

Pigments determination in sediments from a tropical water body

**Julio César Marín Leal, María Elena Romero González
Marinela Colina de Vargas and Hilda Ledo de Medina**

*Laboratorio de Química Ambiental, Departamento de Química
Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia
Maracaibo 4011, Estado Zulia, Venezuela. E-mail: hledo@solidos.ciens.luz.ve*

Abstract

Pigments such as chlorophyll, pheophytins and carotenoids are originated from organic vegetable matter and therefore can provide information about the load of deposition of organic matter in sediments. Concentrations of these pigments, as well as, phosphates, nitrates and ammonium in sediments of ten locations of Sinamaica Lagoon, Zulia State, Venezuela were determined in this study. The determination of the pigments was performed by means of an extraction with 90% acetone and the upper layer was spectrophotometrically measured at 480, 665 and 750 nm. Sediment extractions were done prior to the determination of nutrients by standard techniques. Results are reported showing chlorophyll concentration in the range of 0.20 to 13.54 mg/g of dry sed; pheophytins 2.37 to 29.19 mg/g of dry sed and carotenoids 1.96 to 20.55 mg/g of dry sed. Nutrients had a mean value of 0.593, 0.051 and 0.162 mg/g of dry sed for phosphates, nitrates and ammonium, respectively. High concentrations of pigments were found probably in general due to the important degree of decomposed organic matter in sediments as well as the high diversity of aquatic plants in the zone.

Key words: Pigments, nutrients, sediments, water body, eutrophication.

Determinación de pigmentos en sedimentos de un cuerpo de agua tropical

Resumen

Los pigmentos tales como clorofila, feofitinas y carotenoides, se originan en la materia orgánica vegetal y por lo tanto pueden dar una idea de la intensidad con que la materia orgánica en descomposición se deposita en los sedimentos. En este estudio se determinaron las concentraciones de estos pigmentos y la de fosfatos, nitratos y amonio en sedimentos de 10 sitios de la Laguna de Sinamaica, Estado Zulia, Venezuela. La determinación de pigmentos en los sedimentos se realizó mediante una extracción con acetona 90%, el sobrenadante fue leído espectrofotométricamente a 480, 665 y 750 nm (turbiedad). Para la determinación de los nutrientes se realizaron extracciones a los sedimentos para su posterior cuantificación según las técnicas estándar. Los resultados muestran una concentración de clorofila en un intervalo de 0.20 a 13.54 mg/g.sed.seco, feofitinas de 2.37 a 29.19 mg/g.sed.seco y carotenoides de 1.96 a 20.55 mg/g.sed.seco. Los nutrientes se presentaron en un valor promedio de 0.593, 0.051 y 0.162 mg/g.sed.seco para fosfatos, nitratos y amonio, respectivamente. En general se observan altas concentraciones de pigmentos, probablemente debido a la cantidad de materia orgánica en descomposición sobre los sedimentos así como también a la diversidad de plantas acuáticas en la zona.

Palabras clave: Pigmentos, nutrientes, sedimentos, cuerpo de agua, eutroficación.

Introducción

La clorofila y sus principales productos de degradación, los feopigmentos, son los pigmentos fotosintéticos más abundantes encontrados en los sedimentos de la zona costera. Estos compuestos tetrapirrólicos pueden ser rápidamente degradados por procesos diagenéticos en la columna de agua y en la superficie de los sedimentos. Una cantidad significativa de estos pigmentos puede ser preservada en los sedimentos, posiblemente debido a: degradación a feopigmentos más estables, incorporación en la materia húmica y la esterificación a productos de degradación de clorofila no polar. Las condiciones anóxicas pueden ser también un factor determinante para la preservación de los cloropigmentos [1].

Los pigmentos de las plantas han sido usados ampliamente como bioindicadores de fuentes de carbono orgánico particulado en ecosistemas de aguas dulces y marinos. Los cloropigmentos tales como; clorofila *a* y los feopigmentos, son usados comúnmente para estimar la biomasa fitoplanctónica y la intensidad del pastoreo, respectivamente. Por otra parte, los carotenoides son una clase más específica de pigmentos y han sido usados para indicar fuentes distintivas de carbono particulado [2].

