

Contaminantes orgánicos persistentes en núcleos de sedimentos de la región sur de la Cuenca de las Californias

Persistent organic pollutants in sediment cores from the southern region of the Bight of the Californias

D.I. Partida-Gutiérrez¹

J.A. Villaescusa^{1*}

J.V. Macías-Zamora¹

F.F. Castellón²

¹ Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Apartado postal 453
Ensenada, CP 22800, Baja California, México
*E-mail: jvilla@uabc.mx

² DIPM - Universidad de Sonora
Blv. Luis Encinas Johnson s/n
Hermosillo, CP 83000, Sonora, México

Recibido en octubre de 2001; aceptado en diciembre de 2002

Resumen

En enero de 1998, se colectaron 4 núcleos de sedimentos para reconstruir la historia de la contaminación por compuestos orgánicos persistentes (COPs) en la región sur de la Cuenca de las Californias. Se determinaron 2 grupos de compuestos por métodos cromatográficos, los hidrocarburos del petróleo (hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos polinucleares) y los hidrocarburos clorados (pesticidas y bifenilos policlorados). Los hidrocarburos alifáticos (HA's) presentaron bajas concentraciones de 0.30 a 3.38 $\mu\text{g g}^{-1}$ y mostraron un origen alóctono biogénico. Las concentraciones de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's) fluctuaron entre 0.99 y 673 ng g^{-1} . La distribución de los homólogos de alquilo y los índices compuestos mostraron una clara dominancia de HAP's de origen petrogénico. Los hidrocarburos clorados presentaron un máximo superficial y un decremento con la profundidad hasta niveles no detectables. Las concentraciones de bifenilos policlorados (BPC's) estuvieron comprendidas entre 0.18 y 7.15 ng g^{-1} y para pesticidas entre 0.09 y 19.71 ng g^{-1} . Los pesticidas más frecuentemente encontrados fueron el *p,p'*-DDT y sus metabolitos (*p,p'*-DDE y *p,p'*-DDD). Otros pesticidas detectados fueron el γ -clordano e isómeros del BHC (α y γ). La estratigrafía de los núcleos fue realizada por marcadores moleculares (hidrocarburos clorados), y a partir de éstos se calculó una tasa de sedimentación entre 0.17 y 0.55 cm año^{-1} .

Palabras clave: compuestos orgánicos persistentes, núcleos de sedimentos, Cuenca de las Californias.

Abstract

In January 1998, four sediment cores were collected to reconstruct the history of contamination by persistent organic compounds in the southern region of the Bight of the Californias. Two groups of compounds were determined using chromatographic methods: petroleum hydrocarbons (aliphatic hydrocarbons, AHs, and polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs) and chlorinated hydrocarbons (pesticides and polychlorinated biphenyls, PCBs). The AHs had low concentrations, from 0.30 to 3.38 $\mu\text{g g}^{-1}$, and presented a biogenic allocthonous origin. The PAH concentrations ranged from 0.99 to 673 ng g^{-1} . The distribution of the alkyl homologues and the compound indices showed a clear predominance of PAHs of petrogenic origin. The chlorinated hydrocarbons presented a surface maximum, decreasing with depth to non-detectable levels. The PCB concentrations ranged from 0.18 to 7.15 ng g^{-1} and pesticides from 0.09 to 19.71 ng g^{-1} . The pesticides that occurred most frequently were *p,p'*-DDT and its metabolites (*p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD). Other pesticides detected were γ -chlordane and BHC isomers (α and γ). The stratigraphy of the cores was carried out with molecular markers (chlorinated hydrocarbons), which were used to calculate a rate of sedimentation of 0.17 to 0.55 cm yr^{-1} .

Key words: persistent organic compounds, sediment cores, Bight of the Californias.

Introducción

La cuenca de las Californias se extiende desde Punta Concepción en Santa Bárbara, California, E.U.A., hasta Cabo Colonett en Baja California, México. En esta área se vierten los desechos de las plantas de tratamiento de aguas residuales de San Diego, Los Angeles y los condados de Orange y Ventura, en E.U.A., y de Tijuana y Ensenada, en México, además de descargas clandestinas (Bascom, 1982). En esta zona, las aguas residuales son la principal fuente de un grupo de compuestos conocido como contaminantes orgánicos persistentes (COPs). En este grupo se incluyen moléculas como los hidrocarburos del petróleo y los hidrocarburos clorados que, por sus características lipofílicas y persistencia en el medio, tienden a bioacumularse y biomagnificarse en los diferentes niveles ecológicos.

Los hidrocarburos del petróleo incluyen una amplia gama de compuestos con diferentes propiedades físicas y químicas. Los de mayor importancia ambiental son los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs), debido a que algunos de ellos han probado ser tóxicos, mutagénicos y carcinogénicos. Los HAP pueden originarse por pirólisis, petrogénesis o por diagénesis temprana (aromatización *in situ*). En contraste, los hidrocarburos alifáticos (HA) no han mostrado efectos adversos sobre la biota, pero su estudio ha sido utilizado ampliamente para diferenciar entre fuentes biogénicas (marinas o terrestres) y petrogénicas de la materia orgánica (Blumer *et al.*, 1971; Venkatesan *et al.*, 1980; Wakeham, 1996; Tran *et al.*, 1997)

Los hidrocarburos clorados son compuestos sintéticos químicamente estables e hidrofóbicos. Aunque en este grupo se incluyen los compuestos más tóxicos conocidos por el hombre, como dioxinas y dibenzofuranos, debido a su uso y su amplia distribución en el medio los bifenilos policlorados (BPCs) y los pesticidas organoclorados son más importantes desde el punto de vista ambiental. La síntesis industrial de los BPCs se inició en la década de los treinta. Estos compuestos fueron utilizados ampliamente en la industria eléctrica, posteriormente fueron introducidos a productos como pinturas, recubrimientos, aislantes, adhesivos, antiinflamantes del plástico, protectores del caucho, revestimiento del acero y en la industria del papel, alcanzando sus máximos niveles de uso a mediados de los años sesenta y principios de los setenta (Swackhamer y Armstrong, 1988). Sin embargo, debido a su efecto sobre los organismos, a finales de los setenta fueron prohibidos en los E.U.A. por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés).

Entre los pesticidas organoclorados que fueron más utilizados en la agricultura se encuentran el DDT, el clordano, el hexaclorociclohexano (BHC), el dieldrín, el endrín y el aldrín. Los bajos costos de fabricación del *p,p'*-DDT (diclorodifenil tricloroetano), además de su amplio espectro de actividad insecticida y baja toxicidad para la biota, hicieron de este pesticida el más empleado entre 1969 y 1974, después de lo cual su uso fue restringido en E.U.A. A partir de la

Introduction

The Bight of the Californias extends from Point Conception in Santa Barbara, California (USA), to Cabo Colonett in Baja California (Mexico). This area receives the effluents of the wastewater treatment plants of San Diego, Los Angeles, Orange and Ventura Counties, in the United States, and of Tijuana and Ensenada, in Mexico, in addition to other clandestine discharges (Bascom, 1982). In this area, wastewaters are the main source of a group of compounds known as persistent organic pollutants (POPs). This group includes molecules such as petroleum hydrocarbons and chlorinated hydrocarbons that, because of their lipophilic characteristics and persistence in the environment, tend to bioaccumulate and biomagnify in the different ecological levels.

Petroleum hydrocarbons comprise a wide range of compounds with different physical and chemical properties. The most environmentally significant are the polynuclear aromatic hydrocarbons, as some of them have proven to be toxic, mutagenic and carcinogenic; they can originate from pyrolysis, petrogenesis or early diagenesis (*in situ* aromatization). In contrast, aliphatic hydrocarbons have not been found to adversely affect the biota; however, they have been widely studied to differentiate between biogenic (marine or terrestrial) and petrogenic sources of organic matter (Blumer *et al.*, 1971; Venkatesan *et al.*, 1980; Wakeham, 1996; Tran *et al.*, 1997).

Chlorinated hydrocarbons are synthetic compounds, chemically stable and hydrophobic. Even though this group includes the most toxic compounds known to man, such as dioxins and dibenzofurans, the polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides are more important from an environmental point of view because of their extensive use and wide distribution in the environment. The commercial manufacture of PCBs began in the 1930s. These compounds were at first widely used in the electrical industry, and then in other products such as paints, coolants, insulating materials, adhesives, plastics, rubber, printing inks and carbonless paper. The use of PCBs peaked in the mid-1960s and early 1970s (Swackhamer and Armstrong, 1988); however, due to their detrimental effect on organisms, they were banned in the late 1970s by the US Environmental Protection Agency.

Chlordane, DDT, hexachlorocyclohexane (BHC), dieldrin, endrin and aldrin were among the organochlorine pesticides most extensively used in agriculture. The most widely used between 1969 and 1974 was *p,p'*-DDT (dichlorodiphenyl trichloroethane), because of its low manufacturing costs, wide spectrum of insecticide activity and low toxicity for the biota; its use was later restricted in the United States. Following the regulation of organochlorine pesticide use, they were substituted by organophosphates, carbofurans and carbamates, among others, due to their greater solubility, lower residence time and lower rates of bioaccumulation (Domagalski and Kuivila, 1993; Venkatesan *et al.*, 1999).

The study of the recent historic accumulation of organic pollutants in the American part of the Bight of the Californias

reglamentación en el uso de los pesticidas organoclorados, éstos fueron substituidos por organofosforados, carbofuranos y carbamatos, entre otros, debido a su mayor solubilidad, menor tiempo de residencia y menores tasas de bioacumulación (Domagalski y Kuivila, 1993; Venkatesan *et al.*, 1999).

