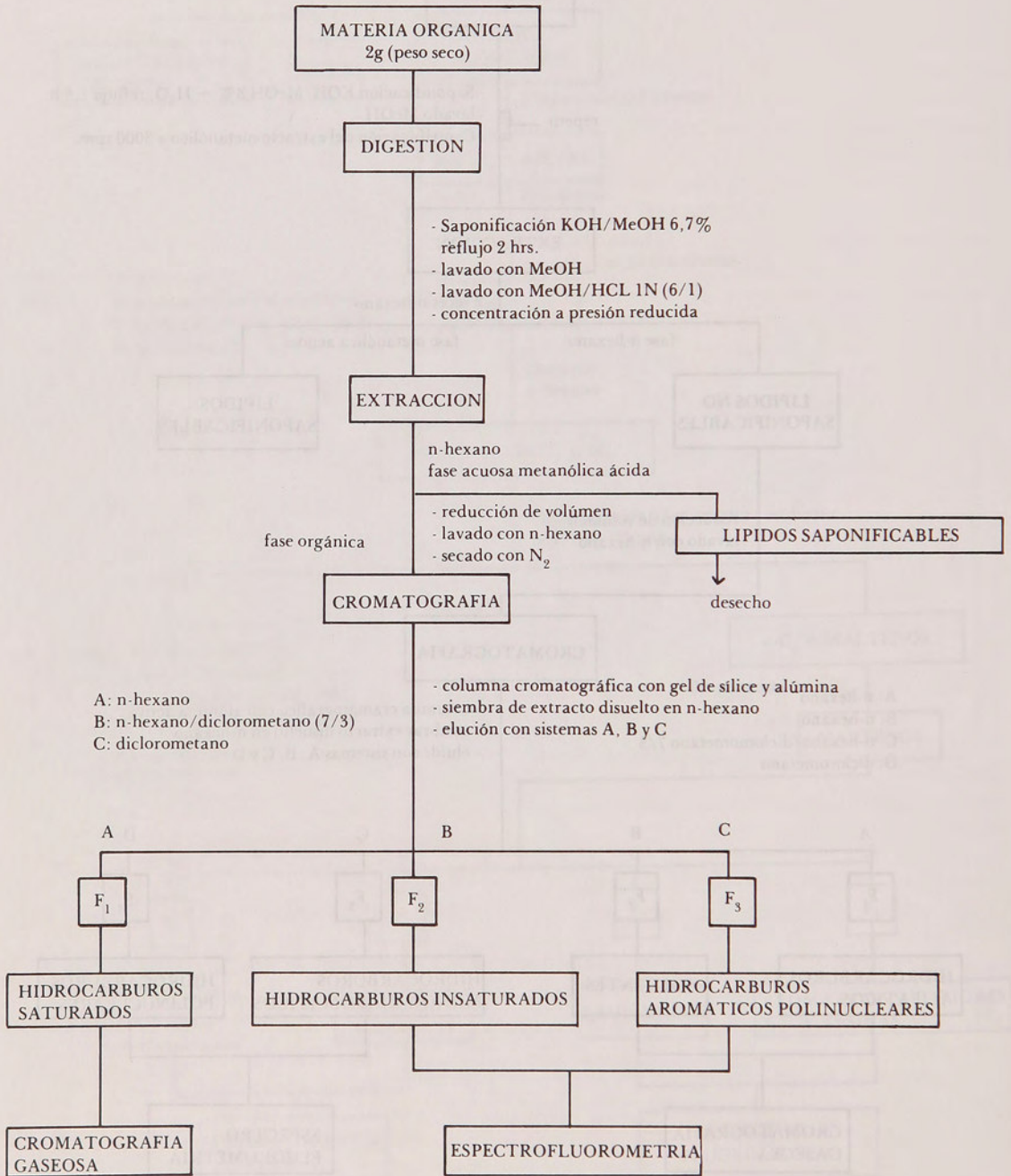


Fig. 4. Esquema de procesamiento de las muestras de organismos.

Tabla 1 Resultados gravimétricos del fraccionamiento de maltenos de las muestras de petróleo obtenidas en el B/T "Cabo Pilar".

