

Distribución de contaminantes orgánicos en sedimentos costeros de la Bahía de Cádiz (SO de España)

Distribution of organic pollutants in coastal sediments of Cádiz Bay (SW Spain)

P.A. Lara-Martín¹
A. Gómez-Parra¹
M. Petrovic²
D. Barceló²
E. González-Mazo^{1*}

¹ Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales
Universidad de Cádiz
Campus Río San Pedro s/n
11510 Puerto Real, Cádiz, España
* E-mail: eduardo.gonzalez@uca.es

² Departamento de Química Ambiental
Instituto de Investigación de Química Ambiental de Barcelona (IIQAB)
Jordi Girona 18-26
08034 Barcelona, España

Recibido en junio de 2003; aceptado en mayo de 2004

Resumen

Se han determinado las concentraciones de tensioactivos y compuestos orgánicos persistentes en sedimentos costeros (Bahía de Cádiz, SO de España) procedentes de dos zonas sometidas a distintos origen y grado de contaminación: un caño mareal (caño de Sancti Petri) en el cual se produce una descarga constante de aguas residuales urbanas sin tratamiento, y una zona estuárica (Río Guadalete) sometida a vertidos ocasionales de carácter agrícola y al efluente de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales. La determinación de sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS), nonilfenol polietoxilados (NPEOs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), bifenilos policlorados (PCBs) y pesticidas organoclorados ha sido realizada por medio de un procedimiento analítico basado en el empleo de una unidad de extracción acelerada con disolventes (ASE), una etapa de purificación y preconcentración por fase sólida (SPE), y su posterior cuantificación por LC/MS y GC/MS. En general, las concentraciones más elevadas han sido encontradas en los sedimentos superficiales cercanos al vertido de aguas residuales urbanas sin depurar, con valores superiores a 80 mg kg⁻¹ para el caso de LAS, de 200 µg kg⁻¹ para los PAHs, y de 10 y 50 µg kg⁻¹ para los PCBs y DDT, respectivamente. También se observa un descenso en la concentración de los compuestos con la profundidad del sedimento, a excepción de los PAHs y PCBs que presentan un máximo a unos 25–30 cm de profundidad. La zona sometida a vertidos de origen agrícola y al efluente de la depuradora muestra valores elevados para NPEOs (122 mg kg⁻¹) y DDT (63 mg kg⁻¹) como consecuencia de sus usos industrial y agrícola, respectivamente.

Palabras clave: sedimentos marinos, bahía, tensioactivos, PCBs, PAHs, organoclorados.

Abstract

Concentrations of surfactants and persistent organic pollutants have been determined in coastal marine sediments (Cádiz Bay, SW Spain) from two areas affected by different contamination sources and levels: a tidal channel (Sancti Petri Channel) subjected to the discharge of untreated urban effluents, and an estuarine zone (Guadalete River) subjected to the occasional discharge of effluents from agriculture and from an urban and industrial wastewater treatment plant. Linear alkylbenzene sulfonates (LAS), nonylphenol polyethoxylates (NPEOs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorinated pesticides were determined by an analytical procedure based on the use of an accelerated solvent extraction unit, a preconcentration and cleaning stage using solid phase extraction, and later quantification by LC/MS and GC/MS. In general, the highest concentrations were found in surface sediments near the untreated urban effluent, with levels above 80 mg kg⁻¹ for LAS, 200 µg kg⁻¹ for PAHs, and 10 and 50 µg kg⁻¹ for PCBs and DDT, respectively. Also observed was a decrease in the concentrations of the compounds with the depth of the sediment, with the exception of PAHs and PCBs, which show a

maximum at 25–30 cm. In the area subjected to agricultural and wastewater treatment plant effluents, high levels of NPEOs (122 mg kg^{-1}) and DDT (63 mg kg^{-1}) were recorded as a result of their industrial and agricultural uses, respectively.

Key words: marine sediments, bay, surfactants, PCBs, PAHs, organochlorines.

Introducción

En la actualidad numerosos ecosistemas costeros continúan sometidos a la descarga de aguas residuales tratadas o no, de origen urbano e industrial. Asociados a estos vertidos se encuentran una gran cantidad de contaminantes orgánicos cuya presencia en el medio receptor es un hecho conocido (Preston y Raymundo, 1991; Eganhouse y Sherblom, 2001).

Los tensioactivos constituyen la materia activa de los detergentes y, por tanto, tienen un amplio uso sobretodo a nivel doméstico. El sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS) y los nonilfenoles etoxilados (NPEOs) constituyen los tensioactivos aniónicos y no iónicos más usados a nivel doméstico e industrial, respectivamente. A pesar de que la producción de NPEOs es menor, su importancia radica en que sus compuestos de degradación, como es el caso del nonilfenol (NP), son disruptores endocrinos (Sonnenschein y Soto, 1998) y actualmente su uso está prohibido o restringido. En el grupo de los compuestos contaminantes orgánicos persistentes (POPs) se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), los bifenilos policlorados (PCBs) y otros organoclorados como el lindano, DDT, aldrín, etc. Estos contaminantes se caracterizan fundamentalmente por su gran persistencia e hidrofobicidad, lo cual les lleva a ser incorporados a lo largo de la cadena alimentaria, así como por su toxicidad y actividad mutagénica y carcinógena. Debido a esto, estos compuestos han sido incorporados a la lista de compuestos orgánicos prioritarios cuya descarga debe vigilarse (Directiva EC 76/464), y actualmente su uso o fabricación están prohibidos o restringidos. Los PAHs pueden ser generados por procesos tanto biogénicos (aerosoles oceánicos, incendios forestales, etc.) (Kawamura y Kaplan, 1986) como antropogénicos (quema incompleta de combustibles fósiles y aceites, principalmente) (Simoneit, 1989). Los PCBs, en cambio, suelen estar presentes en aceites de transformadores eléctricos, mientras que otros organoclorados analizados (DDT, lindano, aldrín, heptacloro, etc.) son usados como pesticidas.

Los sedimentos marinos constituyen un compartimento ambiental de especial relevancia en el estudio de este tipo de compuestos. A excepción del LAS, el resto de estos compuestos presenta baja solubilidad en agua (tabla 1) y en todos los casos el coeficiente de partición octanol-agua es elevado. Estas características químico-físicas gobiernan el comportamiento de estos compuestos en disolución, mostrando una gran afinidad por la fase sólida y una elevada tendencia a asociarse con la materia orgánica de la misma. En este sentido existen numerosos trabajos de investigación que determinan la concentración de estos contaminantes en sedimentos superficiales fluviales y lacustres (Bennett y Metcalfe, 1998; Fernández *et al.*, 2000; Stapleton *et al.*, 2001); sin embargo, los realizados en

Introduction

Numerous coastal ecosystems continue to be affected by treated or untreated wastewater discharges, of both urban and industrial origin. Many organic pollutants are associated with these discharges and their presence in the environment that receives them is well known (Preston and Raymundo, 1991; Eganhouse and Sherblom, 2001).