El estudio de la acumulación histórica reciente de contaminantes orgánicos en la parte estadounidense de la Cuenca de las Californias está relativamente bien documentado (Venkatesan *et al.*, 1980; Domagalski y Kuivila, 1993; Van Geen y Luoma, 1999; Venkatesan *et al.*, 1999; Eganhouse y Pontolillo, 2000; Eganhouse *et al.*, 2000; entre otros). Sin embargo, en la parte sur de la Cuenca de las Californias, que corresponde a la costa mexicana, sólo se cuenta con estudios de la contaminación por compuestos orgánicos persistentes en sedimentos superficiales (Salas-Flores, 1984; Macías-Zamora, 1996; Mendoza-Vega, 1996; Villegas-Jiménez *et al.*, 1996; Macías-Zamora *et al.*, 1997; Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1998). Debido a estas razones, el presente trabajo tiene como objetivo principal describir la variación vertical de los COPs con el fin de obtener una perspectiva histórica de la contaminación orgánica en esta región.

Área de estudio

El área de estudio se sitúa entre los 31°50' y 32°26' N y los 117°24' y 117°44' W (fig. 1). Su topografía es accidentada, presentando cuencas y cañones submarinos que actúan como trampas de sedimentos finos y de material particulado provenientes de aguas de escurrimiento, de descargas o de actividades de dragado. Algunas de estas cuencas se encuentran completamente cerradas o semicerradas, lo que le confiere a la zona una circulación característica (Niiler *et al.*, 1989; Bookman, 1990; Dailey *et al.*, 1993).

La Cuenca de las Californias limita al oeste con la Corriente de California que presenta una circulación de norte a sur. Al este hay un giro ciclónico permanente, el Remolino del Sur de California, que rompe la Corriente de California y lleva agua hacia el norte (a través de la Contracorriente de California) y al centro de la cuenca. Este remolino está bien desarrollado en verano y otoño, pero es débil en invierno y primavera.

Las características físicas de la zona, a pequeña escala, están regidas por la topografía, pero los cambios ambientales generalmente son a gran escala, principalmente de tipo interanual como el fenómeno de El Niño.

Materiales y métodos

En enero de 1998 se colectaron 4 núcleos de sedimento, a bordo del B/O *Francisco de Ulloa* a profundidades aproximadas de 1,500 m (fig. 1). Los sedimentos fueron colectados con un nucleador de caja de acero inoxidable (tipo *box corer*) de 40 × 40 × 60 cm y con un nucleador de gravedad de acero inoxidable de 1 m × 10 cm. Los núcleos fueron extruados, seccionados cada centímetro, y almacenados a -20°C hasta su análisis en el laboratorio.

is relatively well documented (Venkatesan *et al.*, 1980; Domagalski and Kuivila, 1993; Van Geen and Luoma, 1999; Venkatesan *et al.*, 1999; Eganhouse and Pontolillo, 2000; Eganhouse *et al.*, 2000, among others). However, in the southern part of the Bight of the Californias, which corresponds to the Mexican coast, studies have only been conducted on the POCs in surface sediments (Salas-Flores, 1984; Macías-Zamora, 1996; Mendoza-Vega, 1996; Villegas-Jiménez *et al.*, 1996; Macías-Zamora *et al.*, 1997; Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1998). Therefore, this study aims to describe the vertical variation of POCs in order to obtain a historical perspective of the organic contamination in this region.

Study area

The study area is located between 31°50' and 32°26' N, and 117°24' and 117°44' W (fig. 1). The topography is accidented, with basins and submarine canyons that act as traps for fine sediments and particulate matter from drainage waters, wastewaters or dredging activities. Some of these basins are semi- or completely closed, conferring a characteristic circulation to the area (Niiler *et al.*, 1989; Bookman, 1990; Dailey *et al.*, 1993).

The Bight of the Californias limits to the west with the California Current, which flows from north to south. A permanent cyclonic gyre is found to the east, the Southern California

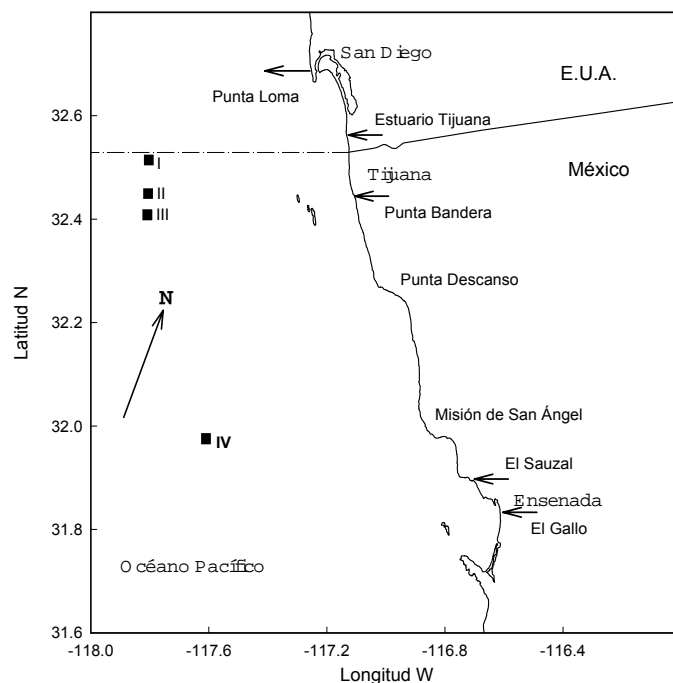


Figura 1. Localidades de los núcleos de sedimentos de la región Sur de la Cuenca de las Californias. Los núcleos I y IV fueron tomados con nucleador de caja. Los núcleos II y III fueron tomados con nucleador de gravedad.

Figure 1. Location of the sediment cores from the southern part of the Bight of the Californias. Cores I and IV were collected with a box corer. Cores II and III were collected with a gravity corer.

Las muestras fueron analizadas por la técnica propuesta por Zeng y Vista (1997), que se resume de la siguiente manera: Se colocaron 15 g de sedimento seco en un dedal (*Thimble*) de extracción al que se le agregó una mezcla de estándares de recuperación. Los contaminantes orgánicos fueron extraídos en un sistema Soxhlet por 12 horas (1 ciclo/4 min) con 200 mL de diclorometano al cual se le agregó fibra de cobre activado con HCl para eliminar el azufre elemental. Las muestras fueron concentradas en un sistema Kuderna-Danish, posteriormente se transfirieron a un tubo de concentración de 25 mL, se intercambió el solvente por hexano y se concentraron a 1 mL con un flujo suave de N₂ con calidad de ultra alta pureza.

La separación y purificación del extracto se realizó por cromatografía líquida en una columna cromatográfica de 11 × 300 mm. La columna se empacó en secuencia con un tapón de fibra de vidrio, 0.5 cm de arena calcinada, 12 cm de gel de sílice desactivado al 3% con agua (grado HPLC) en suspensión con hexano, 6 cm de alúmina desactivada al 3% con agua (grado HPLC) en suspensión con hexano y 0.5 cm de arena calcinada. El extracto fue transferido (0.5 mL) a la columna y se eluyó en secuencia con 15 mL de hexano –para extraer la fracción alifática– y posteriormente con 40 mL de hexano:diclorometano (70:30 v/v) para extraer los hidrocarburos aromáticos y los clorados. Ambas fracciones fueron concentradas a 0.5 mL.

Hidrocarburos alifáticos (HAs)

La fracción alifática fue analizada en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 Plus con detector de ionización de flama (GC/FID). Manualmente se inyectaron 2 µL del extracto en modo splitless (tiempo de retardo del solvente: 0.90 min) en una columna capilar HP-5 de 30 m de longitud, 320 µm de diámetro y 0.25 µm de espesor. La temperatura de la columna fue programada de 70°C (3 min) a 300°C (25 min) a una razón de 7°C/min. Se utilizó hidrógeno como gas acarreador, a una presión constante de 8 mPa. La temperatura del inyector fue mantenida a 275°C y la del detector a 315°C.

La cuantificación se realizó por el método del estándar externo. Los estándares utilizados fueron la mezcla UST-310 (C₁₇, C₁₈, pristano y fitano) y la mezcla SFL-601 (C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, C₃₄, C₃₆, C₃₈, C₄₀) de Ultra Scientific.

Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs)

La fracción aromática fue analizada en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II acoplado a un espectrómetro de masas HP 5972 (GC/MS), equipado con un inyector automático HP 7673 y control electrónico de presión. La muestra se inyectó en modo splitless (tiempo de retardo del solvente: 1 min) en una columna HP-5MS de 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm. La temperatura del inyector fue mantenida a 280°C y la línea de transferencia a 300°C. La temperatura de la columna se programó de 70°C (3.00 min) a 300°C (26 min) a

Eddy, that interrupts the California Current and transports water northwards (through the California Countercurrent) and to the center of the bight. This eddy is strong in summer and autumn, but weak in winter and spring.

The small-scale physical characteristics are restricted by the area's topography, but environmental changes usually occur on a large scale and are mainly interannual, such as the El Niño phenomenon.

Materials and methods

In January 1998, four sediment cores were collected from an approximate depth of 1500 m, aboard the R/V *Francisco de Ulloa* (fig. 1). The sediments were collected with a stainless steel box corer (40 × 40 × 60 cm) and a stainless steel gravity corer (1 m × 10 cm). The cores were extracted, sectioned into 1-cm subsamples and stored at –20°C until their analysis in the laboratory.