Procedencia	Maltenos (g)	f ₁ (g)	f ₂ (g)	f ₃ (g)
Cabo Pilar 1	0.1017	0.0222	0.0260	0.0093
Cabo Pilar 2	0.1068	0.0262	0.0324	0.0099

f₁: Hidrocarburos parafinicos

f₂: Hidrocarburos aromáticos de 2-3 anillos

f₃: Hidrocarburos aromáticos de 4-6 anillos

ros aromáticos polinucleares, respectivamente.

En la Fig. 5 se muestran los cromatogramas de las fracciones f₁ (hidrocarburos alifáticos) del petróleo del B/T Cabo Pilar.

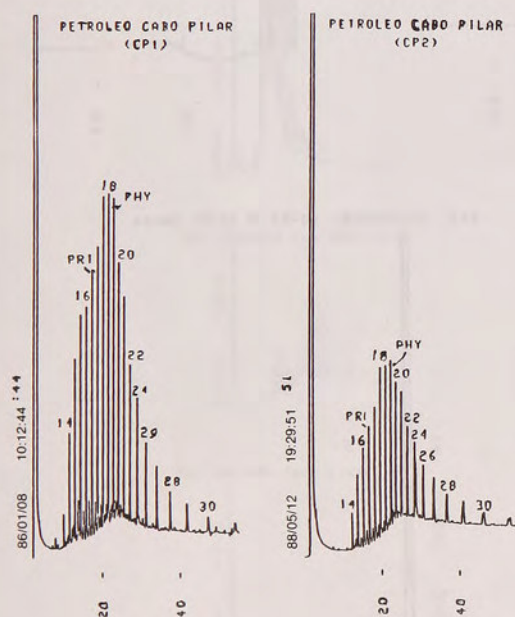


Fig. 5. Cromatogramas de fracciones f₁ de petróleo de B/T. Cabo Pilar.

Al comparar los cromatogramas correspondientes a CP1 con CP2 recromatografiado con un desfase de 4 meses, Fig. 5. Se aprecia una li-

gera intemperización, a pesar de haberlo mantenido refrigerado a -5°C. La composición cualitativa de estas muestras, indican presencia de los hidrocarburos n-C12, n-C14, n-C15, n-C16, pristano, n-C18, fitano, n-C20, n-C21, n-C22, n-C24, n-C26, n-C27, n-C28, n-C29 y n-C30. Es predominante la concentración mayoritaria de n-C18, n-C20, pristano y fitano.

En la tabla 2 se exhiben los resultados gravimétricos de los hidrocarburos totales en muestras de sedimentos recolectados en los diferentes sectores intermareales investigados.

Tabla 2: Resultados gravimétricos de hidrocarburos totales en muestras de sedimentos.

Origen	Hidrocarburos totales μ h. totales/g sedimento seco		
	submareal 10-16 m	10 m	intermareal
Seno Indio	78,5	59,4	59,4
Seno Canoa	24,6	n.d.	45,6
Punta Davis	44,8	50,4	1.859,9
Bahía Lewis	26,4	29,3	110,6
Canal Abra 1	24,9	35,5	n.d.
Canal Abra 2	34,6	6,5	n.d.
Seno Las Nieves	22,8	23,3	24,3

n.d. = No determinado

Los datos de Tabla 2, señalan que los hidrocarburos de los sedimentos del intermareal alcanzan valores de 1.859,9 ppm., valor muy superior con respecto a los resultados obtenidos en los sedimentos del seno Las Nieves, seleccionado como sector referencial, distante del sector amagado por el derrame petrolero.

En las figuras 6, 7 y 8 se presentan los cromatogramas resultantes de las fracciones f₁ en los sedimentos marinos colectados en seno Indio, seno Canoa, punta Davis, canal Abra, bahía Lewis y el sector seleccionado como referencial seno Las Nieves.

Los cromatogramas, según Fig. 6, 7 y 8 son muy similares, predominando en ellos el hidrocarburo n-C23, de origen biogénico.

Con respecto a los sedimentos analizados procedentes de punta Davis Fig.8. Los cromatogramas señalan un decrecimiento gradual en el contenido de hidrocarburos totales desde la zona intermareal, submareal de 10 metros y la de 10 a

16 metros, 1.859,9 ppm. 50,4 ppm y 44,8 respectivamente.