La presencia de pigmentos en el carbono orgánico disuelto puede usarse además como indicador de su fuente de origen. Si estos están presentes, pueden afectar el ciclo y la transformación del carbono orgánico disuelto en el océano. Por ejemplo, los carotenoides tales como; zeaxantina, pueden además funcionar como fotoprotectores para las células de algas vivas por remoción del oxígeno, lo que impide las reacciones de peroxidación. La degradación fotoquímica de polímeros sintéticos puede reducirse significativamente por adición de pigmentos [2].

Los sedimentos estuarinos y costeros contienen típicamente materia orgánica derivada de fuentes terrestres y acuáticas. Los cambios en la composición de los pigmentos sedimentarios de las plantas se cree que reflejan las diferentes fuentes de entrada. La utilidad de los pigmentos de las plantas como indicadores de fuentes orgánicas dependerá grandemente de la magnitud de su entrada, sus tasas de descomposición y la

especificidad a una fuente particular. Aunque hay varios estudios que describen la distribución, abundancia y transformación de los pigmentos de plantas en ambientes pelágicos y sedimentarios, poco se conoce sobre sus tasas de descomposición [3].

Las tasas de reacción y transporte de la materia orgánica (pigmentos de plantas) en los sedimentos superficiales serán regidas por la advención y/o mezclas difusivas así como por las tasas de sedimentación. En los ambientes de aguas profundas, los procesos de deposición de los pigmentos en la columna de agua son lentos, mientras que en los sistemas turbios poco profundos este evento tiene menor importancia debido al rápido tiempo de sedimentación y a las reducidas tasas de fotoxidación. Entonces, la concentración de pigmentos de plantas en los sedimentos costeros tienden a ser relativamente más altas. Sin embargo, la rápida sedimentación y las tasas de resuspensión se ha demostrado que aumentan las transformaciones diagenéticas de los pigmentos vegetales en los sedimentos [3].

Uno de los principales problemas de la Laguna de Sinamaica es el deterioro en la calidad de sus aguas por el aporte continuo y directo de efluentes domésticos, agrícolas, drenaje de aguas provenientes de la explotación minera y poluentes atmosféricos. Esto causa un incremento en la carga de nutrientes que puede conducir a efectos adversos como la hipoxia en la columna de agua, o algo mucho más serio como el afloramiento de algas tóxicas. En algunas ocasiones se observa el desarrollo del fitoplancton y macrófitas a lo largo del río Limón, posiblemente como un resultado de la eutroficación [4, 5]. De esta manera, las determinaciones de pigmentos, específicamente de clorofila, feofitinas y carotenoides, son de importancia relevante en la evaluación de la calidad ambiental de los cuerpos de agua, pues los mismos se originan en la materia orgánica vegetal, y por lo tanto, pueden dar una idea de la intensidad con que la materia orgánica en descomposición se deposita en los sedimentos [1, 6].

Por estas razones, en este estudio se cuantificaron las concentraciones de clorofila, feofitinas, carotenoides, fosfatos, nitratos y amonio en los sedimentos de la Laguna de Sinamaica para