The samples were analyzed according to the technique proposed by Zeng and Vista (1997), as follows: 15 g of dry sediment were placed in an extraction thimble and a mixture of recovery standards was added. The organic pollutants were Soxhlet extracted for 12 h (1 cycle/4 min) with 200 mL of dichloromethane, to which activated copper granules were added for sulphur removal. The samples were concentrated in a Kuderna-Danish system and then transferred to a 25-mL concentration tube; the solvent was exchanged for hexane and the samples were concentrated to 1 mL with a soft flow of ultra high purity N₂.

The extract was separated and purified by liquid chromatography in a 11 × 300-mm chromatographic column. The column was packed in sequence with a fibreglass layer, 0.5 cm of calcinated sand, 12 cm of silica gel 3% deactivated with water (HPLC grade) in suspension with hexane, 6 cm of alumina (3% deactivated with water HPLC grade) in suspension with hexane, and 0.5 cm of calcinated sand. The extract was transferred (0.5 mL) to the column and eluted in sequence with 15 mL of hexane to extract the aliphatic fraction, and then with 40 mL of hexane:dichloromethane (70:30 v/v) to extract the aromatic hydrocarbons and chlorates. Both fractions were concentrated to 0.5 mL.

Aliphatic hydrocarbons (AHs)

The aliphatic fraction was analyzed in a Hewlett Packard 6890 Plus gas chromatograph with a flame ionization detector (GC/FID). Manually, 2 µL of the extract were injected in splitless mode (solvent delay: 0.90 min) into a HP-5 capillary column, 30 m in length, 320 µm in diameter and 0.25 µm in width. The column temperature was programmed from 70°C (3 min) to 300°C (25 min), at 7°C/min. Hydrogen was used as carrier gas at a constant pressure of 8 mPa. The temperature of the injector was 275°C and of the detector, 315°C.

Quantification was done using the external standard method. The Ultra Scientific standards used were the UST-310 mixture (C₁₇, C₁₈, pristane and phytane) and the SFL-601

una razón de 5°C/min. El gas transportador fue Helio programado para flujo constante de 1 mL/min. El espectrómetro de masas se operó en el modo de monitoreo de ión total, en un intervalo 50 a 550 m/z (impacto de electrones de 70 eV, detector a 2000 V, 1.5 barridos/s, tiempo de colecta/ión de 40 ms).

La cuantificación se realizó por el método del estándar interno, agregando una mezcla de HAPs deuterados (naftaleno-d₈, fenantreno-d₁₀, acenafteno-d₁₀, acenaftileno-d₁₀, perileno-d₁₂, de UltraScientific) al inicio de la extracción, y un estándar de recuperación (p-terfenil-d₁₄, de UltraScientific) antes de la cuantificación. Se identificaron 28 compuestos, para lo cual se inyectó una mezcla estándar que contenía naftaleno, SC₁-naftaleno, bifenil, SC₂-naftaleno, acenaftileno, acenafteno, SC₃-naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, SC₁-fenantreno, 3,6-dimetilfenantreno, fluoranteno, pireno, 2,3-benzofluoreno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno, 9,10-difenilanthraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno (AccuStandard).

Control de Calidad. Se realizaron blancos de procedimiento y se analizaron estándares de referencia HS-3 y SMBE6 de los laboratorios NRCC (National Research Council of Canada) y SCCWRP (Southern California Coastal Water Research Project), respectivamente. Las muestras analizadas presentaron del 60 al 101% de recuperación.

Hydrocarbons chlorados

Los pesticidas y BPCs fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP 6890 Plus, equipado con un detector de captura de electrones (GC/ECD). Las muestras se inyectaron manualmente en modo splitless (tiempo de retardo del solvente: 0.75 min) en una columna capilar de sílica fundida DB-XLB de 60 m de longitud, 320 µm de diámetro y 0.25 µm de espesor. La temperatura de la columna fue programada de 60°C a 300°C (25 min), con tres rampas de temperatura, la primera a 150°C (15°C min⁻¹), la segunda a 250°C (2°C min⁻¹) y la tercera de 300°C (5°C min⁻¹), con un tiempo total de corrida de 92 min. Como gas acarreador se usó Helio a una presión constante de 25 Psi. La temperatura del inyector fue mantenida a 275°C y la del detector a 325°C.

La cuantificación se realizó con el método del estándar interno. Para ello se agregaron como estándar interno una mezcla de tetracloro-m-xileno (TCMX), BPC₆₅ y BPC₂₀₉, al inicio de la extracción, y el estándar de recuperación (BPC₃₀ y BPC₂₀₅) antes de la inyección. Los compuestos fueron identificados y cuantificados con referencia a una mezcla estándar (AccuStandard) que contenía 40 compuestos de BPCs (congéneres 18, 28, 52, 49, 44, 37, 74, 70, 66, 101, 99, 119, 81, 87, 77, 110, 151, 123, 149, 118, 114, 153, 105, 168, 138, 158, 187, 183, 126, 128, 167, 177, 156, 157, 180, 170, 169, 189, 194, 206) y una mezcla de pesticidas (α-BHC, γ-BHC, β-BHC, heptacloro, aldrín, heptacloro epóxico, γ-clordano, α-clordano, endosulfán I, p,p'-DDE, dieldrín, endrín, p,p'-DDD,

mixture (C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, C₃₄, C₃₆, C₃₈, C₄₀).

Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs)

The aromatic fraction was analyzed in a Hewlett Packard 5890 II gas chromatograph coupled with a HP 5972 mass spectrometer (GC/MS), equipped with an automatic HP 7673 injector and electronic pressure control. The sample was injected in splitless mode (solvent delay: 1 min) into a HP-5MS column, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm. The injector temperature was 280°C and transfer line, 300°C. The column temperature was programmed from 70°C (3 min) to 300°C (26 min), at 5°C/min. The gas carrier was helium, programmed for a constant flow of 1 mL/min. The mass spectrometer was operated under the total ion monitoring mode in a range of 50 to 550 m/z (electron impact of 70 eV, detector at 2000 V, 1.5 scans/s, collection time/ion of 40 ms).

Quantification was done using the internal standard method, adding a mixture of deuterated PAHs (naphthalene-d₈, phenanthrene-d₁₀, acenaphthene-d₁₀, acenaphthylene-d₁₀, perylene-d₁₂, from Ultra Scientific) prior to extraction and a recovery standard (p-terphenyl-d₁₄, Ultra Scientific) prior to quantification. Twenty-eight compounds were identified, for which a standard mixture was injected that contained naphthalene, SC₁-naphthalene, biphenyl, SC₂-naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, SC₃-naphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene, SC₁-phenanthrene, 3,6-dimethylphenanthrene, fluoranthene, pyrene, 2,3-benzofluorene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(e)pyrene, benzo(a)pyrene, perylene, 9,10-diphenylanthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene (AccuStandard).

Quality control. Procedural blanks were analyzed, as well as the HS-3 and SMBE6 reference standards, from the National Research Council of Canada (NRCC) and Southern California Coastal Water Research Project (SCCWRP), respectively. The samples analyzed presented from 60% to 101% recovery.

Chlorinated hydrocarbons

The pesticides and PCBs were analyzed in a HP 6890 Plus gas chromatograph, equipped with an electron capture detector (GC/ECD). The samples were injected manually in splitless mode (solvent delay: 0.75 min) into a DB-XLB fused silica capillary column, 60 m × 320 µm × 0.25 µm. The column temperature was programmed from 60°C to 300°C (25 min), with three ramps, the first at 150°C (15°C min⁻¹), the second at 250°C (2°C min⁻¹) and the third at 300°C (5°C min⁻¹), with a total run time of 92 min. The gas carrier was helium at a constant pressure of 25 Psi. The temperature of the injector was 275°C and that of the detector, 325°C.

The internal standard method was used for the quantification. A mixture of tetrachloro-m-xylene (TCMX), PCB₆₅ and PCB₂₀₉ was added as internal standard prior to the extraction,

endosulfán II, endrín aldehído, p,p'-DDT, endosulfán sulfato, metoxicloro). Los BPCs fueron confirmados con un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS).

Control de calidad. Se analizaron estándares de referencia HS-1 y SMBE6 de NRCC y SCCWRP, respectivamente. Las muestras analizadas presentaron del 52 al 120% de recuperación.

Límite de detección

El límite de detección de los compuestos orgánicos fue calculado por el método propuesto por Foley y Dorsey (1984) y Vial y Jardy (1999). Los valores oscilaron entre 0.003–0.188 $\mu\text{g g}^{-1}$ (promedio = 0.079 $\mu\text{g g}^{-1}$) para los HAs, 0.026–0.148 ng g^{-1} (promedio = 0.085 ng g^{-1}) para los HAPs, 0.3–7 ng g^{-1} (promedio = 3 pg g^{-1}) para los BPCs, y 0.05–56 pg g^{-1} (promedio = 3.8 pg g^{-1}) para pesticidas.

Área superficial

El área superficial de los sedimentos fue determinada por el método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) multipuntos, en un analizador Micromeritics modelo Gemini. Para el análisis se emplearon 0.5 g de sedimento seco. Previo al análisis, las muestras fueron tratadas a 350°C durante 12 horas para remover la materia orgánica y posteriormente degasificadas durante 2 horas en una atmósfera de argón a 200°C. Para la calibración se utilizaron 5 puntos dentro del rango de presiones relativas (P/Po) de 0.1 a 0.3. Para determinar la reproducibilidad se emplearon dos estándares, uno de área superficial baja (kaolinita de $16.2 \pm 0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y otro de área superficial alta (sílica-alúmina de $218 \pm 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Carbón y nitrógeno orgánico total

Para el análisis de CN en los sedimentos se empleó un analizador elemental Exeter Analytical, modelo CEC 440HA. Previo al análisis, 0.5 g de muestra fueron tratados con HCl por 24 h para eliminar los carbonatos.

