

Presencia de hidrocarburos fósiles en ecosistemas estuarinos del Golfo de México

por

Alfonso V. Botello*

Abstract: Samples of recent sediments and marine organisms (*Crassostrea virginica* and *Thalassia testudinum*), from seven coastal lagoons along the coast of the Gulf of Mexico, were analyzed to determine the actual levels of fossil hydrocarbons. The presence and identification of these hydrocarbons was determined by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. Results of this study show that the highest concentrations of fossil hydrocarbons were determined in organisms and sediments located near petrochemical complexes and oil refineries, indicating that petroleum hydrocarbons are being released into the coastal environment.

En años recientes los análisis detallados de agua de mar, así como de especies marinas desde microorganismos hasta vertebrados han demostrado la presencia de hidrocarburos, tanto alifáticos como aromáticos, similares en naturaleza a los reportados en el petróleo o sus derivados. También hay otros hidrocarburos característicos de los organismos y que son de origen biogénico (Clark y Blumer, 1967).

En el mar abierto las concentraciones de hidrocarburos son generalmente bajas y su origen no siempre es fácilmente determinado. En contraste a esto en las áreas costeras, bahías y estuarios, los hidrocarburos pueden estar presentes en altas concentraciones, relacionándose directamente a efectos de contaminación por petróleo como resultado de derrames naturales o accidentales, desechos de las refinerías y plantas petroquímicas, operaciones normales de embarque y por transporte atmosférico.

Los efectos que sobre la biota marina ejercen los grandes derrames de petróleo, así como el uso de dispersantes han sido ampliamente publicados y documentados (Blumer, *et al.*, 1970; Blumer y Sass, 1972; Sanders *et al.*, 1972; Portman y Connor, 1968; Crapp, 1971), pero sin embargo muy poco se conoce sobre los efectos biológicos y fisiológicos resultantes de la contaminación por hidrocarburos provenientes del petróleo en aguas costeras o sistemas estuarinos. Mackin y Hopkins (1961) han postulado que en algunas áreas costeras el efecto de

* Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias del Mar y Limnología, Laboratorio de Química Marina y Contaminación. Contribución 88 del Centro de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM.

la continua introducción de productos derivados del petróleo es nulo o casi nulo sobre las poblaciones o la productividad del área. Otros investigadores sugieren que algunos procesos biológicos de gran importancia como son la fotosíntesis y la respiración son afectados por concentraciones relativamente bajas de petróleo (Gilfillan, 1973; Jacobson y Boylan, 1973; La Roche, 1973; Parker y Menzel, 1974; Pulich, *et al.*, 1974).

De una manera general, puede decirse que la actividad biológica o bioquímica ejercida por componentes del petróleo se relaciona con los siguientes parámetros: a), los niveles a los cuales los hidrocarburos son acumulados; b); el tiempo de permanencia de los hidrocarburos en los organismos; c), la composición de la mezcla de hidrocarburos en el agua y subsecuentemente en el organismo. Asimismo es necesario considerar que en los organismos marinos estos parámetros son modificados por factores biológicos como son el contenido de lípidos, la eficiencia para el consumo de hidrocarburos y la ruta de entrada y desecho de éstos.

MATERIAL Y METODOS

Los sedimentos y organismos (*Thalassia testudinum* y *Crassostrea virginica*) se colectaron durante febrero de 1975 en diferentes lagunas y áreas costeras del Golfo de México consideradas como las de mayor importancia (Fig. 1). Antes del análisis todas las muestras fueron congeladas a -20 C siguiendo las recomendaciones de Clark, (1966). En la Fig. 2 se detalla el procedimiento analítico empleado para la obtención de n-parafinas y compuestos aromáticos.

Cromatografía de gases: Para el análisis de los hidrocarburos fueron empleados un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo 900 y uno Hewlett-Packard Modelo 7620 A, equipados con detectores de ionización de flama, programador lineal de temperatura, integradores electrónicos y con columnas metálicas duales de 1,80 m de longitud por 3,1 mm de diámetro interno.

Las columnas fueron empacadas con FFAP al 5% (Varian) sobre Gas Chrom Q 80-100 mesh. La temperatura se programó de 60 a 270 C incrementándose en un ámbito de 6 C por minuto. Como gas de transporte se empleó Helio con un promedio de flujo de 25 ml por minuto. Las muestras se analizaron antes y después de la adición de un estándar interno conteniendo n-parafinas con C₁₆ hasta C₃₂, además de Pristano y Fitano. La abundancia de cada componente fue determinada por su correspondiente área en los picos de cada cromatograma.

