



Ciencias Marinas

ISSN: 0185-3880

cmarinas@uabc.mx

Universidad Autónoma de Baja California

México

Barreira, Luísa A.; Bebianno, Maria J.; Mudge, Stephen M.; Ferreira, Ana M.; Albino, Clarisse I.;
Veriato, Luís M.

Relationship between PCBs in suspended and settled sediments from a coastal lagoon

Ciencias Marinas, vol. 31, núm. 1B, mayo, 2005, pp. 179-195

Universidad Autónoma de Baja California

Ensenada, México

Available in: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48003105>

- How to cite
- Complete issue
- More information about this article
- Journal's homepage in redalyc.org

redalyc.org

Scientific Information System

Network of Scientific Journals from Latin America, the Caribbean, Spain and Portugal

Non-profit academic project, developed under the open access initiative

Relationship between PCBs in suspended and settled sediments from a coastal lagoon

Relación entre PCBs en sedimentos suspendidos y depositados de una laguna costera

Luísa A. Barreira¹, Maria J. Bebianno^{1*}, Stephen M. Mudge²
Ana M. Ferreira³, Clarisse I. Albino¹, Luís M. Veriato¹

¹ CIMA

Universidade do Algarve
Campus de Gambelas
8000 Faro, Portugal

* E-mail: mbebian@ualg.pt

² School of Ocean Sciences

University of Wales
Bangor, Menai Bridge, UK

³ IPIMAR

Instituto Português de Investigação Marítima
Av. Brasília, 1400 Lisboa, Portugal

Recibido en junio de 2003; aceptado en mayo de 2004

Abstract

Polychlorinated biphenyl (PCB) congener concentrations and organic matter content were determined in 84 samples of suspended and settled sediments collected from six different locations in the Ria Formosa lagoon (Portugal). Total PCB (tPCB) concentrations were higher in the suspended matter (1.00–39.80 ng g⁻¹ dw) than in the sediments (0.10–2.10 ng g⁻¹ dw) and, in general, the same was true for the organic matter. Partial least squares (PLS) analysis using the suspended sediments as signatures indicated that they better explained the settled sediment pattern compared to the reverse. This suggests a suspended sediment source outside the lagoon as source of these PCBs. PLS analysis also indicated that Aroclor 1242 best explained the congener pattern in the sediments, but lower fits were obtained for the suspended matter. The tri- and tetra-chlorinated biphenyls were the most abundant congeners (about 60% of tPCB), followed by the hexa- (20%), penta- (11%) and hepta + octa-chlorobiphenyls (9%). The principal congener differences between the suspended and settled sediments were for the smaller tri- and tetra-chlorinated biphenyls, which were preferentially accumulated in the settled sediments. In contrast, congener 49 was significantly more abundant in the suspended phase and may be formed through the anaerobic UV degradation pathway either in suspension or on the surface of strongly anoxic sediments at low tide.

Key words: PCB, congeners, sediments, coastal lagoons, Ria Formosa.

Resumen

Se determinaron las concentraciones de congéneres de bifenilos policlorados (PCBs) y el contenido de materia orgánica en 84 muestras de sedimentos suspendidos y depositados, recolectadas de seis localidades diferentes de una laguna costera (Ría Formosa, Portugal). Las concentraciones totales de PCB (tPCB) fueron mayores en el material suspendido (1.00–39.80 ng g⁻¹ ps) que en los sedimentos depositados (0.10–2.10 ng g⁻¹ ps) y, en general, lo mismo fue cierto para la materia orgánica. El análisis de cuadrados mínimos parciales usando los sedimentos suspendidos como huellas indicó que éstos explican mejor el patrón de los sedimentos depositados que al revés. Esto sugiere una fuente de sedimento suspendido afuera de la laguna como fuente de estos PCBs. El análisis de cuadrados mínimos parciales también mostró que el Aroclor 1242 explicó mejor el patrón de congéneres en los sedimentos, pero se obtuvieron ajustes menores para el material suspendido. Los bifenilos triclorados y tetraclorados fueron los congéneres más abundantes (alrededor de 60% del tPCB), seguidos por los bifenilos hexaclorados (20%), pentaclorados (11%) y hepta + octaclorados (9%). Las principales diferencias de congéneres entre los sedimentos suspendidos y los depositados correspondieron a bifenilos triclorados y tetraclorados, que fueron acumulados preferencialmente en los sedimentos depositados. En contraste, el congénere 49 resultó significativamente más abundante en la fase suspendida y puede formarse por degradación anaerobia por irradiación UV, ya sea en suspensión o en la superficie de sedimentos altamente anóxicos durante la marea baja.