En la zona submareal de los 10 metros, aún predominan los hidrocarburos n-C12, n-C14, n-C15, n-C16, n-C17, pristano, n-C18, fitano, n-C20, n-C21, n-C22, n-C23, n-C24, n-C26, n-C27, n-C29 y n-C31. Sobresalen como mayoritarios n-C15 y n-C17, de origen biogénicos, los demás son muy similares a las fracciones f_1 del intermareal.

Los hidrocarburos analizados en los sedimentos de bahía Lewis y canal Abra son de origen biogénico. En estos sedimentos no se evidencian hidrocarburos procedentes del B/T *Cabo Pilar* (Fig. 6 y 7).

La Tabla 3 contiene los resultados gravimétricos del fraccionamiento de los maltenos obtenidos de las muestras de alquitrán colectados en seno Chiminelli, canal Abra 1 y del B/T *Cabo Pilar*.

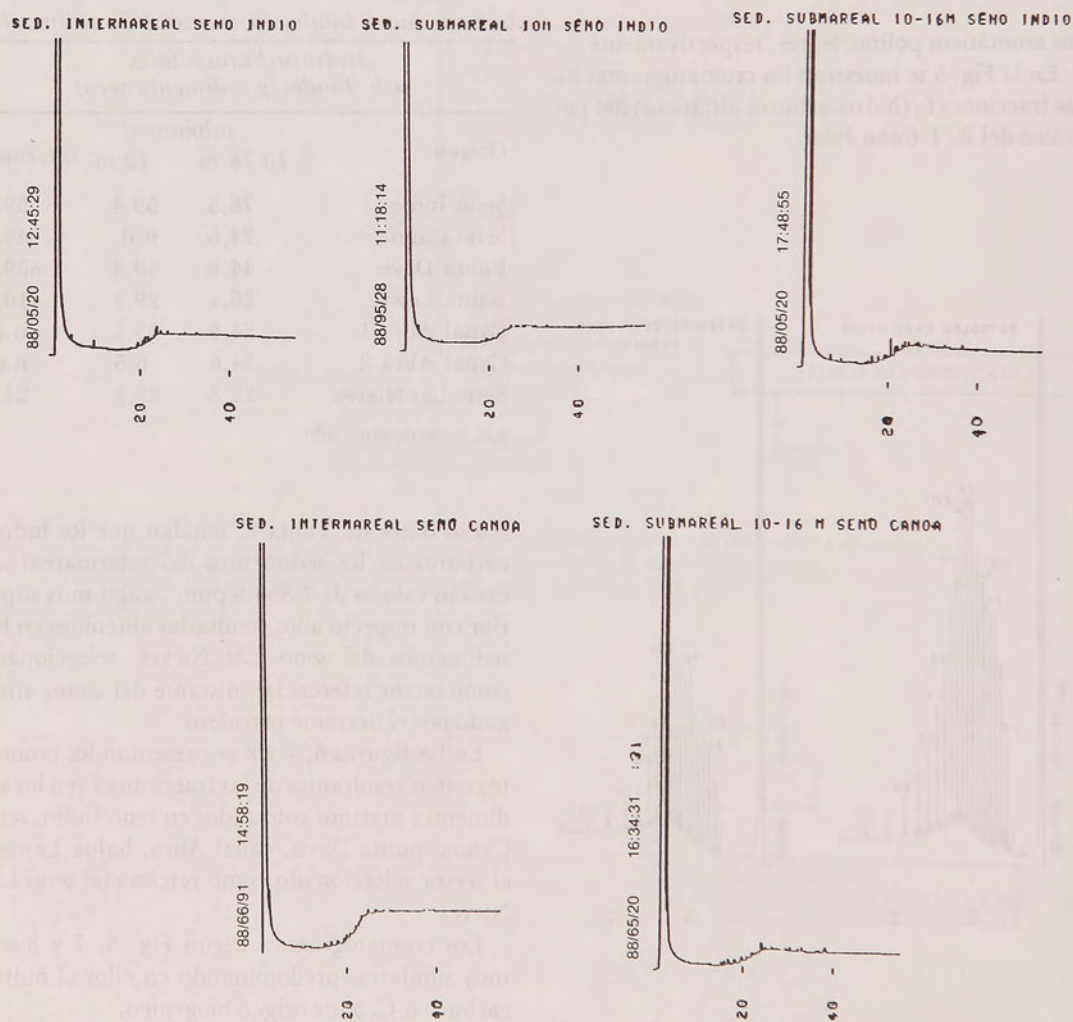


Fig. 6. Cromatograma de fracciones f_1 de sedimentos marinos conectados en seno Indio y estero Canoa.