Un cromatógrafo de gases Varian Aerograph Modelo 2700 acoplado a un espectrómetro de masas Dupont Modelo 21-491 fue empleado para dilucidar la estructura de los isómeros presentes en las muestras y confirmar la presencia de algunas n-parafinas, siendo las condiciones experimentales las mismas anotadas con anterioridad.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Fig. 3 se presenta un modelo conceptual de los probables flujos de los hidrocarburos a través de los principales componentes de un ecosistema estuarino. Una pequeña parte de los hidrocarburos se fija en el agua y los organismos, siendo los sedimentos el sitio más importante para el almacenamiento de hidrocarburos. Existe pérdida de éstos por evaporación, (Sivaider y Mikolaj, 1973) acción de las mareas y flujo de los ríos, así como por descomposición microbiana (Zobell, 1971; Di Salvo, *et al.*, 1973).

La introducción de hidrocarburos en organismos marinos puede ser por ingestión de alimento conteniendo estos compuestos (Blumer, *et al.*, 1970) o por absorción directa a través de la columna de agua (Lee, *et al.*, 1972) siendo ésta la ruta más probable (Kotyk, 1973).

En el Cuadro 1 se reportan los valores porcentuales de hidrocarburos totales encontrados en *Crassostrea virginica* proveniente de lagunas costeras a lo largo del Golfo de México.

Se observa que los valores más altos corresponden a las áreas cercanas a refinerías y plantas petroquímicas como son Lagunas de Pueblo Viejo y Laguna Tamiahua en Veracruz y Lagunas del Carmen y Machona en Tabasco.

CUADRO 1

*Concentración porcentual de hidrocarburos en
Crassostrea virginica proveniente de lagunas
costeras del Golfo de México. Datos
basados en peso seco de las muestras*

Localidad	Estación No.	% n-alcanos	% aromáticos	%hidrocarburos totales	CPI*
Laguna Pueblo Viejo, Ver.	4	0,41	0,02	0,43	1,8
Laguna Tamiahua, Ver.	5	0,18	0,02	0,20	1,8
	6	1,06	0,23	1,29	1,9
Laguna Alvarado, Ver.	7	0,04	0,006	0,046	1,6
Laguna Carmen y Machona, Tab.	8	1,89	0,34	2,23	2,4
Laguna de Términos, Camp.	9	0,003	0,009	0,012	1,4
	10	0,004	0,007	0,011	1,2
	11	0,003	0,006	0,009	1,2
	12	0,005	0,009	0,014	1,3

* Cooper y Bray, 1963.

Exceptuando estas áreas, los valores del CPI (Carbon Preference Index, Cooper y Bray, 1963) van de 1,1 a 1,6, indicando una ligera predominancia de carbonos impares y a su vez son semejantes a los reportados por Clark y Blumer (1967) y Oppenheimer *et al.* (1974) para organismos pertenecientes al plancton. Los hidrocarburos Pristano y Fitano se encontraron presentes (Fig. 4) lo cual es un hecho notable, ya que según Blumer *et al.* (1964) el zooplancton parece ser el principal recurso de estos isoprenos para otros organismos marinos, soportando así la idea de que organismos planctónicos formen parte esencial en la dieta de estos invertebrados.

En *Thalassia testudinum* la distribución de hidrocarburos muestra un patrón característico para esta especie y debido a que la presencia de estos pastos marinos se restringe a zonas con determinadas cualidades ambientales; puede inferirse que los hidrocarburos presentes sean de origen biogénico (Attaway, *et al.*, 1970; Botello *et al.*, 1976), formándose a partir de mecanismos bioquímicos (Youngblood, *et al.*, 1971); así mismo Cooper y Bray (1963) sugieren que las n-parafinas son el resultado de la descarboxilación de ácidos grasos saturados.

La Fig. 5 muestra la distribución de las n-parafinas presentes en *Thalassia testudinum* provenientes de Isla Verde, Ver., observándose una predominancia de las parafinas impares y siendo el n-heptadecano ($n-C_{17}$) el hidrocarburo más abundante. Esto es importante desde el punto de vista de la geoquímica de estos compuestos, ya que el n-C₁₇ es el principal hidrocarburo alifático en muchos organismos marinos, incluyendo las algas verde-azules, bacterias marinas, plancton, algas bénticas y peces (Clark y Blumer, 1967; Clark *et al.*, 1973; Youngblood, *et al.*, 1971; Gearing *et al.*, 1976). De acuerdo con las estaciones de muestreo el valor del CPI y de la concentración de n-parafinas varía de 1,1 a 1,3 y de 70 a 110 ppm, respectivamente.