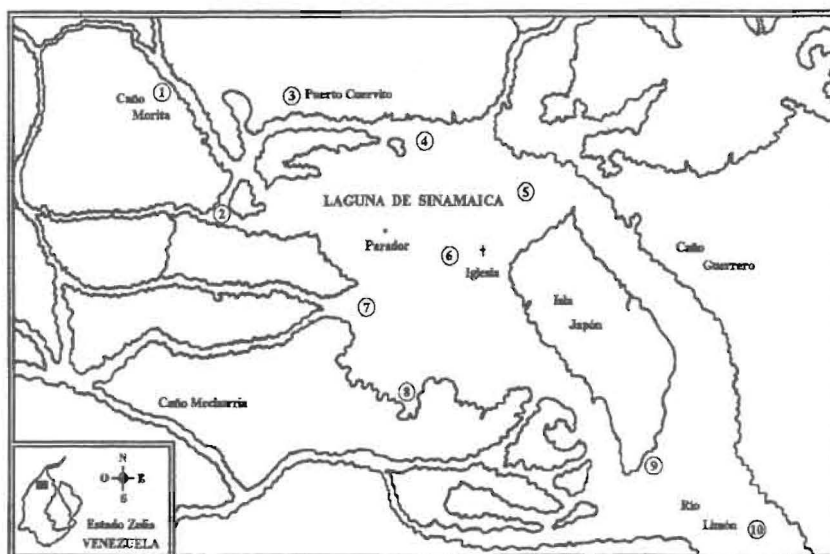


Figura 1. Ubicación de las estaciones de muestreo en la Laguna de Sinamaica.

conocer los posibles componentes que sirven como fuente de pigmentos así como la relación existente entre éstos y los nutrientes.

Materiales y Métodos

Área de estudio

La Laguna de Sinamaica está localizada en el municipio Páez al noroccidente del estado Zulia, Venezuela, entre los 11°00' y 11°20' de latitud norte y los 71°30' y 72°00' de longitud oeste. Está conformada por una extensión de agua proveniente del río Limón con un área de 65 km² y una profundidad media de 1.5 m. La vegetación de manglares y eneales que la circundan alcanza una superficie aproximada de 150 km² y se asienta en ella desde tiempos precoloniales, la población paraujana. Se encuentra rodeada de numerosos caños, ensenadas y manglares donde crece una diversidad de individuos que conforman una amplia variedad de recursos pesqueros y forestales potencialmente aprovechables [4, 5].

Muestreo

Se realizaron muestreos puntuales en 10 sitios de la Laguna de Sinamaica, tomando en cuenta las mezclas de aguas de diferentes salinidades, descargas residuales y las zonas de cre-

cimiento de macrófitas en 1993. De acuerdo a esto, los puntos de muestreo son los siguientes (Figura 1): 1. Caño Morita, 2. Caño El Caño, 3. Puerto Cuervito, 4. Sector El Barro, 5. Zona de Macrófitas, 6. La Iglesia, 7. Sector La Boquita, 8. Caño Mosquito, 9. Sector Nuevo Mundo, 10. Entrada río Limón.

Las muestras de sedimento se colectaron con una draga tipo Ekman, guardándolos en bolsas plásticas herméticas y protegidos de la luz con papel aluminio [4].

Análisis de las muestras

Pigmentos

Aproximadamente 4 g de sedimento húmedo centrifugado fueron extraídos con 25 mL de acetona 90% (v/v) en tubos de vidrio con tapa de baquelita, protegidos de la luz con papel aluminio y refrigerados por 24 h. El sobrenadante fue leído espectrofotométricamente en un Spectronic 21D de MILTON ROY a 480, 665 y 750 nm (turbiedad), repitiendo las lecturas a 665 y 750 nm luego de agregar 3 gotas de HCl 1:1. Se repitió el procedimiento hasta obtener un extracto claro. Los cálculos de las concentraciones de clorofila, feofitinas y carotenoides fueron realizados de acuerdo a las siguientes ecuaciones [7, 8]:

$$\text{Clorofila (mg/g sed)} = 26.7 (B - A) V / C \times L \quad (1)$$

$$\text{Feofitinas (mg/g sed)} = \frac{26.7 [(1.7 \times A) - B]}{V / C \times L} \quad (2)$$

$$\text{Carotenoides (mg/g sed)} = \frac{D \times 4 \times V}{C \times L} \quad (3)$$

$$\text{PT} = [\text{Clorofila}] + [\text{Feofitinas}] + [\text{Carotenoides}] \quad (4)$$

A: absorbancia a 665 nm después de la acidificación.

B: absorbancia a 665 nm antes de la acidificación.