Palabras clave: PCBs, congéneres, sedimentos, lagunas costeras, Ría Formosa.

Introduction

Polychlorinated biphenyls (PCBs) were produced and commercialized as mixtures of several congeners (Aroclors) worldwide. The contamination of the environment by these compounds is a global problem due to their wide use in industry as dielectric fluids in capacitors and transformers (Sawhney, 1986). A series of toxicological studies (Hutzinger *et al.*, 1980) highlighted the threat of these compounds to the environment and human health, and as a result their production was prohibited. Although production has stopped, PCBs are still in use in closed systems. In Portugal, an estimated 500 tons of PCBs are still in use in transformers and capacitors (DGA, 1995). Therefore, contamination of the marine environment may still occur from leakage of capacitors and transformers or from waste disposal (Schwarzenbach *et al.*, 1993).

PCBs reach the marine environment by different sources: waste water and industrial effluents, run-off from land or deposition from the atmosphere (Abdullah *et al.*, 1982; Dickhut and Gustafson, 1995; Ferreira and Vale, 1995; Larsson and Soderghem, 1987). Once released into the marine environment, they tend to immediately adsorb onto suspended particles due to their low solubility in water and high K_{ow} values and, therefore, end up trapped in the sediments (Borglin *et al.*, 1996). In coastal lagoon systems like Ria Formosa, the distribution of these compounds depends not only on their properties but also on the characteristics of the system (Pereira *et al.*, 1988; Philips, 1995). More recently, it was discovered that PCBs might be reductively dechlorinated. These processes are very important since they may reduce the toxicity of PCB mixtures. Higher proportions of the less chlorinated congeners and with chlorines in ortho positions may be evidence of the dechlorination processes (Bedard and Quensen, 1995). Dechlorination of PCBs is generally accomplished by anaerobic microorganisms, although aerobic dechlorination has also been reported (Flanagan and May, 1993). Different distributions of dechlorinated biphenyls were found as a consequence of several processes of individual PCB dechlorination (Bedard and Quensen, 1995). Environmental dechlorination has been reported in sediments of estuaries (Lake *et al.*, 1992), ponds (Bedard and May, 1996), lakes (Natarajan *et al.*, 1998) and rivers (Abramowicz *et al.*, 1993; Sokol *et al.*, 1994).

In southern Portugal PCBs may enter the marine environment from the rivers draining the coastal zone. Rainfall is infrequent but locally heavy. This leads to periodic washout from the terrestrial environment, and sediments and their associated contaminants may be trapped at the interface between the land and the sea. In this region, the Ria Formosa lagoon could be an important sink. Although the concentrations of PCBs previously detected in this coastal lagoon were relatively low when compared with other European coastal systems (Ferreira *et al.*, 1989; Castro and Vale, 1995; Ferreira and Vale, 1996), PCBs have been detected in the whole soft tissue of

Introducción

Los bifenilos policlorados (PCBs) se producían y comercializaban alrededor del mundo en mezclas de varios congéneres (Aroclors). La contaminación del medio ambiente por estos compuestos es un problema mundial debido a su uso extensivo en la industria como fluidos dieléctricos en condensadores y transformadores (Sawhney, 1986). Una serie de estudios toxicológicos (Hutzinger *et al.*, 1980) enfatizaron la amenaza que constituían estos compuestos para la salud humana y ambiental, y en consecuencia se prohibió su producción; sin embargo, aunque su producción se ha detenido, se siguen utilizando PCBs en sistemas cerrados. En Portugal se estima que unas 500 toneladas de PCBs aún se emplean en transformadores y condensadores (DGA, 1995). Por tanto, sigue existiendo el riesgo de contaminación del ambiente marino por fugas de los condensadores y transformadores o por el vertido de residuos (Schwarzenbach *et al.*, 1993).