En el Cuadro 2 se puede apreciar que los valores del CPI (3,1 - 4,4) para los sedimentos recientes han aumentado considerablemente en relación con los obtenidos para fanerógamas marinas e invertebrados analizados en el presente trabajo. Esto confirma la predominancia de las n-parafinas de carbono impar (Fig. 6) y los valores están dentro del ámbito (2,4 - 5,5) reportado para otras regiones (Cooper y Bray, 1963).

La diferencia en valores del CPI entre sedimentos recientes, fanerógamas marinas e invertebrados, indica que el recurso de una gran fracción de n-parafinas en los sedimentos no es de origen planctónico o a partir de algas bénticas, sino que es originado por organismos indígenas al sedimento o por detritos de plantas terrestres (Kranz, *et al.*, 1961; Eglinton, *et al.*, 1962; Cooper y Bray, 1963; Hedges y Parker, 1976).

Las concentraciones más altas de hidrocarburos corresponden a aquellas zonas cercanas a los complejos petroquímicos y/o pozos petroleros como son la Laguna de Pueblo Viejo, Laguna Tamiahua, Laguna del Carmen y Machona respectivamente, lo cual confirma que hidrocarburos provenientes del petróleo se liberan con regularidad en esas áreas siendo depositados en los sedimentos o bien introducidos en los sistemas vivos pasando a formar parte de los tejidos en los organismos marinos.

CONCLUSIONES

De las áreas estudiadas las correspondientes a Laguna de Pueblo Viejo y Laguna Tamiahua en Veracruz y las Lagunas del Carmen y Machona en Tabasco presentaron las concentraciones más altas en hidrocarburos, considerándose como zonas contaminadas por efecto de las descargas de refinerías y plantas petroquímicas cercanas a estos sitios. La presencia de hidrocarburos "NO BIOGENICOS" en *Crassostrea virginica* nos indica que estos invertebrados retienen en sus tejidos hidrocarburos fósiles provenientes del petróleo, liberados con regularidad hacia los estuarios, en donde actúan interfiriendo o bloqueando procesos biológicos de gran importancia para las comunidades biológicas y en ocasiones producen la muerte, ocasionando así daños a la economía pesquera, la cual basa gran parte de su producción en el cultivo y explotación de estos invertebrados.

A pesar de que no se demostró la presencia de hidrocarburos fósiles en *Thalassia testudinum*, la conservación de los pastos marinos es de vital importancia para los sistemas estuarinos, ya que gran parte de la economía energética de éstos se basa en la presencia de comunidades de estas fanerógamas marinas.

CUADRO 2

Concentración porcentual de hidrocarburos en sedimentos recientes provenientes de lagunas costeras del Golfo de México. Datos basados en peso seco de las muestras

Localidad	Estación Nº	% n-alcanos	% aromáticos	% hidrocarburos totales	CPI*
Laguna Madre, Tamps.	1	0,003	0,001	0,004	3,5
	2	0,002	0,001	0,003	3,5
	3	0,001	0,002	0,003	3,7
Laguna Pueblo Viejo, Ver.	4	0,008	0,009	0,017	4,2
Laguna Tamiahua, Ver.	5	0,005	0,005	0,010	4,2
	6	0,009	0,007	0,016	4,4
Laguna Alvarado, Ver.	7	0,002	0,001	0,003	3,6
Laguna Carmen y Machona, Tab.	8	0,010	0,018	0,028	4,4
Laguna Términos, Camp.	9	0,002	0,004	0,006	4,0
	10	0,004	0,001	0,005	3,9
	11	0,004	0,003	0,007	4,1
	12	0,002	0,003	0,005	3,9
Laguna Cancún, Q. Roo	13	0,001	0,0008	0,0018	3,1

* Cooper y Bray, 1963.

RESUMEN

En el presente trabajo se analizaron muestras de sedimentos recientes y organismos marinos (*Crassostrea virginica* y *Thalassia testudinum*) provenientes de siete lagunas costeras a lo largo del litoral del Golfo de México, con el objeto de determinar las concentraciones actuales de hidrocarburos fósiles, tanto los biogénicos como aquellos provenientes de las actividades petroleras que se desarrollan en esta zona.