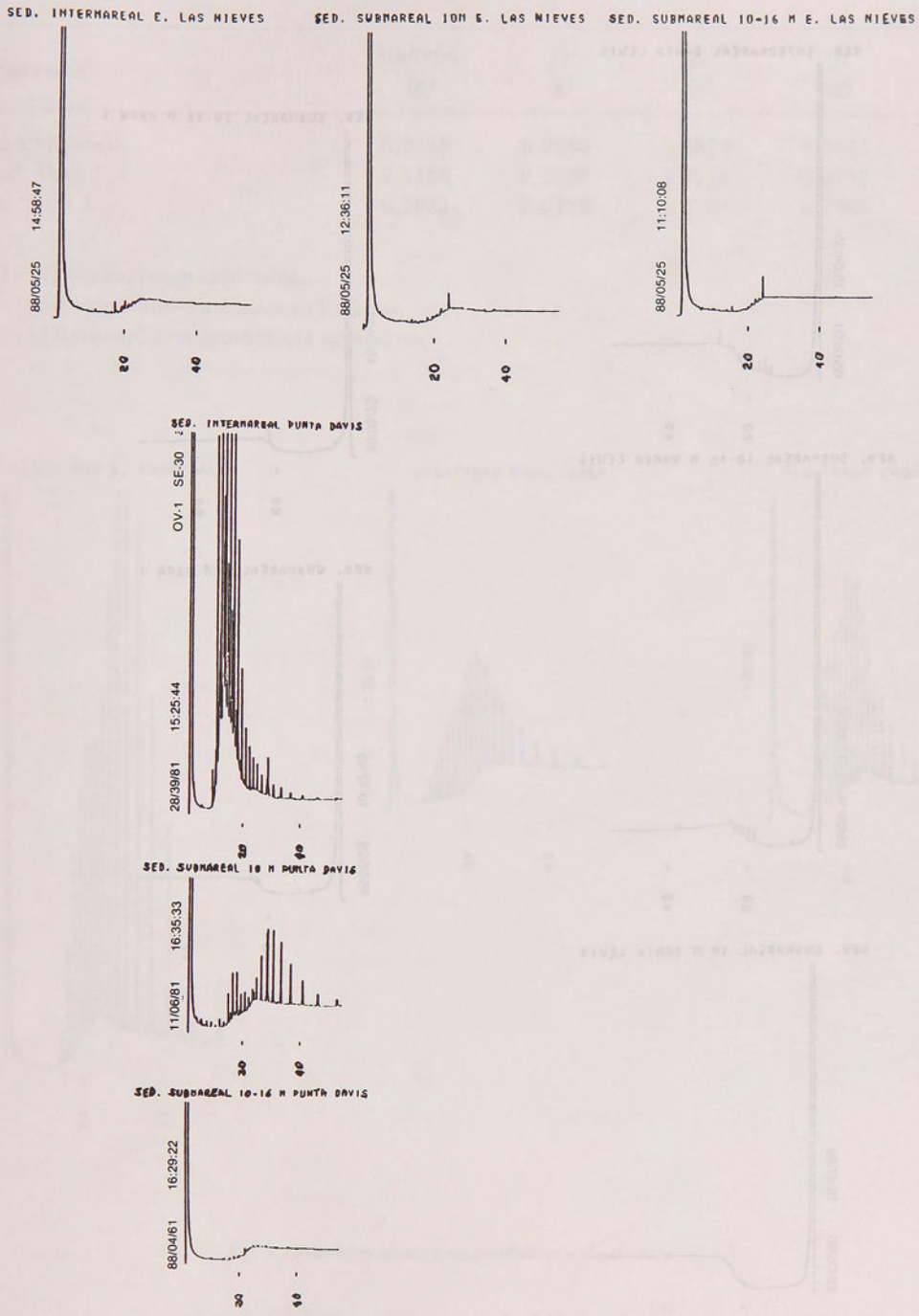


Fig. 7. Cromatogramas de fracciones f_1 de sedimentos marinos colectados en seno Las Nieves (lugar de referencia) y Punta Davis.