Surfactants constitute the active material of detergents and their use is widespread, especially on a domestic level. Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) and nonylphenol polyethoxylates (NPEOs) are the anionic and non-anionic surfactants most widely used domestically and industrially, respectively. Though the production of NPEOs is not as large, they are important because their degradation compounds, such as nonylphenol (NP), are endocrine disruptors (Sonnenschein and Soto, 1998) and at present their use has been prohibited or restricted. The group of persistent organic pollutants (POPs) includes the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and other organochlorates like lindane, DDT, aldrin, etc. These contaminants are basically characterized by their great persistence and hydrophobicity that makes them readily available throughout the food chain, as well as by their toxicity and mutagenic and carcinogenic activity. Consequently, they have been included in the list of main organic compounds that must be monitored (Directive 76/464/EEC) and their use or production is currently prohibited or restricted. PAHs can be generated by both biogenic processes (oceanic aerosols, forest fires, etc.) (Kawamura and Kaplan, 1986) and anthropogenic processes (primarily incomplete burning of fossil fuel and oil) (Simoneit, 1989). On the other hand, PCBs tend to occur in oils in electrical transformers, whereas the other organochlorates analyzed (DDT, lindane, aldrin, heptachlor, etc.) are used as pesticides.

Marine sediments constitute a particularly important environmental compartment in the study of these compounds. Except for LAS, the rest of the compounds present low solubility in water (table 1) and, in all cases, the octanol-water partition is high. These chemical and physical characteristics govern the behaviour of these compounds in solution, showing high affinity for the solid phase and a strong tendency to associate with the organic matter. Many studies have been conducted to determine the concentration of these pollutants in surface sediments of rivers and lakes (Bennett and Metcalfe, 1998; Fernández *et al.*, 2000; Stapleton *et al.*, 2001), but only a few have dealt with marine sediments. The values found in surface sediments are several orders of magnitude higher than those found in water, and show great variability depending on the study area and source of pollution. In the case of LAS, levels below $0.01 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ have been reported for Tokyo Bay

Tabla 1. Características químico-físicas (solubilidad y log K_{ow}) de los compuestos estudiados.

Table 1. Chemical and physical characteristics (solubility and log K_{ow}) of the compounds studied.

Compuesto	Solubilidad	Log K_{ow}
LAS	250 g L ⁻¹	2.01
NPEOs	6.25 mg L ⁻¹	4.20
Fenantreno	7.25×10^{-6} mol L ⁻¹	4.57
Pireno	6.68×10^{-7} mol L ⁻¹	5.18
Acenafteno	2.55×10^{-5} mol L ⁻¹	3.92
<i>P,p</i> -DDT	3.36 mg L ⁻¹	6.36
Heptaclor	50 mg L ⁻¹	4.11
Dieldrín	200 mg L ⁻¹	3.88
Lindano	130 mg L ⁻¹	2.67

sedimentos marinos son más escasos. Los valores encontrados en sedimentos superficiales son varios órdenes de magnitud superiores a los encontrados en agua, y muestran una gran variabilidad dependiendo de la zona de estudio y el origen de la contaminación. Así, para el caso del LAS se han encontrado niveles inferiores a 0.01 µg g⁻¹ en la Bahía de Tokio (Japón) (Takada *et al.*, 1992) y entre 0.1 y 10 mg kg⁻¹ en la Bahía de Tarragona (NE de España), mientras que los valores de NPEOs son inferiores a 100 µg kg⁻¹ en las costas de Marbella (S de España) (Petrovic *et al.*, 2002). Se han encontrado concentraciones de δ-HCH, heptacloro y *p,p'*-DDE de 20 ng g⁻¹ en lagunas costeras mexicanas (Botello *et al.*, 2000), de 13 ng g⁻¹ de PCBs en la Bahía de Liverpool (Inglaterra) (Camacho-Ibar y McEvoy, 1996) y superiores a 800 ng g⁻¹ de PAHs en la Bahía de San Francisco (California, EUA) (Domagalski y Kuivila, 1993). En el caso del área estudiada en el presente trabajo, la Bahía de Cádiz, se han determinado varias decenas de ppm en el caso del LAS (León *et al.*, 2001) y valores de NPEOs superiores a 400 µg kg⁻¹ (Petrovic *et al.*, 2002), no existiendo datos disponibles acerca de concentraciones de otros compuestos como PAHs o PCBs.

La investigación sobre la distribución vertical de contaminantes en sedimentos marinos costeros es aún más escasa y no existen en la actualidad datos disponibles para la Bahía de Cádiz. En el presente trabajo se han determinado las concentraciones de LAS, NPEOs, PAHs, PCBs y pesticidas organoclorados en dos zonas de la bahía sometidas a diferentes focos y grados de contaminación. Para la zona más contaminada se ha caracterizado la distribución vertical de la concentración de estos compuestos. Los objetivos del presente trabajo han sido conocer y comparar los niveles de los distintos contaminantes en función de la zona de estudio y de la influencia de diferentes vertidos sobre la misma, así como caracterizar la variación de los contaminantes detectados con la profundidad y su persistencia.

(Japan) (Takada *et al.*, 1992) and between 0.1 and 10 mg kg⁻¹ for Tarragona Bay (NE Spain), while values of NPEOs lower than 100 µg kg⁻¹ have been recorded on the coasts of Marbella (S Spain) (Petrovic *et al.*, 2002). Concentrations have been reported of 20 ng g⁻¹ for δ-HCH, heptachlor and *p,p'*-DDE in Mexican coastal lagoons (Botello *et al.*, 2000), of 13 ng g⁻¹ for PCBs in Liverpool Bay (England) (Camacho-Ibar and McEvoy, 1996) and higher than 800 ng g⁻¹ for PAHs in San Francisco Bay (California, USA) (Domagalski and Kuivila, 1993). In the case of Cádiz Bay, several tens of ppm have been determined for LAS (León *et al.*, 2001) and values higher than 400 µg kg⁻¹ have been obtained for NPEOs (Petrovic *et al.*, 2002); data regarding the concentrations of other compounds, such as PAHs o PCBs, are not available.

Research on the vertical distribution of pollutants in coastal marine sediments is even more scarce and there are no data for Cádiz Bay. In this study, we determined the concentrations of LAS, NPEOs, PAHs, PCBs and organochlorate pesticides in two zones of the bay affected by different sources and levels of contamination. The vertical distribution of the concentration of these compounds was characterized for the most polluted zone. This work aims to know and compare the levels of the different pollutants in terms of the study area and influence of different discharge sources, as well as to characterize the variation with depth of the pollutants detected and their persistence.

Materials and methods

Description of the study area

Cádiz Bay is a marsh-dominated coastal ecosystem, into which mostly untreated urban wastewaters continue to be discharged despite being declared a National Park. The first study zone (called SP) is located within a 60-km² marsh in the southern part of Cádiz Bay (SW Spain), specifically in the Sancti Petri Channel (fig. 1), at a distance of 20 m from the discharge of untreated urban wastewaters from the city of San Fernando (100,000 inhabitants). This shallow channel (3–6 m deep) is around 18 km long and connects the southern part of the bay with the Atlantic Ocean.