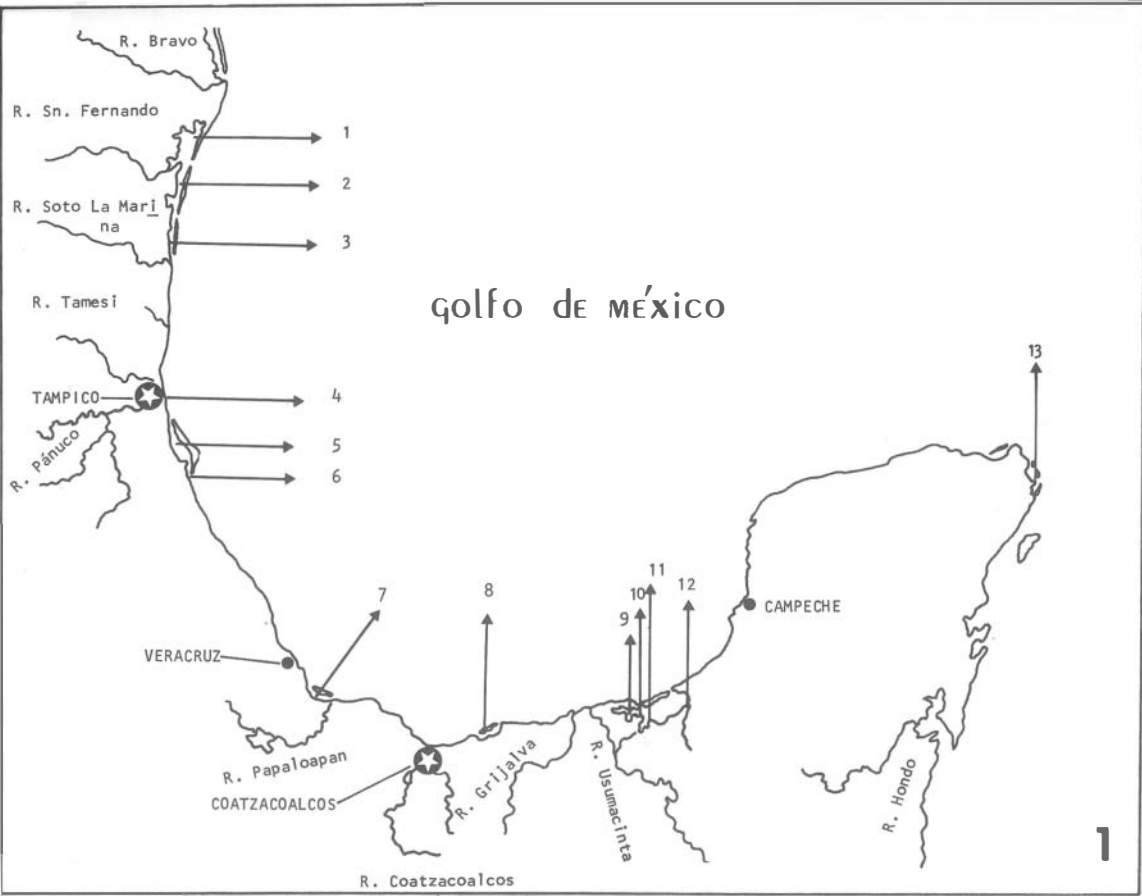
La presencia e identificación de estos compuestos se realizó por medio de la técnica de cromatografía de gases, y la estructura de algunos compuestos aromáticos se comprobó mediante la combinación de la cromatografía de gases y de la espectrometría de masas.

Los valores obtenidos muestran que las concentraciones más altas de hidrocarburos corresponden a los sitios cercanos a complejos petroquímicos y/o refineras, lo cual confirma que hidrocarburos provenientes del petróleo se liberan con regularidad en esas áreas, depositándose en los sedimentos o bien que son introducidos en los ecosistemas, pasando a formar parte de los tejidos en los organismos marinos.