C: peso del sedimento seco después de la extracción (g).

D: absorbancia a 480 nm.

V: volumen de acetona 90% utilizada en la extracción (mL).

L: longitud del paso de la luz en la celda (1.4).

PT: pigmentos totales (mg/g.sed.seco).

Fosfatos

A 2.5 g de sedimento se le adicionaron 50 mL de mezcla ácida $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HCl}$ 1 N, y se agitó durante 2 h y se filtró. Este extracto se neutralizó con una solución saturada de NaOH y se utilizó para la determinación de fosfatos por el método del ácido ascórbico. A 25 mL del extracto neutralizado se le adicionaron 4 mL de reactivo combinado, el cual contiene los siguientes reactivos en la proporción especificada para 100 mL: 50 mL de ácido sulfúrico 5 N, 5 mL de tartrato de antimonio y potasio 3×10^{-3} M, 15 mL de molibdato de amonio 1.6×10^{-2} M y 30 mL de ácido ascórbico 0.01 M. El complejo coloreado formado pudo ser medido a 840 nm espectrofotométricamente con un spectronic 21, con la elaboración de una curva de calibración [8, 9].

Nitratos

Se le adicionaron 50 mL de una solución de CuSO_4 0.002 N a 4 g de sedimento y se agitó por 10 min, posteriormente se agregó 1 mL de Ca(OH)_2 2 N y se filtró. A este extracto se le determinó la concentración de nitratos a través del método de reducción en la columna de cadmio. El nitrito producido fue determinado colorimétricamente con sulfanilamida y N-(1-naftil)etilendiamina, a una longitud de onda de 543 nm mediante una curva de calibración. Este método mide la suma de iones NO_2^- y NO_3^- , restando la

concentración de NO_2^- determinada sin reducción, se obtuvo la concentración de NO_3^- [8, 9].

Amonio

La cuantificación del amonio se realizó por el método potenciométrico directo. Se preparó un extracto adicionando 50 mL de KCl 2 N a 2.5 g de sedimento, con agitación constante por 10 min seguido de una filtración. A una alícuota de 25 mL del extracto se le adicionó 500 μL de ajustador de fuerza iónica ORION (pH-adjusting ISA), para ajustar el pH al requerido. El potencial de las muestras se registró utilizando un electrodo selectivo para amonio ORION Mod 9512, preparando la curva de calibración correspondiente [8, 10, 11].

Resultados y Discusión

Pigmentos

Los valores promedio de pigmentos en los sedimentos de la Laguna de Sinamaica se presentaron en: clorofila 2.37 mg/g sed, feofitinas 7.47 mg/g sed y carotenoides 7.57 mg/g sed. Las concentraciones promedio de pigmento por estación muestreada, se presentan en la Tabla 1.

De manera general, se observan bajas concentraciones de clorofila en todos los sitios muestreados, ubicándose los valores de feofitinas y carotenoides siempre por encima de los mismos, a excepción del sitio 1 (Caño Morita) donde fue máxima su concentración.

Cuando las células vegetales mueren, la clorofila es casi inmediatamente degradada a feofitinas y como la materia vegetal que llega al sedimento está total o parcialmente descompuesta, cabe esperarse encontrar la clorofila en forma de feofitinas [1, 6, 12].

Los carotenoides por su parte son abundantes en la naturaleza, estando presentes en los tejidos de las plantas como constituyentes de los procesos fotosintéticos y en algunas bacterias no fotosintéticas y hongos, siendo al igual que las feofitinas, buen índice de la cantidad de materia orgánica que se está depositando en el sedimento.