The second zone (RG) is situated farther north, some 8 km from the mouth of the Guadalete River estuary (fig. 1). The basin covers an area of 3677 km², and the river-bed receives the effluents from a wastewater treatment plant at the city of Jerez (150,000 inhabitants) and from a large industrial complex, as well as direct discharges from adjacent agricultural cultivations.

Taking and pretreatment of samples

Surface sediment samples were taken from a rubber dinghy in both zones, using two Van Veen grabs, and in the Sancti Petri Channel, eight sediment cores (50 cm long and 5 cm internal diameter) were obtained by divers. The cores were maintained in a vertical position and at 4°C during their

Materiales y métodos

Descripción del área de estudio

La Bahía de Cádiz es un ecosistema costero en el que predominan las marismas, declarado Parque Natural, que continúa sometido a la continua descarga de aguas residuales urbanas, en su mayor parte sin tratar. La primera zona de muestreo (denominada SP) está situada en una marisma de unos 60 km² en la parte sur de la Bahía de Cádiz (SO de España), concretamente en el Caño de Sancti Petri (fig. 1), a 20 m del vertido de las aguas residuales urbanas sin tratamiento de la ciudad de San Fernando (100,000 habitantes). Este caño conecta la parte sur de la bahía con el Océano Atlántico, teniendo unos 18 km de longitud y escasa profundidad (3 a 6 m).

La segunda zona (RG, fig. 1) se sitúa más hacia el norte, en el estuario del Río Guadalete, a unos 8 km de su desembocadura. Con una cuenca de 3677 km² de extensión, su cauce recibe los efluentes procedentes de la estación depuradora de aguas residuales de la ciudad de Jerez (150,000 habitantes) y de un gran polígono industrial, así como vertidos directos de cultivos agrícolas adyacentes.

Toma y pretratamiento de muestras

En ambas zonas, desde una embarcación neumática se tomaron sedimentos superficiales mediante dos dragas tipo Van Veen y en el caño de Sancti Petri se recolectaron ocho testigos de sedimento (50 cm de longitud y 5 cm de diámetro interno) por buzos. Los testigos fueron mantenidos verticalmente y a 4°C hasta su traslado al laboratorio, en donde se congelaron hasta su análisis. Con objeto de disponer de una amplia resolución espacial, los testigos fueron cortados en rodajas de 0.5 cm de grosor de 0 a 2 cm, de 1 cm de 2 a 36 cm, y de 2 cm de 36 a 44 cm. El agua intersticial se separó mediante centrifugación a 10,000 *g* durante 30 min y la fase sólida fue liofilizada, se molturó con un molino de bolas de óxido de zirconio y fue tamizada a través de 0.063 mm. Los sedimentos tomados con dragas se liofilizaron, molturaron y tamizaron según lo descrito previamente.

Extracción y preconcentración

La extracción de los compuestos a analizar fue llevada a cabo mediante el uso de una unidad de extracción acelerada con disolventes Dionex ASE 200. En ella, la muestra es colocada en una celda de acero inoxidable, calentada a temperaturas entre 50°C y 200°C y presurizada con el objetivo de que los solventes apropiados permanezcan en estado líquido. Sus ventajas respecto a otras técnicas convencionales, como la extracción Soxhlet, son mayor rapidez y menor consumo de disolventes, pero manteniendo recuperaciones muy similares (Kreisselmeier y Werner-Dürbeck, 1997; Bandh *et al.*, 2000; Hubert *et al.*, 2000).

Todos los disolventes utilizados fueron grado pesticida (n-hexano, acetona, diclorometano), suministrados por Merck, o

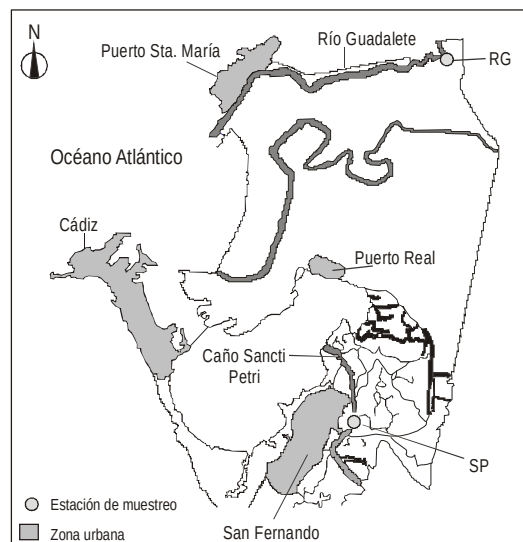


Figura 1. Mapa de la zona de muestreo indicando las estaciones: SP, Caño de Sancti Petri; RG, Río Guadalete.

Figure 1. Map of the sampling area indicating the stations: SP, Sancti Petri Channel; RG, Guadalete River.

transport to the laboratory, where they were frozen until further analysis. To obtain a wide spatial resolution, the cores were cut into slices: 0.5-cm thick from 0 to 2 cm, 1-cm thick from 2 to 36 cm and 2-cm thick from 36 to 44 cm. The pore water was separated by centrifugation at 10,000 *g* for 30 min and the lyophilized solid phase was ground in a zirconium oxide ball mill and passed through a 0.063-mm sieve. The sediments obtained with the grabs were lyophilized, ground and sieved according to the above.

Extraction and preconcentration

Extraction of the compounds to be analyzed was carried out using a Dionex ASE 200 accelerated solvent extraction unit. The sample is placed in a stainless steel cell, heated to temperatures of 50–200°C and pressurized so that the appropriate solvents remain in liquid state. The advantages of this technique in relation to other conventional ones, such as Soxhlet extraction, are greater speed and less consumption of solvents while maintaining similar recoveries (Kreisselmeier and Werner-Dürbeck, 1997; Bandh *et al.*, 2000; Hubert *et al.*, 2000).

All solvents were pesticide grade (n-hexane, acetone and dichloromethane), obtained from Merck, or HPLC grade (methanol, triethylamine and acetonitrile), provided by Scharlau. The water was Milli-Q quality, and the acetic acid and anhydrous sodium sulfate were obtained from Panreac.

An amount of 2.5 g of sample was taken and homogenized with anhydrous sodium sulfate. For the extraction of the surfactants, a methanol/acetone (1:1) mixture was used at a temperature of 50°C and pressure of 1500 psi for 15 min, whereas for POPs, the conditions were 100°C at 1500 psi for

grado HPLC (metanol, trietilamina y acetonitrilo), suministrados por Scharlau. El agua fue de calidad Milli-Q, y el ácido acético y el sulfato de sodio anhidro fueron suministrados por Panreac.