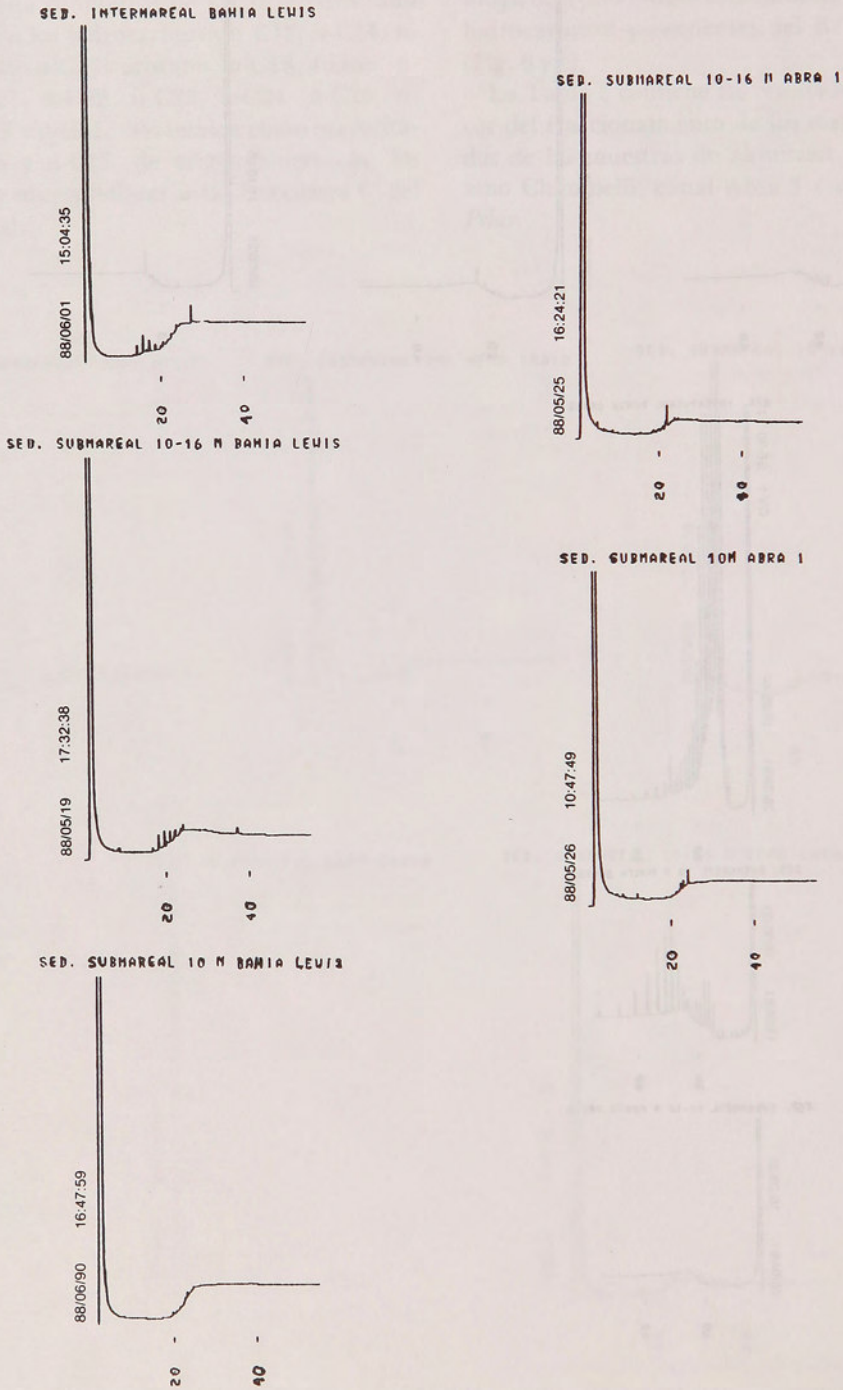


Fig. 8. Cromatogramas de fracciones f_1 de sedimentos marinos colectados en bahía Lewis y canal Abra.

Tabla 3: Resultados gravimétricos del fraccionamiento de maltenos.

Procedencia	Maltenos (g)	f1 (g)	f2 (g)	f3 (g)	f4 (g)
Seno Chiminelli	0,2518	0,0230	0,0879	0,0081	0,0182
Canal Abra 1	0,5188	0,2989	0,0118	0,0193	0,0151
Cabo Pilar 1	0,1087	0,0720	0,0104	0,0086	----

f1 y f2 : Hidrocarburos saturados.
 f3 : Hidrocarburos aromáticos livianos.
 f4 : Hidrocarburos aromáticos superiores.

