

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA



**FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS**



**ALQUILBENCENOS LINEALES (ABL), EN NÚCLEOS DE SEDIMENTOS
MARINOS, DE LA ZONA FRONTERIZA NOROCCIDENTAL MÉXICO-E.U.A.**



TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA**

Presenta:

Oc. JORGE RENÉ VALDIVIA CRUZ

Ensenada Baja California

Agosto del 2001

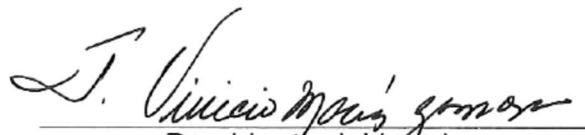
RESUMEN

En la Cuenca de las Californias, se han llevado a cabo estudios sobre contaminación provocada por las descargas de agua residual, ya que estas son el medio de introducción de diversos compuestos orgánicos de gran toxicidad al medio marino. Para poder realizar una evaluación de las áreas afectadas por estas descargas, se han propuesto a los Σ ABL como trazadores de contaminación, dada su fuente específica de ingreso, así como su preservación en el medio. En la costa noroccidental de Baja California pocos estudios se han realizado sobre contaminantes orgánicos, pero ningún estudio sobre Σ ABL en México. El objetivo de este trabajo es conocer la fecha de aparición y comportamiento histórico de estos compuestos, para ello se utilizaron a los BPC como fechadores orgánicos. Para realizar este estudio, se tomaron cuatro núcleos ubicados entre la frontera México- U.S.A. y la bahía de Todos Santos B.C., entre las latitudes y longitudes $31^{\circ} 50'$, $32^{\circ} 26'N$, y $117^{\circ} 24'$, $117^{\circ} 44' W$, cerca de la isóbata de los 1500 m. La toma de los núcleos se llevó a cabo durante el crucero oceanográfico denominado METOX-3 del 15 al 19 de enero de 1998. Los resultados obtenidos muestran un intervalo de concentración de BPC entre 1.05 a 7.14 ng g^{-1} , las tasas de sedimentación estimada para los cuatro núcleos fue de 0.53, 0.28, 0.36 y 0.18 cm año^{-1} . Para los Σ ABL, las concentraciones oscilan entre 14.14 a 248.26 ng g^{-1} , presentando una fecha de aparición de 60 años antes de lo reportado por la introducción de aguas residuales. Se concluye que la presencia de estos compuestos en los núcleos de sedimento puede deberse principalmente a las descargas del condado de San Diego, sin embargo, no se observó un gradiente de concentración de norte a sur, ya que sus concentraciones son muy similares en los cuatro núcleos. Estos resultados contradicen el supuesto de que estos compuestos tiene un tiempo de vida media de días a unas semanas ya que se estimó una duración de estos en la columna de agua de 42 a 120 días antes de su depositación al fondo marino.

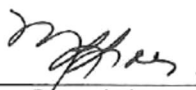
**ALQUILBENCENOS LINEALES (ABL), EN NÚCLEOS DE
SEDIMENTOS MARINOS, DE LA ZONA FRONTERIZA
NOROCCIDENTAL MÉXICO-E.U.A.**

TESIS
QUE PRESENTA
OC. JORGE RENÉ VALDIVIA CRUZ

APROBADA POR:



Presidente del jurado
Dr. José Vinicio Mapías Zamora



Sinodal propietario
Dra. María Lucila Lares Reyes



Sinodal propietario
MC. José Antonio Segovia Zavala

A MIS HIJOS

JORGE ALBERTO VALDIVIA L.

Y

CRISTIAN IVAN VALDIVIA L.

Qué loca ambición nos lleva
de nosotros olvidarnos?
Si es para vivir tan poco,
de qué sirve saber tanto?

Sor Juana Inés de la Cruz

DEDICATORIAS

A MIS PADRES, EULOGIO VALDIVIA Sta. MARÍA Y MARTHA CRUZ LOPÉZ,
POR TODO EL SACRIFICIO QUE SIGNIFICA DEJAR UNA HERENCIA DE
SABIDURIA.

A MIS HERMANOS: POR TODO EL APOYO BRINDADO DURANTE TODO
ESTE TIEMPO.

A TODA MI FAMILIA YA QUE SIEMPRE BUSCARON APOYARME DE
ALGUNA MANERA.

CONTENIDO

	página
INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS	10
OBJETIVOS	11
Objetivo general.....	11
Objetivos particulares.....	11
ÁREA DE ESTUDIO.	12
METODOLOGÍA	17
Colecta.....	17
Extracción De Compuestos	17
Control De Calidad	19
Identificación y Cuantificación De Compuestos Orgánicos	21
Análisis cromatográfico para BPC.....	21
Identificación y Cuantificación de BPC.....	21
Porcentaje de Recuperación.....	22
Límite de Detección (LD).....	23
Análisis cromatográfico para ABL.....	23
Identificación de ABL.....	24
Concentración de Σ ABL.....	27
Porcentaje de Recuperación.....	28
Límite de Detección (LD).....	29
Índice de degradación.....	29
Análisis Del Sedimento	30
Área superficial (AS).....	30
Carbono y nitrógeno orgánico total.....	31
RESULTADOS	32
BPC	32
Carbono Orgánico Total (COT) y Área Superficial (AS)	33
Razón C/N	36
Σ ABL	38
Identificación de los compuestos.....	38
Perfiles de alquilbencenos lineales totales Σ ABL.....	41
Abundancia de ABL.....	44
Índice (I/E) y Porcentaje de degradación.....	49

DISCUSIONES.....	53
BPC.....	53
Carbono Orgánico (COT) y área Superficial (AS)	55
Razón C/N.....	56
Alquilbencenos Lineales Totales Σ ABL	58
Modelo Conceptual.	65
CONCLUSIONES.....	72
LITERATURACITADA.....	73

LISTA DE FIGURAS

	Página	
Figura 1	Comportamiento con respecto al tiempo de la concentración de ABL y SABL, durante el experimento de incubación contaminado con aguas residuales (tomada de Meyers 1998).....	3
Figura 2	Procedimiento para la síntesis de los sulfonato de alquilbencenos lineales "SABL", mediante la sulfonatación de los alquilbencenos lineales "ABL".....	4
Figura 3	Localización del área de estudio y la posición de colecta de los núcleos Metox, se indica con números romanos el núcleo...	14
Figura 4	Diagrama de flujo para la extracción de los bifenilos policlorados (BPC) y alquilbenceno lineales (ABL)	20
Figura 5	Cromatogramas de los; a) estándar de ABL de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ y b) de la mezcla de detergentes, en los cuales se indican los isómeros de acuerdo al largo de cadena (C_n).....	26
Figura 6	Concentraciones totales de BPC en los núcleos con respecto a la profundidad, en la parte inferior derecha se indica la tasa de depositación determinada para cada uno y la profundidad ubicada para 1970.....	34
Figura 7	Perfiles de porcentaje de carbono orgánico y área superficial para los núcleos Metox-I (a), Metox-II (b), Metox-III (c), Metox-VI (d), con respecto a la profundidad (cm).....	37
Figura 8	Perfiles de la razón C/N para los cuatro núcleos a) Metox-I, b) Metox-II, c) Metox-III. y d) Metox-IV. con respecto a la profundidad.....	39
Figura 9	Cromatograma típico de las muestras (a) y blancos (b) analizadas durante la fase experimental, para la identificación de los ABL, los cuales fueron obtenidos con un CG/MS. En el cromatograma a se indica el grupo según el largo de cadena (C_n) y con un número en el pico la posición del grupo fenilo en ella.....	40
Figura 10	Perfiles de concentración en ng g^{-1} de ΣABL en sedimentos marinos y edad estimada para los núcleos Metox-I y II.....	42
Figura 11	Patrón de abundancias de los diferentes de ΣABL en a) diferentes detergentes comerciales, b) en los 4 núcleos Metox; en la parte superior de cada barra se indica la desviación estándar de cada ABL.	46
Figura 12	Abundancia de los ABL en porcentaje para los 4 núcleos ,en el recuadro inferior derecho se muestra la abundancia de los isómeros en detergentes comerciales a manera de comparación. En la parte inferior de las gráficas se indican los isómeros mediante colores.....	47
Figura 13	Índice de degradación (I/E) y porcentaje de degradación para los núcleos Metox-I y II.	51

Figura 14	Indice de degradación (I/E) y porcentaje de degradación para los núcleos Metox-III y IV.	52
Figura 15	Abundancia relativa de los ABL de acuerdo, al número de carbonos en la cadena, para la mezcla de detergentes (barras) y para los cuatro núcleos (líneas).....	62
Figura 16	Modelo conceptual del patrón de distribución de las partículas de ABL.....	69
Figura 17	Modelo propuesto para la distribución espacial de los ABL en la zona de estudio.....	70
Figura 18	Representación esquemática de los flujos que de ABL en el medio marino, donde las flechas sólidas representan fuentes conocidas, y las flechas punteadas no se conoce todavía el porcentaje de contribución, las rutas propuestas como alternas se sabe que existen pero no se sabe con seguridad el porcentaje de importancia	71

LISTA DE TABLAS

	Página	
TABLA I	iones utilizados para la identificación y cuantificación de los compuestos.....	25

INTRODUCCIÓN

Actualmente, algunas zonas costeras de diferentes áreas del mundo presentan problemas de contaminación, debido frecuentemente al incremento de las actividades antropogénicas. Por esta razón, se ha tratado de evaluar el impacto ocasionado por diversos contaminantes, en agua y sedimentos marinos. Para ello se han propuesto trazadores de contaminación, de acuerdo a la fuente y ruta de ingreso.

Una de las principales fuentes de contaminación que han recibido amplia atención, son las descargas urbanas de agua residual por su relación directa con el crecimiento urbano, además de ser históricamente consideradas como una de las mayores fuentes de entrada de contaminantes al medio marino. Las aguas municipales representan el origen de una gran variedad de compuestos orgánicos, algunos de ellos han sido propuestos como trazadores de agua residual (Eganhouse *et al.*, 1983; Chalaux *et al.*, 1992; Aboul-Kassim y Simoneit, 1993).

Desde el punto de vista de contaminación ambiental, los trazadores moleculares pueden ser definidos como: compuestos orgánicos con una fuente de contaminación específica. Pueden ser tanto de tipo natural como antropogénicos, siendo estos últimos los más utilizados, los cuales incluyen dos clases (Meyers, 1998): 1) Derivados de productos naturales como: heces fecales del hombre y orina (coprostanol y urobilina) y 2) Los productos sintetizados industrialmente (Sulfonato de alquilbencenos lineales "SABL" y trialquilaminas en detergentes y benzotiazoles en llantas).

La utilización de los SABL como trazadores moleculares de desechos domésticos se debe a su amplio uso en el mundo y por su fuente de ingreso bien definida (Meyers, 1998). Sin embargo, recientemente diversos autores (Eganhouse *et al.*, 1983; Takada e Ishiwatary, 1990; Chalaux *et al.*, 1992; Chalaux *et al.*, 1995; Zeng *et al.*, 1995; Meyers, 1998; Hartmann *et al.*, 2000) han demostrado que los alquilbencenos lineales totales (Σ ABL), compuestos usados como base para la producción de surfactantes, pueden ser considerados mejores trazadores de contaminación ya que son más conservativos bajo condiciones óxicas y anóxicas (Fig.1) (Meyers, 1998). Estos compuestos sólo representan aproximadamente el 3% de la composición total, comparado con los SABL que representan el 97% en los detergentes (Fig. 2), (Takada e Ishiwatary, 1990; Meyers, 1998). Eganhouse *et al.* (1983) reporta que los detergentes comerciales contienen entre 20 y 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Σ ABL, mientras que Meyers (1998) entre 20 y 800 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Los Σ ABL consisten de 26 isómeros de alquilbencenos lineales (ABL). Estos fenilalcanos están compuestos por una cadena alquil de 10 a 14 carbonos de largo (Eganhouse y Pontolillo, 2000) con las siguientes características:

Los ABL individuales son descritos con la siguiente nomenclatura $j\text{C}_i$. Donde, j = indica la posición del benceno en la cadena alquil e i = número de carbonos de la cadena; por ejemplo: 6-fenildodecano es escrito de la siguiente manera 6C_{12} .

Estos compuestos son considerados hidrofóbicos con un coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) entre 6.9 y 9.3, con un peso molecular que oscila

entre 218 y 274 unidades de masa atómica (uma), dependiendo del largo de la cadena alquil. Debido a su alto valor de K_{ow} son adsorbidos de manera rápida a partículas (de sedimento) al contacto con éstos en el agua, permitiendo que sean transportadas fuera de la zona de introducción.

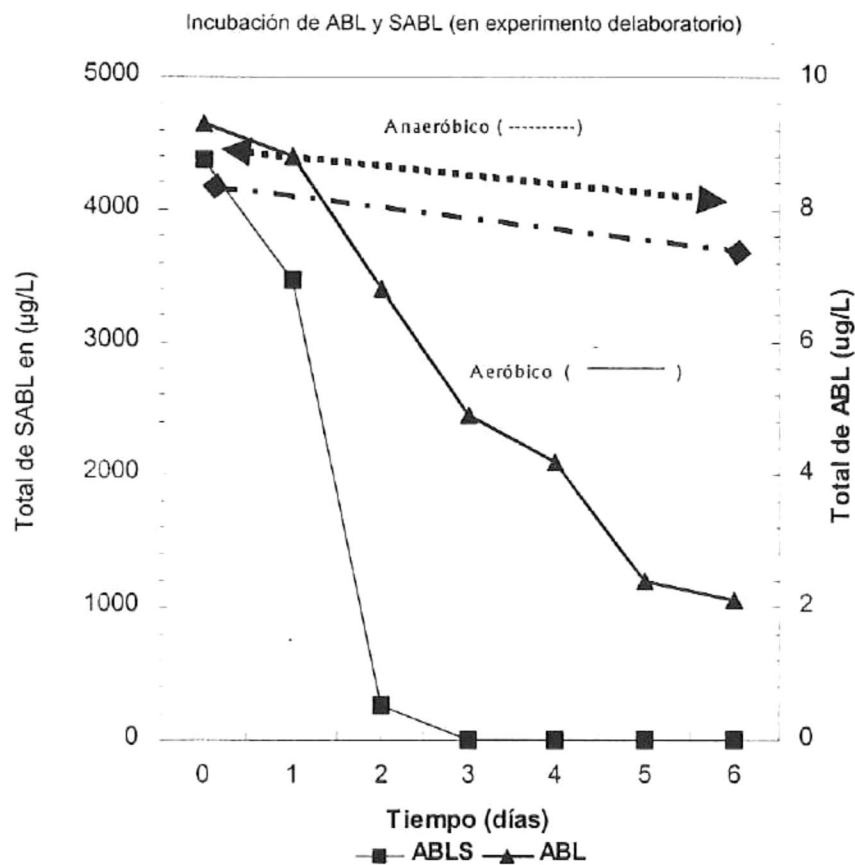


Figura 1.- Comportamiento con respecto al tiempo de la concentración de ABL y SABL, durante el experimento de incubación contaminado con aguas residuales (tomada de Meyers 1998).

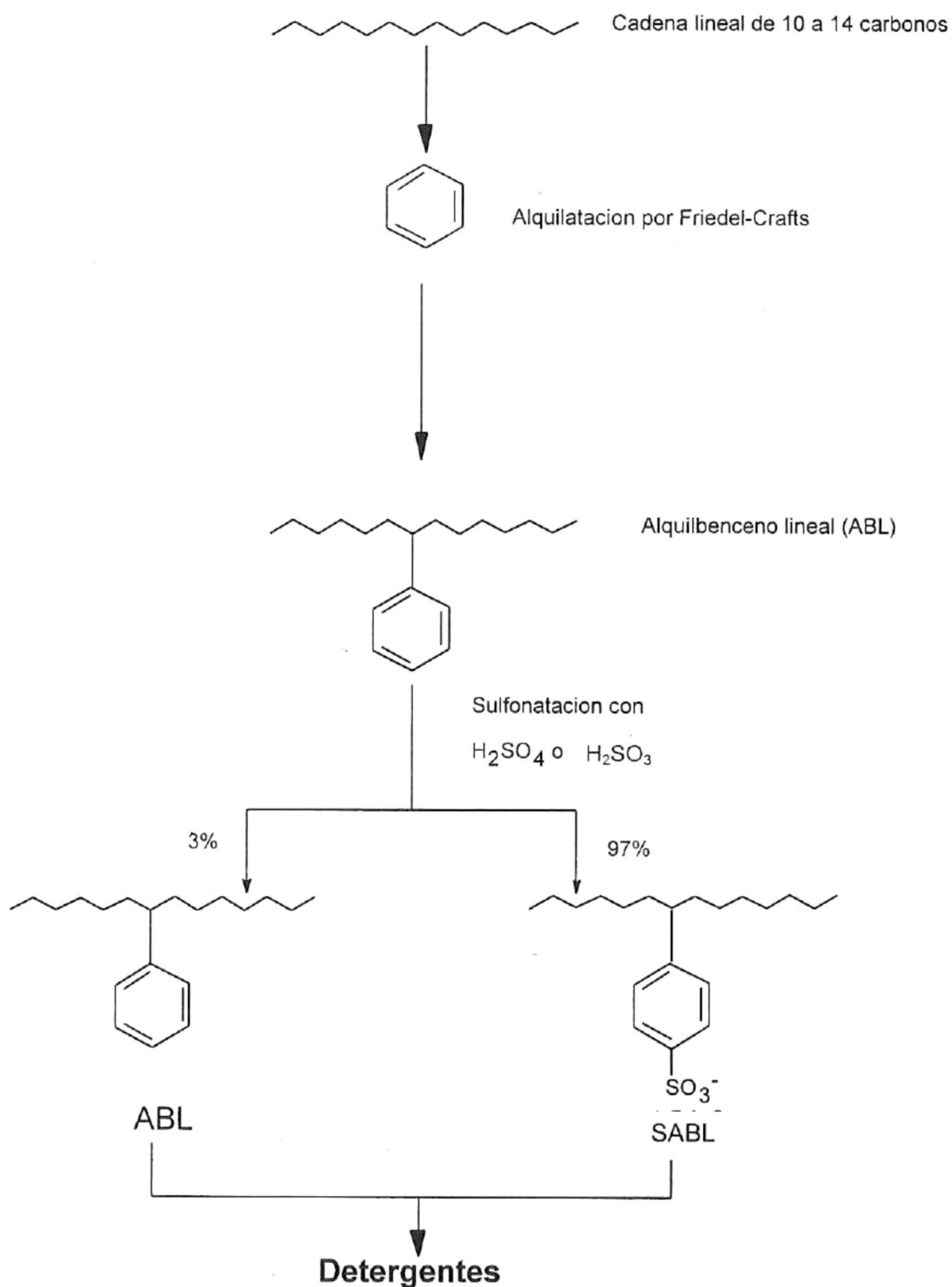


Figura 2.- Procedimiento para la síntesis de los sulfonato de alquilbencenos lineales "SABL", mediante la sulfonación de los alquilbencenos lineales "ABL".

Los ABL presentan una solubilidad acuosa de 1.1×10^{-6} a 8.3×10^{-6} g L⁻¹, con un tiempo de vida de 4 a 9 días bajo condiciones óxicas a temperaturas de 13 a 18 °C (Meyers, 1998). Este hidrocarburo sintético es usado desde 1960 como base en la manufactura de los sulfonatos de alquilbencenos lineales (SABL), reemplazando a los sulfonatos de tetrapropileno (STPB), que a diferencia de los ABL son considerados poco biodegradables (Meyers, 1998).

El proceso de sulfonación de los ABL para la síntesis de surfactantes sulfonato de alquilbencenos lineales (SABL), consiste de dos pasos: La alquilación de Friedel-Crafts, la cual consiste de la adición de un cloroalcano o alqueno al benceno, la cadena presenta un número total de carbonos que va de 10 a 14, para producir el alquilbenceno lineal (ABL). Este paso es seguido por la sulfonación del ABL en el anillo fenílico usando H₂SO₄ o H₂SO₃. Esta sulfonación no es exhaustiva por lo que quedan pequeñas cantidades sin reaccionar (usualmente del 1 al 3 %) de ABL, las cuales son consideradas impurezas (Zeng *et al.*, 1996; Zeng y Yu, 1996 y Reiser *et al.*, 1997). Estas impurezas quedan mezcladas con los detergentes, que posteriormente llegarán al mar mediante las descargas de agua residual.

Se ha reportado la presencia de estos compuestos principalmente en las fuentes de las descargas de agua residual, en muestras de trampas de sedimento, en mamíferos marinos, en sedimentos marinos y riverinos (Zeng *et al.*, 1997; Eganhouse *et al.*, 1988; Raymundo y Preston, 1992; Phillips, 2001). A la fecha no se han reportado efectos nocivos de los ΣABL para especies marinas (Phillips, 2001). Una de las ventajas por las que los ΣABL son utilizados como

trazadores de agua residual de tipo doméstico, son sus fuentes específicas (Zeng *et al.*, 1996), lo que permite identificar el origen y la zona influenciada por descargas residuales. De la misma manera, el conocer el comportamiento de Σ ABL en núcleos de sedimento, permite describir la influencia de las descargas de agua residual de la zona con respecto al tiempo (Raymundo y Preston, 1992). Förstner (1989), resalta la importancia del estudio de núcleos de sedimento, debido a que proveen un registro histórico de las diversas influencias ocasionadas al sistema acuático por el hombre, provocando una acumulación de elementos que pueden perdurar por un amplio intervalo de tiempo.

Dado que las aguas residuales son una de las principales fuentes de contaminación en la Cuenca de las Californias, ya que son vertidos al mar 20.22×10^8 L día⁻¹ por las principales plantas de tratamiento de E.U.A. (SCCWRP, 1999) y cerca de 2.08×10^8 L día⁻¹ (Comunicación personal CESPE, 1999) por las del lado Mexicano, es importante utilizar a los ABL como trazadores de contaminación, ya que en México no se ha realizado este tipo de estudios; por ello surge el interés de utilizarlos como trazadores que indiquen la distribución y área de afectación de las aguas residuales de dos zonas altamente pobladas. Además mediante el estudio de núcleos sedimentarios se podría establecer la fecha de aparición de estos compuestos en la zona. Por ello es importante realizar el fechado de los núcleos, para describir la cronología de éstos.