Resultados y discusión

Características sedimentológicas

Los sedimentos fueron muy homogéneos en sus características sedimentológicas, el área superficial varió entre 7.62 y 17.54 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, valores característicos de las arcillas (fig. 2a).

Los perfiles del carbón orgánico total (COT) se muestran en la figura 2b. Los porcentajes de COT fluctuaron entre 1.56 y 2.73. La uniformidad en los perfiles, tanto de COT como del área superficial, puede estar relacionada con un flujo constante de material particulado relativamente homogéneo en tamaño y composición de COT. La baja correlación entre el área

and the recovery standard (PCB₃₀ and PCB₂₀₅) was added prior to injection. The compounds were identified and quantified in relation to a standard mixture (AccuStandard) that contained 40 PCBs (congeners 18, 28, 52, 49, 44, 37, 74, 70, 66, 101, 99, 119, 81, 87, 77, 110, 151, 123, 149, 118, 114, 153, 105, 168, 138, 158, 187, 183, 126, 128, 167, 177, 156, 157, 180, 170, 169, 189, 194, 206) and a mixture of pesticides (α -BHC, γ -BHC, β -BHC, heptachloro, aldrin, heptachloro-epoxy, γ -chlordane, α -chlordane, endosulfan I, p,p'-DDE, dieldrin, endrin, p,p'-DDD, endosulfan II, endrin aldehyde, p,p'-DDT, endosulfan sulphate, methoxychlor). A gas chromatograph with a mass spectrometer (GC/MS) was used to determine the PCBs.

Quality control. The HS-1 and SMBE6 reference standards, from the NRCC and SCCWRP laboratories, respectively, were analyzed. The samples presented from 52% to 120% recovery.

Detection limit

The detection limit of the organic compounds was calculated according to the method proposed by Foley and Dorsey (1984) and Vial and Jardy (1999). The values ranged from 0.003 to 0.188 $\mu\text{g g}^{-1}$ (average = 0.079 $\mu\text{g g}^{-1}$) for AHs, from 0.026 to 0.148 ng g^{-1} (average = 0.085 ng g^{-1}) for PAHs, from 0.3 to 7.0 pg g^{-1} (average = 3 pg g^{-1}) for PCBs, and from 0.05 to 56 pg g^{-1} (average = 3.8 pg g^{-1}) for pesticides.

Surface area

The surface area of the sediments was determined using the multipoint BET (Brunauer-Emmett-Teller) method, in a Micromeritics Gemini analyzer. For the analysis, 0.5 g of dry sediment was used. Prior to the analysis, the samples were treated at 350°C for 12 h to remove organic matter and then degassed for 2 h in an argon atmosphere at 200°C. For the calibration, five points within the relative pressure range (P/Po) of 0.1 to 0.3 were used. To determine the reproducibility, two standards were used: one of low surface area (kaolinite of $16.2 \pm 0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the other of high surface area (silica/alumina of $218 \pm 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Total organic carbon and nitrogen

To analyze the CN in the sediments, an Exeter Analytical elemental analyzer, model CEC 440HA, was used. Prior to the analysis, 0.5 g of the sample were treated with HCl for 24 h to remove the carbonates.

Results and discussion

Sediment characteristics

The sediments presented homogeneous characteristics. The surface area ranged from 7.62 to 17.54 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, characteristic values for clay sediments (fig. 2a).

superficial y el porcentaje de COT ($r^2 = 0.06$ a 0.48) puede deberse a la poca variabilidad del área superficial y a una relativa degradación del material orgánico después de su depositación, tal como lo sugiere el comportamiento del COT con la profundidad (fig. 2b).

La razón C/N osciló entre 7.23 y 8.09 (fig. 2c) que sugiere que la materia orgánica presente en los sedimentos puede ser una mezcla de origen marino y terrestre altamente degradada (Pereira *et al.*, 1999). Los valores de esta razón son menores que los esperados (8.8 y 10), lo que indica un enriquecimiento en N probablemente asociado al ingreso de material orgánico lábil proveniente de zonas profundas y aportes menores de detritus de origen terrestre. Sin embargo, no pueden descartarse otros factores tales como la acumulación de sedimentos pobres en materia orgánica y/o la dilución con material orgánico de origen alóctono.

The total organic carbon (TOC) profiles are shown in figure 2b. The TOC values fluctuated between 1.56% and 2.73%. The uniformity in the profiles, of both TOC and surface area, can be related to a constant flow of particulate matter, relatively homogeneous in size, and TOC composition. The low correlation between surface area and TOC percentage ($r^2 = 0.06$ – 0.48) can be due to the low variability of the surface area and to a relative degradation of the organic material after being deposited, as suggested by the behaviour of TOC with depth (fig. 2b).

The C/N ratio ranged from 7.23 to 8.09 (fig. 2c); this suggests that the organic material found in the sediments is a mixture of highly degraded terrestrial and marine origin (Pereira *et al.*, 1999). The values obtained for this ratio are lower than expected (8.8 and 10), indicating N enrichment, probably associated with the input of labile organic material

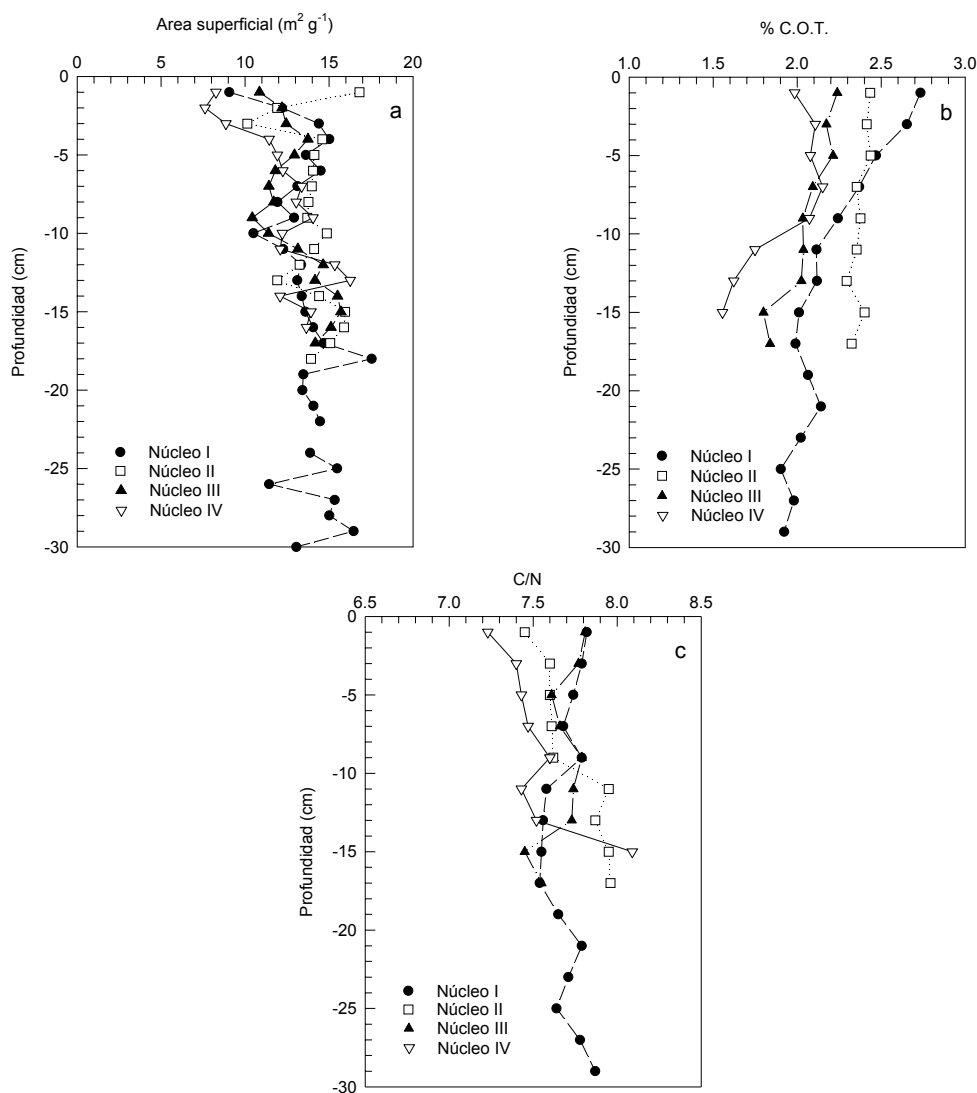


Figura 2. Características sedimentológicas observadas en núcleos de sedimentos de la región sur de la Cuenca de las Californias: (a) área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$); (b) carbono orgánico total (%); (c) razón C/N.

Figure 2. Characteristics of the sediment cores from the southern part of the Bight of the Californias: (a) surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$); (b) total organic carbon (%); (c) C/N ratio.

La homogeneidad de las propiedades sedimentológicas con la profundidad nos sugiere que estos factores no controlan la variabilidad de los COPs en estos sedimentos.

Hidrocarburos alifáticos (HAs)

Las concentraciones de HAs fluctuaron entre 0.3 a 3.38 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fig. 3a). Las concentraciones más altas de HAs se encontraron en el núcleo I. Sin embargo, los valores encontrados en este estudio son bajos cuando se comparan con los encontrados en algunas cuencas, como Santa Bárbara y Santa Mónica, en el sur de California, pero similares a los reportados para sedimentos costeros de Baja California y sedimentos profundos de Norteamérica y Europa (Farrington *et al.*, 1977; Venkatesan *et al.*, 1980, 1987; Cranwell y Koul, 1989; Kennicutt y Brooks, 1990; Steinhauer y Boehm, 1992; Wakeham, 1996; Macías-Zamora, 1996; Macías-Zamora *et al.*, 1997; Tran *et al.*, 1997).