REFERENCIAS

- Attaway, D. H., P. L. Parker, & J. A. Mears
1970. Normal alquenes of five Spermatophytes. *Contrib. Mar. Sci.*, 15: 13-19.
- Blumer, M., M. M. Mullin, & D. W. Thomas
1964. Pristane in the marine environment. *Helgoland. Wiss. Meeresunters.*, 10: 187-201.
- Blumer, M., & J. Sass
1972. Oil pollution: persistence and degradation of spilled fuel oil. *Science.*, 176: 1120-1122.
- Blumer, M., G. Souza, & J. Sass
1970. Hydrocarbon pollution of edible shellfish by an oil spill. *Mar. Biol.*, 5: 195-202.
- Botello, A. V., E. Hicks, & E. F. Mandelli
1976. *Estudios preliminares sobre los niveles de algunos contaminantes en la Laguna de Términos, Campeche, México.* Trabajo presentado en el II Simposio CICAR, Caracas, Venezuela, 12-16 julio 1976.
- Clark, R. C., Jr.
1966. *Saturated hydrocarbons in marine plants and sediments.* M. Sc. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 96 p.
- Clark, R. C., Jr., & M. Blumer
1967. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 12: 79-87.
- Cooper, J. E., & E. E. Bray
1963. A postulated role of fatty acids in petroleum formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 1113-1127.
- Crapp, G. B.
1971. The biological consequences of emulsifier cleansing, p. 150-168. In E. B. Cowell (ed.), *Ecological effects of oil pollution on littoral communities.*, Institute of Petroleum (U. K.).
- Di Salvo, L. H., H. E. Guard, L. Hunter, & A. B. Cobet
1973. *The microbial degradation of oil pollutants*, D. G. Ahearn and S. P. Meyers, (eds.). Center for Wetland Resources, Louisiana State Univ., Baton Rouge, La., Publication N°. LSU-SG-73-01.
- Eglinton, G., A. G. González, R. J. Hamilton, & R. A. Raphael
1962. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: A taxonomic Survey. *Phytochemistry*, 1: 89-102.
- Gearing, P., J. N. Gearing, T. F. Lytle, & J. S. Lytle
1976. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40: 1005-1017.

Fig. 1. Localización de las lagunas consideradas en el presente estudio: Laguna Madre de Tamaulipas (1, 2 y 3); Laguna de Pueblo Viejo (4); Laguna de Tamiahua (5); Laguna Tampamachoco (6); Laguna Alvarado (7); Laguna Carmen y Machona (8); Laguna de Términos (9, 10, 11 y 12); Laguna Cancún (13).



Gilfillan, E. S.

1973. Effects of sea water extracts of crude oil on carbon budgets in two species of mussels, p. 691-695. In *American Petroleum Institute Proc. Joint Conf. on Prevent. Control of Oil Spills*. Washington, D. C.

Hedges, J. I., & P. L. Parker

1976. Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1019-1029.

Jacobson, S. M., & D. B. Boylan

1973. Seawater soluble fractions of Kerosene: effect on chemotaxis in a marine snail, *Nassarius obsoletus*. *Nature*, 241: 213-215.

Kotyk, A.

1973. Mechanisms of nonelectrolyte transport. *Biochim. Biophys. Acta*, 300: 183-210.

Kranz, Z. H., J. A. Laberton, K. E. Murray & A. H. Redcliffe

1960. An examination of the constituents of sugar cane cuticle wax by gas chromatography. *Aust. J. Chem.*, 13: 498-505.

La Roche, G.

1973. Analytical approach in the evaluation of biological damage resulting from spilled oil. p. 347-374. In U. S. National Academy of Sciences. *Background papers for a workshop on inputs, fates and effects of petroleum in the marine environment*, Vol. 1. Washington, D. C.

Lee, R. F., R. Saverheber, & A. A. Benson

1972. Petroleum hydrocarbons; uptake and discharge by the marine mussel *Mytilus edulis*. *Science*, 177: 344-346.

Mackin, J. G., & S. H. Hopkins

1961. Studies on oyster mortality in relation to natural environments and to oil fields in Louisiana. *Pub. Mar. Sci. Inst.*, 7: 3-131.

Oppenheimer, C. H., R. S. Midget, & H. Kator

1974. *Hydrocarbons in seawater and organisms and microbiological investigations*. Report to the Gulf Universities Research Consortium for the offshore Ecology Investigations.

Parker, P. L., & D. Menzel

1974. *Effects of pollutants on marine organisms*. NSF/IDOE. Workshop on effects of pollutants on marine organisms. Sidney, British Columbia, Canada. August 11-14 1974., 46 p.