Los PCBs llegan al ambiente marino por diferentes fuentes: aguas residuales y efluentes industriales, escurrimiento desde los suelos o precipitados desde la atmósfera (Abdullah *et al.*, 1982; Dickhut y Gustafson, 1995; Ferreira y Vale, 1995; Larsson y Soderghem, 1987). Una vez liberados en el ambiente marino, tienden a adsorberse inmediatamente en las partículas suspendidas debido a su baja solubilidad en agua y altos valores de K_{ow} y, por ende, quedan atrapados en los sedimentos (Borglin *et al.*, 1996). En sistemas lagunares costeros como la Ría Formosa, la distribución de estos compuestos depende tanto de sus propiedades como de las características del sistema (Pereira *et al.*, 1988; Philips, 1995). Más recientemente se ha descubierto que los PCBs pueden ser desclorados por reducción. Estos procesos son muy importantes ya que pueden atenuar la toxicidad de las mezclas de PCBs. Mayores proporciones de congéneres menos clorados y con moléculas de cloro en posiciones orto podrían ser evidencia de estos procesos de desclorinación (Bedard y Quensen, 1995). La desclorinación de los PCBs generalmente la realizan microorganismos anaeróbicos, aunque también se ha documentado la desclorinación aerobia (Flanagan y May, 1993). Se han encontrado diferentes distribuciones de bifenilos desclorados como consecuencia de varios procesos de desclorinación de PCBs individuales (Bedard y Quensen, 1995). Se ha reportado desclorinación ambiental en sedimentos de estuarios (Lake *et al.*, 1992), lagunas (Bedard y May, 1996), estanques (Natarajan *et al.*, 1998) y ríos (Abramowicz *et al.*, 1993; Sokol *et al.*, 1994).

En el sur de Portugal los PCBs pueden ingresar en el ambiente marino por los ríos que drenan la zona costera. La precipitación es ocasional pero localmente fuerte. Esto resulta en el arrastre periódico de material terrestre, y los sedimentos y sus contaminantes asociados pueden quedar atrapados en la interfase entre la tierra y el mar. En esta región, la Ría Formosa pudiera constituir un importante sumidero. Aunque las concentraciones de PCBs detectadas previamente en esta laguna costera han sido relativamente bajas en comparación con otros sistemas costeros de Europa (Ferreira *et al.*, 1989; Castro y

oysters (Ferreira and Vale, 1995) and clams (Ferreira and Vale, 1998) collected from different areas of the lagoon. The seasonal and spatial variation of PCB concentrations in the suspended matter and the sediments in the Ria Formosa lagoon has not been reported. This paper describes the variations of PCB concentrations in the suspended and settled sediments and the congener speciation in the Ria Formosa lagoon.

Description of the area

Ria Formosa is a coastal lagoon on the south coast of Portugal, permanently connected with the sea through several narrow inlets. The lagoon is about 55 km long and 6 km in its widest part, and covers an area of approximately 160 km², one third being intertidal (Bebianno, 1995). The average depth is approximately 3.5 m, and tidal amplitude varies from a maximum of 4 m at spring tide to 2 m at neap tide, which results in important fluctuations (either twice a day or every fortnight) of the water volume inside the lagoon (Bebianno, 1995). In each tidal cycle, 50–75% of the water mass of the lagoon is exchanged with the ocean (Sprung, 1994). The current speed decreases from the outside to the inside of the lagoon, being almost zero in the intertidal areas (Bebianno, 1995). Grain sizes of bottom sediments vary from mud in inner areas to coarse sand in the inlet channels. There are few fresh-water inflows into this lagoon system and their influence is seasonal. The only relevant input is from the Gilão River, which is the only river that does not dry up during summer (Mudge *et al.*, 1999). Therefore, salinity remains around 36 psu all year round, except for short periods when run-off becomes important (Falcão and Vale, 1990).