Se tomaron 2.5 g de muestra, homogeneizándolos con sulfato de sodio anhidro. En el caso de la extracción de tensioactivos se utilizó una mezcla metanol/acetona (1:1) a 50°C de temperatura y 1500 psi de presión durante 15 min, mientras que para el caso de los POPs las condiciones fueron de 100°C a 1500 psi durante 15 min y empleando n-hexano/diclorometano (1:1). El volumen obtenido en ambos casos, unos 20 mL, fue evaporado hasta 1 mL aproximadamente.

Posteriormente se llevó a cabo la preconcentración y purificación de los extractos obtenidos mediante extracción en fase sólida (SPE). Para ello se redisolvió el extracto correspondiente a los tensioactivos en 100 mL de agua Milli-Q, los cuales fueron pasados a través de cartuchos LiChrolute C18 500 mg (Merck), previamente acondicionados con 7 mL de metanol y 3 mL de agua y eluidos con 8 mL de metanol, todo ello usando un sistema automatizado de SPE (ASPEC XL). El extracto resultante fue evaporado con una corriente de nitrógeno hasta secarlo y luego redisolto a 1 mL de metanol con 50 µM de acetato de sodio. Se añadió C16-LAS como patrón interno.

En el caso de los POPs, el extracto resultante fue pasado a través de un cartucho Sep-Pak Alúmina N 2 g (Waters) previamente acondicionado con 15 mL de hexano/diclorometano (19:1) y extraído en dos fracciones (20 mL de hexano/diclorometano en proporciones 19:1 y 1:2) unidas finalmente en una. Ésta se evaporó hasta 1 mL de nuevo y de allí hasta estar seca mediante corriente de nitrógeno, redisolviendo a 150 mL en acetato de etilo. Se añadió antraceno deuterado como patrón interno, y pireno, perileno y benzoperileno deuterados como patrones para cuantificar la eficiencia de recuperación del método analítico.

La eficiencia del proceso de extracción fue determinada mediante el dopado de sedimentos con los contaminantes a analizar, obteniéndose valores de recuperación entre 60% y 105%, con desviaciones estándares inferiores al 5%.

Cuantificación

La cuantificación de los compuestos se realizó por espectrometría de masas, bien acoplada a un cromatógrafo de líquidos (LC/MS) en el caso de los tensioactivos o de gases (GC/MS) en el de los POPs. En todos los casos, ésta se llevó a cabo en modo SIM (*selected ion monitoring*) tras realizar un barrido completo (*full-scan*), empleando rectas de calibrado con cinco puntos y $r^2 > 0.99$. El límite de detección fue calculado usando una relación señal-ruido de 3:1, estando comprendido en el rango entre 0.1 y 1 ng g⁻¹ para cada uno de los compuestos estudiados. Los estándares empleados en la calibración y dopados fueron suministrados por Dr. Ehrenstorfer para el caso de los PAHs (acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno,

15 min, using n-hexane/dichloromethane (1:1). The volume obtained in both cases, some 20 mL, was evaporated until approximately 1 mL.

The preconcentration and purification of the extracts by solid phase extraction (SPE) then followed. For this, the extract corresponding to the surfactants in 100 mL of Milli-Q water was redissolved. It was passed through LiChrolute C18 500 mg (Merck) cartridges previously conditioned with 7 mL of methanol and 3 mL of water and eluted with 8 mL of methanol, using an automatic SPE system (ASPEC XL). The resulting extract was evaporated to dryness with a nitrogen current and redissolved at 1 mL methanol with 50 µM sodium acetate. C16-LAS was added as an internal standard.

For POPs, the resulting extract was passed through a Sep-Pak N-alumina 2-g cartridge (Waters) previously conditioned with 15 mL of hexane/dichloromethane (19:1) and eluted in two fractions (20 mL of hexane/dichloromethane in proportions of 19:1 and 1:2) finally joined into one. It was again evaporated until 1 mL and then to dryness using a nitrogen current, redissolving at 150 mL in ethyl acetate. Deuterated anthracene was added as internal standard, and deuterated pyrene, perylene and benzoperylene were added as surrogates.

The efficiency of the extraction process was determined by doping the sediments with the pollutants to be analyzed, obtaining recovery values of 60–105% with standard deviations below 5%.

Quantification

The compounds were quantified by mass spectrometry, coupled to liquid chromatography (LC/MS) in the case of surfactants or to gas chromatography (GC/MS) in the case of POPs. This was done in selected ion monitoring (SIM) mode in all cases after previously conducting full-scan, using calibration lines with five points and $r^2 > 0.99$. The detection limit was calculated using a signal/noise ratio of 3:1, comprised within the range of 0.1 to 1 ng g⁻¹ for each compound studied. The standards used in the calibration and doping were supplied by Dr. Ehrenstorfer in the case of PAHs (acenaphthene, acenaphthylene, anthracene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene, benzo(a)pyrene, chrysene, dibenzo(a,h)anthracene, fluoranthene, fluorene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene, naphthalene, phenanthrene and pyrene) and organochlorates (aldrin, cis-chlordane, trans-chlordane, oxychlordane, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, dieldrin, α-endosulfan, β-endosulfan, endrin, α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, ε-HCH, heptachlor, heptachlor epoxide, hexachlorobenzene, isodrin, methoxychlor, myrex, 2,4,4'-trichlorobiphenyl, 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl, 2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl, 2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl, 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl and 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl). Commercial LAS (C10-LAS 12.2%, C11-LAS 38.0%, C12-LAS 25.3% and C13-LAS 22.9%) were supplied by

benzo(k)fluroanteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, naftaleno, fenantreno y pireno) y organoclorados (aldrín, cis-clordano, trans-clordano, oxiclor-dano, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, dieldrín, α -endosulfán, β -endosulfán, endrín, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, ϵ -HCH, heptacloro, heptacloro epóxido, hexaclorobenceno, isodrín, metoxycoloro, mirex, 2,4,4'-triclorobifenilo, 2,2',5,5'-tetraclorobifenilo, 2,2',4,5,5'-pentaclorobifenilo, 2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenilo, 2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenilo y 2,2',3,4,4',5,5'-heptacloro-bifenilo). El LAS comercial (C10-LAS 12.2%, C11-LAS 38.0%, C12-LAS 25.3% y C13-LAS 22.9%) fue suministrado por Petroquímica Española S.A. (PETRESA) y los NPEOs por Kao Corp.

La determinación de tensioactivos fue realizada inyectando 25 μ L de muestra en un cromatógrafo de líquidos HP 1090 A LC con inyector automático HP 1100 acoplado a un detector de diodos UV-visible HP 1040 M, y a un espectrómetro de masas LC-MSD HP 1100 para el caso de los NPEOs. Para el caso del LAS se usó un cromatógrafo de líquidos acoplado a un espectrómetro de masas LC-MS Finnigan LCQ. Ambos equipos disponen de una interfase de electrospray (ESI) y una fuente de ionización atmosférica (API). Los NPEOs fueron determinados mediante ionización positiva de los iones m/z 287 y 331 correspondientes al $[M + Na]^+$ del NP₁EO y NP₂EO, respectivamente, mientras que el LAS (m/z 297, 311, 325 y 339 para los homólogos C10, C11, C12 y C13 LAS, respectivamente) lo fue por ionización negativa. Otras características del análisis son presentadas en la tabla 2.