Portman, J. E., & P. M. Connor

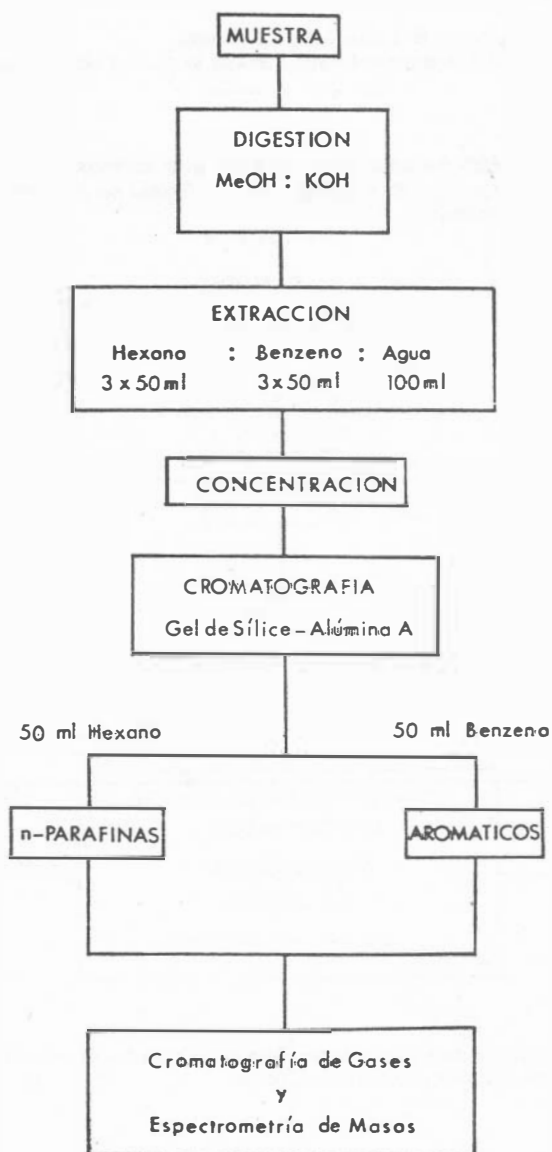
1968. The toxicity of several oil-spill removers to some species of fish and shellfish. *Mar. Biol.*, 1: 322-329.

Pulich, W., K. Winters, & C. Van Baalen

1974. The effects of a N^o. 2 fuel oil and two crude oils on the growth and photosynthesis of microalgae. *Mar. Biol.*, 28: 87-94.

Sanders, H. L., J. F. Grassle, & G. R. Hampson

1972. *The West Falmouth oil spill. I: Biology*. Woods Hole Oceanogr. Inst. Tech. Report. 72-20. Unpublished.



Sivaider, H. O., & P. G. Mikolaj

1973. *Measurement of evaporation rates from oil slicks on the open sea.* Proceedings of the Joint EPA, U.S. C. G. Conference on Prevention and Control of oil spills. Washington, D. C. 13-15 March, p. 475-484.

Youngblood, W. W., M. Blumer, R. L. Guillard, & F. Fiore

1971. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. *Mar. Biol.*, 8: 190-201.

Zobell, C. E.,

1971. Sources and biodegradation of carcinogenic hydrocarbons, p. 441-451. In American Petroleum Institute. *Proceedings Joint Conference on Prevention and Control of oil Spills.* Washington, D. C.