Materials and methods

Sample collection and storage

Samples of suspended matter and surface sediments (top 3 cm) were collected from six areas across the Ria Formosa lagoon, Portugal (fig. 1). Sample collection took place every two months, from January 1996 to February 1997.

Samples of suspended matter were collected using sediment traps, consisting of six PVC tubes of 4 cm internal diameter and 30 cm high. The sediment traps were placed in the intertidal zone at each site; the samples were uncovered at low tide and remained under water the rest of the time. Samples were collected every two months at low tide and transferred to solvent-cleaned glass jars with aluminium caps. Samples were filtered and the solid material was wrapped in pre-cleaned aluminium foil and stored at –20°C until further treatment.

The first 3 cm of the surface sediments were collected from the same locations using a clean stainless steel spoon, and stored at –20°C in solvent-cleaned glass jars with aluminium caps until subsequent analysis.

Vale, 1995; Ferreira y Vale, 1996), se han detectado PCBs en el tejido blando de ostiones (Ferreira y Vale, 1995) y almejas (Ferreira y Vale, 1998) recolectados de diferentes zonas de la laguna. No se ha reportado la variación estacional y espacial de las concentraciones de PCBs en el material suspendido y los sedimentos de la Ría Formosa. Este trabajo describe las variaciones de las concentraciones de PCBs en sedimentos suspendidos y depositados y la evolución de congéneres en esta laguna costera.

Descripción del área

La Ría Formosa es una laguna costera en la costa sur de Portugal, conectada permanentemente con el mar mediante varias entradas angostas. La laguna mide alrededor de 55 km de largo y 6 km en su parte más ancha, y cubre un área de aproximadamente 160 km², de la cual una tercera parte es intermareal (Bebianno, 1995). Tiene una profundidad media de aproximadamente 3.5 m, y la amplitud de la marea varía desde un máximo de 4 m durante las mareas vivas hasta 2 m durante las mareas muertas, lo que genera fluctuaciones importantes (ya sea dos veces al día o cada dos semanas) del volumen de agua dentro de la laguna (Bebianno, 1995). En cada ciclo de marea, 50–75% de la masa de agua de la laguna es intercambiada con el océano (Sprung, 1994). La velocidad de la corriente disminuye del exterior al interior de la laguna, disminuyendo casi a cero en las zonas intermareales (Bebianno, 1995). El tamaño de grano de los sedimentos del fondo varía de lodo en las zonas internas a arena gruesa en los canales de entrada. Hay pocos aportes de agua dulce a este sistema lagunar y su influencia es estacional. El único aporte relevante es el del Río Gilão, que es el único río que no se seca durante el verano (Mudge *et al.*, 1999). Por tanto, la salinidad se mantiene alrededor de 36 ups todo el año, excepto durante periodos cortos de escurrimiento significativo (Falcão y Vale, 1990).

Materiales y métodos

Recolección y almacenamiento de muestras

Se recolectaron muestras de material suspendido y sedimentos superficiales (primeros 3 cm) de seis sitios a lo largo de la laguna de Ría Formosa, Portugal (fig. 1). Los muestreos se realizaron cada dos meses, de enero de 1996 a febrero de 1997.

Las muestras de material suspendido se recolectaron mediante trampas de sedimento, las cuales consistieron en seis tubos de PVC de 4 cm de diámetro interno y 30 cm de alto. Las trampas fueron colocadas en la zona entre mareas en cada sitio; éstas permanecían al descubierto durante la bajamar y debajo del agua el resto del tiempo. Las muestras fueron recolectadas cada dos meses durante marea baja y transferidas a jarras de vidrio, limpiadas con solvente, con tapas de aluminio. Las muestras fueron filtradas y el material sólido fue envuelto en papel de aluminio y almacenado a –20°C hasta su tratamiento posterior.