El método más común para el fechado de núcleos es el radioquímico, sin embargo por el costo de la técnica, pero principalmente por la dificultad de obtener detalles mas específicos para periodos cortos de tiempo, se ha optado

por métodos alternos, como es el caso de componentes antropogénicos químicos, presentes en sedimentos, entre ellos los bifenilos policlorados (BPC), que llegan a ser utilizados como marcadores cronológicos (Kilby y Batley, 1993).

Debido principalmente a que se ha reportado (Eganhouse *et al.*, 1983; Raymundo y Preston, 1992; Zeng *et al.*, 1995; Meyers, 1998; Eganhouse *et al.*, 2000) que la aparición de los Σ ABL es más reciente que la de los BPC en núcleos de sedimento, se consideró conveniente utilizar estos últimos como fechadores orgánicos en los núcleos del presente trabajo. Además de que el comportamiento de los BPC a nivel mundial se tiene ampliamente estudiado. Por ello se considera posible utilizarlos como un indicador histórico, así como determinar la tasa de sedimentación, para poder estimar la fecha en la cual empezaron a depositarse los Σ ABL en la zona de estudio. Con esto, se intenta determinar el comportamiento de los compuestos en el tiempo, tal es el caso de los Σ ABL, ya que los BPC se empezaron a utilizar a partir de 1930 y su máxima utilización ocurrió a partir de los años 50, lo cual se debe registrar en los sedimentos como un pico máximo entre los años 65-70 (Venkatesan *et al.*, 1999; Connell, 1997). Posteriormente, en los países llamados del primer mundo, se dejaron de utilizar pero no de producir, lo cual se observó en los sedimentos afectados, detectándose como una disminución en la concentración durante los últimos años (Connell, 1997).

El interés de estudiar los Σ ABL, se inició a partir de que Crisp *et al.* (1979), reportaron un grupo (C_{10-13}) de bencenos substituidos en material particulado suspendido, colectado en una de las playas del sur de California, las

cuales presentan un gran sistema de descarga de aguas municipales. Posteriormente, se examinaron los hidrocarburos por GC/MS (cromatografía de gases/espectrometría de masas) y se mostró que estos alquilbencenos tienen una estructura y distribución isomérica semejante a aquellos encontrados en las descargas de agua residual. Mas recientemente, Ishiwatari *et al.* (1983) identificaron Σ ABL en sedimentos de la Bahía de Tokyo. Esto sirvió para motivar la búsqueda por la presencia de los alquilbencenos lineales en sedimentos costeros y además evaluar el uso de éstos como potenciales trazadores moleculares de desechos derivados del petróleo. Egenhouse *et al.* (1983), mediante un estudio para determinar la concentración de ABL en material suspendido y sedimento con influencia de descargas residuales, demostraron que los Σ ABL pueden ser potencialmente utilizados como trazadores moleculares, ya que los datos registraban la presencia de estos compuestos de 1963 a 1981, por lo que concluyen que estos compuestos pueden preservarse por periodos de 10 a 20 años en sedimentos marinos.

Sin embargo, Ishiwatari *et al.* (1983) reportan concentraciones de Σ ABL en núcleos de sedimento que varían en el rango de 0.5 a 1.4 $\mu\text{g g}^{-1}$; encontrando por abajo de las fechas esperadas bajas concentraciones (de 0.02 a 0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$), esta presencia fue atribuida a un proceso microbiológico, pero, no pudo explicar con claridad, la presencia de estos compuestos. A raíz de esto y con la intención de conocer experimentalmente la alteración microbiana sobre la composición isomérica de los Σ ABL, Takada e Ishiwatari (1990) realizaron un experimento

donde observaron evidencias de la alteración sistemática microbiana en la composición isomérica de los Σ ABL. Los resultados indicaron que los isómeros de Σ ABL que contenían el benceno en el carbón 4, 3 y 2 (llamados isómeros externos "E"), son más rápidamente biodegradables con respecto a los isómeros que lo presentan en el carbono 6 y 5 (isómeros internos "I"). Resaltando que la distribución isomérica del j -C₁₂ es la que provee una mejor y más valiosa información sobre la degradación o biodegradación de los Σ ABL en el medio ambiente. Específicamente, Takada e Ishiwatari (1990) propusieron esta razón de las concentraciones de isómeros internos sobre externos (I/E), como una medida del grado de la degradación sufrida. Esto se observa con un valor alto en la razón, debida a la degradación selectiva de los isómeros externos en relación a los internos, además Hartmann *et al.* (2000), han sugerido que esta razón es una medida del grado de degradación sufrida en la fuente.

HIPÓTESIS

- Mediante un análisis cronológico, se espera encontrar un incremento en las concentraciones de ΣABL a partir de los años 60 con el inicio de su uso, asumiendo la ausencia de bioturbación en la zona de muestreo.

- Se espera encontrar en los núcleos cercanos a la zona de Tijuana, las mayores concentraciones de ΣABL , debido a un mayor desarrollo urbano y a la posible influencia de las principales descargas del norte incluyendo la de Tijuana B.C. y San Diego California.

- Debido a que actualmente existe una mayor eficiencia en las plantas de tratamiento, se espera una mejor remoción de los surfactantes y con ello, observar una disminución en las concentraciones de ΣABL en los sedimentos más recientes de los núcleos.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Estudiar el comportamiento histórico de las descargas residuales, utilizando a los Σ ABL como indicadores, en núcleos de sedimentos marinos.

Objetivos particulares

- Determinar las concentraciones de Σ ABL en los núcleos de sedimento e inferir la influencia de aguas municipales utilizando a estos compuestos como indicadores de contaminación en un zona alejada de la costa.
- Determinar en núcleos de sedimentos marinos, el origen y efecto de las descargas de agua residual provenientes de las plantas de tratamiento, del condado de San Diego California y Tijuana B.C.
- Determinar el comportamiento temporal de los Σ ABL y estimar la fecha de aparición en la zona de estudio.

ÁREA DE ESTUDIO

Los núcleos se colectaron en la costa noroccidental de México, desde la frontera México-E.U.A., hasta la bahía de Todos Santos B.C., entre las latitudes y longitudes 31°50', 32°26' N, y 117°24', 117° 44' W (Fig. 3). El área de estudio se encuentra comprendida en la zona llamada como la Cuenca de las Californias, que tiene su inicio en Punta Concepción en California E.U.A., hasta Cabo Colonet, Baja California México. A lo largo de esta zona se presenta una compleja variedad de rasgos tanto batimétricos como de circulación, dentro de los cuales destacan islas, planicies y cuencas con profundidades entre los 600 y 2000 m aproximadamente. Los cañones submarinos y las cuencas profundas son sitios importantes de acumulación de sedimentos de tamaño de grano fino, producto del escurrimiento y descarga de fuentes puntuales de la zona costera. Estos escurrimientos son comunes en la zona ya que es semidesértica, y los aportes de sedimento se incrementan considerablemente en periodos de lluvia intensa (National Research Council, 1990).

Frente a las costas de esta zona, existe un patrón de circulación complejo llamado sistema de la corriente de California (SCC), determinada en una franja de 300 millas de amplitud, este sistema presenta un flujo superficial hacia latitudes bajas y un contraflujo a 200 m de profundidad hacia latitudes altas (Sverdrup y Fleming, 1941; Jones, 1971).

La corriente de California (CC) se caracteriza por ser un flujo hacia el sur, paralelo a la costa, de una masa de agua Subártica con el mínimo de salinidad subsuperficial. La CC presenta una velocidad entre 12 a 18 cm s⁻¹ (Jones, 1971).

El flujo principal se encuentra completamente desarrollado de los 25° N a 30° N desde la primavera hasta principios de verano, y de 30° N a 35° N en el verano y otoño (National Research Council, 1990). Al sur de Punta Concepción y en las islas del canal de California meridional el flujo del agua es con dirección noroeste la mayoría del año. Este flujo forma el borde costero del remolino meridional del sur de California y se conoce como contracorriente del sur de California (contracorriente del S-C.). El remolino es una característica casi permanente del modelo del flujo en esta región, y se ha reportado que su mayor intensidad es en invierno y la menor en verano, así mismo la velocidad superficial en la contracorriente del S.C. (de 12 a 18 cm seg⁻¹) es comparable con las observadas en la corriente de California, las masas de agua de la contracorriente del S.C. es una mezcla de agua superficial lejana de la costa con agua superficial de surgencia (Jones 1971).

La plataforma de la zona tiene un ancho medio de 20 km, éste se estrecha frente a Punta Descanso y Punta Santo Tomás. En general, la zona presenta una profundidad de 1500 a 2000 m entre los 50 y 80 km de distancia de la línea de costa (Larios-Castillo, 1997). Se encuentran además, diferentes fuentes de contaminación, entre las cuales se pueden contar las descargas de agua residual doméstica e industrial de las principales ciudades de la zona como Tijuana, Rosarito y Ensenada correspondientes a la parte mexicana, cuyas emisiones se realizan sobre la línea de costa. Con respecto a E.U.A. están las descargas de aguas residuales provenientes de las plantas de tratamiento de los Pollution Control Plant (JWPCP), County Sanitation Districts of Orange County

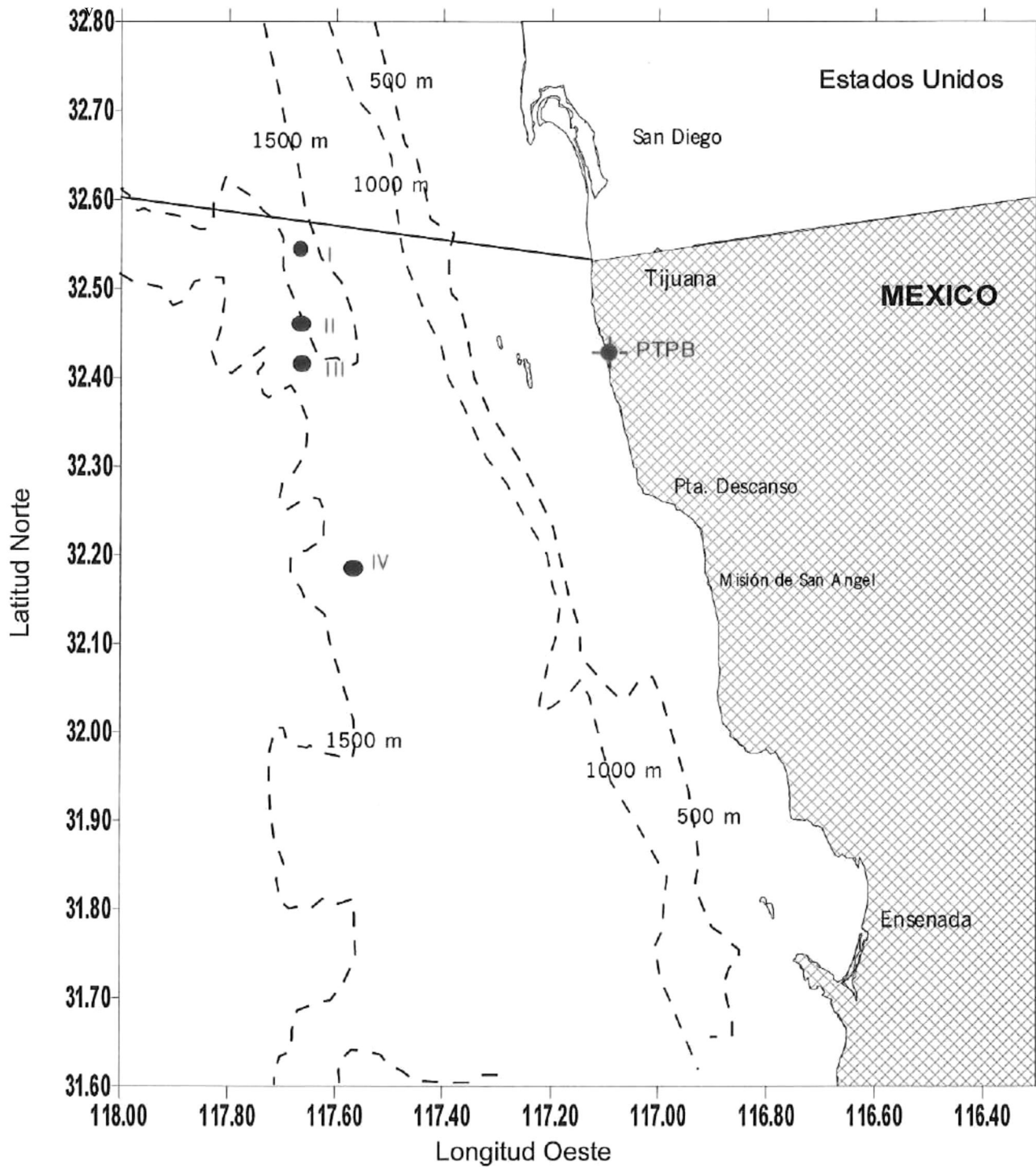


Figura 3.- Localización del área de estudio y la posición de colecta de los núcleos Metox, se indica con números romanos y la profundidad en metros con línea punteada. PTPB= Planta de tratamiento de punta Banderas.

Angeles y San Diego, como son Hyperion Treatment Plant (PTH), Joint Water (CSDOC), Point Loma Wastewater Treatment Plant (PLWTP), con un flujo total de 28.22×10^8 L día⁻¹, para las cuatro plantas, siendo esta última la más importante. Mientras que del lado mexicano destacan las de Punta Banderas (PB), Rosarito, Planta del Sauzal y El Gallo, con un volumen total de 2.08×10^8 L día⁻¹. Como se puede observar, las mayores descargas las presentan las plantas de tratamiento del lado americano a razón de 14:1 aproximadamente, debido al mayor número de habitantes y demanda de servicios que esto implica.

El Southern California Coastal Water Research Project (SCCWRP, 1999) reporta que el 90% de las descargas residuales a la cuenca oceanográfica del sur de California-E.U.A., provienen de siete emisores submarinos situados por debajo de la termoclina (entre 60 y 93 m de profundidad), los cuales pertenecen a las plantas de tratamiento de Hyperion de la ciudad de los Ángeles, las plantas de tratamiento 1, 2 y Punta Loma (PLWTP) en la ciudad de San Diego, consideradas de las más importantes desde 1971 a 1991. También menciona que actualmente las descargas de agua residual han mejorado su calidad con respecto a las de 1971.

Considerando únicamente las fuentes más cercanas y de mayor afectación para la zona de estudio en ambos países, como son la de PLWTP con un gasto de 6.77×10^8 L día⁻¹ y la planta de tratamiento de Punta Banderas del lado mexicano con un gasto de 1.73×10^8 L día⁻¹, que representa cerca del 83% del flujo total de la zona, se puede observar que el mayor aporte es por parte de los Estados Unidos de Norte América (4:1 aproximadamente) con

respecto a México. Basándose en el total del volumen descargado, se estimó la concentración de ABL que posiblemente se están introduciendo anualmente al medio marino. Para el lado Americano se estimó de 1,387 a 13,870 kg año⁻¹, mientras que para el lado mexicano entre 360.62 y 3,606.20 kg año⁻¹. Estos cálculos se basaron en la consideración de 5 millones de personas para el condado de San Diego y de 1.3 millones para Tijuana (INEGI, 1999) y con los datos reportados por Eganhouse *et al.* (1983), en donde mencionan que el consumo semanal de detergentes por persona es aproximadamente de 266 g por semana. Mencionan además que existen de 20 a 200 µg de ΣABL por gramo de detergente. Estos cálculos contrastan con los estimados por Zeng y Yu (1996), ya que ellos reportan un aporte de ABL de 710 kg año⁻¹ para el efluente de PLWTP y de 17 kg año⁻¹ para el Río Tijuana. Esta diferencia en las concentraciones estimadas puede ser debida, a que existen otros aportes no estimados por Zeng y Yu (1996) diferentes a las descargas de las plantas de tratamiento, o que la remoción de estos compuestos sea eficiente durante su proceso, o por la sobre estimación en el consumo por persona que se emplea en este trabajo.

METODOLOGÍA

COLECTA

Durante el crucero denominado METOX-3 realizado del 15 al 19 de enero de 1998, se extrajeron 4 núcleos, frente a las costas de Tijuana y Ensenada B.C. (Fig. 3). Los núcleos I y IV fueron colectados con nucleador de caja (Box corer) de 40 x 40 x 60 cm, y para los núcleos II y III, se utilizó un nucleador de gravedad. Los núcleos colectados se etiquetaron como Metox-I al Metox-IV, el largo de los núcleos fue de 30, 18, 17 y 16 cm respectivamente. Cada núcleo fue seccionado cada centímetro, usando una espátula de acero inoxidable, y cada segmento fue guardado en frascos ámbar de vidrio previamente lavados. Una vez colectados, se mantuvieron a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta su análisis.

De los cuatro núcleos, tres fueron colectados frente a las costas de Tijuana B.C. y el cuarto a la altura de la zona conocida como El Mirador. Todos los núcleos se obtuvieron a profundidades cercanas a la isóbata de los 1 500 m. La máxima profundidad fue de 1 495 m para el Metox-III.

Extracción De Compuestos

La extracción de compuestos orgánicos, se realizó mediante la técnica descrita por Zeng y Vista (1997) (Fig. 4), la cual consiste en una extracción Soxhlet; para ello se colocaron aproximadamente 15 g de muestra, en dedales de porcelana para la extracción. Al matraz balón del sistema soxhlet se le agregaron 250 mL de diclorometano como eluyente, así como fibras de cobre. El cobre fue activado con HCl, y se agregó al matraz con el objeto de eliminar el

azufre elemental. Previo a la extracción, se adicionó a la muestra el estándar de surrogado de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAP's) deuterados (naftaleno-d₈, acenaftileno-d₁₀, antraceno-d₁₀, criseno-d₁₂, perileno-d₁₂) con una concentración de 5 µg mL⁻¹, y se mantuvieron bajo reflujo por un periodo de 12 h. El extracto fue colectado en el matraz y concentrado aproximadamente a sequedad utilizando un baño maría a 55 °C. Posteriormente, el concentrado se transfirió a un tubo de concentración de 25 mL, donde se reemplazó el solvente por hexano y fue concentrado a 1 mL con nitrógeno (grado "UAP") a flujo lento. Para la separación del extracto se utilizó una columna cromatográfica de 30.0 x 1.1 cm, la cual se preparó de la siguiente manera: Se colocó un tapón de fibra de vidrio, posteriormente una capa de arena de 0.5 cm calcinada, posteriormente 12 cm de gel de sílice (60-200 malla), 6 cm de altura de alúmina básica (60-235 malla) y finalmente 0.5 cm de arena calcinada.

La fibra de vidrio y la arena fueron calcinadas a 400 °C por 4 h, el gel de sílice y la alúmina básica fueron activadas a 180 °C y 250 °C, respectivamente, por 12 h, ambas se desactivaron al 3% con agua grado HPLC, finalmente se mantuvieron en suspensión con hexano.

Para la separación de compuestos se utilizaron 0.5 mL del extracto concentrado del cual se obtuvieron dos fracciones, la primera fracción (F1) se extrajo eluyendo con 15 mL de hexano. En esta fracción se eluyeron principalmente los hidrocarburos alifáticos, la fracción de interés (F2) fue extraída con 40 mL de hexano-diclorometano (70/30 v/v) la cual contenía los ABL. Ambas fracciones se concentraron a 1 mL usando un rotoevaporador para

llevarlo a casi sequedad y posteriormente a 0.5 mL con flujo lento de nitrógeno en un tubo de concentración de 25 mL.

Las fracciones finales fueron analizadas mediante un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama con confirmación, con un sistema de cromatografía de gases equipado con detector selectivo de masas. Los estándares internos utilizados fueron: 2-fluorobifenil y p-terfenil-d₁₄, los cuales fueron adicionados a la muestra previo al análisis.

CONTROL DE CALIDAD

Para el control de calidad se utilizaron estándares de referencia HS-1, HS-3 NRCC (National Research Council of Canada), así como un estándar de calibración interna SMB6, proporcionado por la Southern California Coastal Water Research Project (SCCWRP), además de blancos de procedimiento, a los cuales se les adicionó estándar de surrogados y estándares de recuperación. Se les aplicó el mismo procedimiento realizado para las muestras. Por cada corrida de 10 muestras se intercalaban un estándar y un blanco de procedimiento.

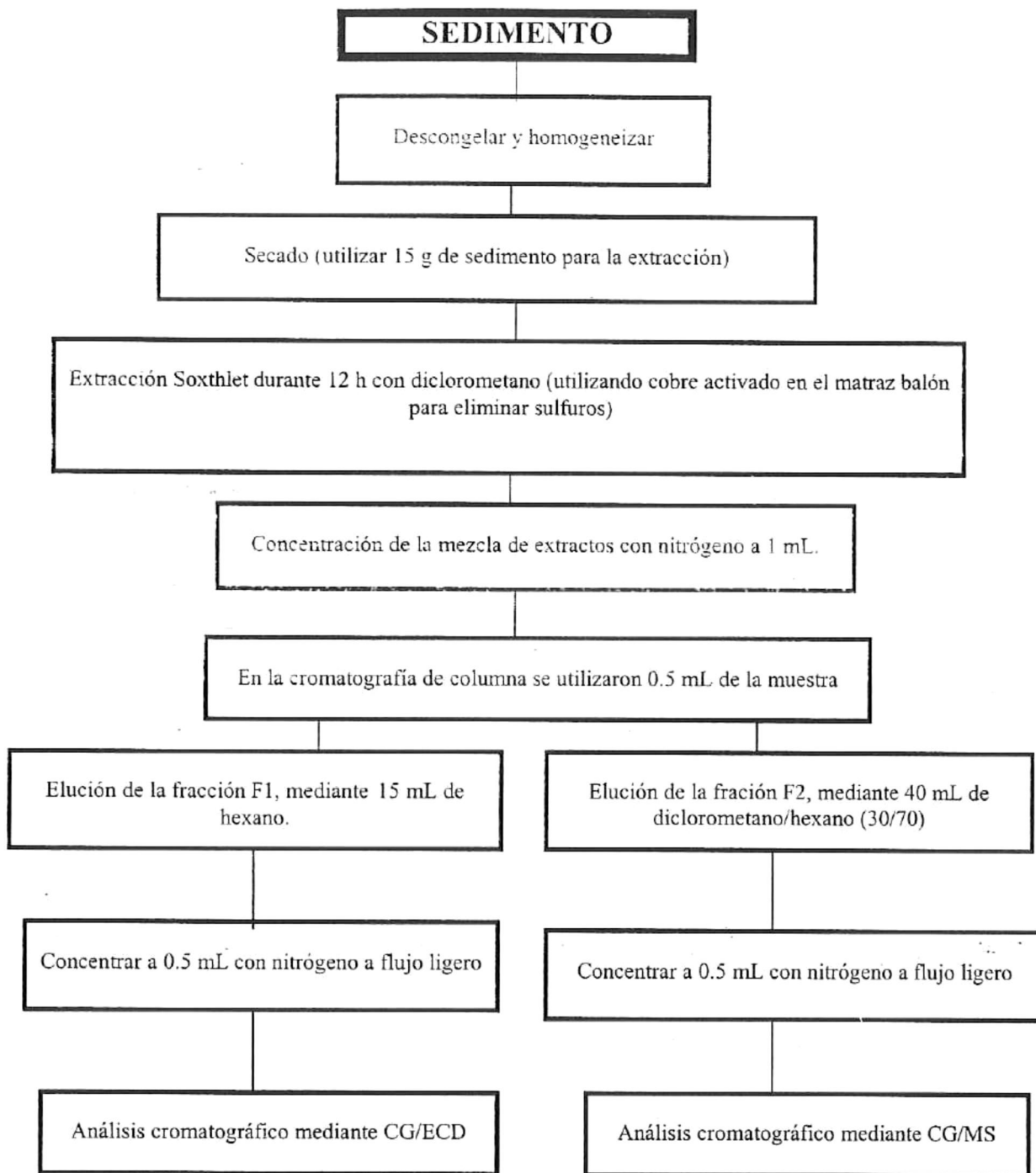


Figura 4.- Diagrama de flujo para la extracción de los bifenilos policlorados (BPC) y alquilbencenos lineales (ABL) (Zeng y Vista, 1997).

IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Análisis cromatográfico para BPC

El análisis de los extractos se realizó por medio de un cromatógrafo de gases con columna capilar de alta resolución, equipado con detector de captura de electrones (CG/ECD), fue utilizada para la separación y cuantificación de los **BPC**. El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 6890, serie plus+. El equipo se controló desde una computadora HP con procesador pentium intel modelo vectraXA, mediante el programa HPCHEM, la información fue capturada y manejada con el mismo programa.

Para la separación de los compuestos se empleó una columna cromatográfica capilar de sílica fundida DB-XLB de 60 m de largo x 0.320 mm de diámetro interno (D.I.). Como gas acarreador se utilizó Helio grado U.A.P., a presión constante de 25 Psi. Las condiciones de temperatura fueron las siguientes: puerto de inyección 275 °C, detector 325 °C, con tres rampas de temperatura para la separación, la primera inició con 60 °C por un minuto, incrementando a razón de 15 °C por 1 min hasta 150 °C, la segunda a 250 °C y la tercera a 300 °C. El tiempo de corrida para cada muestra fue de 92 min. La inyección de 2 µL muestra, fue de tipo manual.

Identificación y Cuantificación de BPC

Debido a que este tipo compuestos es utilizado para la reconstrucción cronológica de los núcleos de sedimento fue necesario realizar su identificación y cuantificación.

Todos los cálculos están basados en el surrogado agregado antes de la extracción y purificación, además del estándar interno (método del estándar interno). El surrogado utilizado fue el Tetracloro-m-xileno (TCMX), BPC₆₅ y BPC₂₀₉, como estándar interno p-terfenil-d₁₄, y los estándares de recuperación utilizados fueron BPC₃₀ y 205.

La concentración (**C**) de cada compuesto se calcula de la siguiente forma:

$$C = A * \left(\frac{A_a}{A_{surr}} \right)^B * \left(\frac{I_{surr}}{S_w} \right)$$

donde:

A = Constante, intercepto de la regresión.

A_a = área del analito de interés.

A_{surr} = área del estándar surrogado.

B = Constante, pendiente o coeficiente polinomial para la regresión.

I_{surr} = Cantidad de surrogado agregado a la muestra.

S_w = Peso seco de la muestra.

Porcentaje de Recuperación

Todas las concentraciones fueron corregidas por el porcentaje de recuperación (PR), este se obtiene con la recuperación del estándar surrogado adicionado a cada muestra previo al análisis, el cual se obtuvo con las ecuaciones siguientes:

$$PR = \left(\frac{RAM}{RAS} \right) * 100$$

Donde:

$$\text{Razón de las muestras} = RAM = \left(\frac{A_{surr}}{A_{is}} \right)$$

$$\text{Razón del estándar} = RAS = \left(\frac{A_{surr}}{A_{is}} \right)$$

donde A_{surr} se refiere al BPC₆₅ o BPC₂₀₆ y A_{is} al BPC₃₀ o BPC₂₀₅, adicionados en las muestras y estándares que fueron procesados.

Límite de Detección (LD)

El límite de detección es la cantidad más pequeña de analito de interés, de la cual se puede decir con confianza el nivel de concentración presente en la muestra. El límite de detección (LD) se calculó de acuerdo al método descrito por Vial y Jardy (1999). Estos autores refieren, que el LD se obtiene utilizando tres veces la desviación estándar, de las áreas integradas de la señal de fondo, en blancos de procedimiento.

$$LD = (3Ds_B)$$

Donde:

DS_B = desviación estándar de la señal de los blancos de procedimiento.

Análisis cromatográfico para ABL

Para el análisis de los **ABL** se utilizó un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard (HP) modelo 5890, serie II, equipado con un detector selectivo de masas HP modelo 5972 y auto muestreador modelo 7673A, con capacidad para 100 muestras. El equipo se controló desde una computadora 486 VL2 mediante el programa HPCHEM, la información fue capturada y manejada con el

mismo programa. El método empleado para la identificación de los compuestos fue el de barrido de corriente total del ion (TIC).

Se empleó una columna cromatográfica capilar de sílica fundida de 30 m de largo x 0.25 mm de D.I. de fase DB-5 marca Hewlett Packard. Como gas acarreador se utilizó Helio (grado U.A.P.) a 1 mL min⁻¹. Las condiciones de temperatura fueron las siguientes: puerto de inyección 300 °C, detector 300 °C y para el horno la rampa utilizada fue la siguiente: 70 °C por 3 min, incrementando a razón de 5 °C min⁻¹ hasta 300 °C y mantenerse durante 26 min para su posterior enfriamiento. El tiempo de corrida para cada muestra fue de 75 min.

Identificación de ABL

Para la identificación de los **ABL**, se obtuvieron patrones mediante la inyección de una mezcla de estándares. Se obtuvieron los tiempos de retención (t_r) de cada isómero de los alquilbenceno lineales (**anexo I**). El t_r de estos compuestos se encuentran entre los 19 y los 30 minutos. Para la identificación de cada isómero, se utilizaron los iones propuestos por Zeng *et al.* (1995), que incluyen el ion 105, 119, 133, 147 y 161 m/z, todos ellos utilizados como iones de confirmación, y además del ion 91 m/z, utilizado como ion de cuantificación (tabla I). Cabe hacer notar que la abundancia de los iones de confirmación es menor con respecto a la abundancia del ion 91 m/z, excepto para los ABL que presentaron el anillo bencénico en la posición 2 (2C_i).

En la Figura 5 se muestran los cromatogramas de un estándar de **ABL** de 5 µg mL⁻¹ así como la mezcla de detergentes comerciales. En estos

cromatogramas se agrupan los picos de acuerdo al tamaño de la cadena de ABL y se señala con un número, la posición del grupo benceno dentro de la cadena.

Tabla I.- Iones utilizados para la identificación y cuantificación de los compuestos.

Isómeros de ABL	Ion	
	De confirmación	De cuantificación
2ABL _(10,11,12,13,14)	105	91
3ABL _(10,11,12,13,14)	119	91
4ABL _(10,11,12,13,14)	133	91
5ABL _(10,11,12,13,14)	147	91
6ABL _(11,12,13,14)	161	91

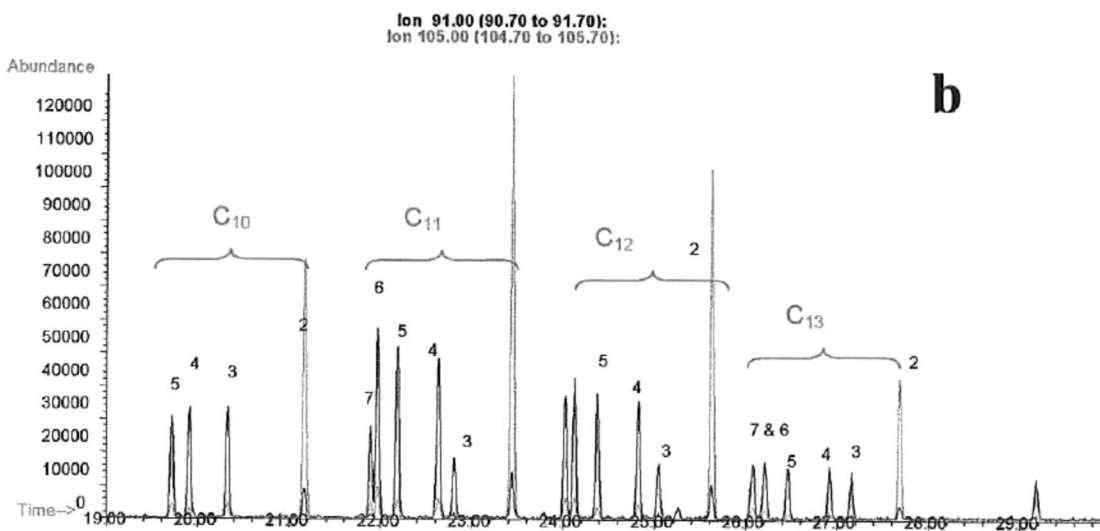
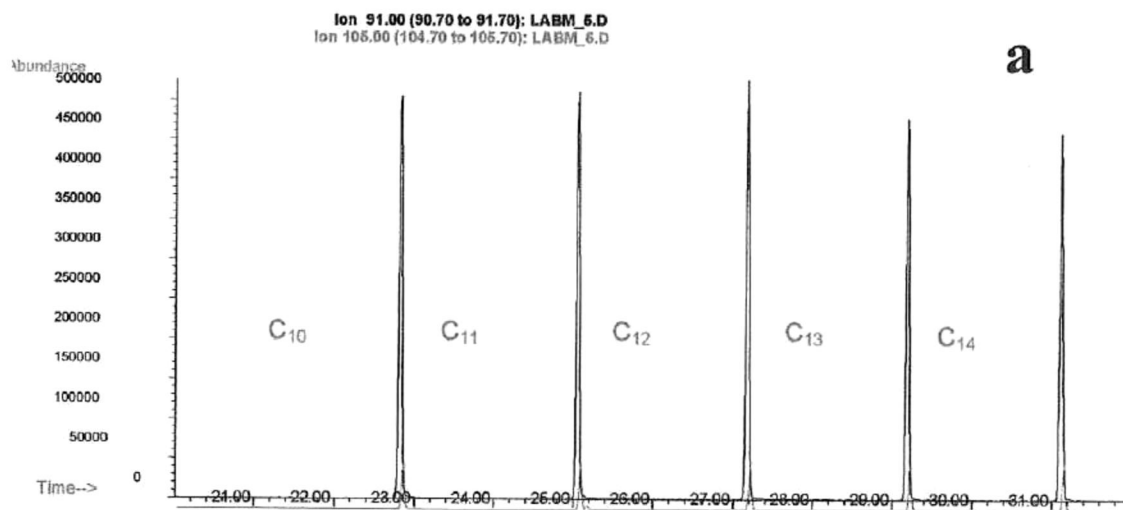


Figura 5.- Cromatogramas: a) del estándar de ABL 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ y b) de la mezcla de detergentes, en los cuales se indican los isómeros de acuerdo al largo de cadena (C_n).

Concentración de Σ ABL

Todos los cálculos están basados en el surrogado agregado antes de la extracción y purificación (método del estándar interno). La concentración (C) de cada compuesto se calculó de la siguiente forma:

$$C = \left(\frac{A_s * I_{surr}}{(A_{surr} * FR_{ABL}) * \left(\frac{V_e}{V_s} \right)} \right)$$

Donde:

C = concentración del analito en ng g^{-1}

A_s = área del analito de interés

A_{surr} = área del surrogado

I_{surr} = concentración del surrogado / volumen final del extracto

V_e = volumen final del extracto (mL)

V_s = cantidad de la muestra originalmente extraída.

FR_{ABL} = factor de respuesta

Para el factor de respuesta de los ABL (FR_{ABL}) se utilizó la siguiente ecuación:

$$FR_{ABL} = \text{promedio de} \left(\frac{A_{ABL} * C_{is}}{A_{is} * C_{ABL}} \right)$$

Donde:

A_{ABL} = Área del ABL correspondiente.

C_{ABL} = Concentración del ABL correspondiente.

A_{is} = Área del estándar interno (terfenil d-14).

C_{is} = Concentración del estándar interno (terfenil d-14).

Porcentaje de Recuperación

Todos las concentraciones fueron corregidas por el porcentaje de recuperación (PR), éste se obtiene con la recuperación del estándar surrogado adicionado a cada muestra previo al análisis, el cual se obtuvo con las ecuaciones siguientes:

$$PR = \left[\frac{A_{surr} * C_{is}}{A_{is} * C_{surr} * FR} \right] * 100$$

Donde las áreas y concentraciones del estándar interno y surrogado se refiere a los adicionados en las muestras, así como los estándares que fueron procesados:

A_{surr} = Área del surrogado.

C_{surr} = Concentración del surrogado.

A_{is} = Área del estándar interno.

C_{is} = Concentración del estándar interno

FR_{ref} = Factor de respuesta.

El factor de respuesta para el acenafteno y fenantreno no deuterados, se obtiene con la formula de FR_{ref} .

$$FR_{ref} = \left(\frac{A_{fen} * C_{ace}}{A_{ace} * C_{fen}} \right)$$

Donde:

A_{fen} = Área del fenantreno.

C_{fen} = Concentración del fenantreno.

A_{ace} = Área de acenafteno .

C_{ace} = Concentración del acenafteno.

Límite de Detección (LD)

$$LD = (3Ds_B)$$

Ds_B = Desviación estándar de la señal de los blancos de procedimiento.

Índice de degradación

El índice de degradación es una medida propuesta por Takada e Ishiwatari (1990), para estimar la biodegradación que sufren los ABL durante su permanencia en el medio marino, la cual se obtiene mediante una razón de isómeros internos (**I**) y externos (**E**) de la cadena de doce carbonos (C_{12}).

La razón **I/E** se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{I}{E} = \frac{\sum(6 - C_{12} + 5 - C_{12})}{\sum(4 - C_{12} + 3 - C_{12} + 2 - C_{12})}$$

Donde:

$(5C_{12} + 6C_{12})$ = Concentración de isómeros del ABL12 en la posición 6 y 5.

$(2C_{12} + 3C_{12} + 4C_{12})$ = Concentración de isómeros del ABL12 en la posición 2, 3 y 4.

Porcentaje de degradación

A diferencia del índice, el porcentaje de degradación propuesto por Meyers (1998), nos da mayor información en cuanto al cambio de los compuestos debida a la biodegradación durante su permanencia en el medio marino. El cual se obtiene a partir de la correlación entre el **I/E** y la degradación por los ABL₁₂.

El porcentaje de degradación se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ degradación} = 39.923 \times \ln(I/E) - 8.0813$$

ANÁLISIS DEL SEDIMENTO

Área superficial (AS)

Debido a que el área superficial de los sedimentos muestra una relación directa con los compuestos orgánicos (adsorbidos en la superficie de la partícula), esta puede ser un parámetro importante en la distribución y biodisponibilidad de los contaminantes orgánicos en el medio (Hedges y Keil, 1995; Bergamaschi et al., 1997; Thimsen y Keil, 1998; Mayer, 1999).

El análisis para determinar área superficial, se realizó en el instituto de la materia condensada de la U.N.A.M., Ensenada. Mediante el método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) multipuntos, que consiste en un pretratamiento para remover la materia orgánica a 350 °C por 12 horas. Posteriormente se purga la muestra con argón por dos horas a 200 °C. Para la determinación del área se utilizó un analizador de área superficial marca Micrometrics modelo Gemini. Para ello se utilizaron 0.5 g de sedimento seco.

El aparato se calibró utilizando dos estándares, uno de área superficial baja (Caolinita $16.2 \pm 0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y otro de área superficial alta (sílica-alumina $218 \pm 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Carbono y nitrógeno orgánico total

El contenido de carbono y nitrógeno orgánico en los sedimentos, permite estimar una razón (C/N) que es utilizada como herramienta para distinguir entre material orgánico de origen terrestre o marino (Meyers, 1998; Pereira *et al.*, 1999).

El procesamiento de los sedimentos, para determinar el carbono y nitrógeno total, se realizó en la Universidad de California en Santa Bárbara (UCSB). Para ello fue utilizado un analizador elemental Exeter Analytical, modelo CEC 440HA. Para el análisis se utilizaron 0.5 g de sedimento seco al cual se le dió un pretratamiento en el Instituto de Investigaciones Oceanológicas (IIO), para eliminar los carbonatos, el cual consistió en la adición de 5 mL de HCl 2M dejándose reposar por 24 horas, posteriormente se secaron a 60 °C.

RESULTADOS

BPC

En la Figura 6 se muestran los perfiles de concentración de BPC para los cuatro núcleos (Metox-I al IV), con un intervalo que va de 1.05 a 7.14 ng g⁻¹. La mayor concentración encontrada la presentó el núcleo etiquetado como Metox-II con 7.14 ng g⁻¹ en el primer centímetro de profundidad, el resto de las concentraciones para los cuatro núcleos fue menor a 2.0 ng g⁻¹. La tendencia general de los núcleos fue de mayores concentraciones en la superficie presentando una disminución con la profundidad, en los cuatro núcleos se observó un máximo subsuperficial a los 15, 8, 10 y 5 cm del Metox-I al IV respectivamente. Por debajo de este pico las concentraciones tienden a cero ya que no pudieron ser detectables. El Metox-III presentó un comportamiento diferente con respecto a los tres restantes, debido a un incremento que abarca de los 7 a los 12 cm de profundidad, por lo que se utilizó el centímetro 10 como el máximo subsuperficial y representativo de 1970.

El límite de detección (LD) de los BPC oscila entre 0.001 a 0.008 ng g⁻¹. Las concentraciones calculadas en los núcleos, fueron aproximadamente 10 veces mayores que los LD (Anexo I).

De manera general se puede observar que los cuatro núcleos oscilan en los mismos rangos de concentración, las cuales se pueden considerar relativamente bajas con respecto a otras zonas que reportan este tipo de compuestos, como es el caso de la Bahía de San Francisco con concentraciones entre 0.8 y 32 ng g⁻¹ (Venkatesan *et al.*, 1999).

Para estimar la tasa de sedimentación de los núcleos, se utilizó el primer pico subsuperficial de cada núcleo (centímetros 15, 8, 10 y 5 para el Metox-I, II, III y IV respectivamente). Este pico se consideró como el equivalente al reportado por otros autores (Connell, 1997; Venkatesan *et al.*, 1999) como característico para 1970. Esta fecha es reportada frecuentemente como la de mayor acumulación de BPC en los sedimentos (Zoest y Eck, 1993; Van Geen y Louma, 1999; Venkatesan *et al.*, 1999). Para fines de estimar el fechado de los núcleos se consideró que la zona no estaba bioturbada y que presentaba una razón de depositación constante, en cada uno de los núcleos.

Las tasas de sedimentación estimadas bajo estas suposiciones en los núcleos fueron: De 0.55 cm año^{-1} para el Metox-I siendo el más cercano a la frontera; 0.29 cm año^{-1} para el Metox-II, mientras que para el Metox-III y IV fue de 0.37 y 0.18 cm año^{-1} respectivamente. La edad aproximada de los núcleos considerando los sedimentos más profundos, con base en las tasas calculadas fue de: 55, 59, 46 y 89 años para el Metox-I, II, III, IV respectivamente.

CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT) Y ÁREA SUPERFICIAL (AS)

En la Figura 7, se muestran los perfiles porcentaje de COT y AS para los cuatro núcleos. Los valores de COT oscilaron alrededor del 1.5 al 2.8 % en los cuatro núcleos (anexo II). Las mayores variaciones en el contenido de COT las presentaron los núcleos Metox-I y IV. El Metox-I presentó una ligera tendencia a disminuir con la profundidad hasta los 15 cm, manteniéndose con ligeros cambios con la profundidad, los valores de COT en este núcleo fueron de 1.7 a

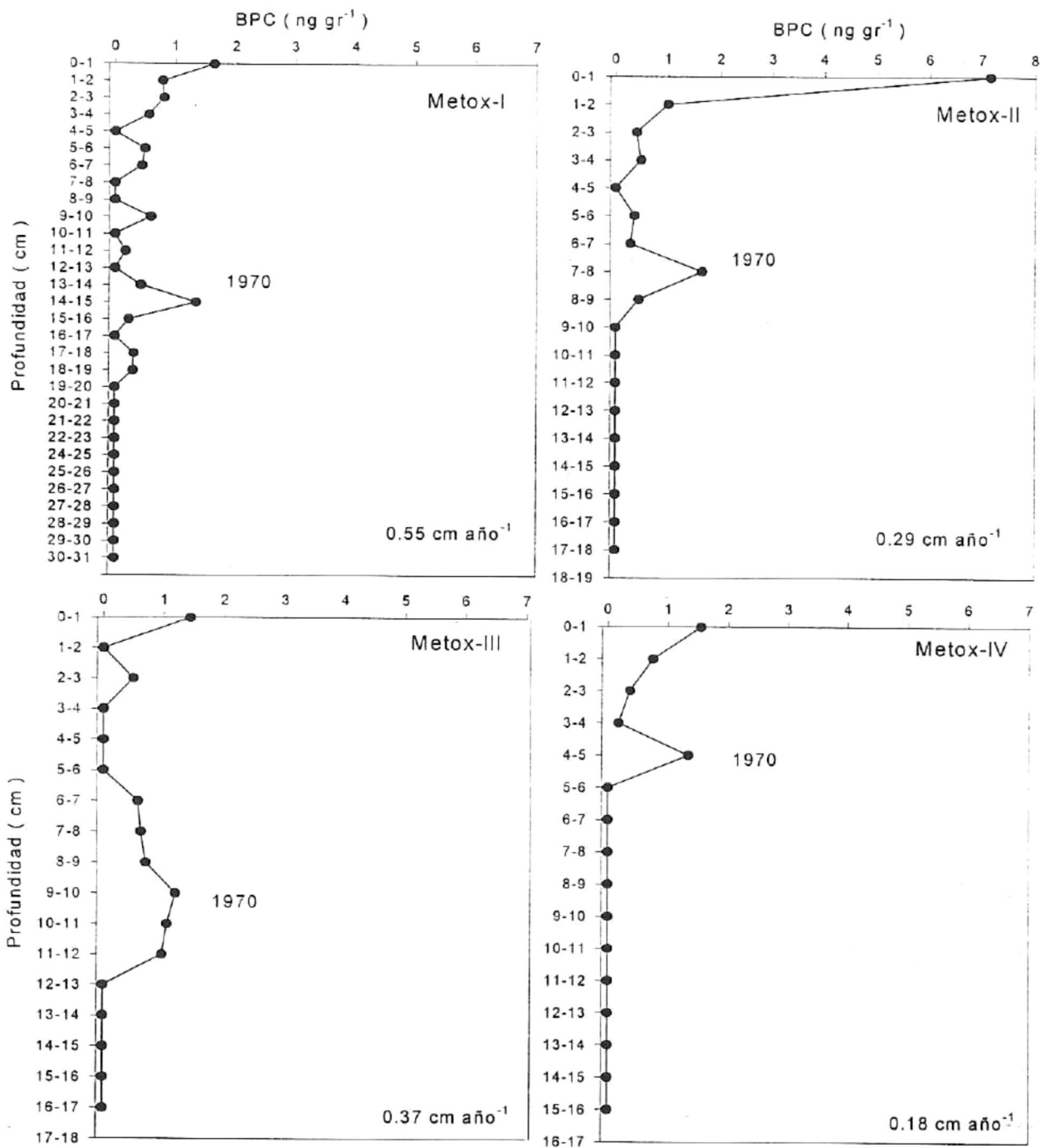


Figura 6.- Concentraciones totales de BPC en los núcleos con respecto a la profundidad, en la parte inferior derecha se indica la tasa de depositación determinada para cada uno y la profundidad ubicada para 1970.