Para cuantificar los POPs se empleó un cromatógrafo de gases con inyector automático acoplado a un espectrómetro de masas Voyager MS ThermoQuest, inyectándose 2 mL de

Petroquímica Española S.A. (PETRESA) and NPEOs by Kao Corp.

The surfactants were determined by injecting 25 μ L of sample into a HP 1090 A LC liquid chromatograph with an automatic HP 1100 injector coupled with a HP 1040 M UV-visible diode detector and with a LC-MSD HP 1100 mass spectrometer for the case of NPEOs. For LAS, a liquid chromatograph coupled with a LC-MS Finnigan LCQ mass spectrometer was used. Both instruments have an electrospray interphase (ESI) and an atmospheric pressure ionization (API) source. The NPEOs were determined by positive ionization of the m/z 287 and 331 ions corresponding to $[M + Na]^+$ of NP₁EO and NP₂EO, respectively, whereas LAS (m/z 297, 311, 325 and 339 for homologues C10, C11, C12 and C13 LAS, respectively) were determined by negative ionization. Other characteristics of the analysis are given in table 2.

Quantification of POPs was done using a gas chromatograph with automatic injector coupled with a Voyager MS ThermoQuest mass spectrometer, injecting 2 mL of sample in splitless mode at 1 min. Electron impact (EI) was used, with 350 V in the detector, 200°C in the source and 250°C in the interphase, for all the compounds, which were determined in the same chromatogram using the following temperature range: from 60°C (1 min) to 175°C (4 min) at 6°C/min, from 175°C to 240°C (5 min) at 3°C/min, and from 240°C to 300°C (3 min) at 7°C/min. Helium was used as carrier gas at a rate of 1 mL min⁻¹.

Results and discussion

The total concentrations of the compounds found in the surface sediments from each study zone are given in table 3. The largest differences are presented by LAS, whose concentration

Tabla 2. Condiciones analíticas para la determinación de los tensioactivos (* con 5 mM de ácido acético y trietilamina).

Table 2. Analytical conditions to determine the surfactants (* with 5 mM of acetic acid and triethylamine).

	LAS		NPEOs	
Columna	Luna C-18 (Phenomenex)		LiChrospher 100 RP-18 (Merck)	
Voltaje de fragmentación	60 V		60 V	
Disolventes	A: AcN/H ₂ O* 80:20 B: H ₂ O*		A: MeOH B: H ₂ O	
Gradiente	t (min)	A (%)	t (min)	A(%)
	0	5	0	50
	25	60	10	95
	40	100	30	95
	50	100	35	50
	60	5	40	50
Flujo de solvente	0.15 mL min ⁻¹		1 mL min ⁻¹	

muestra en modo *splitless* a 1 min. Se usó impacto electrónico (EI), con 350 V en el detector, 200°C en la fuente y 250°C en la interfase, para todos los compuestos, los cuales fueron determinados en un mismo cromatograma usando la rampa de temperatura: de 60°C (1 min) a 175°C (4 min) a 6°C min⁻¹, de 175°C a 240°C (5 min) a 3°C min⁻¹, y de 240°C a 300°C (3 min) a 7°C min⁻¹. Se empleó helio como gas portador a razón de 1 mL min⁻¹.

Resultados y discusión

En la tabla 3 se muestran las concentraciones totales de los compuestos encontrados en los sedimentos superficiales de cada una de las zonas de muestreo. Las mayores diferencias se observan para el LAS, cuya concentración en una zona a 20 m del vertido de aguas residuales urbanas sin depurar (Caño de Sancti Petri) supera los 80 mg kg⁻¹. Estos resultados concuerdan con el amplio uso de este tensioactivo en la formulación de detergentes de uso doméstico. Los valores de los NPEOs en esta zona son también superiores, así como los de PAHs, cuya presencia ya ha sido descrita previamente en vertidos de estas características (Marcomini *et al.*, 1987). Sin embargo, los niveles de DDT son ligeramente superiores en la zona del Río Guadalete, lo que guarda relación con la existencia de vertidos de origen agrícola en su cauce. La relación LAS/NPEOs es inferior en esta zona con respecto a la del Caño de Sancti Petri (16.4 frente a 79.5 respectivamente), lo que denota la influencia de los vertidos industriales. Por último, los valores de los PCBs son similares y están en concordancia con los resultados obtenidos por otros autores en sistemas costeros (Eganhouse *et al.*, 2000).

La variación de la concentración de tensioactivos con la profundidad en la zona del Caño de Sancti Petri se muestra en la figura 2. En los primeros centímetros se observan las máximas concentraciones de LAS (120 mg kg⁻¹) y de NPEOs (800 ng g⁻¹) como cabría esperar teniendo en cuenta el carácter hidrófobo de los tensioactivos y, por tanto, su afinidad por la fase sólida una vez que son vertidos al medio. En el caso del LAS (fig. 2a), se observa un acusado descenso con la profundidad (como consecuencia de su biodegradación y del aumento de su consumo) hasta aproximadamente unos 10 cm, a partir de los cuales la concentración aumenta para finalmente descender y desaparecer. Este segundo máximo podría obedecer al aporte puntual de material de dragado procedente de una zona adyacente donde se construyó un puente, y que condujo a condiciones anaerobias bajo las cuales la degradación del tensioactivo no se produce o es muy lenta (Federle y Schwab, 1992; Larson *et al.*, 1993). Este hecho queda reflejado también en los perfiles de porosidad e índice C/N (datos no mostrados), en los que se observan irregularidades entre 10 y 15 cm, en la zona correspondiente al segundo máximo de tensioactivos. Para el caso de los NPEOs (fig. 2b), aunque las concentraciones son inferiores y el descenso menos acusado, el perfil es muy similar al que presenta el LAS.

Tabla 3. Concentraciones encontradas en los sedimentos superficiales de las dos zonas de muestreo (* suma de DDT, DDE y DDD).

Table 3. Concentrations found in the surface sediments of the two sampling zones (* sum of DDT, DDE and DDD).

	LAS (mg kg ⁻¹)	NPEOs (µg kg ⁻¹)	PAHs (µg kg ⁻¹)	PCBs (µg kg ⁻¹)	DDX* (µg kg ⁻¹)
Sancti Petri	82.52	1038	210	11	52
Guadalete	2.05	122	69	8	63

in a zone located 20 m from the discharge of untreated urban wastewaters (Sancti Petri Channel) exceeds 80 mg kg⁻¹. These results concur with the widespread use of this surfactant in the formulation of household detergents. Higher values were also recorded in this zone for NPEOs and PAHs, whose presence has already been described in discharges with these characteristics (Marcomini *et al.*, 1987). The levels of DDT, however, were slightly higher in the Guadalete River zone, related to the agricultural discharges it receives. The LAS/NPEOs relation is lower in this zone relative to that of the Sancti Petri Channel (16.4 vs 79.5, respectively), indicating the influence of industrial discharges. Finally, the values for PCBs are similar and in agreement with the results obtained for coastal systems by other authors (Eganhouse *et al.*, 2000).