En ninguna de las muestras analizadas se encontró mezcla compleja sin resolver (UCM, por sus siglas en inglés), ni compuestos ramificados (como pristano y fitano) característicos del petróleo, lo que sugiere una fuente biogénica para los hidrocarburos acumulados en estos sedimentos. La presencia de HAs de cadenas largas de 27 a 33 carbonos, con una marcada preferencia por carbonos impares (dominancia del n-C₂₉), se relaciona con el aporte de materia orgánica originada a partir de plantas vasculares terrestres. Además, la ocurrencia y dominancia del alcano n-C₂₉ en todas las profundidades sugiere un ingreso constante de material terrígeno en la zona. La dominancia de HAs de alto peso molecular (típicamente de origen terrestre) se asocia generalmente con la degradación selectiva de compuestos de menor peso molecular (generalmente marinos) y el mecanismo de movilización principal es el transporte atmosférico, aunque no se puede descartar la advección de material particulado originado en la plataforma continental (Goldberg *et al.*, 1977; Philp y Oung, 1988; Kennicutt y Brooks, 1990; Volkman *et al.*, 1992; Tran *et al.*, 1997).

A diferencia de otras cuencas del sur de California, la fracción alifática de nuestros sedimentos no muestra evidencias de una fuente petrogénica. Esto indica que no existe una fuente petrogénica cercana o, de existir, ocurre una fuerte degradación durante el transporte de este material desde la fuente hasta su depositación en este lugar.

Hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs)

Las concentraciones de HAPs totales variaron entre 0.99 y 673.39 ng g⁻¹ peso seco (fig. 3b). Estos valores son más bajos que los reportados para sedimentos contaminados de la cuenca del Sur de California, pero similares a los reportados para áreas remotas de Europa y Norteamérica (Hites *et al.*, 1980; Venkatesan *et al.*, 1980, 1987; Steinhauer y Boehm, 1992; Budzinski *et al.*, 1997; Baumard *et al.*, 1999).

En general, las concentraciones de HAPs más altas se encontraron en los núcleos I (más al norte) y IV (más al sur), mientras que los núcleos II y III mostraron concentraciones

from deep zones and lower inputs of terrestrial detritus. However, other factors cannot be discarded, such as the accumulation of organic-poor sediments and/or dilution with allocthonous organic matter.

The homogeneity of the sediment properties with depth indicates that these factors do not control the variability of TOC in these sediments.

Aliphatic hydrocarbons (AHs)

The AH concentrations ranged from 0.3 to 3.38 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fig. 3a). The highest concentrations were found in core I. The values obtained in this study are low compared to those recorded in some basins, such as Santa Barbara and Santa Monica, in southern California, but similar to those reported for coastal sediments from Baja California and deep sediments from North America and Europe (Farrington *et al.*, 1977; Venkatesan *et al.*, 1980, 1987; Cranwell and Koul, 1989; Kennicutt and Brooks, 1990; Steinhauer and Boehm, 1992; Wakeham, 1996; Macías-Zamora, 1996; Macías-Zamora *et al.*, 1997; Tran *et al.*, 1997).

The unresolved complex mixture (UCM) was not found in any of the samples, and neither were the branched compounds (such as pristane and fitane) characteristic of petroleum; this indicates that the source of the hydrocarbons found in these sediments is biogenic. The presence of AHs in long chains of 27 to 33 carbons, with marked preference for odd carbons (predominance of n-C₂₉), is related to the input of organic material from terrestrial vascular plants. The occurrence and dominance of the n-C₂₉ alkane at all depths, suggests constant input of terrestrial material in the area. The predominance of AHs of high molecular weight (typically terrestrial) is generally associated with the selective degradation of compounds of lower molecular weight (generally marine), and the main mobilization mechanism is atmospheric transport; however, the advection of particulate matter from the continental shelf cannot be disregarded (Goldberg *et al.*, 1977; Philp and Oung, 1988; Kennicutt and Brooks, 1990; Volkman *et al.*, 1992; Tran *et al.*, 1997).

Unlike other basins in southern California, the aliphatic fraction of these sediments does not present evidence of a petrogenic source. This indicates that there is no petrogenic source nearby or, if it exists, a strong degradation occurs during the transport of this material from the source to its deposition in this place.

Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs)

The total PAH concentrations ranged from 0.99 to 673.39 ng g⁻¹ dry weight (fig. 3b). These values are lower than those reported for contaminated sediments from the Southern California Bight, but similar to those recorded in remote areas of Europe and North America (Hites *et al.*, 1980; Venkatesan *et al.*, 1980, 1987; Steinhauer and Boehm, 1992; Budzinski *et al.*, 1997; Baumard *et al.*, 1999).

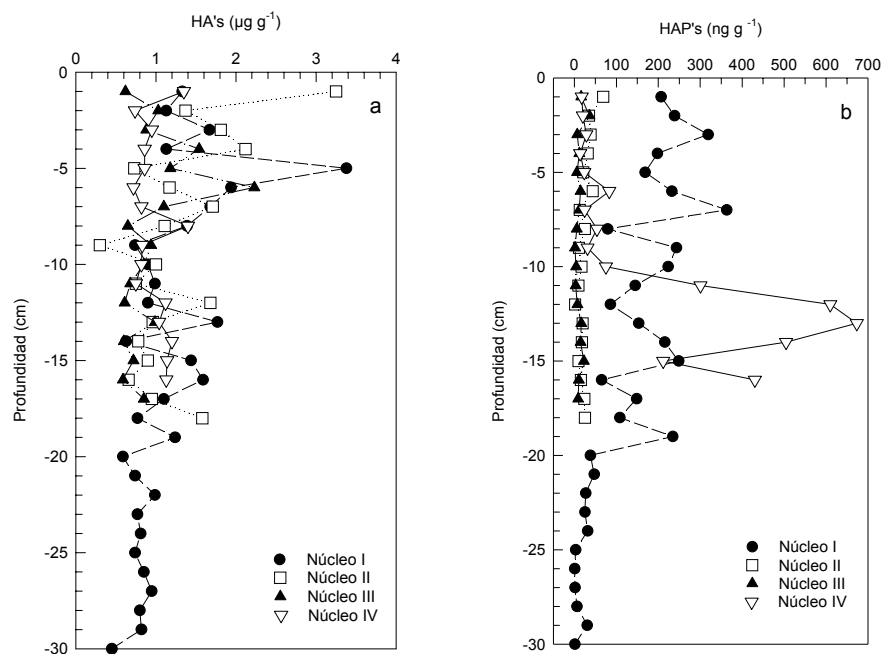


Figura 3. Perfiles de hidrocarburos del petróleo de la región Sur de la Cuenca de las Californias: (a) hidrocarburos alifáticos totales ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco); (b) hidrocarburos aromáticos polinucleares (ng g^{-1} peso seco).

Figure 3. Petroleum hydrocarbon profiles from the southern part of the Bight of the Californias: (a) total aliphatic hydrocarbons ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight); (b) polynuclear aromatic hydrocarbons (ng g^{-1} dry weight).

relativamente bajas y poco variables con la profundidad. En los primeros 20 cm del núcleo I, las concentraciones de HAPs se encontraron entre aproximadamente 100 ng g^{-1} hasta cerca de 400 ng g^{-1} , mientras que, por debajo de los 20 cm las concentraciones fueron menores a 50 ng g^{-1} (fig. 3b). El comportamiento que muestran los HAPs en los primeros 20 cm, así como la ausencia de una tendencia definida puede ser consecuencia de la naturaleza oscilatoria de la fuente de estos compuestos en la región. En contraste, el núcleo IV mostró concentraciones menores a 50 ng g^{-1} en los primeros 10 cm, y un aumento significativo entre los 10 y 15 cm, alcanzando un máximo cercano a los 700 ng g^{-1} a los 13 cm.

Para tratar de establecer el origen de estos compuestos en los sedimentos se utilizaron diversos índices de HAPs. El índice de contaminación por combustión o COMB (suma de HAPs de 4 a 6 anillos) presentó valores relativamente bajos ($< 18\%$, en promedio).

Para diferenciar entre tipos de combustibles fósiles como fuentes principales se utilizó el índice pirogénico (Wang *et al.*, 1999). Este índice sugiere fuentes diferentes para los HAPs encontrados en los núcleos. Por ejemplo, para el núcleo I, se encontró que los HAPs provienen principalmente de residuos de combustibles pesados y una contribución menor de combustibles ligeros. En contraste, en los núcleos II, III y IV los HAPs provienen principalmente de combustibles ligeros.

En general, las evidencias obtenidas a partir de los índices calculados, así como la distribución encontrada de los homólogos de alquilo, indican que los HAPs son originados por fuentes petrogénicas. Por su composición, las posibles fuentes

In general, the highest PAH concentrations occurred in cores I (northernmost) and IV (southernmost), whereas cores II and III presented relatively low concentrations and were not very variable with depth. In the first 20 cm of core I, the PAH concentrations ranged from approximately 100 to 400 ng g^{-1} , and below 20 cm, they were lower than 50 ng g^{-1} (fig. 3b). The behaviour of the PAHs in the first 20 cm, as well as the absence of a clear trend, can be due to the variable nature of the source of these compounds in the region. In contrast, core IV had concentrations lower than 50 ng g^{-1} in the first 10 cm, and a significant increase between 10 and 15 cm, with a maximum of almost 700 ng g^{-1} at 13 cm.