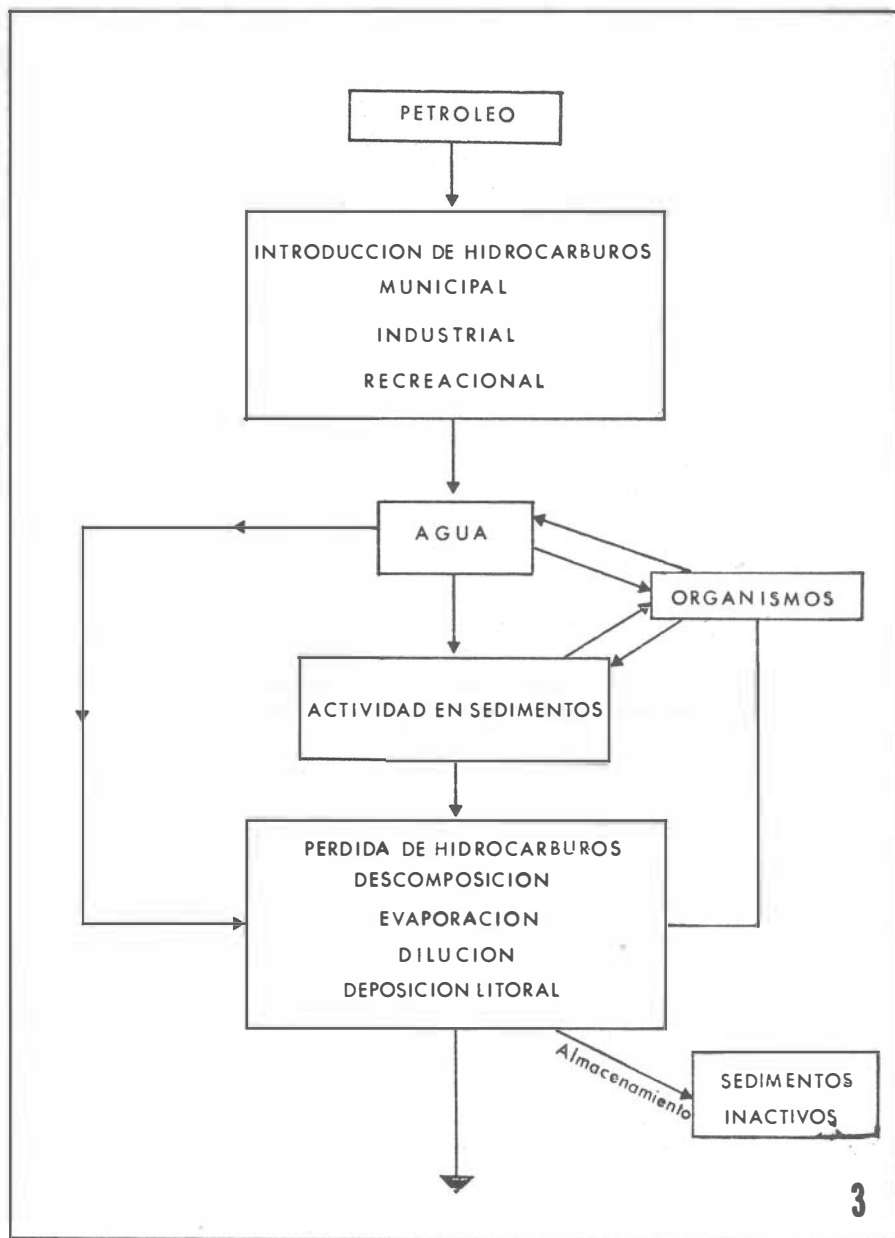


Fig. 4. Cromatograma de la distribución de las n-parafinas en *Crassostrea virginica* proveniente de la Laguna de Términos, Campeche, México.