The variation in the concentration of surfactants with depth in the Sancti Petri Channel zone is shown in figure 2. The maximum concentrations of LAS (120 mg kg⁻¹) and NPEOs (800 ng g⁻¹) occur in the first centimeters, as would be expected considering their hydrophobic nature and, therefore, the surfactants' affinity for the solid phase once they are discharged into the environment. In the case of LAS (fig. 2a), there is a marked decrease with depth (as a result of their

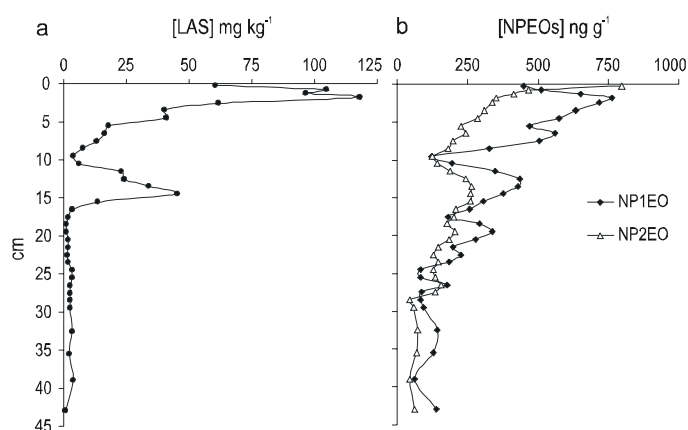


Figura 2. Perfiles verticales de tensioactivos en el Caño de Sancti Petri (estación SP): (a) sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS) y (b) nonilfenol polietoxilados (NPEOs).

Figure 2. Vertical profiles of surfactants in the Sancti Petri Channel (station SP): (a) linear alkylbenzene sulfonates (LAS) and (b) nonylphenol polyethoxylates (NPEOs).

En cuanto a la distribución de los diferentes homólogos del LAS se observa que los que presentan mayor concentración son los de cadena más larga, esto es C_{13} -LAS > C_{12} -LAS > C_{11} -LAS > C_{10} -LAS, como consecuencia de su mayor carácter hidrófobo (mayor K_{ow}) (González-Mazo *et al.*, 1998). Para el caso de los nonilfenoles no se pueden formular conclusiones significativas como en el caso anterior, teniendo en cuenta que la presencia del NP₁EO no es tan sólo debida a su porcentaje en el producto comercial sino también a la degradación del NP₂EO (Talmage, 1994).

La variación de la concentración de los POPs con la profundidad del sedimento se muestra en la figura 3. En el caso del DDT (fig. 3a) y de sus intermedios de degradación (DDD y DDE), las concentraciones son varios órdenes de magnitud inferiores a los tensioactivos debido al origen urbano del vertido en la zona. Los intermedios de degradación presentan concentraciones superiores al compuesto original (45.7 y 37.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para DDD y DDE, respectivamente) y ponen de manifiesto la existencia de la degradación del DDT en los sedimentos. Al estar en mucho menor porcentaje en la formulación del pesticida original (un 20% frente al 70% del *p,p'*-DDT), ser menos tóxico, y más soluble y susceptible de degradación, no ha sido detectado el *o,p'*-DDT, al igual que ha ocurrido con los isómeros *o,p'* del DDD y DDE con respecto a los *p,p'*. Sus intermedios de degradación, en cambio, sí que alcanzan concentraciones más elevadas, especialmente desde los 15 cm hasta la superficie, con máximos de casi 50 ng g^{-1} en el caso del *p,p'*-DDD, el más abundante. Esto indica que se está llevando a cabo la degradación del pesticida original fundamentalmente por vía anaerobia (decloración reductiva), ya que en condiciones oxidantes se favorecería la formación de DDE (Aislabie *et al.*, 1997). Similares casos han sido investigados por otros autores en zonas como las lagunas costeras de Chiapas (Botello *et al.*, 2000), o la de Venecia (Pavoni *et al.*, 1987), si bien la proporción PCBs/DDX era superior a 10 en esta última, indicando un claro origen industrial de la contaminación. En el caso del presente estudio este índice apenas llegó a 6, lo que junto con la presencia de máximos de DDX en los sedimentos más recientes a pesar de su prohibición hace unas décadas, pone de manifiesto que su concentración está controlada principalmente por la escorrentía desde campos agrícolas donde fue utilizado hace tiempo y por los procesos de resuspensión de otros depósitos sedimentarios marinos y fluviales (Santschi *et al.*, 2001). No se han detectado otros pesticidas organoclorados, o bien han estado presentes en concentraciones muy bajas (inferiores a 1 ppb de hexaclorobenceno, o de 10 ppb de aldrina).

La distribución de la concentración de los PCBs y PAHs (fig. 3b, c), presentada como la suma de los diversos PCBs y PAHs analizados, es similar, apreciándose un máximo entre 25 y 30 cm de profundidad (28.3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ y 6.5 mg kg^{-1} , respectivamente) que denota la persistencia de ambas familias de compuestos. Tanto en este punto como en el resto del perfil se observa la predominancia del pireno, fluoranteno, benzo(b)fluoranteno y benzo(k)fluoranteno respecto a los

biodegradación and increased consumption) until approximately some 10 cm, after which the concentration increases and then finally decreases and disappears. This second maximum could be due to the contribution of dredging material from a nearby area where a bridge was built that produced anaerobic conditions under which degradation of the surfactants does not occur or is very slow (Federle and Schwab, 1992; Larson *et al.*, 1993). This is also evident in the porosity profiles and C/N index (data not shown), showing irregularities between 10 and 5 cm in the zone corresponding to the surfactants' second maximum. In the case of NPEOs (fig. 2b), though the concentrations are lower and the decrease less pronounced, the profile is very similar to that presented by LAS.

Regarding the distribution of the different LAS homologues, the ones that present the highest concentration are those with a longer chain, that is C_{13} -LAS > C_{12} -LAS > C_{11} -LAS > C_{10} -LAS, because of their greater hydrophobic nature (greater K_{ow}) (González-Mazo *et al.*, 1998). Significant conclusions cannot be reached for the nonylphenols, taking into account that the presence of NP₁EO is not only due to its percentage in the commercial product but also to the degradation of NP₂EO (Talmage, 1994).