Del estudio de correlación de variables de acuerdo a $n = 10$, $p < 0.01 = 0.735$, $p < 0.05 = 0.602$, se observan valores significativos entre las concentraciones de clorofila y las de carotenoides

Tabla 1
Concentraciones promedio de pigmentos en muestras de sedimentos de la
Laguna de Sinamaica

Sitios de Muestreo	Pigmentos (mg/g.sed.seco)		
	Clorofila	Feofitinas	Carotenoides
1. Caño Morita	13.54 ± 3.64	5.34 ± 1.46	18.81 ± 2.09
2. Caño El Caño	0.98 ± 0.10	7.18 ± 0.68	4.97 ± 0.32
3. Puerto Cuervito	0.96 ± 0.16	4.30 ± 0.62	3.71 ± 0.75
4. Sector El Barro	0.86 ± 0.09	3.40 ± 0.30	2.46 ± 0.62
5. Zona de Macrófitas	1.87 ± 3.37	9.52 ± 3.75	10.16 ± 3.37
6. La Iglesia	1.18 ± 0.45	3.87 ± 1.27	4.43 ± 1.62
7. Sector La Boquita	2.91 ± 0.78	29.19 ± 2.12	20.55 ± 0.86
8. Caño Mosquito	0.20 ± 0.09	2.37 ± 0.11	1.96 ± 0.15
9. Sector Nuevo Mundo	0.63 ± 0.31	5.45 ± 1.78	3.44 ± 0.90
10. Entrada río Limón	0.59 ± 0.23	4.08 ± 2.48	5.23 ± 3.84

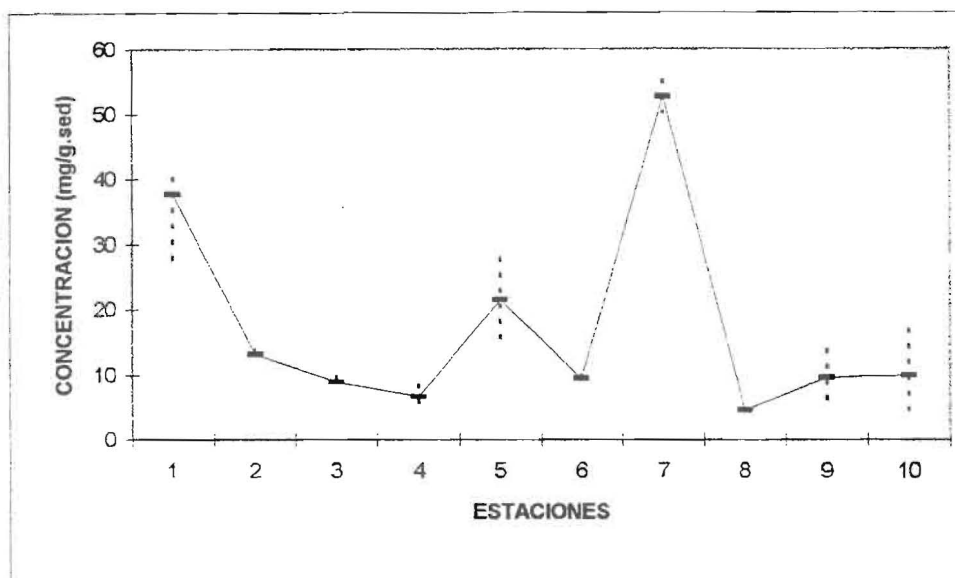


Figura 2. Concentraciones de pigmentos totales (PT) en muestras de sedimentos de la Laguna de Sinamaica.

($r = 0.737$), y una buena correlación inversa entre las de estos y las de feofitinas ($r = -0.844$). Si bien las concentraciones de carotenoides encontradas tendrían su fuente en las macrófitas acuáticas así como de la comunidad fitoplanctónica, especialmente de diatomeas y cyanophytas [2, 13, 14], estas son lo suficientemente altas como para suponer fuentes de origen alóctono, presen-

tándose principalmente en forma de luteína, zeaxantina y aloxantina, que son los carotenoides más estables [3].

Los valores más altos de pigmentos totales (PT) se presentaron en los sitios 1 (Caño Morita), 5 (Zona de Macrófitas) y 7 (Sector La Boquita) como se muestra en la Figura 2.