1.9 %, mientras que el Metox-IV, se mantiene muy homogéneo desde la superficie hasta el centímetro 9 (de 2 a 2.1%), con una ligera tendencia a disminuir con la profundidad, hasta un valor de 1.5 % en el centímetro 15. Los núcleos Metox-II y III, presentan un comportamiento muy similar entre ellos, ya que se observa un comportamiento muy homogéneo con la profundidad, presentando ligeras variaciones a partir de los centímetros 15 y 13 en el Metox-II y III respectivamente. La mediana y desviación estándar (DS) en los porcentajes de COT oscilan entre 2.12 (± 0.26), 2.38 (± 0.05), 2.04 (± 0.15), 2.03 (± 0.24), para los Metox-I, II, III y IV, respectivamente.

Los valores de área superficial (AS) en los perfiles de los cuatro núcleos, oscilaron entre 7.67 y 17.54 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (anexo II). El perfil de AS del núcleo Metox-I presentó la mayor variación en los valores, con una tendencia a incrementar el AS con la profundidad. A lo largo de este perfil se pueden observar tres picos, los cuales se encuentran en los centímetros 4, 18 y 29 con valores de 15.00, 17.54 y 16.46 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. A partir del centímetro 24 los valores de AS presentan una gran variación.

El Metox-II presentó una disminución en los valores de AS del primero al tercer centímetro de profundidad, con un posterior incremento al centímetro 4 manteniéndose relativamente muy homogéneo con la profundidad. Los valores más bajos de AS se observaron en los centímetros 3 y 13, con 10.13 y 11.91 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente. El Metox-III presenta en general una ligera tendencia a incrementar el AS con la profundidad, observándose dos picos a lo largo del perfil, en el centímetro 4 y 15 con valores de 13.74 y 15.71 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

respectivamente. Los valores de AS en el Metox-IV, presentan una marcada tendencia a incrementar con la profundidad hasta el centímetro 13, presentando las mayores áreas superficiales en los centímetros 12 y 13 con valores de 15.34 y 16.26 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, posteriormente los valores disminuyen en los sedimentos más profundos. En el centímetro 2 se observó el menor valor de AS con 7.62 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

En general los perfiles de AS presentaron una mayor variación con la profundidad con respecto a los perfiles de COT. La mediana así como la desviación estándar (DS) a lo largo de los núcleos fueron de 13.60 (± 1.7), 14.08 (± 1.60), 12.94 (± 1.67) y 12.23 (± 2.38) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, para el Metox-I, II, III y IV respectivamente. Los sedimentos en los cuatro núcleos, presentaron tamaños de arcilla principalmente.

RAZÓN C/N

La razón C/N puede ser usada para determinar la fuente de material orgánico, ya que se ha observado que existen intervalos que permiten determinar si el material es de origen terrestre o marino. Típicamente, se ha observado que valores altos de esta razón (12 a 14 y menores a 20) indican una fuente de origen terrestre y mientras que valores de 6 a 10 para esta razón son reportados para plancton fresco (Meyers, 1998; Pereira *et al.*, 1999; Schulz y Zabel, 2000). Sin embargo estas razones C/N, pueden variar debido a los diferentes procesos en los sedimentos (Pereira *et al.*, 1999).

La razón C/N para los cuatro núcleos osciló alrededor de 7.23 a 8.09 (anexo II). El Metox-I, presentó un intervalo de 7.54 a 7.87; el Metox-II de 7.45 a 7.96; y el Metox-III de 7.45 a 7.81, mientras que el Metox-IV presentó el mayor

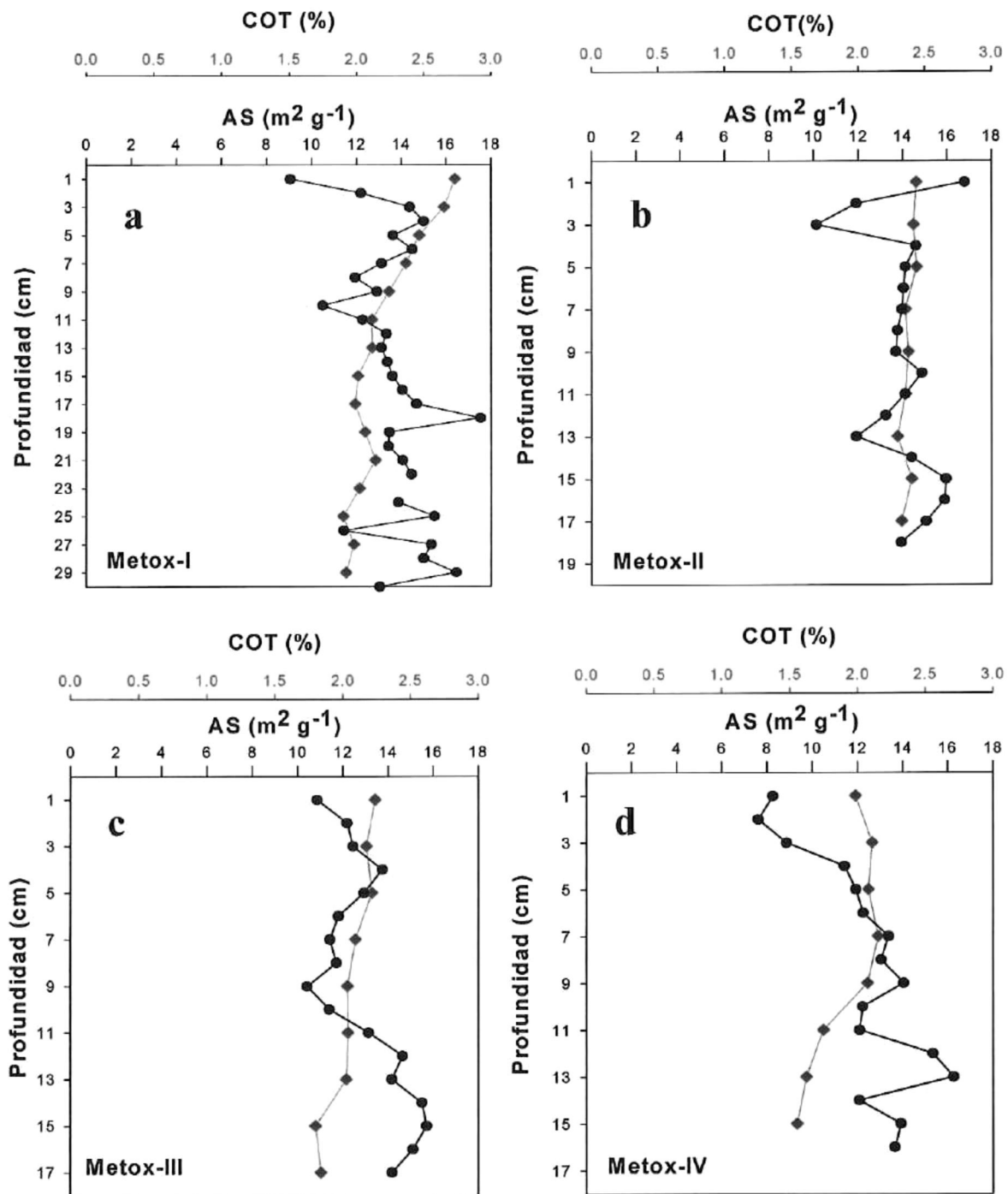


Figura 7.- Perfiles de porcentaje de carbono orgánico (\blacklozenge) y área superficial en $m^2 g^{-1}$ (\bullet) para los núcleos Metox-I (a), Metox-II (b), Metox-III (c), Metox-IV (d), con respecto a la profundidad (cm).

intervalo de 7.23 a 8.09. La razón de C/N presenta poca variabilidad con respecto a la profundidad de los núcleos, de manera general el comportamiento entre el Metox-I y IV fue muy similar entre sí, el mismo caso se observa (Figura 8) para el Metox-II y III. Para los Metox-I y IV se observa una ligera tendencia a incrementar la razón con la profundidad, mientras los núcleos II y III presentan un comportamiento inverso ya que se observan los mayores valores en los primeros centímetros y disminuyen con la profundidad.

Σ ABL

Identificación de los compuestos

En la Figura 9 (a, b), se muestran los cromatogramas que fueron obtenidos para la identificación de los compuestos en las muestras, además del cromatograma de un blanco de procedimiento, en los cuales se observan los picos característicos de los diferentes Σ ABL identificados. En la Figura 9a se indican los grupos Σ ABL, de acuerdo al largo de cadena (C_n), así como la posición en la que aparecen los isómeros (indicada con números). En general la resolución de la señal es clara ya que es dos órdenes de magnitud por arriba de la señal de ruido como se muestra en la Figura 9b, lo que permitió una clara identificación. El límite de detección calculado para los ABL fue de 4.65 ng g^{-1} con base en 15 g de sedimento seco aproximadamente. Los porcentajes de recuperación variaron entre el 51 al 83 %, en los cuatro núcleos. Para el Metox-I osciló entre el 51 y el 83%, en el Metox-II entre 55 al 80%, el Metox-III de 52 a 76% y el Metox-IV de 51 al 80%.

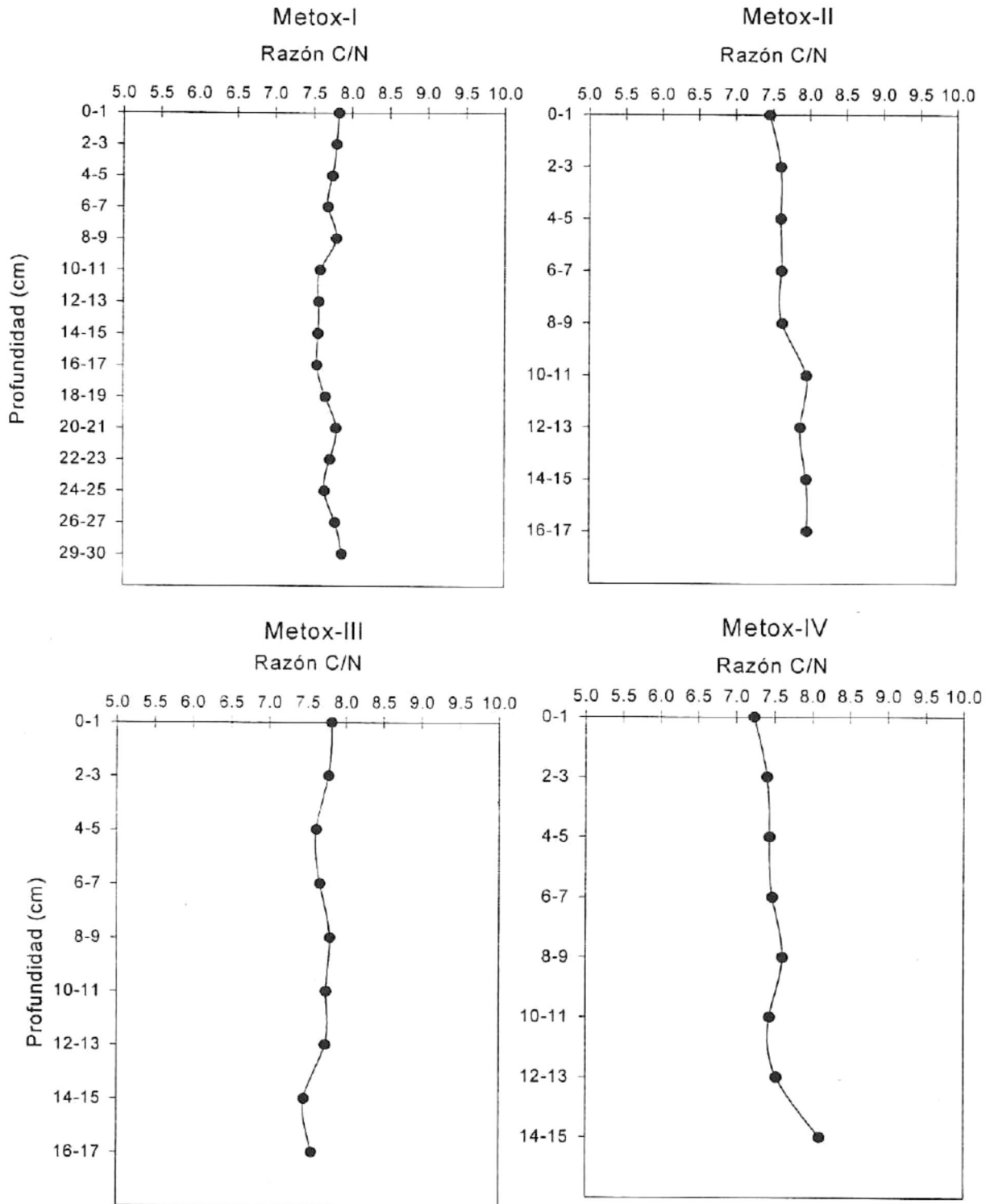


Figura 8.- Perfiles de la razón C/N para los cuatro núcleos a) Metox-I, b) Metox-II, c) Metox-III, d) Metox-IV con la profundidad

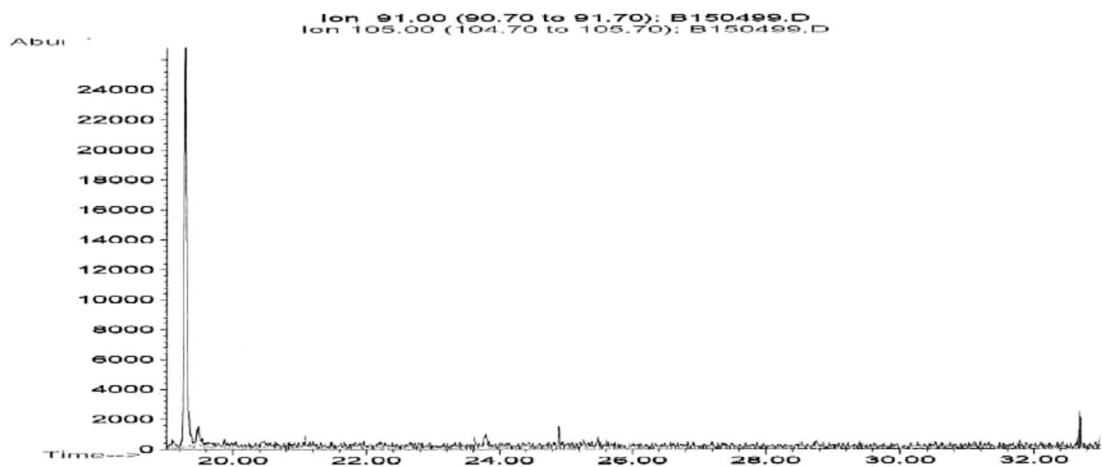
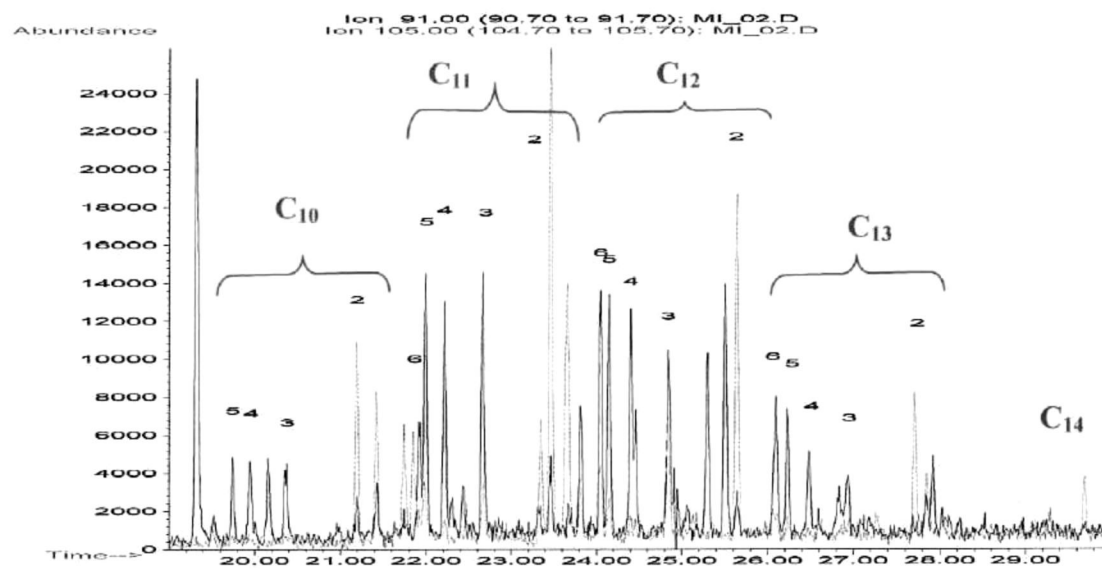


Figura 9.- Cromatograma típico de las muestras (a) y blancos (b) analizadas durante la fase experimental, para la identificación de los **ABL**, los cuales fueron obtenidos con un CG/MS. En el cromatograma **a** se indica el grupo según el largo de cadena (C_n) y con un número en el pico la posición del grupo fenilo en ella.

Perfiles de alquilbencenos lineales totales Σ ABL

En la Figura 10, se muestran los perfiles de concentración de los alquilbencenos lineales totales (Σ ABL) para los cuatro núcleos. Se realizó un suavizado en los perfiles, para resaltar la tendencia que presentaban. Para ello se promediaron las concentraciones entre el primer y segundo centímetro, así sucesivamente para cada uno de los datos en los cuatro núcleos (los valores sin promediar se encuentran en el anexo I).

Los perfiles Σ ABL mostrados en la Figura 10, presentan un intervalo de concentración de 14.14 a 248.26 ng g⁻¹, siendo el Metox-I el que presentó las mayores concentraciones de Σ ABL en los dos primeros centímetros de profundidad. Por debajo de éstos se observa una tendencia a disminuir la concentración hasta el centímetro 9, con un valor 51.17 ng g⁻¹, posteriormente se observa un incremento de 66.55 a 137.48 ng g⁻¹ del centímetro 12 al 16, manteniéndose relativamente con poca variabilidad hasta el centímetro 23 de profundidad, posteriormente disminuye la concentración hasta 14.14 ng g⁻¹ en el centímetro 26 siendo éste el menor valor en los cuatro núcleos. Los valores a lo largo del núcleo presentaron una mediana y DS de 96.20 (\pm 63.00). Para el Metox-II se puede observar, después del primer centímetro, un incremento en la concentración manteniéndose hasta el centímetro 5. Por debajo de este centímetro, las concentraciones presentan una disminución con la profundidad manteniéndose con poca variabilidad, hasta el centímetro 11, a partir de este centímetro se observa un incremento en la concentración, manteniéndose ésta con poca variación hasta el centímetro 14. Este núcleo presentó una media

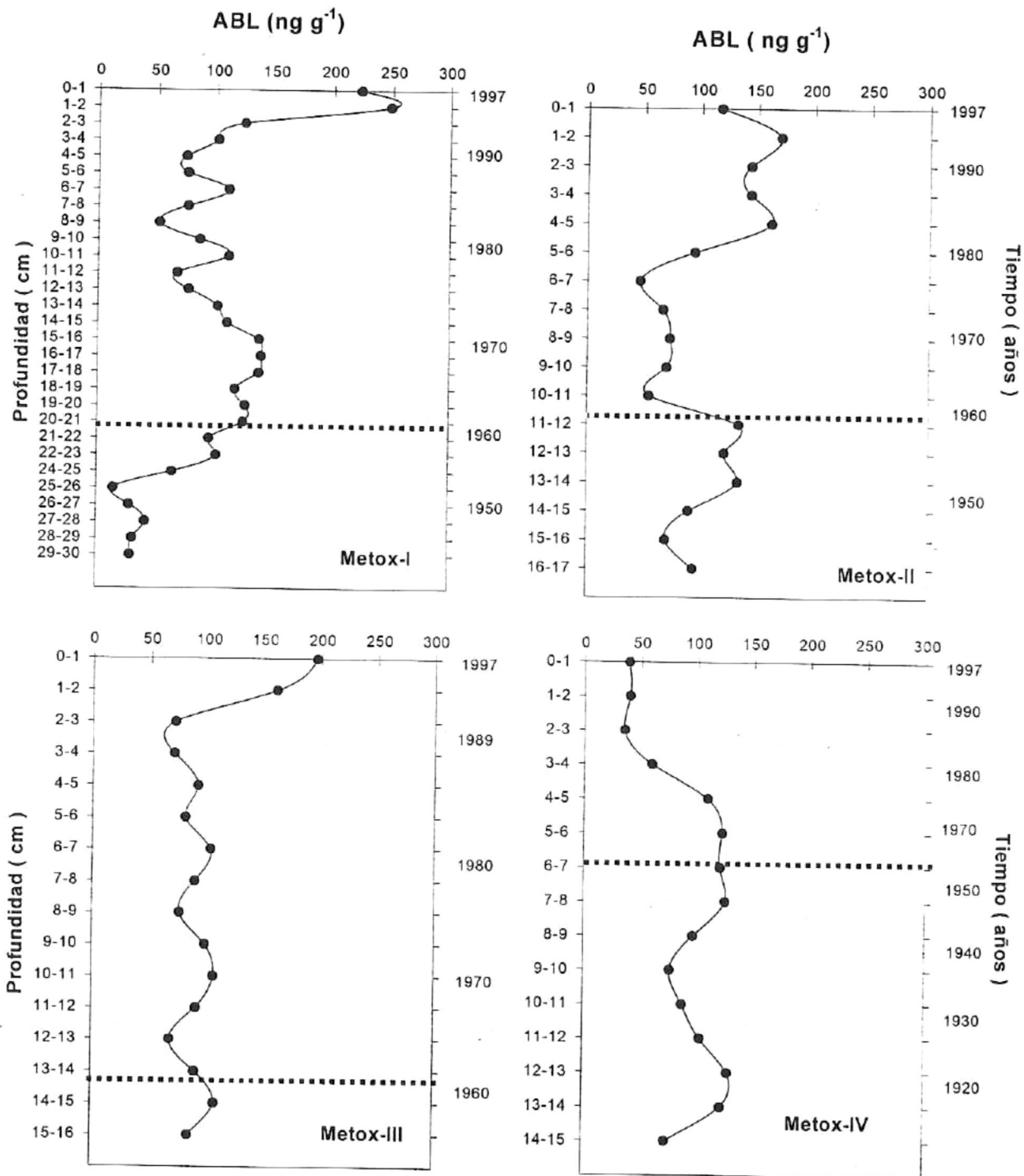


Figura 10.- Perfiles de concentración de ΣABL en sedimentos marinos y edad estimada para los núcleos Metox-I y II.

de $102.80 (\pm 52.96) \text{ ng g}^{-1}$.