The variation in the concentration of POPs with sediment depth is shown in figure 3. In the case of DDT (fig. 3a) and of its degradation intermediates (DDD and DDE), the concentrations are several orders of magnitude lower than the surfactants because of the urban origin of the discharge in the zone. The concentrations of the degradation intermediates are higher than those of the original compound (45.7 and 37.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for DDD and DDE, respectively) and show the occurrence of DDT degradation in the sediments. The *o,p'*-DDT is not detected because it appears in a much lower percentage in the formulation of the original pesticide (around 20% vs 70% of *p,p'*-DDT), it is less toxic, more soluble and susceptible to degradation, as occurs with the *o,p'* isomers of DDD and DDE in relation to *p,p'*. On the other hand, the degradation intermediates do reach higher concentrations, especially from 15 cm to the surface, with maximum values of nearly 50 ng g^{-1} in the case of *p,p'*-DDD, the most abundant. This indicates that degradation of the original pesticide is mainly occurring by an anaerobic pathway (reductive dechlorination), since oxidizing conditions would favour the formation of DDE (Aislabie *et al.*, 1997). Similar cases have been studied by authors in areas such as the coastal lagoons of Chiapas (Botello *et al.*, 2000) and in Venice (Pavoni *et al.*, 1987); in the latter, the PCBs/DDX relation was higher than 10, which indicates a clear industrial origin of the pollution, while in the present case it barely reaches 6. This index, together with the presence of DDX maxima in the most recent sediments, despite being banned a few decades ago, reveals that its concentration is primarily controlled by the runoff from agricultural fields where it was used in the past and the resuspension of other marine and river sedimentary deposits (Santschi *et al.*, 2001). Other organochlorate pesticides have not been detected or they may occur in

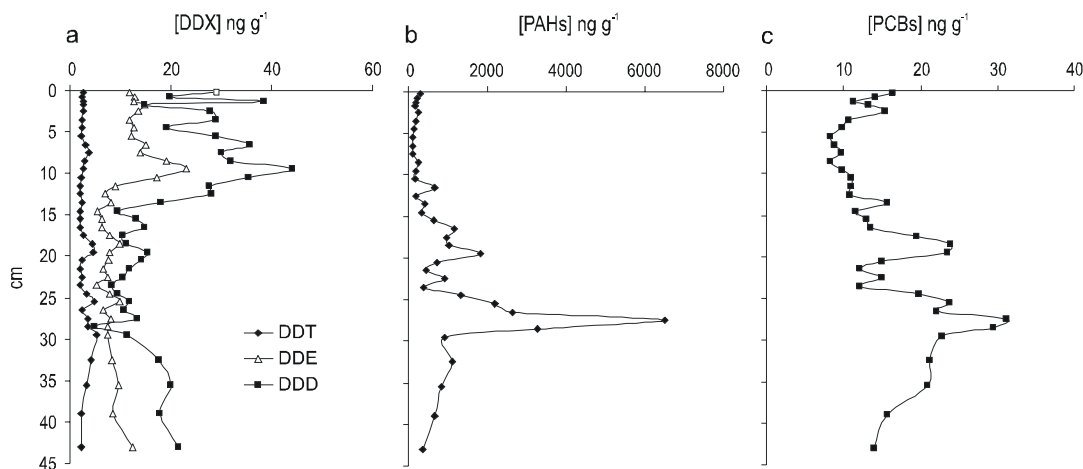


Figura 3. Perfiles verticales de compuestos orgánicos persistentes (POPs) en el Caño de Sancti Petri (estación SP): (a) DDT + DDD + DDE, (b) hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y (c) bifenilos policlorados (PCBs).

Figure 3. Vertical profiles of persistent organic pollutants (POPs) in the Sancti Petri Channel (Station SP): (a) DDT + DDD + DDE, (b) polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and (c) polychlorinated biphenyls (PCBs).

demás PAHs. En el caso de los PCBs se aprecia el predominio de los congéneres 138, 153 y 180, aquellos con mayor número de cloros (6 y 7), siendo menor la concentración de aquellos que contienen menor número (máximos inferiores a 5 ng g^{-1} para el PCB 101, con 5 cloros, y el PCB 52, con 4 cloros) por su mayor facilidad para ser degradados (de hecho, el PCB 28, con 3 cloros, no es detectado) y tendencia a volatilizarse. En general, el perfil de ambos con la profundidad es similar al obtenido por diferentes autores en otras zonas costeras (Pavoni *et al.*, 1987; Eganhouse *et al.*, 2000). La existencia de estos niveles puede ser explicada teniendo en cuenta el origen industrial de los PCBs, así como el origen antropogénico de los PAHs (quema incompleta de combustibles fósiles y aceites). Sin embargo, la coincidencia en la profundidad de ambos máximos podría ser debida al intenso tráfico marítimo que soportaba esta zona hace 30 años y que fue descendiendo paulatinamente hasta quedar reducido a embarcaciones de muy pequeño calado en la actualidad. El descenso drástico hacia la superficie es a su vez motivado por la prohibición de su vertido, como corroboran otros autores en zonas marinas con circulación restringida y similares concentraciones como Venecia (Pavoni *et al.*, 1987), Tokio (Yao *et al.*, 2002) y el Mississippi (Santschi *et al.*, 2001).

En conclusión, en este artículo ha sido presentada por primera vez la distribución de contaminantes orgánicos en dos puntos de la Bahía de Cádiz. El uso de nuevas técnicas como la extracción acelerada con disolventes (ASE) permite la obtención de resultados de manera rápida y confiable. Las concentraciones detectadas reflejan claramente el diferente grado de contaminación que presentan las dos zonas analizadas. La naturaleza y las relaciones entre los distintos contaminantes como LAS, NPEOs, DDT, PCBs y PAHs permiten determinar el origen de la contaminación. Asimismo, su estudio a lo largo de la columna sedimentaria es una herramienta útil en el seguimiento de la evolución de la contaminación histórica en una zona y las posibles rutas degradativas de los diversos contaminantes, así como su persistencia.

very low concentrations (below 1 ppb for hexachlorobenzene or of 10 ppb for aldrin).

The distribution of the concentration of PCBs and PAHs (fig. 3b, c), presented as the sum of the diverse PCBs and PAHs analyzed, is similar, with a maximum between 25 and 30 cm depth ($28.3 \mu\text{g kg}^{-1}$ and 6.5 mg kg^{-1} , respectively), denoting the persistence of both families of compounds. Both at this point and in the rest of the profile, the predominance of pyrene, fluoranthene, benzo(b)fluoranthene and benzo(k)fluoranthene is observed in relation to the other PAHs. Regarding the PCBs, the predominant congeners were 138, 153 and 180, those with a greater number of chlorines (6 and 7); the concentration of those with a smaller number (maximum values below 5 ng g^{-1} for PCB 101, with 5 chlorines, and PCB 52, with 4 chlorines) is lower, because they are more easily degradable (in fact, PCB 28, with 3 chlorines, is not detected) and tend to volatilize. In general, the profile with depth for both is similar to that obtained by different authors for other coastal areas (Pavoni *et al.*, 1987; Eganhouse *et al.*, 2000). The occurrence of these levels can be explained considering the industrial origin of PCBs, as well as the anthropogenic origin of PAHs (incomplete burning of fossil fuel and oil). Nevertheless, the coincidence in the depth of both maxima could be due to the intense maritime traffic in this area 30 years ago, which has slowly decreased to the small draft vessels that operate today. The strong decrease towards the surface is in turn motivated by the prohibition of their discharge, as is corroborated by other authors in marine areas with restricted circulation and similar concentrations in Venice (Pavoni *et al.*, 1987), Tokyo (Yao *et al.*, 2002) and the Mississippi (Santschi *et al.*, 2001).