Several PAH indices were used to try to determine the origin of these compounds. The combustion pollution index or COMB (sum of four- to six-ring PAHs) presented relatively low values ($< 18\%$ on average).

To differentiate the fossil fuels as main sources, the pyrogenic index was used (Wang *et al.*, 1999). This index indicates different sources for the PAHs found in the cores. For example, the PAHs in core I were predominantly derived from residues of heavy fuels and to a lesser extent from light fuels, whereas the PAHs in cores II, III and IV were predominantly derived from light fuels.

In general, the evidence obtained from the indices and the distribution of the alkyl homologues suggest a petrogenic source for PAHs. The possible sources of hydrocarbons in the region are waste discharges (wastewater treatment plants of Point Loma, Tijuana and Ensenada, and clandestine discharges), Tijuana River runoff, shipping activities in the

de hidrocarburos para la región son las descargas de aguas residuales (plantas de tratamiento de aguas residuales de Punta Loma, Tijuana, Ensenada y descargas clandestinas), los aportes del Río Tijuana, las actividades de navegación de los puertos de Los Angeles, San Diego y Ensenada, y de la termoeléctrica de Rosarito (Venkatesan *et al.*, 1980; Macías-Zamora 1996; Macías-Zamora *et al.*, 1997; Zeng y Vista, 1997).

La variación en las concentraciones y en el tipo de hidrocarburos encontrados en los núcleos estudiados puede relacionarse con diversos procesos, principalmente con la degradación, solubilización, oxidación, fotólisis e intemperismo (Lee *et al.*, 1978; Björseth *et al.*, 1979; Spies *et al.*, 1987; Maher y Aislabie, 1992). Las diferencias en las concentraciones también pueden atribuirse a variaciones en las velocidades de sedimentación. Se ha observado que una tasa de sedimentación alta contribuye a la dilución de los HAPs (Tan y Heit, 1981; Pereira *et al.*, 1999).

El perileno fue el único HAP de origen diagenético cuantificado. Las concentraciones encontradas fueron bajas (de 2.41 ng g⁻¹, en promedio) y el comportamiento vertical fue uniforme. Estas concentraciones fueron similares a las reportadas para la Cuenca de San Nicolás, pero un orden de magnitud menor que para la Cuenca de San Pedro, ambas cuencas del Sur de California (Venkatesan *et al.*, 1980).

Pesticidas

La concentración de pesticidas totales osciló entre 0.09 a 19.71 ng g⁻¹. Las mayores concentraciones se encontraron en el primer centímetro del núcleo III (fig. 4a). Sus concentraciones fueron de 2 a 3 órdenes de magnitud más bajas que las reportadas para sedimentos superficiales de Palos Verdes y las Cuencas de San Nicolás y San Pedro, pero del mismo orden de magnitud que las reportadas para la Bahía de San Francisco, California, y para sedimentos profundos de los E.U.A. (Venkatesan *et al.*, 1980, 1987). Sus bajas concentraciones, pueden relacionarse con una mayor distancia a la fuente.

Los pesticidas más abundantes fueron el *p,p'*-DDT y sus metabolitos (*p,p'*-DDE y *p,p'*-DDD), los cuales constituyeron del 92 al 97% del total. Otros pesticidas encontrados fueron el γ -clordano, α -BHC y γ -BHC (hexacloro ciclohexano).

El metabolito más abundante del DDT fue el *p,p'*-DDE, con excepción del núcleo III (2–4 cm), similar a lo reportado para las Cuencas de San Pedro y Santa Mónica. Esto se ha asociado a su mayor estabilidad en el medio y a la dehidroclorinación del DDT bajo condiciones aeróbicas por reacciones de hidrólisis o fotólisis, procesos que ocurren en la columna de agua o en los sedimentos (Venkatesan *et al.*, 1980, 1999; Oliver *et al.*, 1989; Van Zoest y Van Eck, 1993). Sus mayores concentraciones se presentaron en la superficie, en contraste con lo reportado en núcleos de sedimentos de la Bahía de San Francisco donde se presentaron máximos subsuperficiales correspondientes al período comprendido entre 1969–1974, época en que fue el pesticida con mayor uso en los E.U.A. (Venkatesan *et al.*, 1999).

ports of Los Angeles, San Diego and Ensenada, and the Rosarito thermoelectric plant (Venkatesan *et al.*, 1980; Macías-Zamora, 1996, 1997; Zeng and Vista, 1997).

The variation in the concentrations and in the type of hydrocarbons found in the cores can be related to several processes, mainly degradation, solubilization, oxidation, photolysis and weathering (Lee *et al.*, 1978; Björseth *et al.*, 1979; Spies *et al.*, 1987; Maher and Aislabie, 1992). The differences in concentration can also be attributed to variations in sedimentation speed. It has been observed that a high rate of sedimentation contributes to the dilution of PAHs (Tan and Heit, 1981; Pereira *et al.*, 1999).

Perylene was the only diagenetic PAH determined. The concentrations recorded were low (2.41 ng g⁻¹ on average) and the vertical behaviour was uniform. These concentrations were similar to those reported for San Nicholas Basin, but one order of magnitude lower than those for San Pedro Basin, both in southern California (Venkatesan *et al.*, 1980).

Pesticides

The total pesticide concentration ranged from 0.09 to 19.71 ng g⁻¹. The highest concentrations occurred in the first centimeter of core III (fig. 4a). These concentrations are two to three orders of magnitude lower than those reported for surface sediments from Palos Verdes and the San Nicholas and San Pedro basins, but of the same order of magnitude as those reported for San Francisco Bay, California, and for deep sediments in the United States (Venkatesan *et al.*, 1980, 1987). The low concentrations can be related to a greater distance from the source.

The most abundant pesticides were *p,p'*-DDT and its metabolites (*p,p'*-DDE and *p,p'*-DDD), comprising 92–97% of the total. Other pesticides found were γ -chlordane, α -BHC and γ -BHC (hexachlorocyclohexane).

The most abundant DDT metabolite was *p,p'*-DDE, except for core III (2–4 cm), similar to that reported for San Pedro and Santa Monica basins. This has been related to greater environmental stability and to DDT dehydrochlorination under aerobic conditions, due to hydrolysis and photolysis processes that occur in the water column or in sediments (Venkatesan *et al.*, 1980, 1999; Oliver *et al.*, 1989; Van Zoest and Van Eck, 1993). The highest concentrations occurred at the surface, in contrast to that reported for sediment cores from San Francisco Bay where maximum subsurface values were recorded between 1969–1974, at the time when this pesticide was the most widely used in the United States (Venkatesan *et al.*, 1999).

Polychlorinated biphenyls (PCBs)

The PCB concentrations ranged from 0.18 to 7.15 ng g⁻¹ (fig. 4b). Like the pesticides, the total PCB concentrations gradually decreased with depth, indicating a recent input of these pollutants to the sediments of the region. Profiles of this

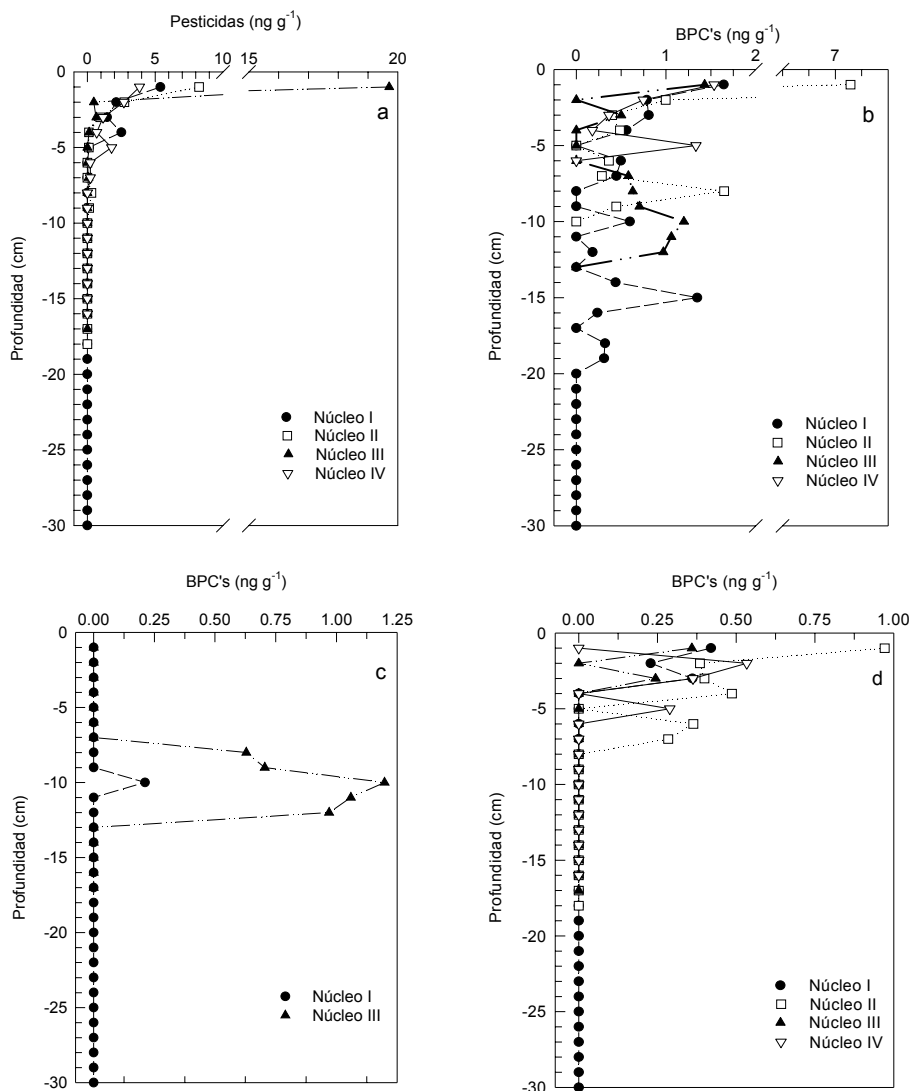


Figura 4. Perfiles de hidrocarburos clorados de la región Sur de la Cuenca de las Californias: (a) pesticidas totales (ng g^{-1} peso seco); (b) bifenilos policlorados totales (ng g^{-1} peso seco); (c) Bifenilos policlorados coplanares (sin cloros en posición orto); (d) Bifenilos policlorados coplanares (mono-orto).