El Metox-III fue el que presentó un perfil más homogéneo con la profundidad. Se puede observar, que la máxima concentración de este núcleo se encuentra en los sedimentos superficiales, con una concentración de 195.73 ng g^{-1} , posteriormente la concentración disminuye en el centímetro 3 hasta 71.50 ng g^{-1} , y se mantiene con poca variabilidad a todo lo largo del perfil.

En contraste a los núcleos anteriores el Metox-IV, presentó los valores más bajos en los primeros tres centímetros de profundidad. Posterior a ellos se observa un incremento de 59.58 a 122.02 ng g^{-1} del centímetro 4 al 6 manteniéndose constante hasta el centímetro 8, observándose una disminución en las concentraciones de 124.91 hasta 75.94 ng g^{-1} en el centímetro 10. La mayor concentración se observó en el centímetro 13 de profundidad, con una concentración de 128.03 ng g^{-1} . Las concentraciones medias de los Metox-III y IV fueron de $101.23 (\pm 44.57)$ y $86.01 (\pm 43.18) \text{ ng g}^{-1}$ respectivamente.

De manera general, los cuatro núcleos presentaron un perfil de concentraciones diferente a lo reportado por otros autores como Ishiwatary *et al.* (1983) y Eganhouse *et al.* (1983), quienes reportan perfiles con una marcada

tendencia a incrementar la concentración entre 1960 y 1970, que fue el periodo de mayor introducción de ABL al medio marino.

Con respecto al tiempo de aparición de los ABL en el medio marino se estima tiene aproximadamente 38 años, desde su uso en la fabricación de detergentes hasta la fecha, sin embargo en los núcleos analizados se puede observar la presencia de estos compuestos a todo lo largo del núcleo,

presentando un tiempo de aparición en el área de estudio entre 46 y 89 años para los cuatro núcleos, siendo el Metox-III y IV los que presentan el menor y mayor tiempo de aparición respectivamente.

Abundancia de ABL

La concentración total de los alquilbencenos lineales (Σ ABL), a lo largo del núcleo puede describir las variaciones existentes durante la depositación, con respecto al tiempo. Sin embargo, para conocer los cambios provocados por la degradación a estos compuestos durante el transporte hasta la depositación, es preciso conocer si existen cambios en la abundancia de los Σ ABL (Takada e Ishiwatari, 1990; Raymundo y Preston, 1992; Eganhouse y Pontolillo, 2000). En la Figura 11a se muestran las abundancias típicas de los Σ ABL en algunos detergentes comerciales. Como se puede observar, se presentan algunas variaciones en el patrón de abundancia de estos compuestos debido a que el porcentaje de Σ ABL entre los detergentes varía. Sin embargo, es posible observar una predominancia general de cadenas de 11 y 12 carbonos (jC_{11} y jC_{12}) con respecto a los de $jC_{10-13-14}$. En contraste la abundancia de jC_{14} en los detergentes es mínima o no se presenta, por su poco uso en la elaboración. Debido a la gran variedad de detergentes que pueden ser usados en la ciudad y cada uno de estos presenta una diversidad de isómeros diferente, se optó por utilizar una mezcla de 5 detergentes que pueden ser más comúnmente utilizados y que de cierta manera represente un espectro general de las abundancias esperadas, y poder realizar una comparación con los Σ ABL de los núcleos.

Para esta comparación se calculó la media de las abundancias en los núcleos de acuerdo al largo de cadena de los ABL. Como se puede observar en la Figura 11b, las abundancias fueron muy similares en los cuatro núcleos (datos en el anexo I). Las medias de los ABL de 10 carbonos (jC_{10}) oscilan entre 10.90 y 14.71 % para los cuatro núcleos, mientras que la mezcla presenta un 4.59 % de este ABL (Fig. 11a). Para el jC_{11} en los núcleos, la abundancia osciló entre un 34.82 y 37.17 % a diferencia de la mezcla que presenta un 23.87 % lo que sugiere un enriquecimiento en la abundancia de este ABL. Para tratar de identificar si existe el mismo comportamiento en todo el núcleo, se observaron los patrones de ΣABL a lo largo de éste; y con ello poder determinar si existe una tendencia a disminuir la abundancia de los ΣABL de cadena larga con la profundidad, ya que se espera que a mayor profundidad del núcleo, la abundancia de los jC_{12} y jC_{13} , sea menor, sin embargo, en la Figura 12 se puede observar que estas abundancias no presentan una marcada disminución con la profundidad, por el contrario la presencia de los jC_{12} y jC_{13} , es muy homogénea en los cuatro núcleos; principalmente en los Metox-III y Metox-IV, mientras que el Metox-II, presenta una ligera tendencia a disminuir la abundancia del jC_{13} , cerca de los últimos centímetros. En el caso del Metox-I, los ΣABL presentan una mayor variación en las abundancias, principalmente a partir del centímetro 20 donde se observan menores porcentajes de jC_{13} , y en algunos casos se encontró por debajo del límite de detección. Estas distribuciones pueden ser

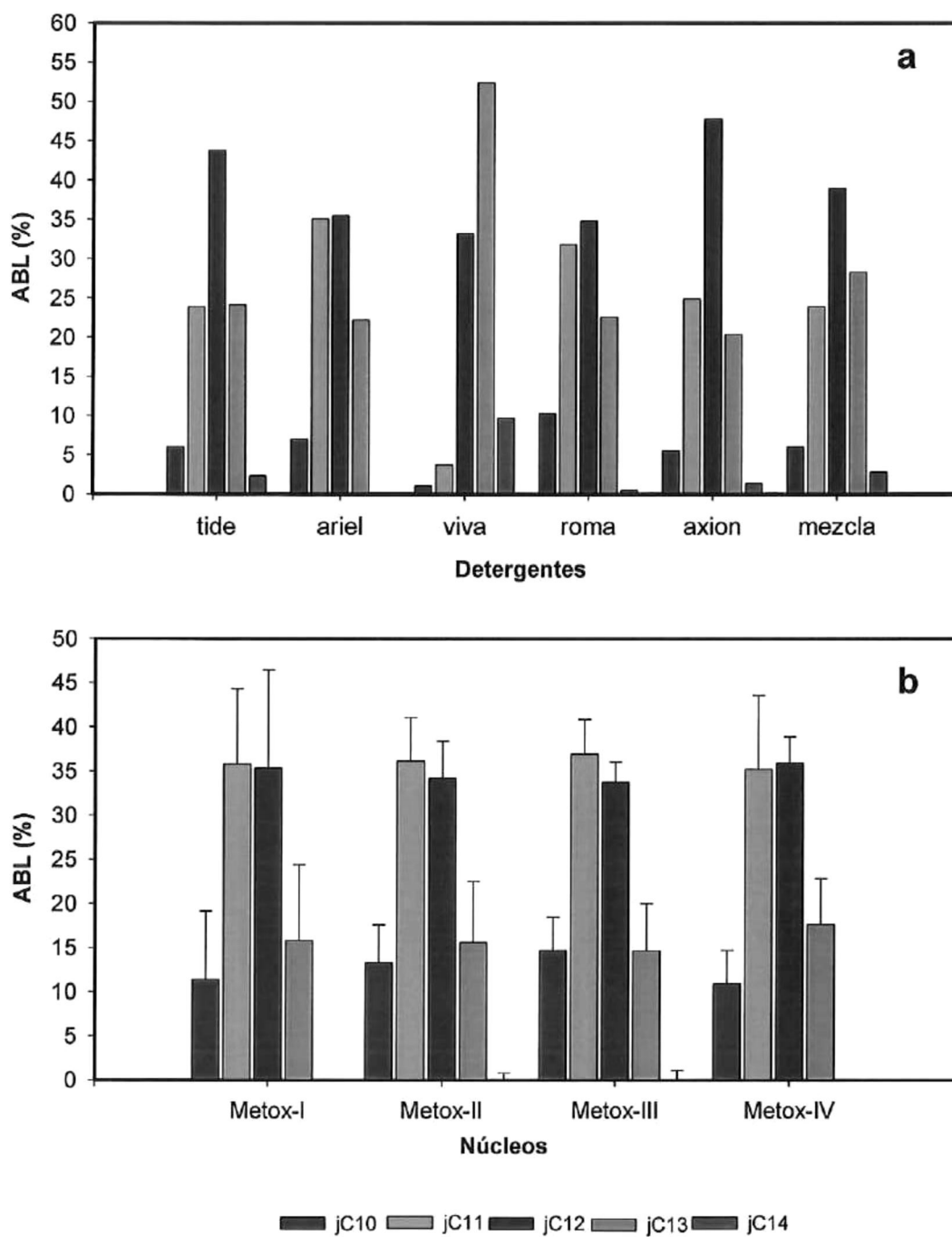


Figura 11.- Patrón de abundancias de Σ ABL en a) diferentes detergentes comerciales, b) los 4 núcleos Metox; en la parte superior de cada barra se indica la desviación estándar de cada ABL.

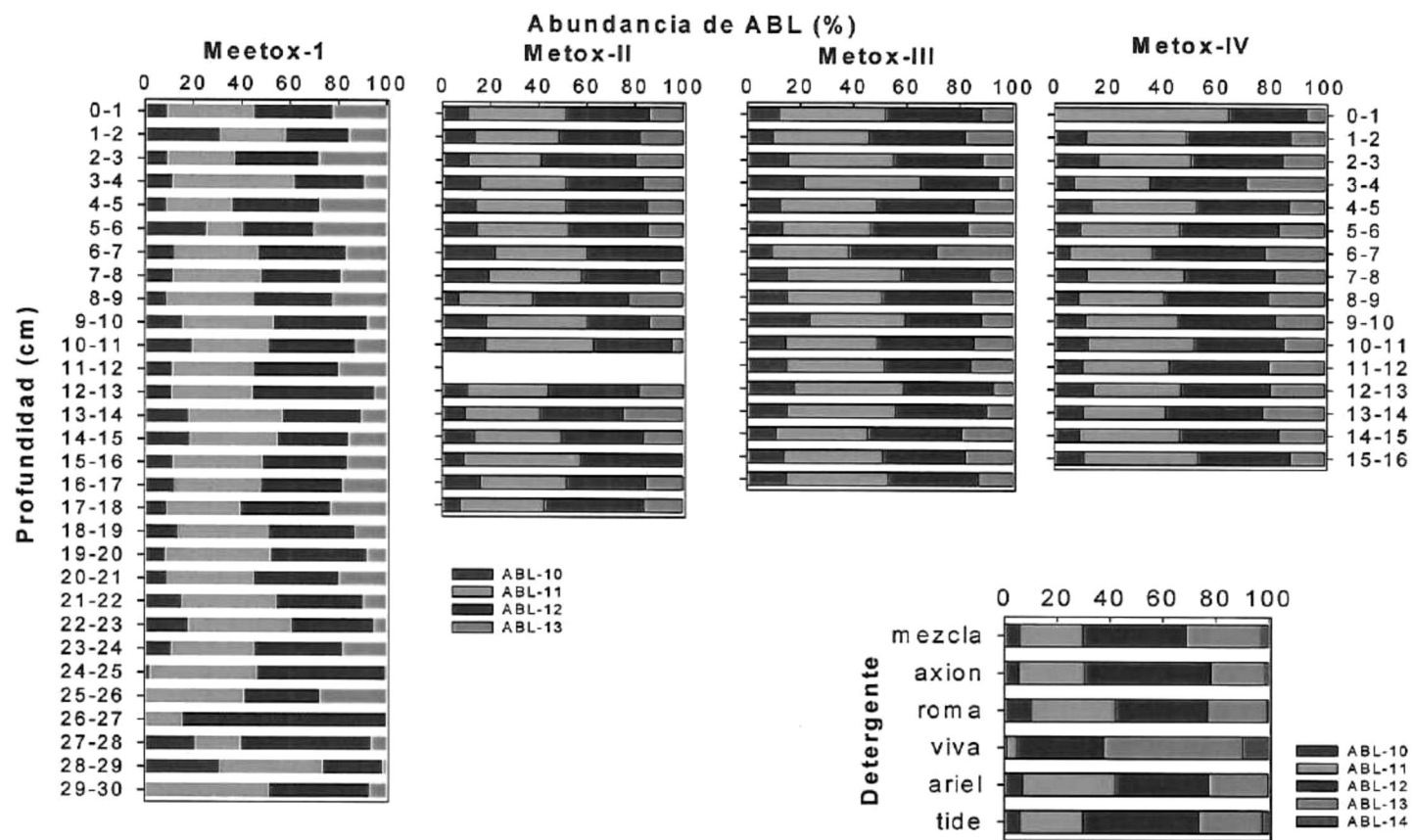


Figura 12.- Abundancia de los ABL en porcentaje para los 4 núcleos, en el recuadro inferior derecho se muestra la abundancia de los isómeros en detergentes comerciales a manera de comparación, En la parte inferior de las gráficas se indican los isómeros mediante colores.

utilizadas para poder observar si existen variaciones sufridas en las abundancias de los isómeros a lo largo del núcleo con el tiempo.

Índice (I/E) y Porcentaje de degradación

Para obtener mayor información sobre la degradación de los Σ ABL, fue necesario calcular la razón de degradación (I/E) propuesta por Takada e Ishiwatari (1990) utilizando la ecuación propuesta por Meyers (1998). La razón I/E se basa en la diferencia existente en la composición isomérica de la cadena de doce carbonos (jC_{12}). Se considera que esta diferencia es causada por la biodegradación selectiva de los isómeros externos sobre los internos. Se designa como isómeros internos a aquellos jC_{12} que contienen el benceno en el carbono 5 ($5C_{12}$) o en el 6 ($6C_{12}$) de la cadena, y externos a aquellos en los que el benceno se ubica en la posición $2C_{12}$, $3C_{12}$ ó $4C_{12}$. El porcentaje de degradación propuesto por Meyers (1998), se obtiene a partir de una correlación entre el I/E y la degradación sufrida por los ABL_{12} , obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\% \text{ degradación} = 39.923 * \ln(I/E) - 8.0813.$$

De acuerdo a Meyers (1998) un valor de I/E que se acerca a cero representa poca o nula biodegradación y entre mayor sea el valor indica una alta degradación, para nuestro caso un valor de I/E menor a 0.7, indica que no existe

degradación y un valor aproximado de 4 indica cerca del 50 por ciento de degradación en los Σ ABL.

En las Figuras 13 y 14 se muestra el índice (I/E) así como el porcentaje de degradación a lo largo de cada núcleo. Además, en ella se señalan también los centímetros donde no se pudo aplicar el porcentaje de degradación (na). El Metox-I y II presentan una mayor variación del I/E, además del mayor porcentaje de degradación (Fig. 13a y b). Los valores mayores se observan en los centímetros 4 y 6 del Metox-I con un valor de I/E de 6.54 y 4.56 respectivamente, por debajo de estos centímetros, los valores de I/E presentan poca variabilidad, excepto para el centímetro 13 y 25 que presentan ligeros incrementos, con valores de 1.91 y 1.87, respectivamente. Al igual que el I/E, el porcentaje de degradación mostró un comportamiento muy similar a lo largo del núcleo, teniéndose los mayores porcentajes en los mismos centímetros.

En el Metox-II, los valores de I/E son menores a 1.20 excepto en los centímetros 7 y 10, que tienen un I/E de 1.87 y 1.89, indicando una degradación de 33.0 y 33.5 % respectivamente, el resto del núcleo presenta una degradación menor a 15.5 %, con respecto al Metox-III el valor de I/E en los centímetros 3, 11 y 12 presentan un valor entre 1.24 y 1.26, que en degradación representa de un 16.6 a un 17.2 %, el resto del núcleo presenta un porcentaje de degradación menor a 13.6%. Para el caso del Metox-IV, el perfil es muy homogéneo, presentando poca variabilidad en todo el perfil, con valores máximos de 1.08 y 1.22 del I/E, en los centímetros 6, 8 y 13 la degradación que presentan estos centímetros es entre 11.0 y 15.9 %, los restantes presentan una degradación

menor al 10.7 %. De manera general se pueden observar en estos dos últimos núcleos un mismo comportamiento en los perfiles del índice y porcentaje de degradación con la profundidad.

DISCUSIONES

BPC

Los perfiles de concentración de BPC oscilan entre 1 y 2 ng g⁻¹ excepto el Metox-II con un valor superficial de 7.14 ng g⁻¹ para los cuatro núcleos. Estas concentraciones son consideradas bajas, en relación con otras zonas que presentan una mayor influencia de descargas de agua residual o que se encuentran cerca de zonas industriales. Por ejemplo, en el suroeste de Holanda se reportan concentraciones para dos núcleos que van de 10 a 200 ng g⁻¹ (Zoest y Eck, 1993) y para la Bahía de San Francisco, donde Venkatesan *et al.* (1999) reportan concentraciones para núcleos de sedimento entre 1 y 34 ng g⁻¹, reportando las menores en los sedimentos más profundos. Takada *et al.* (1996), reportan para la Bahía de Santa Mónica concentraciones de 10 a 50 ng g⁻¹ en núcleos de sedimento, considerándolas de las más bajas para la zona.

Las concentraciones encontradas en los núcleos, a pesar de considerarse relativamente bajas, han sido reportadas por otros autores para áreas lejanas, donde los medios de transporte pueden ser de tipo atmosférico o por corrientes de fondo que transportan partículas finas enriquecidas con material orgánico, provenientes de lugares distantes (Zeng *et al.*, 1996). Esto ocasiona una depositación constante, lo cual puede explicar parcialmente los niveles de concentración bajos a lo largo de los núcleos. Con respecto a esto, Zoest y Eck (1993) mencionan que el aporte atmosférico de contaminantes en zonas alejadas es relativamente pequeño comparado con el aporte sedimentario. Dachs *et al.* (2000) mencionan que las bajas concentraciones de BPC pueden

ser efecto de la dilución, debida a la distancia de la fuente a la zona de depositación.

Con respecto a la variación mostrada en los cuatro núcleos, se observó que presentan un máximo superficial y un pico subsuperficial, lo que puede deberse a alteraciones sufridas durante la depositación. Zoest y Eck (1993), Harper *et al.* (1999) y Eganhouse y Pontolillo (2000) mencionan que la variación de los perfiles puede deberse a un retrabajamiento del sedimento, ya sea por bioturbación o degradación de los compuestos, además de una posible migración mediante difusión y advección, ya que son todos estos procesos los que provocan la movilización de compuestos (Morel y Hering, 1993; Zoest y Eck, 1993). Con respecto al retrabajamiento del material no se encontraron evidencias aparentes de que existiera; sin embargo no se descarta por considerarse una zona hipóxica ($<2.0 \text{ ml O}_2 \text{ L}^{-1}$) (Neumann y Pierson, 1966); mientras que para difusión se reporta una migración para estos compuestos de 0.4 cm por cada 50 años, lo cual no puede ser un factor muy importante para la modificación de los perfiles. Posiblemente el factor más importante en la zona para la movilización de los BPC sea la advección a que se da a través del agua intersticial, que depende de la solubilidad y desadsorción de los diferentes congéneres (Zoest y Eck, 1993).

Con respecto a la posibilidad de que los sedimentos se encuentren mezclados no se descarta, ya que para la toma de muestras fueron utilizados un muestreador de caja y uno de gravedad, siendo este último, por su diseño, el que presente una posible mezcla durante la colecta, dado que el núcleo Metox-

III colectado con el nucleador de gravedad, presentó la mayor variación a lo largo del perfil de BPC, contrario a lo reportado por Venkatesan *et al.* (1999), ya que la mayor variación en sus núcleos la presentaron las muestras colectadas con el muestreador de caja, y lo atribuyen a que se presentó una mezcla durante el muestreo.