In summary, in this study we have presented for the first time the distribution of organic pollutants in two zones of Cádiz Bay. New techniques, such as accelerated solvent extraction, have made it possible to obtain results quickly and reliably. The concentrations detected clearly reflect the

Agradecimientos

Agradecemos a Antonio Rivera-Valdés, Israel Gude-Ramírez y Oscar Mansilla su colaboración en la toma de muestras. El trabajo fue realizado como parte del proyecto REN2001-2980-C02-01/HID, financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología de España (CICYT).

Referencias

- Aislabie, J.M., Richards, N.K. and Boul, H.L. (1997). Microbial degradation of DDT and its residues: A review. *New Zealand J. Agric. Res.*, 40: 269–282.
- Bandh, C., Björklund, E., Mathiasson, L., Näf, C. and Zebürh, Y. (2000). Comparison of accelerated solvent extraction and Soxhlet extraction for the determination of PCBs in Baltic Sea sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 4995–5000.
- Bennett, E.R. and Metcalfe, C.D. (1998). Distribution of alkylphenol compounds in Great Lakes sediments, United States and Canada. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17(7): 1230–1235.
- Botello, A.V., Rueda-Quintana, L., Díaz-González, G. and Toledo, A. (2000). Persistent organochlorine pesticides (POPs) in coastal lagoons of the subtropical Mexican Pacific. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 64: 390–397.
- Camacho-Ibar, V.F. and McEvoy, J. (1996). Total PCBs in Liverpool Bay sediments. *Mar. Environ. Res.*, 41(3): 241–263.
- Domagalski, J.L. and Kuivila, K.M. (1993). Distribution of pesticides and organic contaminants between water and suspended sediment, San Francisco Bay, California. *Estuaries*, 16(3A): 416–426.
- Eganhouse, R.P. and Sherblom, P.M. (2001). Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: Impact on Boston Harbor. *Mar. Environ. Res.*, 51: 51–74.
- Eganhouse, R.P., Pontolillo, J. and Leiker, T.J. (2000). Diagenetic fate of organic contaminants on the Palos Verdes Shelf, California. *Mar. Chem.*, 70: 829–835.
- Federle, T.W. and Schwab, B.S. (1992). Mineralization of surfactants in anaerobic sediments of a laundromat wastewater pond. *Water Res.*, 26(1): 123–127.
- Fernández, P., Vilanova, R.M., Martínez, C., Appleby, P. and Grimalt, J.O. (2000). The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1906–1913.
- González-Mazo, E., Forja, J.M. and Gómez-Parra, A. (1998). Fate and distribution of linear alkylbenzene sulfonates in the littoral environment. *Environ. Sci. Technol.*, 32(11): 1636–1641.
- Hubert, A., Klaus-Dieter, W., Manz, M., Weissflog, L., Engewald, W. and Schüürmann, G. (2000). High extraction efficiency for POPs in real contaminated soil samples using accelerated solvent extraction. *Anal. Chem.*, 72: 1294–1300.
- Kawamura, K. and Kaplan, I.R. (1986). Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. *Atmos. Environ.*, 20: 114–124.
- Kreisselmeier, A. and Werner-Dürbeck, H. (1997). Determination of alkylphenols, alkylphenolethoxylates and linear alkylbenzenesulfonates in sediments by accelerated solvent extraction and supercritical fluid extraction. *J. Chromatogr. A*, 775: 187–196.
- Larson, R.J., Rothgeb, T.M., Shimp, R.J., Ward, T.E. and Ventullo, R.M. (1993). Kinetic and practical significance of biodegradation of linear alkylbenzene sulfonates in the environment. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70(7): 645–657.
- León, V.M., González-Mazo, E., Forja-Pajares, J.M. and Gómez-Parra, A. (2001). Vertical distribution profiles of linear alkylbenzene sulfonates and their long-chain intermediate

different degree of contamination in the two zones studied. The nature and relation between the different pollutants like LAS, NPEOs, DDT, PCBs and PAHs indicate the source of contamination. Also, their study along the sedimentary column is a useful tool for monitoring the evolution of the historic contamination in one area and the possible degrading routes of the diverse pollutants, as well as their persistence.

Acknowledgements

We thank Antonio Rivera-Valdés, Israel Gude-Ramírez and Oscar Mansilla for their help with the taking of the samples. This study forms part of project REN2001-2980-C02-01/HID, financed by Spain's Interministerial Commission for Science and Technology (CICYT).

English translation by Christine Harris.

- degradation products in coastal marine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20(10): 2171–2178.
- Marcomini, A., Capri, S. and Giger, W. (1987). Determination of linear alkylbenzenesulfonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol in waste water by high-performance liquid chromatography after enrichment on octadecylsilica. *J. Chromatogr.*, 403: 243–252.
- Pavoni, B., Sfriso, A. and Marcomini, A. (1987). Concentration and flux profiles of PCBs, DDTs and PAHs in a dated sediment core from the lagoon of Venice. *Mar. Chem.*, 21: 25–35.
- Petrovic, M., Rodríguez-Fernández-Alba, A., Borrull, F., Marce, R.M., González-Mazo, E. and Barceló, D. (2002). Occurrence and distribution of noionic surfactants, their degradation products, and linear alkylbenzene sulfonates in coastal waters and sediments in Spain. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21(1): 37–46.
- Preston, M.R. and Raymundo, C. (1991). The distribution of linear alkylbenzenes in coastal and estuarine sediments of the western North Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 24(3): 138–146.
- Santschi, P.H., Presley, B.J., Wade, T.L., García-Romero, B. and Baskaran, M. (2001). Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. *Mar. Environ. Res.*, 52: 51–79.
- Simoneit, B.R. (1989). Organic matter of the troposphere. V. Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into the troposphere for source reconciliations. *J. Atmos. Chem.*, 8: 251–275.
- Sonnenschein, C. and Soto, A.M. (1998). An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, 65: 143–50.
- Stapleton, H.M., Masterson, C., Skubinna, J., Ostrom, P., Ostrom, N.E. and Baker, J.E. (2001). Accumulation of atmospheric and sedimentary PCBs and Toxaphene in a Lake Michigan food web. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3287–3293.
- Takada, H., Ogura, N. and Ishiwatari R. (1992). Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) and linear alkylbenzenesulfonates (LAS) in Tokyo Bay sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 35: 141–156.
- Talmage, S.S. (1994). Environmental and Human Safety of Major Surfactants. Alcohol ethoxylates and alkylphenol ethoxylates. The Soap and Detergent Association.
- Yao, Y., Masunaga, S., Takada, H. and Nakanishi, J. (2002). Identification of polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, and coplanar polychlorinated biphenyl sources in Tokyo Bay, Japan. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21(5): 991–998.