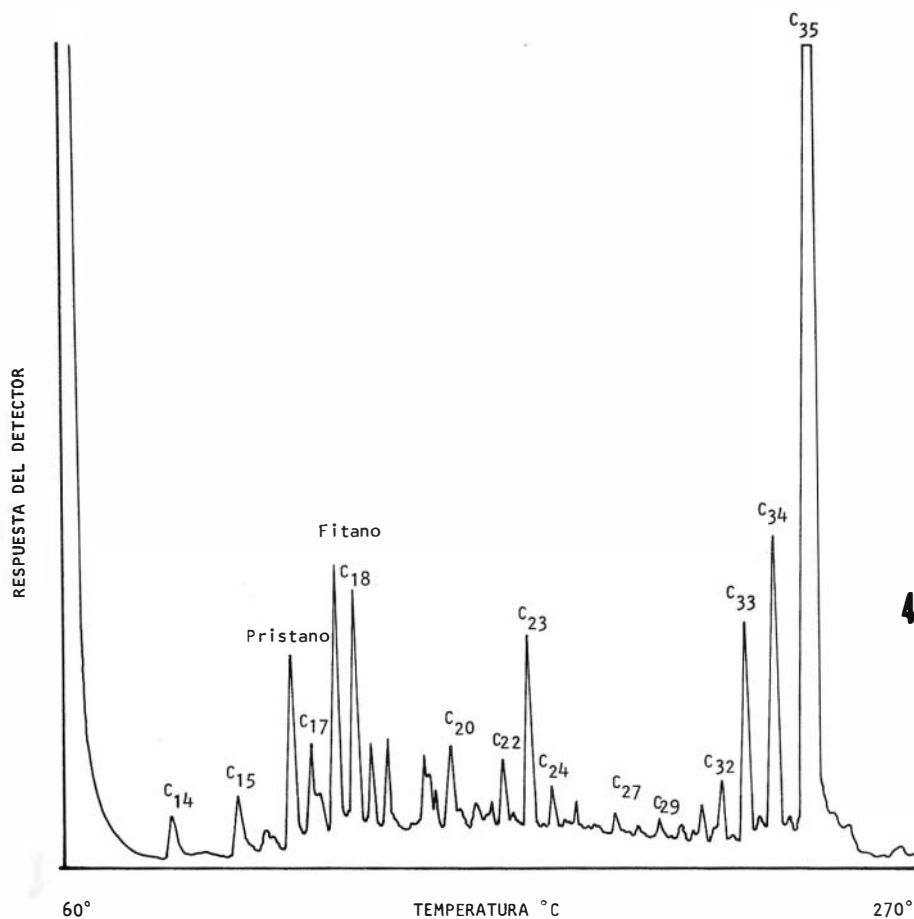
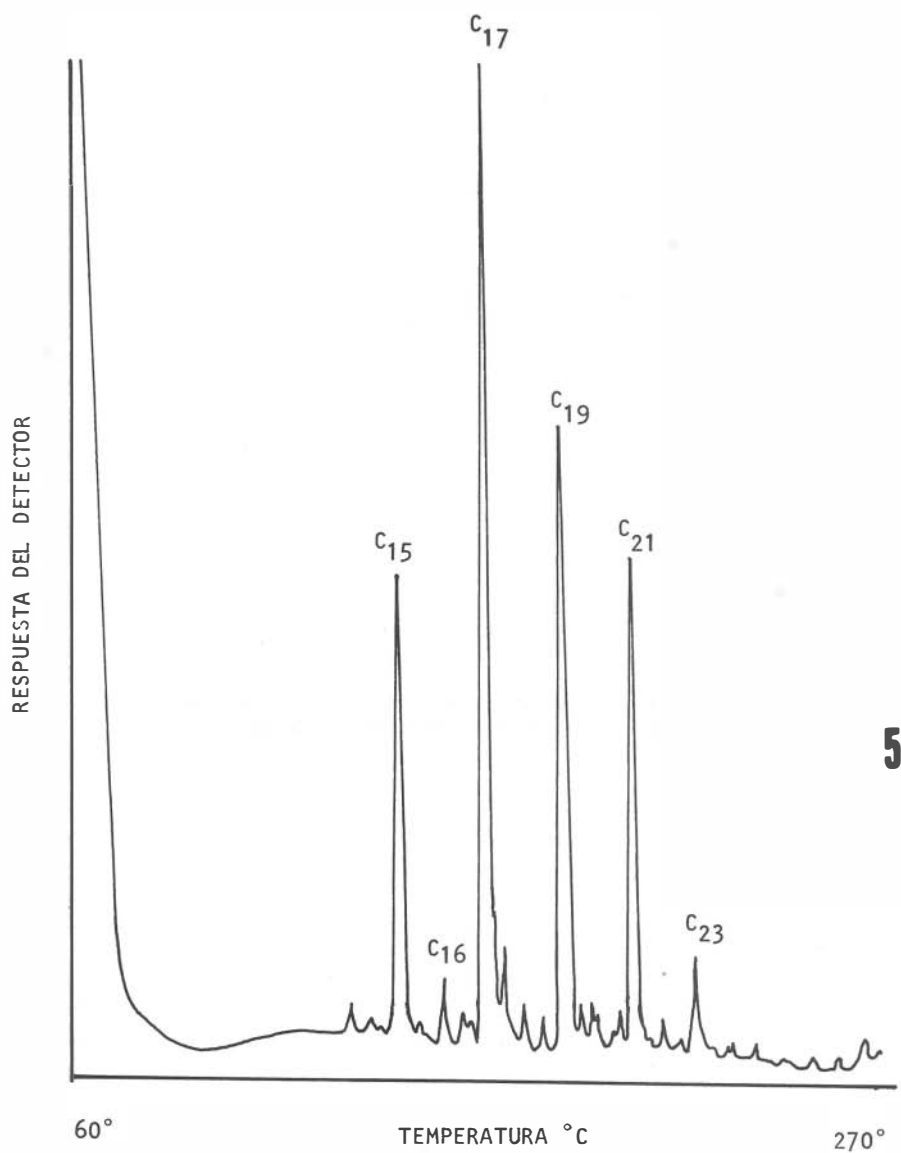


Fig. 4 Cromatograma de la distribución de las n-parafinas en *Crassostrea virginica* proveniente de la Laguna de Términos, Campeche, México.

Fig. 5. Cromatograma de la distribución de las n-parafinas en *Thalassia testudinum* proveniente de la Isla Verde, Veracruz, México.



5

Fig. 5 Cromatograma de la distribución de las n-parafinas en Thalassia testudinum proveniente de la Isla Verde, Veracruz, México.

Fig. 6. Cromatograma de la distribución de la n-parafinas en sedimentos recientes provenientes de la Laguna Cancún, Quintana Roo, México.