Sin embargo, los cuatro núcleos presentaron perfiles de BPC con un máximo superficial y un pico subsuperficial posterior a este se observó una disminución de las concentraciones con la profundidad, lo cual es característico de zonas donde existe una depositación continua de BPC (Pavoni *et al.*, 1987; Hermanson *et al.*, 1991; Zoest y Eck, 1993) y al igual que las tasas de depositación estimadas para los núcleos Metox-I al IV (0.53, 0.28, 0.36 y 0.18 cm año⁻¹) en general concuerdan con las reportadas para el sur de las cuencas de las Californias y para zonas más al norte. Por ejemplo, para la Bahía de Santa Mónica Takada *et al.* (1996) reportan una tasa de sedimentación de 0.5 cm año⁻¹, mientras que para Palos Verdes Shelf se reporta de 0.8 a 1.3 cm año⁻¹ (Eganhouse *et al.* 2000). Para San Pablo en San Francisco, Hostettler *et al.* (1999) reportan una tasa de 0.9 cm año⁻¹. Para la zona de estudio solamente y cercana a la zona de colecta, se tiene una tasa de sedimentación estimada con ²¹⁰Pb de 0.12 cm año⁻¹ (Nava 1999, Tesis en proceso), la cual es similar a la estimada para los núcleos utilizando a los BPC como fechadores.

Carbono orgánico (COT) y Área superficial (AS)

La determinación del AS es importante, ya que se sabe que la adsorción de diversos contaminantes a las partículas es un factor importante en la

determinación del transporte y su depositación (Förstner, 1989). Horowitz y Elrick (1987) encontraron que existe una fuerte correlación entre el incremento del área superficial y el contenido de carbono orgánico (COT), sin embargo al realizar la correlación AS y COT se pudo observar que no existe en los núcleos analizados una fuerte correlación entre las dos variables, ya que fue menor a 0.5. Esto puede ser debido a una posible degradación del carbono orgánico posterior a su depositación o a la depositación de sedimentos pobres en material orgánico (Mayer, 1994; Shulz y Zabel, 2000), ya que se observó que los valores de AS presentaban una ligera tendencia a incrementarse con la profundidad, contrario a los perfiles de COT que presentan una tendencia a disminuir con la profundidad.

Razón C/N

Es frecuentemente empleada como herramienta para distinguir entre material orgánico sedimentario de origen marino y terrestre, para ello se ha observado que un valor alto en esta razón (entre 10 y 14), indica una fuente terrestre por su bajo contenido de nitrógeno. Un valor bajo (aproximadamente de 6) refleja entradas de material marino (Goñi *et al.*, 1998; Zeng y Vista, 1995; Mitra *et al.*, 1999; Pereira *et al.*, 1999).

Los valores de COT y NOT encontrados en los cuatro núcleos presentan un intervalo entre 1.56 a 2.73 % y 0.19 a 0.35 % respectivamente (anexo II) , estos valores son similares a los reportados por Southern California Bight Pilot Project (1994), para el sur de las Californias, donde reportan un intervalo para

toda la zona de 0.04 a 5.12 % de COT y de 0.01 a 0.24 % de NOT, presentando los mayores valores en zonas fuertemente influenciadas por descargas de agua residual. De igual manera, son semejantes a los porcentajes reportados para núcleos de sedimento por Eganhouse y Pontolillo (2000) con valores entre 0.7 a 2.0 % de COT y de 0.05 a 0.14 de NOT.

Los valores de COT en los núcleos, son mayores comparados con los reportados de 0.3 % para sedimentos de mar profundo o de 0.3 % y para sedimentos hemipelágicos de 0.3 a 1 %, y menores a los reportados para en sedimentos de zonas de alta productividad y surgencia, donde los mayores valores oscilan alrededor del 10 % (Schulz y Zabel, 2000). Con respecto a estos valores de COT y la tendencia de los perfiles a disminuir con la profundidad, pudiese indicar una degradación sufrida durante la depositación. Schulz y Zabel (2000), mencionan que en sedimentos profundos ó áreas remotas de los continentes, puede existir la mezcla de material de origen terrígeno y marino o puede deberse a una redistribución del material por procesos de mezcla físicos y/o biológicos, provocando una disminución en los valores del perfil (Eganhouse y Pontolillo, 2000).

La razón C/N encontrada en los cuatro núcleos oscila alrededor de 7.23 a 8.09, estos valores son menores para los reportados de origen terrestre y mayores para fuentes marinas, esto pudiera ser debido a diversos factores. Es posible que el material orgánico de origen terrestre, haya sufrido una degradación del material orgánico lábil desde la fuente hasta su depositación; o debido a la contribución de material orgánico lábil de origen marino, que fue

degradado, lo que representó un incremento, del NOT (Crisp *et al.*, 1979; Pereira *et al.*, 1999; Mitra *et al.*, 1999; Schulz y Zabel, 2000). Debido a los valores de COT y la razón C/N en los núcleos no se puede aseverar que exista principalmente un aporte de origen terrestre, sin embargo la presencia de los PCB en la zona hace evidente el aporte de estos.

ALQUILBENCENOS LINEALES TOTALES Σ ABL

El estudio realizado demuestra la presencia de las aguas residuales aún en zonas alejadas de la línea de costa, debido a la presencia de alquilbencenos lineales (Σ ABL) y BPC en los núcleos de sedimento. Se supone que las principales fuentes de entrada de estos compuestos al medio marino son las descargas de agua residual (Murray *et al.*, 1987; Takada e Ishiwatari, 1987; Chalaux *et al.*, 1992; Takada *et al.*, 1994; Zeng *et al.*, 1996), las cuales por el tipo y dirección de las corrientes que predominan en la zona de estudio provienen principalmente de las descargas de los emisores submarinos de San Diego Calif., además por el volumen que descargan, comparado con el estimado para la zona de estudio (aproximadamente 4:1).

Las concentraciones sin promediar encontradas en los núcleos oscilaron entre 15.96 y 325.89 ng g⁻¹. Estas concentraciones, son relativamente bajas con respecto a las reportadas para núcleos que presentan una influencia directa de las descargas de agua residual. Tal es el caso de Ishiwatary *et al.* (1983) que reportan valores entre 19 y 1,298 ng g⁻¹ para la Bahía de Tokio y Eganhouse *et al.* (1983) de 2,000 a 33,000 ng g⁻¹ al sur de California, estas concentraciones

reportadas en ocasiones son un orden de magnitud mayor, con respecto a las encontradas en los núcleos Metox-I al IV. Sin embargo, en áreas más alejadas y con menor influencia se reportan valores muy similares a los encontrados en este trabajo. Por ejemplo, en la Bahía de Santa Mónica, en la cual reportan valores máximos de 302.0 ng g^{-1} para sedimentos superficiales a 60 km de la costa (Bayona y Albaiges, 1986) o las reportadas por Raymundo y Preston (1992) para núcleos del oeste del Mar del Norte (2.5 a 84.8 ng g^{-1}).

Las bajas concentraciones en los núcleos pueden ser explicadas posiblemente por la distancia existente entre la fuente y la zona de colecta, ya que gran parte del material que se deposita, ha permanecido un largo periodo de tiempo en la columna de agua, permitiendo que exista dilución, consumo de partículas por organismos y una posible degradación de estos compuestos. Por otro lado pueden ser debidas al aporte de sedimento que no presenta una influencia directa de las descargas de agua residual.

Debido a que los núcleos presentaron un perfil muy homogéneo y siendo muy similares entre sí, se intentó observar la existencia de alguna asociación entre el área superficial (AS) y el COT con los Σ ABL. Para esto, se realizó una regresión lineal simple; sin embargo los resultados obtenidos claramente indican que no presentan ninguna asociación con los Σ ABL. Los coeficientes de determinación (r^2), con el AS fueron menores a 0.27; y para el COT el mayor coeficiente fue de 0.33. Estos coeficientes indican que la distribución de los ABL no está siendo determinada de manera primordial por el COT ni por el AS.

Los cambios observados a lo largo de los perfiles con respecto a la profundidad puede ser debida a diversas causas, entre éstas: La magnitud de los valores que se encontraron (ng g^{-1}) esto provocaría que pequeños cambios se vieran exagerados, ya que al compararse con núcleos de otras zonas, en los cuales se reportan concentraciones de $\mu\text{g g}^{-1}$, estos pequeños cambios con la profundidad no serían insignificantes y se observarían perfiles homogéneos en los cuatro casos; otro motivo podría ser la degradación selectiva ocasionada sobre los diferentes isómeros de ABL, durante su paso por la planta de tratamiento, su posterior transporte o depositación en el medio acuático. También por ser una zona remota se pudiera presentar una mezcla entre material de origen terrestre y marino, donde este último no presenta este tipo de compuestos, lo que provocaría una dilución, lo cual puede ser muy probable dado que los resultados obtenidos para variables anteriormente descritas dejan esa posibilidad. Con respecto a la escala, debido a las concentraciones encontradas, nos permite mayor detalle de las variaciones que pudieran no ser significativas. Para determinar si las variaciones son producto de la degradación sufrida sobre los ABL, como lo mencionan Takada e Ishiwatary, (1990), Raymundo y Preston, (1992) y Eganhouse *et al.* (2000); se compararon los patrones de abundancias de los núcleos con los de diferentes detergentes y se calculó el índice y el porcentaje de degradación.

La variación que presenta la abundancia de ABL, en los porcentajes de diferentes detergentes comerciales, se debe principalmente al largo de la cadena utilizados para su producción. Por ello se utilizó una mezcla de 5

diferentes detergentes, ya que puede ser más representativo en cuanto a la presencia de éstos en el agua residual, partiendo de la consideración que únicamente existen detergentes de uso doméstico en las descargas residuales.

La comparación entre los patrones de abundancia de los cuatro núcleos con el de la mezcla de detergentes (Fig. 15), permitieron observar un enriquecimiento de los ABL de cadena corta (jC_{10-11}) y una disminución relativa con los de cadena larga ($jC_{12-13-14}$), en los cuatro núcleos con respecto a la mezcla.

Este enriquecimiento de los ABL de cadenas cortas, se debe posiblemente a un reflejo de la degradación sufrida por los ABL de cadena más larga; con respecto a esto, Eganhouse *et al.* (2000) mencionan que la predominancia de los homólogos de cadena corta, es debida, principalmente a que los de cadena larga son más susceptibles a la biodegradación y a la solubilidad en agua. Por otro lado, las abundancias pueden indicar la existencia de degradación, ya sea con el tiempo o por el proceso en la planta de tratamiento. Con respecto al índice y el porcentaje de degradación estimados para los núcleos, se encontró que los valores representaban poca degradación a lo largo de los cuatro núcleos, excepto en los centímetros 4, 6, 13 y 25 del Metox-I y en los 7 y 10 del Metox-II, sin embargo los valores para estos centímetros pueden ser atribuidos a la degradación sufrida durante su estancia en las plantas de tratamiento y no posterior a su depositación, ya que la mayor degradación se encontró en los sedimentos mas superficiales y no en los profundos como se esperaría. Esto es contrario a lo reportado por diversos

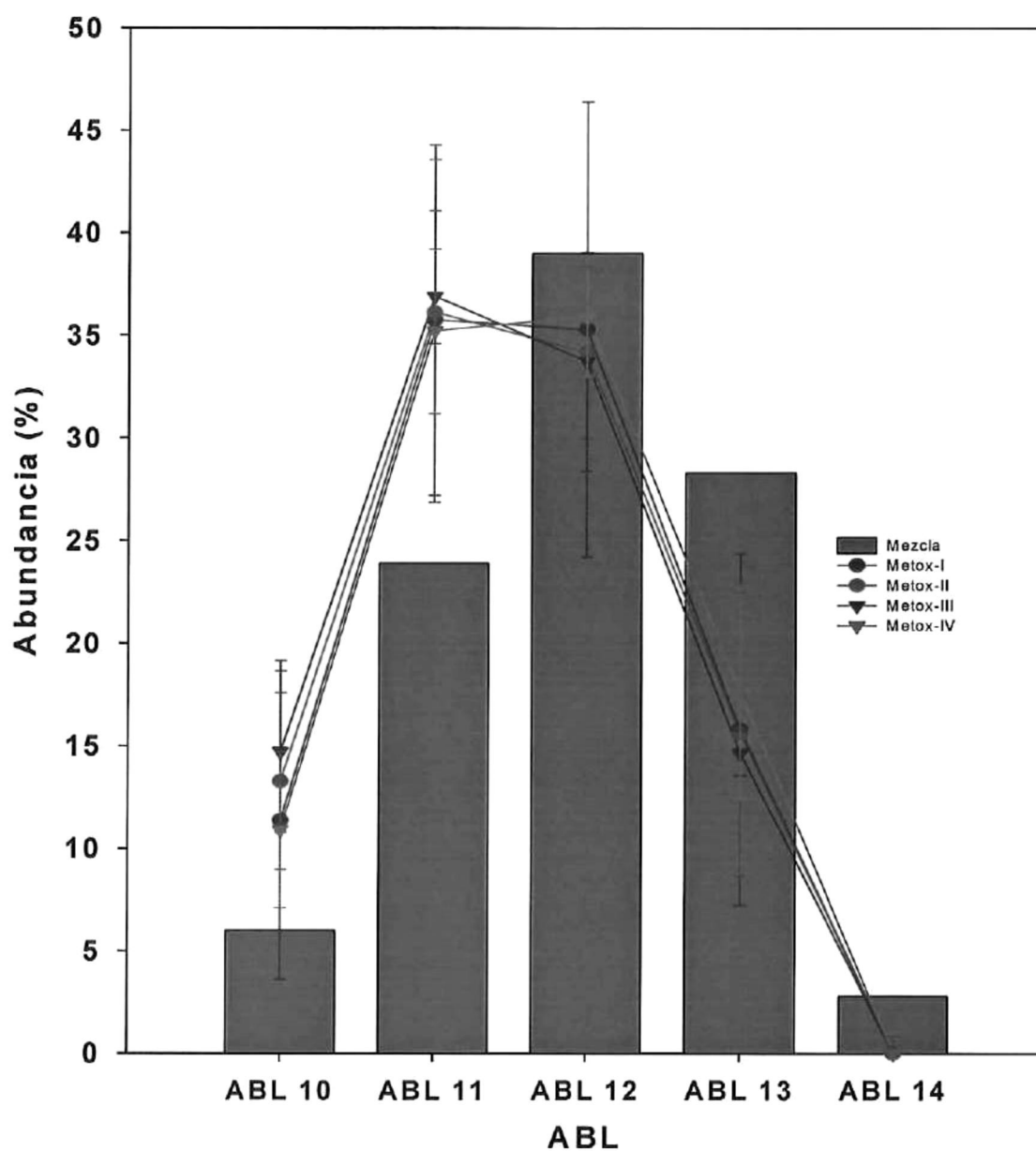


Figura 15.- Abundancia relativa de los ABL de acuerdo al número de carbonos en la cadena, para la mezcla de detergentes (barras) y para los cuatro núcleos (líneas).

autores (Takada e Ishiwatari 1990; Zeng *et al.*, 1996 y Eganhouse y Pontolillo, 2000) quienes mencionan que existe una degradación de los ABL durante su transporte y cuando se depositan presentan un cambio en la composición isomérica con la profundidad en núcleos de sedimento.

Debido a ésto, el índice no provee información sobre evidencias de degradación con la profundidad en los sedimentos (Raymundo y Preston, 1992). Se estima que la mayor degradación sufrida por los ABL es ocasionada durante el proceso en las plantas de tratamiento como lo cita Chalaux *et al.* (1992); donde cerca del 30 % de la degradación de los ABL es por el tratamiento primario avanzado y parcialmente secundario que han tenido.

Los resultados de este estudio sugieren que estos compuestos presentan una mayor resistencia a la degradación con respecto a la reportada en la literatura, ya que algunos autores han estimado un tiempo de vida media en condiciones óxicas, de días o semanas. Este tiempo puede ser más amplio, dependiendo de las condiciones de temperatura y número de bacterias en el agua (Murray *et al.*, 1987; Takada e Ishiwatari, 1990). En condiciones anóxicas, se reporta una residencia de estos compuestos de 10 a 20 años en el medio (Eganhouse *et al.*, 1983). Sin embargo, en el caso de nuestros núcleos, si suponemos que parte de los compuestos encontrados en ellos, provienen principalmente de las plantas de tratamiento del condado de San Diego, se puede estimar que las partículas tardan en llegar de la fuente hasta la posición del Metox-I y IV de 42 a 120 días respectivamente, considerando una velocidad de 1.8 cm seg^{-1} reportada para la corriente de California (Jones, J.,1971).

Además, considerando una profundidad promedio de 1 400 m y una velocidad de sedimentación de 526.3 m año^{-1} (velocidad considerada para partículas esféricas en condiciones no turbulentas, Schulz y Zabel, 2000), se estimó un tiempo en la columna de agua de 2.7 años antes de llegar al fondo.

Lo anterior refuerza lo reportado por Takada *et al.* (1994), donde mencionan que la biodegradación es mínima en la columna de agua y en la interface sedimento-agua, además de la temperatura y presión que presentan al precipitarse, por lo que la mayor remoción y degradación se lleva a cabo en las plantas de tratamiento, por lo que se esperaría que los índices y características de los compuestos que son vertidos al mar por estas plantas fueran similares a los encontrados en los núcleos.

Con respecto a la presencia de los ABL en los núcleos, por debajo de la fecha esperada, existen varias posibles explicaciones. Por ejemplo, Ishiwatari *et al.* (1983), mencionan que puede ser debida a la desulfonación de los Sulfonatos alquilbencenos lineales (SABL) en los sedimentos por las bacterias, debido a que estos presentan una mayor solubilidad en el agua lo que permitiría la difusión a sedimentos más profundos, sin embargo con el estudio realizado no se puede comprobar esta posibilidad; mientras que Meyer (1998), menciona que se puede llevar a cabo la formación de ABL, mediante procesos biológicos. Sin embargo, las condiciones para que se dé este proceso son: altas temperaturas ($60 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y un pH de 2, las cuales no se tienen en la zona de estudio. Por último, una posible explicación que no se descarta es la mezcla, bioturbación y/o bioirrigación en los sedimentos durante su depositación. Sin embargo con las

variables analizadas no se tienen argumentos suficientes para sustentar alguna de estas explicaciones.

MODELO CONCEPTUAL

Dado que la zona de muestreo se encuentra aproximadamente a 70 km de distancia de las principales descargas de agua residual del lado mexicano y a 170 km de las descargas de los emisores submarinos de las plantas de tratamiento de Los Angeles y San Diego, se propone el siguiente modelo conceptual de la distribución (Fig. 16) y del transporte de los compuestos asociado a partículas para el área de estudio (Fig. 17), así como una estimación de las posibles rutas que presentan estas partículas y las pérdidas sufridas durante su paso por la planta de tratamiento hasta su depositación, esto de acuerdo a la información y datos recopilados por diversos autores.

Debido a las características hidrofóbicas de estos compuestos (ABL), se sabe, están asociados principalmente a partículas, por lo que al ser introducidos al medio marino, la distribución y dispersión de éstas, se encuentran sujetas a los procesos físicos y biológicos predominantes. Entre los cuales se encuentran el tamaño de grano, las características y dirección de la corriente en la zona, etc. Con respecto al tamaño de grano, este parámetro permite la distribución de las partículas, ya que las de mayor peso y densidad se depositan en lugares cercanos a la fuente, mientras que las de menor tamaño y densidad se desplazan a lugares más distantes, esto, por su mayor flotabilidad. Además de que el tamaño y densidad influyen directamente en la velocidad de

sedimentación de las partículas (Zeng *et al.*, 1996; National Research Council, 1990; Schulz y Zabel, 2000).

Con respecto a la corriente, ésta determinará la dispersión de las partículas, provocando con ello una dilución de los compuestos. Adicionalmente, por efecto de la velocidad y temperatura de la corriente, los compuestos adheridos a las partículas pueden estar sujetos a la biodegradación, dependiendo también de la cantidad de bacterias. Otro factor que altera la concentración de estos compuestos en la columna de agua es, la pérdida de partículas por consumo de organismos, que posteriormente son introducidos al medio en forma de heces fecales (Takada *et al.*, 1994), las cuales son incorporadas al piso marino, donde la degradación está en función de la temperatura y presión de la columna del agua. Con respecto a esto, se mencionó anteriormente, que la degradación tanto en la columna de agua y en el piso oceánico es mínima o nula, debido a las características del agua.

Dada la distancia de la línea de costa hasta la posición de los núcleos, y por el patrón de corrientes que domina en la zona, como lo propone la National Research Council (1990), se considera que las principales fuentes de los compuestos en el área de estudio, son los emisores submarinos del condado de San Diego, ya que al depositar su descarga por debajo de la termoclina (entre los 60 y 90 m de profundidad), permite un mayor transporte de estos compuestos. La introducción de agua con menor densidad y mayor temperatura, permite que las partículas introducidas, sean transportadas a lugares más distantes. Con respecto al lado mexicano, las descargas son vertidas en la línea

de costa, por lo que el transporte y dispersión de las partículas, es ocasionada por la corriente litoral y el oleaje, ocasionando una distribución hacia mar adentro y con aportes principalmente hacia el sur de la zona, ya que es la dirección predominante de la corriente litoral (National Research Council, 1990).

Álvarez *et al.* (1990), aplicaron un modelo para observar la difusión y advección que sufren las partículas cuando son introducidas, en la franja costera de Tijuana. Ellos encontraron que si se depositan partículas en la línea kilómetros mar adentro, mientras que la mayor difusión de partículas es paralela a la línea de costa, por tal motivo la contribución de las plantas de tratamiento del lado mexicano no sería tan considerable.

Con respecto al destino que se considera siguen las partículas al ingresar al medio marino, se propone un esquema (Fig. 18) de acuerdo a la información reportada por diversos autores, en el cual se consideran las posibles pérdidas, que han sido propuestas sufren las partículas antes de llegar al fondo marino. Se utilizan valores en porcentaje para mayor facilidad. Aquellas rutas propuestas que no tienen un valor en porcentaje, son debidas a que no se sabe con seguridad la importancia que representan. Con respecto a la degradación, se menciona que es mínima o nula en la columna, sin embargo, ésto dependerá de las propiedades fisicoquímicas del agua. Como se puede observar, de acuerdo a lo propuesto por Gledhill *et al.* (1991) las principales fuentes de ABL a los sedimentos de mar profundo son los sedimentos de origen terrígeno (se considera dentro de éstos a las partículas preformadas), en esta parte se consideró la fase de aceite y sedimento como una sola, ya que debido a las

características del aceite, para ser precipitado necesita incorporarse a alguna partícula.