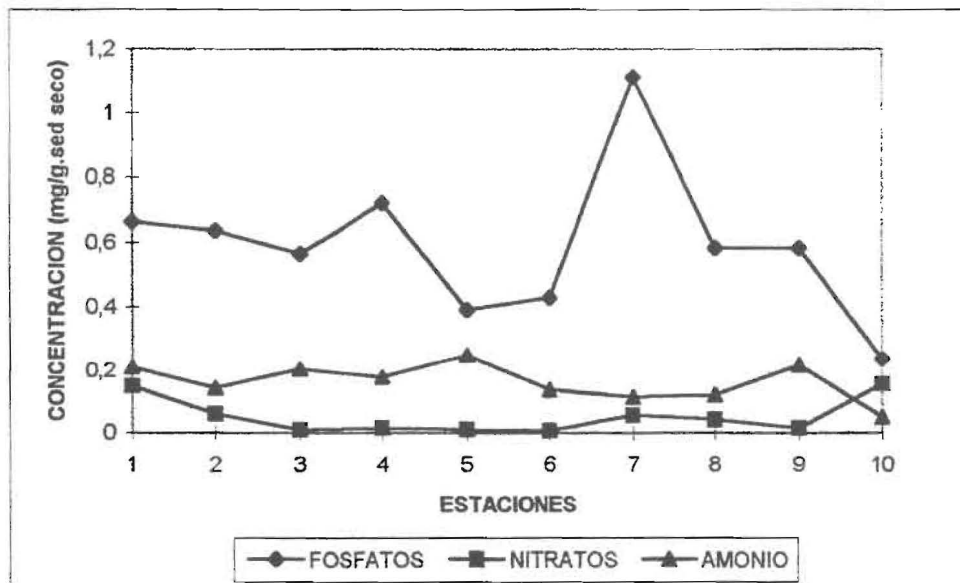


Figura 3. Concentraciones promedio de nutrientes en muestras de sedimentos de la Laguna de Sinamaica.

Las altas concentraciones de PT podrían estar siendo influenciadas directamente por la abundancia de las comunidades vegetales encontradas en estas zonas [13], tales como: *Rhizophora mangle*, *Typha domingensis*, *Nymphaea ampla*, *Eichhornia azurea*, *Panicum elephantipes*, *Echinochloa crus-galli*, *Sagittaria lancifolia*, *Salvinia auriculata*, *Ludwigia helmitorriza*, *Pistia stratiotes*, *Cerathophyllum muricatum* y *Limnium laevigatum*, entre otras [4, 14].

Nutrientes

Las concentraciones de nutrientes determinadas en las muestras de sedimento de la Laguna de Sinamaica se presentan en la Figura 3, estando los valores promedio en 0.593 mg/g.sed.seco para fosfatos, 0.051 mg/g.sed.seco para nitratos y 0.162 mg/g.sed.seco para amonio.

Tanto los fosfatos como las formas de nitrógeno evaluadas, nitrato y amonio, se presentaron en altas concentraciones. Estos valores permiten afirmar que los sedimentos de la Laguna de Sinamaica están actuando como una trampa para los principales nutrientes [4], los cuales bajo condiciones adecuadas podrían liberarse y contribuir a la eutroficación del sistema.

El nivel máximo del nitrato se encontró en el sitio 10 (Entrada río Limón), único lugar donde prevalece sobre las concentraciones de amonio, lo que indica que aquí se presentan condiciones de oxigenación adecuadas para que el nitrógeno se presente principalmente en esta forma. Los altos niveles de amonio detectados en la mayoría de los sitios de muestreo, evidencian la descomposición de materia orgánica, la cual influye directamente sobre la acumulación de los nutrientes y la liberación de pigmentos en la superficie de los sedimentos.

En cuanto a los nutrientes, sólo se observan correlaciones significativas entre el nitrato y el amonio ($r = 0.824$), evidenciando las altas tasas de descomposición imperantes en el sistema.