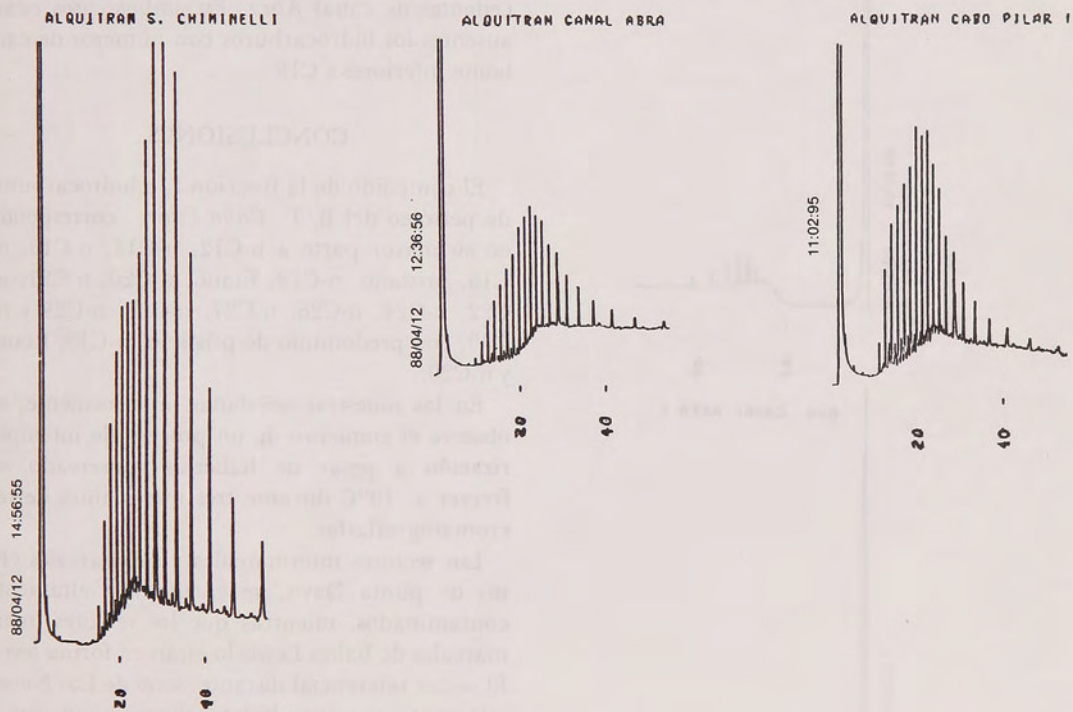


Fig. 9. Cromatogramas correspondientes a alquitranes.

Los resultados gravimétricos del fraccionamiento de los maltenos procedentes de muestras de alquitran recolectados en seno Chiminelli, canal Abra y B/T Cabo Pilar. Tabla 3, indican que estos contienen un 44,04%, 59,9% y 75,8%

de hidrocarburos saturados (f1 y f2), respectivamente.

Los cromatogramas de las fracciones f1 de alquitranes recolectados en seno Chiminelli, canal Abra 1 y B/T Cabo Pilar se presentan en la Fig. 9.

Al comparar los cromatogramas obtenidos de alquitranes de los sectores más arriba mencionados, Fig. 9, se observa una escasa contribución de hidrocarburos con número impar de carbonos o de tipo biogénico.

En la Fig. 10 se muestran los cromatogramas obtenidos del análisis de las fracciones f_1 en choritos (*Mytilus chilensis*) colectados en seno Las Nieves (sector referencial) y en canal Abra 2.