Figure 4. Chlorinated hydrocarbon profiles from the southern part of the Bight of the Californias: (a) total pesticides (ng g^{-1} dry weight); (b) total polychlorinated biphenyls (ng g^{-1} dry weight); (c) coplanar polychlorinated biphenyls (without chlorine in ortho position); (d) coplanar polychlorinated biphenyls (mono-ortho).

Bifenilos policlorados (BPCs)

Las concentraciones de BPCs encontradas variaron entre 0.18 a 7.15 ng g^{-1} peso seco (fig. 4b). De manera similar a los pesticidas, las concentraciones de BPCs totales disminuyeron gradualmente con la profundidad, lo que sugiere un aporte reciente de estos contaminantes a los sedimentos de la región. Este tipo de perfiles se ha encontrado en sedimentos de lagos y estuarios en donde continúa la depositación de este tipo de compuestos, movilizadas principalmente por transporte aéreo (Swackhamer y Armstrong, 1988; Oliver *et al.*, 1989; Hermanson *et al.*, 1991; Latimer y Quinn, 1996). Los bajos valores encontrados en los sedimentos de la parte sur de la Cuenca de las Californias parecen ser una consecuencia de la reducción en los aportes de BPCs por aguas residuales donde

type have been found for lake and estuarine sediments, where the deposition of these compounds continues, moved mainly by aerial transport (Swackhamer and Armstrong, 1988; Oliver *et al.*, 1989; Hermanson *et al.*, 1991; Latimer and Quinn, 1996). The low values found in the sediments of the southern part of the Bight of the Californias seem to be due to a reduction in the inputs of PCBs by effluents, where these compounds have not been detected since 1988 (Raco-Rands, 1997). The concentrations are lower than the range reported for San Francisco Bay (0.80 to 32.0 ng g^{-1} dry weight). In this study, the maximum concentrations occurred at the surface, whereas at San Francisco Bay, between 1969 and 1982, they occurred in subsurface sediments (Venkatesan *et al.*, 1999).

The changes in the spatial and temporal composition of PCBs are due to transformations that occur during their

estos compuestos no se han detectado desde 1988 (Raco-Rands, 1997). Las concentraciones encontradas son menores al intervalo reportado para la Bahía de San Francisco, California (0.80 a 32.0 ng g⁻¹ peso seco). En este trabajo las máximas concentraciones se encontraron en la superficie, mientras que en la Bahía de San Francisco éstas se encontraron en sedimentos subsuperficiales en el período comprendido entre 1969-1982 (Venkatesan *et al.*, 1999).

Los cambios en la composición espacial y temporal de BPCs se deben a transformaciones ocurridas durante su transporte o depositación. Las variaciones en los perfiles, con respecto a los pesticidas, se relacionan con los diferentes mecanismos de introducción al ambiente marino.

Además de los BPCs totales, en este estudio se determinaron los BPCs coplanares que, debido a su similitud estructural con la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, son más tóxicos y teratogénicos, además de producir disfunciones endócrinas y reproductivas. Los BPCs coplanares sólo se encontraron en los núcleos I (BPC-169) y III (BPC-77), correspondiendo al 2.5% y 64.5% de los BPCs totales, respectivamente (fig. 4c). El BPC 126, considerado como el más tóxico de los congéneres, no fue detectado en ninguna de las muestras. Los BPCs coplanares con un cloro en posición orto ("mono-orto"), aunque menos tóxicos, son más abundantes en el medio. Éstos se encontraron en los 4 núcleos y constituyeron del 8 al 28% de los BPCs totales medidos (fig. 4d).

La estratigrafía se realizó utilizando como marcadores moleculares a los BPCs y DDTs, para lo cual se consideró el máximo subsuperficial para 1970 y una velocidad de sedimentación constante, estimándose tasas medias de sedimentación entre 0.17 cm año⁻¹ y 0.55 cm año⁻¹ (tabla 1). Estos valores fueron consistentes con los obtenidos por otras técnicas. En áreas cercanas a la región de estudio, se han reportado tasas de sedimentación que varían entre 0.27 y 0.9 cm año⁻¹ para las Cuencas de San Clemente, Santa Catalina, Santa Bárbara y San Pedro, California (Hom *et al.*, 1974; Bertine y Goldberg, 1977; Schmidt y Reimers, 1991), y valores tan bajos como 0.12 cm año⁻¹ para sedimentos más someros en la parte mexicana de esta cuenca (calculados por la técnica del ²¹⁰Pb; Nava-López, com. pers.).

Conclusiones

Los perfiles de los COPs de la Cuenca de las Californias mostraron niveles similares a los reportados para sedimentos no contaminados. Se observó una señal mezclada de fuentes naturales y antropogénicas. Los hidrocarburos del petróleo indican un aporte biogénico en la fracción alifática y un aporte petrogénico en la fracción aromática. Los resultados obtenidos de HAs y de COT muestran que los aportes de material terrígeno han permanecido constantes en el tiempo. Los hidrocarburos clorados presentaron una disminución con la profundidad, lo cual indica que los aportes al medio costero continúan. Las diferencias en sus perfiles se asocian a diferentes mecanismos de introducción al ambiente marino, dominado

transportation and deposition. The variations in the profiles, with regard to pesticides, are associated with different mechanisms of introduction into the marine environment.

In addition to the total PCBs, coplanar PCBs were also determined herein; due to their structural similarity with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, they are more toxic, teratogenic and produce endocrine and reproductive disfunctions. Coplanar PCBs were only found in cores I (PCB-169) and III (PCB-77), corresponding to 2.5% and 64.5% of the total PCBs, respectively (fig. 4c). PCB-126, considered the most toxic of the congeners, was not detected in any sample. Coplanar PCBs with one chlorine in ortho position (mono-ortho), although less toxic, are more abundant in the environment. They were found in the four cores and comprised 8–28% of the total PCBs measured (fig. 4d).

The sedimentation rate was determined using PCBs and DDTs as molecular markers, considering the 1970 subsurface maximum and a constant sedimentation speed; average sedimentation rates ranging from 0.17 to 0.55 cm yr⁻¹ were calculated (table 1). These values were consistent with those obtained by other methods. In zones near the study area, rates of sedimentation have been reported ranging from 0.27 to 0.9 cm yr⁻¹ for San Clemente, Santa Catalina, Santa Barbara and San Pedro basins, California (Hom *et al.*, 1974; Bertine and Goldberg, 1977; Schmidt and Reimers, 1991), and as low as 0.12 cm yr⁻¹ for shallower sediments in the Mexican part of this bight (calculated by the ²¹⁰Pb method; Nava-López, pers. comm.).

Conclusions

The POP profiles of the Bight of the Californias presented similar levels to those reported for uncontaminated sediments. A mixed signal of natural and anthropogenic sources was observed. The petroleum hydrocarbons indicate a biogenic input in the aliphatic fraction and a petrogenic input in the aromatic fraction. The results obtained for AHs and TOC indicate that the input of terrigenous material has remained constant. The chlorinated hydrocarbons decreased with depth, indicating that they are still released into the coastal environment. The

Tabla 1. Tasas de sedimentación calculadas (cm año⁻¹) a partir de las máximas concentraciones encontradas de BPCs y DDTs, considerando el máximo de aporte el año de 1970.

Table 1. Sedimentation rates (cm yr⁻¹) calculated from the maximum PCB and DDT concentrations found, considering maximum input that of 1970.

Localidad	Tasa de sedimentación (cm a ⁻¹)
Núcleo I	0.55 ± 0.25
Núcleo II	0.27 ± 0.09
Núcleo III	0.36 ± 0.08
Núcleo IV	0.17 ± 0.07

por las descargas de aguas residuales, en el caso de los HAPs, y los pesticidas y por vía atmosférica para HAs y BPCs.

Agradecimientos

Agradecemos a Miguel Angel Huerta, jefe del crucero METOX-3, así como a nuestros compañeros y a la tripulación del B/O *Francisco de Ulloa* por su apoyo en la colecta de las muestras. Se agradece a R. Valdivia-Cruz y N. Ramírez-Álvarez por su ayuda en el procesamiento de las muestras. Los autores agradecen a Roxana Rico y a dos revisores anónimos por sus valiosas sugerencias sobre el texto del trabajo. Este trabajo fue realizado gracias al apoyo financiero de la UABC, SIMAC (Convenio 970106006), CCA (Convenio 8708), SCCWRP (Convenio 8671) y al proyecto de infraestructura de CONACYT (Convenio F538-T9309).