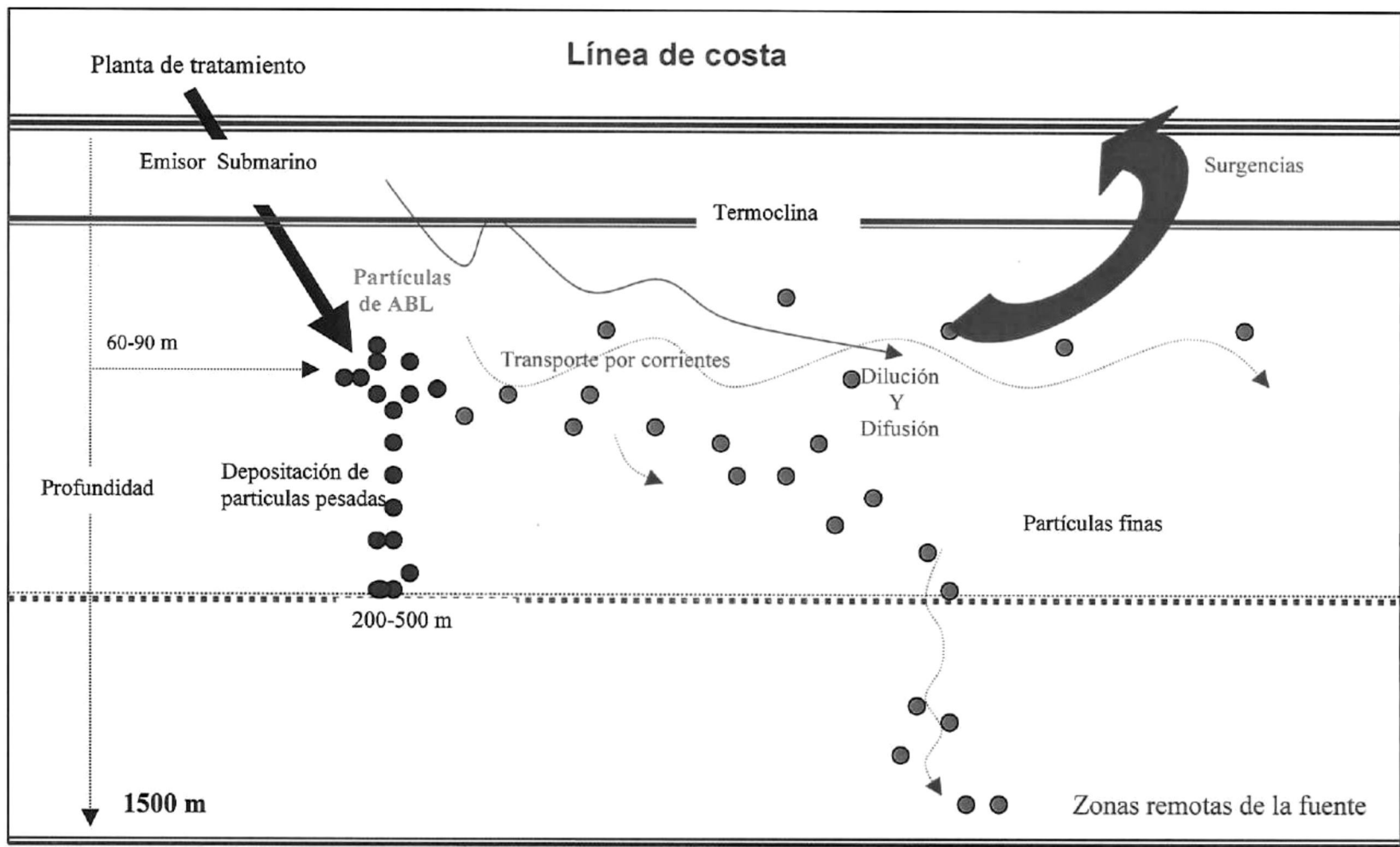
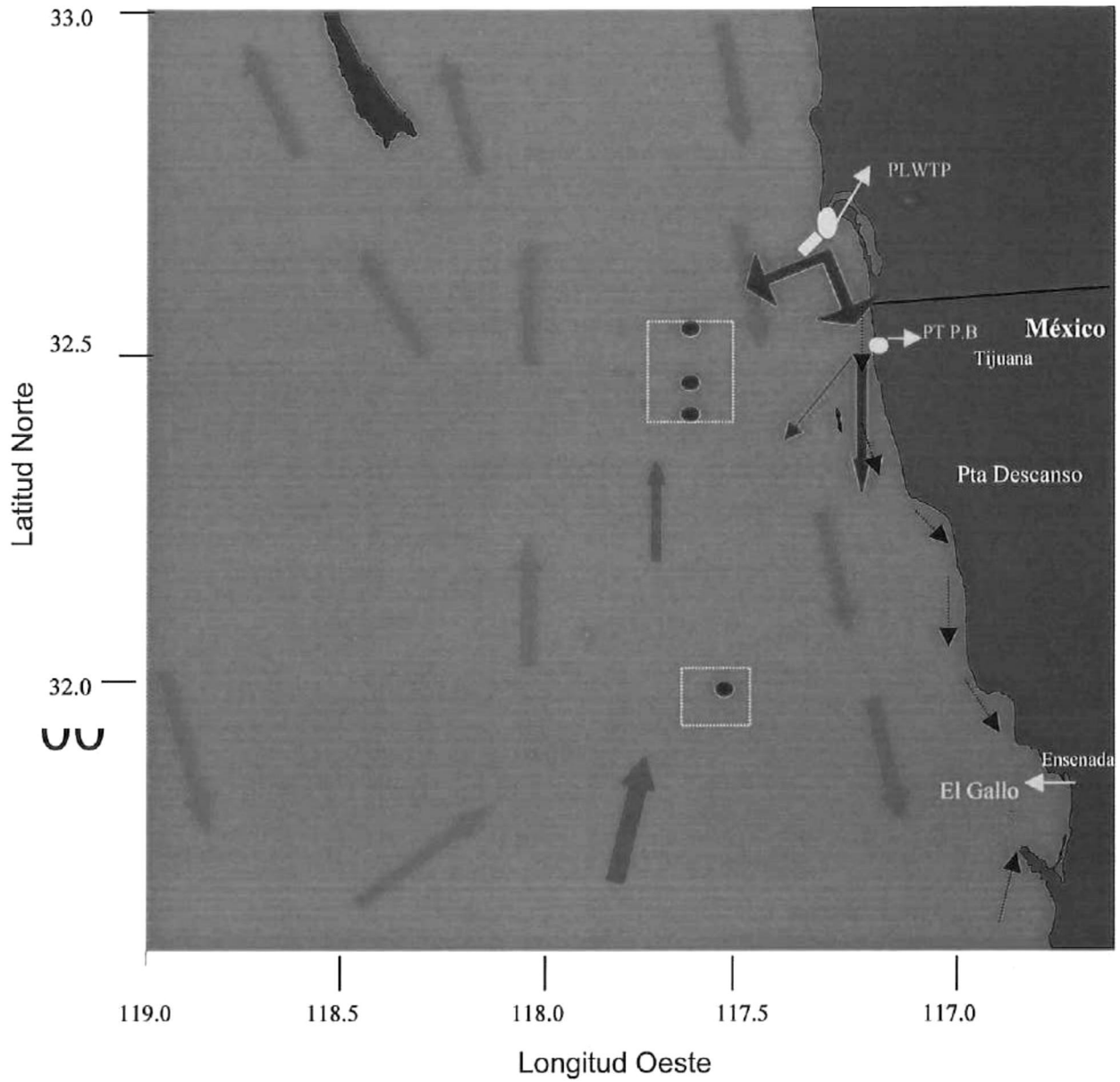


Figura 16.- Modelo conceptual del patrón de distribución de las partículas de ABL.



- Sistema de corriente de California.
- Descarga de plantas de tratamiento.
- Posición de los núcleos.
- Corriente litoral prevaeciente.
- Distribución de las descargas de agua residual de acuerdo a la dirección de la corriente prevaeciente.
- Area de estudio

Figura 17.- Modelo propuesto para la distribución espacial de los ABL en la zona de estudio.

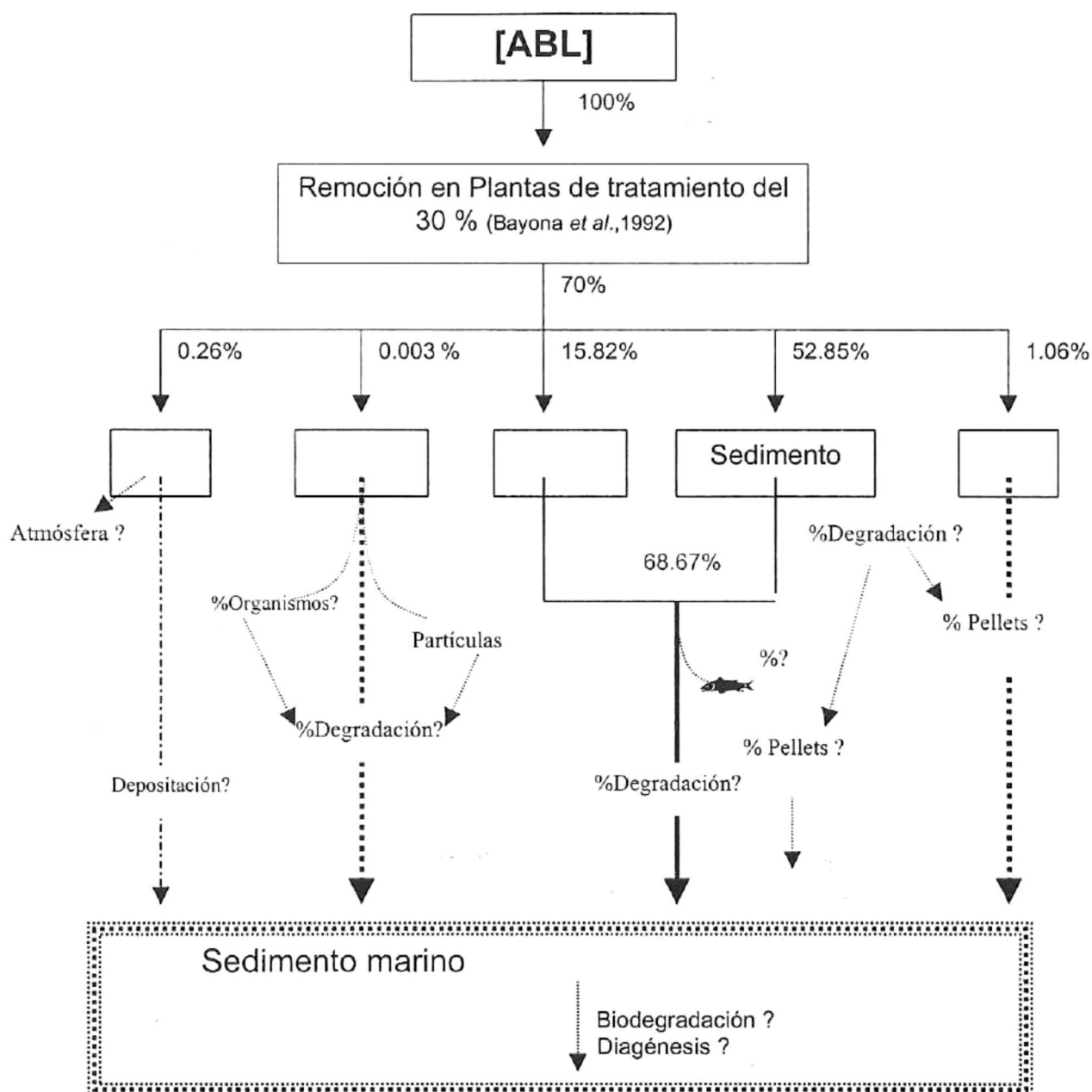


Figura 18.- Representación esquemática de los flujos de ABL en el medio marino, donde las flechas sólidas representan fuentes conocidas, y las flechas punteadas no se conoce todavía el porcentaje de contribución, las rutas propuestas como alternas se sabe que existen pero no se sabe con seguridad el porcentaje de importancia.

CONCLUSIONES

- La presencia de los Σ ABL en los cuatro núcleos hace evidente la influencia de las aguas residuales en zonas remotas con respecto a su depositación, sin embargo, dada la lejanía de las fuentes se presentaron bajas concentraciones en los núcleos, lo cual evita observar un perfil que pueda describir la variación con el tiempo.
- El comportamiento que presentaron los cuatro perfiles de Σ ABL a lo largo del núcleo, puede ser debida a una depositación constante con el tiempo o por los procesos de mezcla que sufren los sedimentos.
- Los perfiles de concentración de BPC y Σ ABL en los núcleos, no muestran un gradiente de concentración de norte a sur como se esperaba, dadas las bajas concentraciones en los cuatro núcleos, debido a esto, no se puede establecer una mayor influencia provocada por las zonas más urbanizadas.
- Se determinó que la mayor degradación de los Σ ABL, es durante su paso por las plantas de tratamiento y mínima durante su transporte y depositación. Sin embargo, no se pudo establecer que la disminución de estos compuestos en sedimentos recientemente depositados, era debido a la eficiencia de las plantas de tratamiento.
- La presencia de estos compuestos en los núcleos de sedimento contradice el supuesto de que el tiempo de residencia de estos compuestos es de semanas o días.
- Debido a la posición de los núcleos y la dinámica de las corrientes que predominan en la zona se considera que la presencia de estos compuestos es debido principalmente a la influencia de las descargas de agua residual del condado de San Diego.

LITERATURA CITADA

- Aboul-Kassim T. A. y Simoneit B. R. T.** (1993). Detergents: A review of the nature, chemistry, and behavior in the aquatic environment. Part I. Chemical composition and analytical techniques. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23(4):325-376.
- Álvarez, L.G., Godínez, V.M. y Lavín, M.F.** (1990). Dispersión en la franja costera de Tijuana Baja California. *Ciencias Marinas*, 16(4):87-109.
- Bayona J.M. y Albaigés, J.** (1986). Selective aerobic degradation of linear alkylbenzenes by pure microbial cultures, *Chemosphere*, 15(5):595-598.
- Bergamaschi B. A., Tsamakis E., Keil R. G., Eglinton T. I., Montlucon B. D. y Hedges .I J.** (1997). The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(6):1247-1260.
- Chaloux, N. Takada, H. y Bayona, J. M.** (1995). Molecular markers in Tokyo bay sediments: Sources and distribution. *Marine Environmental Research*, 40(1):77-92.
- Chaloux, N., Bayona, J. M., Venkatesan M.I y Albaigés J.** (1992). Distribution of surfactant markers in sediments from Santa Monica basin Southern California. *Marine Pollution Bulletin*, 24(8):403-407.
- Connell Des W.** (1997). *Basic concepts of Environmental Chemistry*. Lewis Publishers. New York. 506 p.
- Crisp, P. T., Brenner, S., Venkatesan, M. I., Ruth, E., y Kaplan, I. R.** (1979). Organic Chemical characterization of sediment-trap particulates from San Nicolas, Santa Barbara, Santa Monica y san Pedro Basins, California. *Geochimica. et Cosmochimica. Acta*, 43:1791-1801.
- Dachs J., Eisenreich S.J. y Hoff R.M.** (2000). Influence of eutrophication on air-water exchange, vertical fluxes, and phytoplankton concentrations of persistent organic pollutants. *Environmental. Science and Technology*, 34:1095-1102.

- Eganhouse**, R.P., Blumfield, D.L., y Kaplan, I.R. (1983). Long-Chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. *Environmental Science and Technology*, 17:523-530.
- Eganhouse**, R.P., Olaguer, D. P., Gould, B. R. y Phinney, C. S. (1988). Use of molecular markers for the detection of municipal sewage sludge at sea. *Marine Environmental Research*, 25:1-22.
- Eganhouse**, R.P. y Pontolillo J. (2000). Depositional history of organic contaminants on the Palos Verdes Shelf, California. *Marine Chemistry*, 70:317-338.
- Eganhouse**, R.P., Pontolillo J. y Leiker T.J. (2000). Diagenetic fate of organic contaminants on the Palos Verdes Shelf, California. *Marine Chemistry*, 70:289-315.
- Förstner, U. (1989). Contaminated Sediments. Lecture notes in Earth Sciences. part 21. edit. Springer-Verlag. New York U.S.A.
- Gledhill** W E., Saeger Victor W. y Trehy Michael L. (1991). An aquatic environmental safety assessment of linear alkylbenzene. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10:169-178.
- Goñi** M. A., Ruttenger K. C. y Eglinton T. I. (1998). A reassessment of the source and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(18):3055-3075.
- Harper**, M.P., Davison, W. y Tych, W. (1999), One-dimensional views of three-dimensional sediments. *Environmental Science and Technology*, 33:2611-2616.
- Hartmann** P.C., Quinn J.G., King J.W., Tsutsumi S. y Takada H. (2000). Intercalibration of LABs in marine sediments SRM1941a and their application as a molecular marker in Narragansett Bay sediments. *Environmental Science and Technology*, 34:900-906.
- Hedges** I. J. y Keil G. R. (1995). Sedimentary organic matter preservation: an assesment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49(2-3):81-115.

- Hermanson, M.H., E.R. Christensen, D.J. Buseer, L. Chen (1991).** Polychlorinated biphenyls in dated sediment cores from Green Bay and Lake Michigan. *J. Great Lakes Res* 17(1):94-108.
- Horowitz, A. J. y Elrick, K. A., (1987).** The relation of sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2:437-451.
- Hostettler, F. D., Pereira, W. E., Kvenvolden, K. A., Van Geen, A., Luoma, S. N., Fuller, C. C. y Anima, R. (1999)** A record of hydrocarbon input to San Francisco bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. *Marine Chemistry*, 64:115-127.
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática) (1999).** Anuario estadístico del estado de Baja California; Gobierno del Estado de Baja California, México. 158p.
- Ishiwatari, R., Takada, H., Yun S., y Matsumoto, E. (1983).** Alkylbenzene pollution of Tokyo bay sediments. *Nature*, 301:599-600.
- Jones, J. H. (1971).** General circulation and water characteristics in the Southern California baight. *Southern California Coastal Water Research Project (SCCWRP)*, 1-35 p.
- Kilby, G. W. y Batley, G. E. (1993).** Chemical indicators of sediment chronology. *Aust. J. Marine Freshwater Research*, 44:635-647.
- Larios-Castillo, S. I. (1997).** Características de la circulación en la región costera entre Tijuana y San Quintín, Baja California, México, durante octubre de 1995 y junio de 1996. México. Tesis de maestría Facultad de Ciencias Marinas. U.A.B.C.. 84 p.
- Mayer, L.M. (1994).** Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(4): 1271-1284.
- Meyers, R. A. (1998).** Encyclopedia of Environmental analysis and remediation, 2883-2940.
- Mitra S., Dellapenna T.M. y Dickhut R.M. (1999).** Polycyclic Aromatic hydrocarbon distribution within lower Hudson River estuarine sediments:

- Physical mixing vs sediment geochemistry. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 49:311-326.
- Morel** F. M.M. y **Hering** J. G. (1993). Principles and applications of aquatic chemistry. John Wiley & Sons, INC. New York. 588 p.
- Murray** A.P., **Gibbs** C.F. y **Kavanagh** P.E. (1987). Linear alkyl benzenes (LABs) in sediments of Port Phillip Bay (Australia). *Marine Environmental Research*, 23:65-76
- National Research Council** (1990). Monitoring Southern California's Coastal Waters. National Academy. Press. 146 p..
- Neumann** G. y **Pierson** W.J. (1966). Principles of Physical Oceanography. Prentice-Hall. 545 p..
- Pavoni**, B., **A. Sfriso**, **A Mancomini** (1987). Concentration and flux profiles of PCB's, DDT's and PAH's in dated sediment core from the lagoon of Venice. *Marine Chemistry*, 21(1);25-35.
- Pereira**, W. E., **Hostettler**, F. D., **Louma**, S. N., **Van Geen**, A., **Fuller**, C. C. y **Anima**, R. J. (1999). Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco bay, California. *Marine Chemistry*, 64:99-113.
- Phillips**, C. R. (2001). Linear alkylbenzenes in muscle tissues of white croaker near a large ocean outfall in Southern California, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(2):231-238.
- Raymundo**, C. C., y **Preston**, M. R. (1992). The distribution of linear alkylbenzenes in coastal and estuarine sediments of the Western North sea. *Marine Pollution Bulletin*, 24(3):138-146.
- Reiser**, R., **Toljander**, H.O. y **Geiger** W. (1997). Determination of alkylbenzenesulfonates in recent sediments by gas chromatography/mass spectrometry. *Anal., Chemistry*, 69:4923-4930.
- Schulz**, H. D. y **Zabel**, M. (2000). *Marine Geochemistry*. Springer. pp 255.
- Southern California Bight Project Pilot (SCBPP)** (1994). *Sediment Chemistry*, Volume III. 63 p.

- Southern California Coastal Water Research Project (SCCWRP)** (1999). Characteristics of effluents from nonpower industrial facilities in 1996. Annual report 1997-98. Santa Ana, California. 2-18.
- Sverdrup, H. V. y Fleming, R.H.** (1941). The waters off the coast of Southern California March to July 1937. Bulletin Scripps Institute. Oceanog., 4:261-378.
- Takada, H., Farrington, J. W., Bothner, M. H., Johnson, C. G. y Tripp, B. W.** (1994). Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at deep water dump site 106. Environmental Science Technology, 28:1062-1072.
- Takada, H. e Ishiwatari, R.** (1987). Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokio: Distribution, source, and behavior. Environmental Science Technology, 21:875-883.
- Takada, H. e Ishiwatari, R.** (1990). Biodegradation experiments of linear alkylbenzenes (LAB's): Isomeric composition of C₁₂ LAB's as an indicator of the degree of LAB degradation in the aquatic environment. Environmental Science Technology, 24:86-91.
- Takada, H., Ishiwatari, R. y Ogura, N.** (1992). Distribution of linear alkylbenzenes (LAB's) and linear alkylbenzenesulphonates (LAS) in Tokio Bay sediments. Estuarine Coastal and Shelf Science, 35:141-156.
- Takada, H., Satoh, F., Bothner, M., Tripp, B., Johnson, C. y Farrington, J.** (1996). Anthropogenic markers: molecular tools to identify the sources and transport-pathway of pollutants. Southern California Coastal Water Research Project (SCCWRP). (www.sccwrp.org/pubs/annrpt/art05.htm).
- Thimsen A. C. y Keil G. R.** (1998). Potential interactions between sedimentary dissolved organic matter and mineral surfaces. Marine Chemistry, 62(1-2):65-76.
- Van Geen, A. y Luoma, S. N.** (1999). The impact of human activities on sediments of San Francisco bay, California: an overview. Marine Chemistry, 64:1-6.