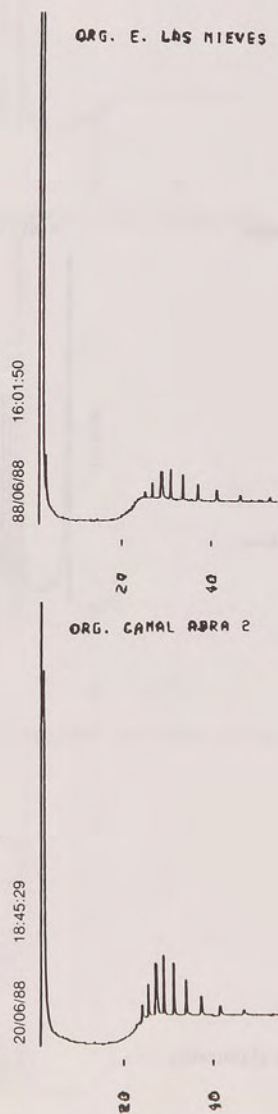


Fig. 10 Cromatogramas de las fracciones f_1 en choritos (*Mytilus chilensis*).

Los resultados gravimétricos del fraccionamiento de los maltenos obtenidos de choritos (*Mytilus chilensis*) del seno Las Nieves, indican que contienen un 2,6% de hidrocarburos alifáticos, 2,71% f_2 y 2,03% f_3 y los de Canal Abra 3,7% f_1 , 1,85% f_2 y 2,64% de f_3 , respectivamente. Se puede apreciar que la concentración de estas fracciones de hidrocarburos es diferente, además por sus Cromatogramas, Fig. 10, es posible establecer que la concentración en f_1 y f_3 es muy superior en los organismos procedentes del canal Abra 2.

Los hidrocarburos contribuyentes en f_1 son en su mayor parte de tipo biogénico: n-C19, n-C21, n-C23, n-C27, n-C29 y n-C31 y se encuentran en concentraciones elevadas en los organismos procedentes de canal Abra. En ambos casos están ausentes los hidrocarburos con números de carbonos inferiores a C18.

CONCLUSIONES

El contenido de la fracción f_1 e hidrocarburos de petróleo del B/T *Cabo Pilar*, corresponde en su mayor parte a n-C12, n-C14, n-C15, n-C16, pristano, n-C18, fitano, n-C20, n-C21, n-C22, n-C24, n-C26, n-C27, n-C28, n-C29 y n-C30, con predominio de pristano, n-C18, fitano y n-C20.

En las muestras señaladas anteriormente, se observa el comienzo de un proceso de intemperización a pesar de haberlas conservado en freezer a -10°C durante tres meses antes de re-cromatografiarlas.

Los sectores intermareales y submareales (10 m) de punta Davis, se encuentran altamente contaminados, mientras que los sectores intermareales de bahía Lewis lo están en forma leve. El sector referencial distante, seno de Las Nieves solamente, presenta hidrocarburos biogénicos y no se observa en este lugar hidrocarburos tipo procedentes de B/T *Cabo Pilar*.

Los hidrocarburos de alquitranes colectados en seno Chiminelli y canal Abra son semejantes y tienen un origen común. Ambos son idénticos a los cromatografiados como f_1 del *Cabo Pilar*.

Los organismos (*Mytilus chilensis*) del canal Abra 2, presentan evidencias de contaminación, sin embargo predominan en éstos los hidrocarburos biogénicos. Los del seno de Las Nieves no están contaminados por hidrocarburos fósiles.

BIBLIOGRAFIA

CLARK, C.R. & Jr. M. BLUMER. (1986). «Distribution of n-paraffins in marine Organisms and Sediment». Woods Hole Oceanographic Institution. Contribution N° 1.830. Woods Hole. Massachusetts O. 2543. Pag: 79-87.

COMISION PERMANENTE DEL PACIFICO SUR (1984). «Compilación de los métodos de muestreo y técnicas analíticas» CPPS/PNUMA. Quito 1984.

FARRINGTON, W. J. and BRUCE, W. TRIPP (1982). «Petroleum Contamination: Quantification and Passive tagging in Organisms and Sediments». Woods Hole Oceanographic Institution. Woods Ho-

le, Massachusetts O. 2543. Report N° EPA-600/3-82-012.

MASON, P.R. and G.H.I. KEERLEV (1988). «Identification of Spilled Oils By Fluorescence Spectroscopy» *Oil & Chem, Poll* 4 (1): 57-70.

READMAN, W.J., M.R. PRESTON and R.F.C. MANTOURA (1986) «An Integrated Technique to Quantify Sewage Oil and PAH Pollution in Estuarine and Coastal Environments». *Mar. Poll. Bull.*, 17(7): 298-308.

WOLFE A. DOUGLAS (1977). «Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms» 1. In Pergamon Press. Chapter 45: 445-453.