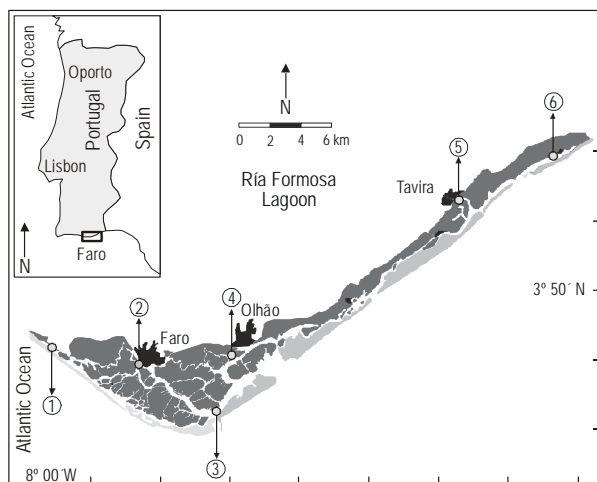


Figure 1. Location of the Ria Formosa lagoon in southern Portugal. The sampling sites are indicated.

Figura 1. Localización de la Ria Formosa en el sur de Portugal. Se indican los sitios de muestreo.

Determination of organic matter content

An aliquot of 10 g of each suspended matter or sediment sample was weighed and air-dried to determine the wet:dry ratio. These sub-samples were then burned in a furnace at 500°C for 3 h; the organic matter (OM) content was determined by weight loss.

PCB extractions and gas chromatographic analysis

About 40 g of wet samples of suspended matter and sediments were refluxed in a solution of 6% NaOH in methanol for 3 h. After cooling, the extracts were centrifuged at 1000 g for 5 min, to coalesce suspended solids, and the liquor was decanted into a separating funnel (Mudge *et al.*, 1999). The PCBs were then extracted with *n*-hexane. Sulphur was eliminated with mercury and the extracts were purified on a Florisil column and with a sulphuric acid treatment (1 mL lipids to 4 mL acid) to remove interfering lipids.

The PCB congeners were determined using a Hewlett-Packard 5890A gas chromatograph with capillary column (DB5, J&W, 60 m) and automatic injection, with the following temperature program: 60°C – 20°C/min – 210°C (8 min) – 2°C/min – 250°C (17 min) – 4°C/min – 260°C (5 min). Helium was used as a carrier gas at a flow of 1.6 mL min⁻¹ and a mixture of argon and methane (9:1) was used as a makeup gas, at a flow of 30 mL min⁻¹. Detection was made with an electron capture detector and the assignment of peak identification was made by comparison with an external standard (PCB-1, IOC-Kiel), acquired from QUASIMEME and maintained frozen, containing known concentrations of all the PCB congeners presented in this work, IUPAC numbers 18, 26, 31, 44, 49, 52, 101, 105,

Se recolectaron los primeros 3 cm de sedimentos superficiales de los mismos sitios usando una cuchara limpia de acero inoxidable, los cuales se almacenaron a –20°C en jarras de vidrio, limpiadas con solvente, con tapas de aluminio hasta su análisis posterior.

Determinación del contenido de materia orgánica

Se pesó una alícuota de 10 g de cada muestra de material suspendido o de sedimento y se secó al aire para determinar la razón muestra húmeda:muestra seca. Posteriormente, estas submuestras fueron quemadas en un horno a 500°C durante 3 h, determinándose su contenido de materia orgánica (MO) por la pérdida de peso.

Extracción de PCBs y análisis por cromatografía de gases

Alrededor de 40 g de las muestras húmedas de material suspendido y sedimentos fueron sometidos a reflujo de una solución de 6% de NaOH en metanol por 3 h. Después de enfriarse, los extractos se centrifugaron a 1000 g por 5 min para combinar los sólidos suspendidos y el líquido fue decantado a un embudo de extracción (Mudge *et al.*, 1999). Se extrajeron los PCBs con *n*-hexano. Se eliminó el azufre con mercurio y los extractos se purificaron en una columna de Florisil y con un tratamiento de ácido sulfúrico (1 mL de lípidos por 4 mL de ácido) para eliminar los lípidos interferentes.