- Vial J.** y **Jardy A.** (1999). Experimental comparison of the different approaches to estimate LOD and LOQ of an HPLC method. *Anal. Chem.*,71:2672-2677.
- Venkatesan,** M. I., **de Leon,** R. P., **Van Geen,** A. y **Luoma,** S. N. (1999). Chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco bay. *Marine Chemistry*, 64:85-97.
- Zeng,** E.Y., **Cheng,** D., **Khan,** A. R. y **Vista,** C. (1996). Validity of using linear alkylbenzenes as marker of sewage contamination with interference from tetrapropylene-based alkylbenzenes. California. Southern California Coastal Water Research Project ([www. sccwrp. org / pubs / annrpt / 96 / art-18. htm.](http://www.sccwrp.org/pubs/annrpt/96/art-18.htm)).
- Zeng,** E.Y., **Khan,** A.R. y **Tran,** K. (1995). Using linear alkylbenzenes to trace sewage-derived organic materials off San Diego, California. Southern California Coastal Water Research Project ([www. sccwrp. org / pubs / annrpt / 94-95 / art06. htm.](http://www.sccwrp.org/pubs/annrpt/94-95/art06.htm)), 63-70.
- Zeng,** E.Y., **Khan,** A.R. y **Tran,** K. (1997). Organic pollutants in the coastal marine environment off San Diego, California. 3. Using linear alkylbenzenes to trace sewage-derived organic materials. . *Environmental. Toxicology and Chemistry*, 16:196-201.
- Zeng,** E. Y. y **Vista,** C. L. (1995). Compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons sources off San Diego, California. ([www. sccwrp. org / pubs / annrpt / 94-95/ art-04. htm.](http://www.sccwrp.org/pubs/annrpt/94-95/art-04.htm)).
- Zeng,** E. Y., y **Vista,** C. L. (1997). Organic pollutants in the coastal marine environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of Polycyclic aromatic hydrocarbons. . *Environmental. Toxicology and Chemistry*, 16(12):179-188.
- Zeng,** E. Y. y **Yu C. C.** (1996). Measurements of linear alkylbenzenes by GC/MS with interference from Tetrapolene-based alkylbenzenes: Calculation of quantitation errors using a two-Component model. *Environmental. Science. Technology*, 30:322-328.

Zoest, R.V. y Eck, G.T.M.V. (1993). Historical input and behavior of hexachlorobenzene, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in two dated sediment cores from the Scheldt estuary, SW Netherlands. *Marine Chemistry*, 44:95-103.

ANEXOS

Anexo I.- Concentración de ABL y BPC, en los cuatro núcleos de sedimento.

Profundidad (cm)	ABL (ng g ⁻¹)				BPC (ng g ⁻¹)			
	M1	M-II	M-III	M-IV	M1	M-II	M-III	M-IV
0-1	119.82	48.98	189.70	15.96	1.64	7.15	1.43	1.54
1-2	325.89	185.36	201.76	61.48	0.79	1.00	nd	0.75
2-3	170.63	154.39	120.23	18.05	0.81	0.40	0.50	0.36
3-4	77.27	133.20	22.76	52.24	0.56	0.49	nd	0.18
4-5	124.38	154.10	118.33	66.93	nd	nd	nd	1.33
5-6	23.76	169.38	64.69	151.35	0.50	0.36	nd	nd
6-7	127.02	19.28	96.90	92.69	0.45	0.28	0.58	nd
7-8	93.71	72.77	109.33	147.77	nd	1.65	0.63	nd
8-9	57.35	60.03	69.17	102.05	nd	0.45	0.70	nd
9-10	44.99	84.90	82.61	91.25	0.60	nd	1.20	nd
10-11	126.44	54.35	114.04	60.62	nd	nd	1.06	nd
11-12	94.85	-----	97.71	113.92	0.18	nd	0.97	nd
12-13	38.25	134.25	84.19	92.61	nd	nd	nd	nd
13-14	114.52	108.36	51.47	163.45	0.44	nd	nd	nd
14-15	87.94	158.62	128.54	80.57	1.35	nd	nd	nd
15-16	130.77	21.01	86.48	65.27	0.24	nd	nd	nd
16-17	144.19	118.40	82.91	*	nd	nd	nd	
17-18	134.45	70.21	*	*	0.32	nd	*	*
18-19	140.34	*	*	*	0.31	*	*	*
19-20	92.59	*	*	*	nd	*	*	*
20-21	158.72	*	*	*	nd	*	*	*
21-22	89.39	*	*	*	nd	*	*	*
22-23	99.59	*	*	*	nd	*	*	*
23-24	101.74	*	*	*	nd	*	*	*
24-25	24.92	*	*	*	nd	*	*	*
25-26	3.36	*	*	*	nd	*	*	*
26-27	51.70	*	*	*	nd	*	*	*
27-28	30.25	*	*	*	nd	*	*	*
28-29	30.75	*	*	*	nd	*	*	*
29-30	26.57	*	*	*	nd	*	*	*
DS promedio	63.00	52.96	44.57	43.18	0.42	1.68	0.50	0.50
	96.20	102.80	101.23	86.01	0.27	0.65	0.42	0.26

nd: no detectable

Anexo II.- Características del sedimento en los cuatro núcleos.

Metox-I							
Profundidad	Peso (µg)	C (%)	H (%)	N (%)	COT (µg g-1)	AS*	C/N
0-1	32652	2.734	1.75	0.35	411.25	9.0599	7.82
1-2	*	*	*	*	*	12.1972	*
2-3	35848	2.653	1.781	0.341	398.40	14.393	7.79
3-4	*	*	*	*	*	15.0081	*
4-5	33650	2.469	1.81	0.319	370.55	13.6304	7.74
5-6	*	*	*	*	*	14.5009	*
6-7	31535	2.369	1.808	0.308	355.61	13.1163	7.68
7-8	*	*	*	*	*	11.93	*
8-9	35462	2.243	1.813	0.288	336.61	12.9196	7.79
9-10	*	*	*	*	*	10.4988	*
10-11	30250	2.115	1.94	0.279	317.52	12.2735	7.58
11-12	*	*	*	*	*	13.34	*
12-13	34724	2.118	1.917	0.28	319.22	13.1059	7.56
13-14	*	*	*	*	*	13.3778	*
14-15	36818	2.012	1.939	0.267	302.58	13.5972	7.55
15-16	*	*	*	*	*	14.0551	*
16-17	33764	1.991	1.952	0.264	300.44	14.6844	7.54
17-18	*	*	*	*	*	17.5392	*
18-19	35509	2.065	1.802	0.27	314.25	13.4735	7.65
19-20	*	*	*	*	*	13.422	*
20-21	32176	2.142	1.719	0.275	322.26	14.0749	7.79
21-22	*	*	*	*	*	14.4608	*
22-23	37314	2.022	1.865	0.262	303.74	*	7.71
23-24	*	*	*	*	*	13.8717	*
24-25	33742	1.903	1.907	0.249	233.12	15.4817	7.64
25-26	*	*	*	*	*	11.4354	*
26-27	39659	1.981	1.784	0.255	297.67	15.3397	7.78
27-28	*	*	*	*	*	15.0085	*
28-29	36457	1.923	1.817	0.244	293.22	16.461	7.87
29-30	*	*	*	*	*	13.0522	*
Metox -II							
0-1	34824	2.435	1.969	0.327	366.20	16.813	7.45
1-2	*	*	*	*	*	11.9179	*
2-3	30431	2.414	2.19	0.318	362.32	10.136	7.6
3-4	*	*	*	*	*	14.5961	*
4-5	31130	2.437	2.099	0.321	365.65	14.1223	7.6
5-6	*	*	*	*	*	14.0407	*
6-7	32925	2.354	2.29	0.309	356.70	13.9687	7.61
7-8	*	*	*	*	*	13.7694	*
8-9	35465	2.377	2.226	0.312	361.35	13.7011	7.62
9-10	*	*	*	*	*	14.8661	*
10-11	31494	2.354	2.032	0.296	334.43	14.1097	7.95
11-12	*	*	*	*	*	13.2401	*
12-13	34083	2.295	2.054	0.292	344.43	11.9125	7.87

Anexo II.- Características del sedimento en los cuatro núcleos (continuación).

Metox-II	peso (ug)	C (%)	H (%)	N (%)	COT (ug g-1)	AS*	C/N
13-14	*	*	*	*	*	14.4007	*
14-15	32391	2.401	2.076	0.302	358.11	15.9594	7.95
15-16	*	*	*	*	*	15.8909	*
16-17	31856	2.324	2.018	0.292	348.90	15.0714	7.96
17-18	*	*	*	*	*	13.9229	*
Metox-III							
0-1	32450	2.239	1.532	0.287	336.19	10.8586	7.81
1-2	*	*	*	*	*	12.1922	*
2-3	36028	2.174	1.697	0.28	329.01	12.4451	7.77
3-4	*	*	*	*	*	13.7469	*
4-5	35435	2.214	1.803	0.291	332.94	12.9361	7.61
5-6	*	*	*	*	*	11.7987	*
6-7	35411	2.093	1.907	0.273	314.39	11.4235	7.66
7-8	*	*	*	*	*	11.7097	*
8-9	31823	2.034	1.781	0.261	305.57	10.4254	7.79
9-10	*	*	*	*	*	11.395	*
10-11	35260	2.037	1.829	0.263	305.61	13.138	7.74
11-12	*	*	*	*	*	14.6532	*
12-13	39742	2.025	1.809	0.262	304.01	14.1619	7.73
13-14	*	*	*	*	*	15.5114	*
14-15	31016	1.8	1.735	0.241	270.11	15.7106	7.45
15-16	*	*	*	*	*	15.1129	*
16-17	33327	1.839	1.872	0.244	277.10	14.1791	7.55
Metox-IV							
0-1	36995	1.985	1.772	0.275	174.64	8.2677	7.23
1-2	*	*	*	*	*	7.6169	*
2-3	33843	2.108	1.823	0.285	316.37	8.8633	7.4
3-4	*	*	*	*	*	11.4369	*
4-5	32931	2.079	1.901	0.28	311.97	11.924	7.43
5-6	*	*	*	*	*	12.2499	*
6-7	35411	2.152	1.773	0.288	326.14	13.375	7.47
7-8	*	*	*	*	*	13.0478	*
8-9	31206	2.073	1.718	0.273	312.61	14.0415	7.6
9-10	*	*	*	*	*	12.2186	*
10-11	32254	1.749	1.94	0.235	263.71	12.0894	7.43
11-12	*	*	*	*	*	15.3395	*
12-13	37934	1.623	1.865	0.216	249.99	16.2573	7.52
13-14	*	*	*	*	*	12.0821	*
14-15	32041	1.556	2.292	0.192	236.31	13.9219	8.09
15-16	*	*	*	*	*	13.6533	*

AS* = área superficial en m² g⁻¹

Anexo III.- Abundancia de los isómeros en %, de ABL en los núcleos de sedimento a diferentes profundidades

Profundidad (cm)	Metox-I					Metox-II					Metox-III					Metox-IV				
	lab 10	lab 11	lab 12	lab 13	lab 14	lab 10	lab 11	lab 12	lab 13	lab 14	lab 10	lab 11	lab 12	lab 13	lab 14	lab 10	lab 11	lab 12	lab 13	lab 14
0-1	9.05	35.64	32.77	22.54	0.00	10.66	40.54	34.66	14.14	0.00	12.13	39.78	36.14	11.95	0.00	0.00	64.51	29.01	6.47	0.00
1-2	30.88	26.80	26.48	15.84	0.00	13.28	34.63	33.24	17.82	1.91	9.50	35.25	35.52	17.49	2.24	11.68	37.13	38.79	12.40	0.00
2-3	9.20	27.46	35.06	28.28	0.00	10.94	30.12	39.21	19.73	0.00	15.64	39.49	33.67	11.20	0.00	16.34	34.28	33.88	15.50	0.00
3-4	11.30	49.95	29.19	9.56	0.00	15.37	34.78	31.48	16.43	2.59	21.29	43.97	29.31	5.43	0.00	7.26	28.06	35.80	28.88	0.00
4-5	8.64	27.05	36.44	27.87	0.00	13.93	37.44	33.89	14.74	0.00	12.50	36.33	36.41	14.76	0.00	13.81	38.94	34.35	12.91	0.00
5-6	25.35	14.95	29.44	30.27	0.00	14.31	38.08	33.22	14.39	0.00	12.80	31.93	35.42	16.14	3.71	9.72	36.75	36.55	16.98	0.00
6-7	11.97	34.50	36.60	16.93	0.00	21.89	38.34	39.77	0.00	0.00	9.25	28.34	32.30	28.32	1.79	5.85	30.15	41.94	22.05	0.00
7-8	11.42	36.42	33.18	18.97	0.00	19.23	38.64	32.44	9.69	0.00	15.15	43.00	33.19	8.67	0.00	11.99	36.16	33.25	18.60	0.00
8-9	8.67	35.81	32.96	22.56	0.00	6.63	30.04	38.76	22.07	1.50	15.40	35.42	33.73	15.45	0.00	9.10	31.59	38.63	20.68	0.00
9-10	15.58	37.28	39.14	8.00	0.00	18.55	41.67	25.79	13.99	0.00	23.75	35.85	28.73	11.67	0.00	11.57	34.23	36.05	18.15	0.00
10-11	19.53	31.17	36.23	13.06	0.00	17.89	45.01	32.48	4.62	0.00	14.54	34.54	36.25	14.67	0.00	12.58	39.30	33.25	14.87	0.00
11-12	11.33	33.32	35.27	20.09	0.00	-----	-----	-----	-----	-----	14.87	36.90	32.41	15.82	0.00	10.58	32.12	37.00	20.30	0.00
12-13	11.08	32.89	50.94	5.09	0.00	10.32	33.65	37.29	18.40	0.46	17.94	40.99	33.96	7.11	0.00	14.47	32.47	33.20	19.85	0.00
13-14	17.92	38.58	32.86	10.64	0.00	9.59	30.96	34.64	24.81	0.00	15.27	40.68	34.19	9.86	0.00	10.83	30.45	36.11	22.60	0.00
14-15	18.49	36.02	29.71	15.77	0.00	13.28	36.13	34.17	16.42	0.00	11.05	34.45	35.42	19.08	0.00	9.35	37.09	36.46	17.09	0.00
15-16	11.60	36.71	35.16	16.53	0.00	9.21	48.22	42.58	0.00	0.00	14.11	37.17	30.91	17.81	0.00	10.98	41.98	34.29	12.75	0.00
16-17	12.28	35.38	33.87	18.47	0.00	15.76	35.90	32.77	15.58	0.00	14.71	37.83	33.33	12.59	1.55	*	*	*	*	*
17-18	8.80	30.37	37.55	23.28	0.00	7.73	34.79	41.34	16.14	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
18-19	13.72	37.08	35.92	13.28	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
19-20	8.43	43.31	40.31	7.96	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
20-21	9.15	35.70	35.34	19.80	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
21-22	15.23	39.11	36.02	9.65	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
22-23	17.87	42.60	34.24	5.29	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
23-24	11.07	33.98	36.66	18.29	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
24-25	2.08	44.08	53.08	0.76	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
25-26	0.00	40.75	31.52	27.73	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
26-27	0.00	15.50	84.50	0.00	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
27-28	20.81	18.55	54.18	6.45	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
28-29	31.00	42.37	25.08	1.55	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
29-30	0.00	51.28	41.63	7.09	0.00	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
DS	7.78	8.54	11.11	8.57	0.00	4.31	4.94	4.19	6.92	0.80	3.73	3.94	2.30	5.33	1.10	3.80	8.36	2.94	5.19	0.00
Promedio	12.75	34.82	37.71	14.72	0.00	13.45	37.00	35.16	14.06	0.38	14.70	37.17	33.58	14.00	0.55	10.38	36.58	35.54	17.51	0.00

Anexo IV.- Índice de degradación (I/E) y porcentaje de degradación (%I/E)
para loscuatro núcleos.

Profundidad (cm)	M-I		M-II		M-III		M-IV	
	% I/E	[I/E]	% I/E	[I/E]	% I/E	[I/E]	% I/E	[I/E]
1	10.71	1.07	na	0.70	10.57	1.06	----	0.00
2	8.89	1.02	15.50	1.20	4.13	0.91	9.95	1.05
3	14.75	1.18	5.10	0.93	16.57	1.24	na	0.72
4	83.06	6.54	9.54	1.04	na	0.68	8.34	1.01
5	7.05	0.97	10.61	1.07	10.10	1.05	9.67	1.04
6	68.68	4.56	9.93	1.05	6.13	0.95	11.00	1.08
7	6.70	0.97	33.04	1.87	4.73	0.92	8.24	1.00
8	10.85	1.07	9.33	1.03	13.58	1.15	11.18	1.08
9	na	0.61	2.19	0.86	5.98	0.95	6.84	0.97
10	16.61	1.24	33.48	1.89	5.71	0.94	8.94	1.02
11	na	0.57	13.95	1.16	16.62	1.24	9.17	1.03
12	5.94	0.95	----	----	17.18	1.26	4.45	0.91
13	33.97	1.91	12.96	1.13	2.85	0.88	15.88	1.22
14	11.82	1.10	na	0.73	8.60	1.01	10.69	1.07
15	7.03	0.97	7.95	1.00	7.55	0.99	9.38	1.03
16	7.13	0.98	----	----	8.54	1.01	9.24	1.03
17	10.95	1.07	8.45	1.01	0.73	0.83	*	*
18	4.28	0.91	0.61	0.83	*	*	*	*
19	0.61	0.83	*	*	*	*	*	*
20	9.66	1.04	*	*	*	*	*	*
21	9.26	1.03	*	*	*	*	*	*
22	14.15	1.16	*	*	*	*	*	*
23	8.17	1.00	*	*	*	*	*	*
24	12.35	1.11	*	*	*	*	*	*
25	33.12	1.87	*	*	*	*	*	*
26	----	0.00	*	*	*	*	*	*
27	na	0.15	*	*	*	*	*	*
28	12.35	1.11	*	*	*	*	*	*
29	0.84	0.83	*	*	*	*	*	*
30	na	0.40	*	*	*	*	*	*

Anexo V.- Sumatoria de las concentraciones de isómeros internos (sum I) y externos (sum E) para los cuatro núcleos.

Profundidad (cm)	M-I		M-II		M-III		M-IV	
	sum I	sum E	sum I	sum E	sum I	sum E	sum I	sum E
0-1	46.12	53.88	38.90	61.10	44.00	56.00	0.00	100.00
1-2	36.03	63.97	47.92	52.08	45.96	54.04	43.93	56.07
2-3	51.57	48.43	46.09	53.91	47.52	52.48	37.16	62.84
3-4	50.58	49.42	45.75	54.25	43.11	56.89	46.64	53.36
4-5	44.58	55.42	46.55	53.45	43.90	56.10	42.03	57.97
5-6	36.67	63.33	46.22	53.78	45.47	54.53	47.82	52.18
6-7	48.01	51.99	44.45	55.55	42.73	57.27	47.98	52.02
7-8	46.40	53.60	41.15	58.85	44.80	55.20	47.28	52.72
8-9	37.84	62.16	40.66	59.34	39.31	60.69	45.95	54.05
9-10	51.80	48.20	48.25	51.75	46.53	53.47	44.93	55.07
10-11	40.98	59.02	41.78	58.22	46.99	53.01	46.84	53.16
11-12	41.34	58.66	-----	-----	48.59	51.41	46.15	53.85
12-13	44.47	55.53	52.06	47.94	36.02	63.98	44.57	55.43
13-14	45.77	54.23	39.61	60.39	39.47	60.53	46.76	53.24
14-15	43.85	56.15	43.52	56.48	43.08	56.92	45.54	54.46
15-16	42.76	57.24	69.72	30.28	43.20	56.80	45.87	54.13
16-17	47.78	52.22	42.44	57.56	39.81	60.19	*	*
17-18	46.19	53.81	39.93	60.07	*	*	*	*
18-19	41.59	58.41	*	*	*	*	*	*
19-20	44.93	55.07	*	*	*	*	*	*
20-21	47.38	52.62	*	*	*	*	*	*
21-22	46.19	53.81	*	*	*	*	*	*
22-23	41.56	58.44	*	*	*	*	*	*
23-24	46.96	53.04	*	*	*	*	*	*
24-25	61.47	38.53	*	*	*	*	*	*
25-26	0.00	100.00	*	*	*	*	*	*
26-27	18.06	81.94	*	*	*	*	*	*
27-28	46.96	53.04	*	*	*	*	*	*
28-29	44.48	55.52	*	*	*	*	*	*
29-30	31.07	68.93	*	*	*	*	*	*

Anexo VI .- Tiempos de retención (t_r) para cada uno de los isómeros identificados de ABL.

Compuesto	Clave	t_r (minutos)
2-fenildecano	2ABL ₁₀	21.17
3-fenildecano	3ABL ₁₀	20.33
4-fenildecano	4ABL ₁₀	19.91
5-fenildecano	5ABL ₁₀	19.79
2-fenilundecano	2ABL ₁₁	23.44
3-fenilundecano	3ABL ₁₁	22.64
4-fenilundecano	4ABL ₁₁	22.19
5-fenilundecano	5ABL ₁₁	21.97
6-fenilundecano	6ABL ₁₁	21.89
2-fenildodecano	2ABL₁₂	25.62
3-fenildodecano	3ABL₁₂	24.83
4-fenildodecano	4ABL₁₂	24.38
5-fenildodecano	5ABL₁₂	24.13
6-fenildodecano	6ABL₁₂	24.03
2-feniltridecano	2ABL ₁₃	27.69
3-feniltridecano	3ABL ₁₃	26.92
4-feniltridecano	4ABL ₁₃	26.46
5-feniltridecano	5ABL ₁₃	26.19
6 y 7-feniltridecano	6&7ABL ₁₃	26.08
2-feniltetradecano	2ABL ₁₄	29.68
3-feniltetradecano	3ABL ₁₄	28.93
4-feniltetradecano	4ABL ₁₄	28.46
5-feniltetradecano	5ABL ₁₄	28.20
6-feniltetradecano	6ABL ₁₄	28.07
7-feniltetradecano	7ABL ₁₄	28.01