Referencias

- Bascom, W. (1982). The effects of waste disposal on the coastal waters of Southern California. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 226A–236A.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Dizer, H. and Hansen, P.D. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the western Baltic Sea: Occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Mar. Environ. Res.*, 47: 17–47.
- Bertine, K.K. and Goldberg, E.D. (1977). History of heavy metal pollution in Southern California coastal zone-reprise. *Environ. Sci. Technol.*, 11: 297–299.
- Björseth, A., Lunde, G. and Lindskog, A. (1979). Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, 13: 45–53.
- Blumer, M., Guillard, R.R.L. and Chase, T. (1971). Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Mar. Biol.*, 8: 183–189.
- Bookman, C.A. (1990). *Monitoring Southern California's Coastal Waters*. National Academy Press, Washington, DC, 154 pp.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C. and Garrigues, P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary. *Mar. Chem.*, 58: 85–97.
- Cranwell, P.A. and Koul, V.K. (1989). Sedimentary record of polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons in the Windermere Catchment. *Wat. Res.*, 23: 275–283.
- Dailey, M.D., Reish, D.J. and Anderson, J.W. (1993). *Ecology of the Southern California Bight: A synthesis and interpretation*. Univ. California Press, Los Angeles, 766 pp.
- Domagalski, J.L. and Kuivila, K.M. (1993). Distributions of pesticides and organic contaminants between water and suspended sediment, San Francisco Bay, California. *Estuaries*, 16: 416–426.
- Eganhouse, R.P. and Pontolillo, J. (2000). Depositional history of organic contaminants on the Palos Verdes Shelf, California. *Mar. Chem.*, 70: 317–338.
- Eganhouse, R.P., Pontolillo, J. and Leiker, T.J. (2000). Diagenetic fate of organic contaminants on the Palos Verdes Shelf, California. *Mar. Chem.*, 70: 289–315.

differences in their profiles are related to different input mechanisms to the marine environment, dominated by wastewater discharges for PAHs and pesticides, and aerial outfall for AHs and PCBs.

Acknowledgements

We thank Miguel Angel Huerta, in charge of the METOX-3 cruise, and our colleagues and crew aboard the R/V *Francisco de Ulloa* for their assistance during the collection of samples. We also thank R. Valdivia-Cruz and N. Ramírez-Álvarez for their help in processing the samples, and Roxana Rico and two anonymous reviewers for their valuable suggestions to the text. This study received financial support from UABC, SIMAC (project 970106006), CCA (project 8708), SCCWRP (project 8671) and CONACYT (project F538-T9309).

English translation by Christine Harris.

- Farrington, J.W., Frew, N.M., Gschwend, P.M. and Tripp, B.W. (1977). Hydrocarbons in cores of Northwestern Atlantic coastal and continental margin sediments. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 5: 793–808.
- Foley, P. and Dorsey, J.G. (1984). Clarification of the limit of detection in chromatography. *Chromatographia*, 18(9): 503–511.
- Goldberg, E.D., Gamble, E., Griffin, J.J. and Koide, M. (1977). Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 5: 549–561.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Ríos-Mendoza, L.M., Flores-Muñoz, G. and Villaescusa-Celaya, J.A. (1998). Chlorinated hydrocarbons in marine sediments of the Baja California (México)-California (USA) border zone. *Mar. Pollut. Bull.*, 36: 27–31.
- Hermanson, M.H., Christensen, E.R., Buser, D.J. and Chen, L.M. (1991). Polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from Green Bay and Lake Michigan. *J. Great Lakes Res.*, 17: 94–108.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E. and Windsor, J.E. (1980). Polycyclic aromatic hydrocarbon in an anoxic sediment core from Pettaquamscutt River (Rhode Island, USA). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 873–878.
- Hom, W., Risebrough, R.W., Soutar, A. and Young, D.R. (1974). Deposition of DDE and polychlorinated biphenyls in dated sediments of the Santa Barbara Basin. *Science*, 184: 1197–1199.
- Kennicutt, M.C. and Brooks, J.M. (1990). Unusual normal alkane distributions in offshore New Zealand sediments. *Org. Geochem.*, 15: 193–197.
- Latimer, J.S. and Quinn, J.G. (1996). Historical trends and current inputs of hydrophobic organic compounds in an urban estuary: The sedimentary record. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 623–633.
- Lee, R.F., Gardner, W.S., Anderson, J.W., Blaylock, J.W. and Barwell-Clarke, J. (1978). Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures. *Environ. Sci. Technol.*, 12: 832–838.
- Macías-Zamora, J.V. (1996). Distribution of hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California. *Environ. Pollut.*, 92: 45–53.

- Macías-Zamora, J.V., Villaescusa-Celaya, J.A., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Flores-Muñoz, G. (1997). Pollution studies on Pacific coastal waters of Northern Baja California, Mexico. In: R.V. Thurton (ed.), *Fish Physiology, Toxicology, and Water Quality Proceedings of the Fourth International Symposium*, Bozeman, Montana, USA. September 19–21, 1997. Ecosystems Research Division, USA: pp. 179–188.
- Maher, W.A. and Aislabie, J. (1992). Polycyclic aromatic hydrocarbons in nearshore marine sediments of Australia. *Sci. Total Environ.*, 112: 143–164.
- Mendoza-Vega, E. (1996). Origen y transporte de algunos hidrocarburos poliaromáticos en sedimentos recientes de la Bahía de Todos Santos, BC, México. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, 79 pp.
- Niiler, P.P., Poulain, P.M. and Haury, L.R. (1989). Synoptic three-dimensional circulation in an onshore-flowing filament of the California Current. *Deep-Sea Res.*, 36: 385–405.
- Oliver, B.G., Charlton, M.N. and Durham, R.W. (1989). Distribution, redistribution, and geochronology of polychlorinated biphenyl congeners and other chlorinated hydrocarbons in Lake Ontario sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 200–208.
- Pereira, W.E., Hostettler, F.D., Luoma, S.N., Van Geen, A., Fuller, C.C. and Anima, R.C. (1999). Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. *Mar. Chem.*, 64: 99–113.
- Philp, R.P. and Oung, J.N. (1988). Biomarkers: Occurrence, utility, and detection. *Anal. Chem.*, 60: 887A–896A.
- Raco-Rands, V. (1997). Characteristics of effluents from large municipal wastewater treatment facilities in 1995. In: S.B. Weisberg, C. Francisco and D. Hallock (eds.), *Southern California Coastal Water Research Project Annual Report 1996*. Westminster, California, pp. 3–16.
- Salas-Flores, L.M. (1984). Determinación de hidrocarburos derivados del petróleo en grasas y aceites de la capa superficial del agua y sedimento en la dársena del Puerto de Ensenada, BC, en condiciones de baja producción pesquera. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, 87 pp.
- Schmidt, H. and Reimers, C.E. (1991). The recent history of trace metal accumulation in the Santa Barbara Basin, Southern California borderland. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 33: 485–500.
- Spies, R.B., Andresen, B.D. and Rice, D.W. (1987). Benzothiazoles in estuarine sediments as indicators of street runoff. *Nature*, 327: 697–699.
- Steinhauer, M.S. and Boehm, P.D. (1992). The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. *Mar. Environ. Res.*, 33: 223–253.
- Swackhamer, D.L. and Armstrong, D.E. (1988). Horizontal and vertical distributions of PCBs in Southern Lake Michigan sediments and the effect of Waukegan Harbor as a point source. *J. Great Lakes Res.*, 14: 277–290.
- Tan, Y.L. and Heit, M. (1981). Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 2267–2279.
- Tran, K., Yu, C.C. and Zeng, E.Y. (1997). Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 2. Petrogenic and biogenic sources of aliphatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 189–195.
- Van Geen, A. and Luoma, S.N. (1999). The impact of human activities on sediments of San Francisco Bay, California: An overview. *Mar. Chem.*, 64: 1–6.
- Van Zoest, R. and Van Eck, G.T.M. (1993). Historical input and behavior of hexachlorobenzene, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in two dated sediment cores from Scheldt Estuary, SW Netherlands. *Mar. Chem.*, 44: 95–103.
- Venkatesan, M.I., Brenner, S., Ruth, E., Bonilla, J. and Kaplan, I.R. (1980). Hydrocarbons in age-dated sediment cores from two basins in the Southern California Bight. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 789–802.
- Venkatesan, M.I., Ruth, E., Steinberg, S. and Kaplan, I.R. (1987). Organic geochemistry of sediments from the continental margin off southern New England, USA. Part II. Lipids. *Mar. Chem.*, 21: 267–299.
- Venkatesan, M.I., De Leon, R.P., Van Geen, A. and Luoma, S.N. (1999). Chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco Bay. *Mar. Chem.*, 64: 85–97.
- Vial, J. and Jardy, A. (1999). Experimental comparison of the different approaches to estimate LOD and LOQ of an HPLC Method. *Anal. Chem.*, 71: 2672–2677.
- Villegas-Jiménez, A., Macías-Zamora, J.V. y Villaescusa-Celaya, J.A. (1996). Hidrocarburos alifáticos y poliaromáticos en sedimentos superficiales de Bahía de Todos Santos, Baja California. *Hidrobiológica*, 6: 25–32.
- Volkman, J.K., Holdsworth, D.J., Neill, G.P. and Bavor, H.J. (1992). Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Total Environ.*, 112: 203–219.
- Wakeham, S.G. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Mar. Chem.* 53: 187–205.
- Wang, Z., Fingas, F., Shu, Y.Y., Sigouin, L., Landriault, M., Lambert, P., Turpin, R., Campagna, P. and Mullin, J. (1999). Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs. The 1994 Mobile Burn Study. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3100–3109.
- Zeng, E.Y. and Vista, C.L. (1997). Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 179–188.