De acuerdo a las concentraciones detectadas para nutrientes y pigmentos, se presentan buenas correlaciones entre nitrato y feofitina ($r = 0.731$), el amonio y feofitina ($r = 0.739$), así como valores inversos significativos entre nitrato y clorofila ($r = -0.832$), amonio y clorofila ($r = -0.871$), nitrato y carotenoides ($r = -0.878$) y entre amonio y carotenoides ($r = -0.798$). Estos índices muestran la dependencia entre los nutrientes y las diferentes comunidades vegetales que aportan pigmentos, relación que se intensifica por la

presencia de un medio poco oxidante, favorecido por las condición eutrófica que se desarrolla en esta laguna [4, 12].

Conclusiones

Las altas concentraciones de pigmentos encontradas en los sedimentos de la Laguna de Sinamaica están influenciadas por las tasas de descomposición de la materia orgánica, así como también por la diversidad de plantas acuáticas que se desarrollan en la zona.

Los sedimentos de la Laguna de Sinamaica actúan como una trampa para nutrientes, hecho que favorece el desarrollo de comunidades vegetales indeseables, y que provoca un aumento en la concentración de pigmentos y otras sustancias, causando un efecto perjudicial sobre la calidad de sus aguas.

Referencias Bibliográficas

1. Yi Sun, M., Lee, C. and Aller, R.: Anoxic and oxic degradation of ^{14}C -labeled chloropigments and a ^{14}C -labeled diatom in Long Island Sound sediments. *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 38, No. 1, (1993), 1438-1451.
2. Bianchi, T. and Lambert, C.: Plant pigments as biomarkers of high-molecular-weight dissolved organic carbon. *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 40, No. 2, (1995), 422-428.
3. Bianchi, T., Dibb, J. and Findlay, S.: Early diagenesis of plant pigments in Hudson river sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol. 36, (1993), 517-527.
4. Romero G., María E.: Evaluación Químico Ambiental de la Laguna de Sinamaica. Tesis de Grado. Facultad Experimental de Ciencias. La Universidad del Zulia. (1993), 74.
5. Hernández R., Jim L.: Evaluación espacial y temporal de los parámetros fisicoquímicos y biológicos de la Laguna de Sinamaica. Tesis de Grado. Facultad Experimental de Ciencias. La Universidad del Zulia. (1996), 74.
6. Godoy P., Gonzalo J.: Estudio espacio-temporal de los parámetros físicos, químicos y biológicos en la zona estuarina del Río Manzanares (Cumaná-Venezuela). Tesis de Maestría. Instituto Oceanográfico. Universidad de Oriente. (1991), 185.
7. Egenton and MT Murphy: *Organic geochemistry*. Springer Verlag, Berlín, 1969.
8. Parra-Pardi, G.: Estudio integral sobre la contaminación del Lago de Maracaibo y sus afluentes. Ministerio del ambiente y de los recursos naturales renovables (MARNR). Dirección de investigación del ambiente. Venezuela, 1979.
9. American Public Health Association (Ed): *Standard methods for examination of water and wastewater*. Seventeen Edition. USA, 1989.
10. Alberta Environment. *The pollution control laboratory: Methods manual for chemical analysis of water and wastes*. Water analysis section, Canada, 1978.
11. ORION Research incorporated: *Instruction manual ammonia electrode model 9512*. Laboratory products group. USA, 1987.
12. Margalef, R.: *Limnología*. Ediciones Omega, S.A. Barcelona, España, 1983.
13. Bianchi, T., Findlay, S., Dawson, R.: Organic matter sources in the water column and sediments of the Hudson River Estuary: The use of plant pigments as tracers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Vol. 36, (1993), 359-376.
14. Barboza, F.: Plantas acuáticas predominantes en la Laguna de Sinamaica. Efectos de controles naturales sobre algunas macrófitas flotantes. (Resumen). II Seminario para la Conservación del Lago de Maracaibo y sus afluentes. ICLAM, 1992, 34.

Recibido el 25 de Junio de 1996

En forma revisada el 30 de Julio de 1997