Los congéneres de PCBs fueron determinados usando un cromatógrafo de gas Hewlett-Packard 5890A con columna capilar (DB5, J&W, 60 m) e inyección automática, bajo el siguiente programa de temperatura: 60°C – 20°C/min – 210°C (8 min) – 2°C/min – 250°C (17 min) – 4°C/min – 260°C (5 min). Se utilizó helio como gas portador a un flujo de 1.6 mL min⁻¹ y se usó una mezcla de argón y metano (9:1) como gas auxiliar, a un flujo de 30 mL min⁻¹. La detección se realizó con un detector de captura de electrones y la identificación de picos máximos se llevó a cabo mediante la comparación con un estándar externo (PCB-1, IOC-Kiel), adquirido de QUASIMEME y mantenido en congelación, que contenía concentraciones conocidas de todos los congéneres de PCBs presentados en este trabajo, números IUPAC 18, 26, 31, 44, 49, 52, 101, 105, 118, 128, 138, 149, 151, 153, 170, 183, 180, 187 y 194 (Ballschmitter y Zell, 1980). Las concentraciones se determinaron usando las alturas pico. El total de PCBs (tPCB) es designado como la suma de los congéneres cuantificados y sus concentraciones se expresan en ng g⁻¹ de peso seco (ps) y en ng g⁻¹ de MO. Las tasas de recuperación fueron determinadas sometiendo tres muestras a dos extracciones sucesivas y éstas indican que las recuperaciones porcentuales de todas las muestras se encontraban en el intervalo de 65% a 67%. Para asegurar la calidad, se extrajeron muestras para blancos utilizando el mismo procedimiento. No se detectaron PCBs en estas muestras.

118, 128, 138, 149, 151, 153, 170, 183, 180, 187 and 194 (Ballschmitter and Zell, 1980). Concentrations were determined using the peak heights. Total PCB (tPCB) is designated as the sum of the quantified congeners, and concentrations were expressed as ng g⁻¹ of dry weight (dw) and as ng g⁻¹ of OM. Recovery rates were determined by submitting three samples to two successive extractions and these indicate that the percent recoveries for all samples were in the 65%–67% range. For quality assurance, blank samples were extracted using the same procedure. PCBs were not detectable in these samples.

Statistical analysis

Statistical analyses were performed using the Kruskal-Wallis ANOVA by ranks and confirmed by the Friedman ANOVA by ranks. Differences between PCB concentrations in suspended matter and sediments were determined using the Mann-Whitney U-test. Multivariate statistical methods were also used in the identification of sources and co-variant behaviour. These methods included principal component analysis (PCA), partial least squares (PLS) and cluster analyses, performed assuming single linkage and Euclidean distances.

PCA has been widely used to assist in the interpretation of large chemical datasets but as a multivariate statistical technique. PLS is relatively recent. This technique was developed by Wold and has evolved into a powerful analytical tool. A new use is environmental forensics, as demonstrated by Yunker *et al.* (1995) to determine the origin of particulates deposited in Arctic waters, and by Mudge and Seguel (1999) to trace the dispersion of known pollutant sources in the environment. In an attempt to resolve issues of source identification and partitioning, sets of data are used to generate signatures, and the extent to which each signature explains the variance seen in the environmental data is a quantitative measure of their similarity.

In essence, PLS initially performs PCA on a set of data that is defined as the signature (Geladi and Kowalski, 1986; Naftz, 1996). In this situation, the suspended sediment data from each of the six sites were used to explain the variance in all the remaining data. The settled or suspended sediment PCB data were used to generate the first two principal components (PC1 and PC2) that explain most of the variance in the data. PC2 is fitted orthogonally to the first component so there is no aspect of PC1 in PC2. These projections in n -dimensional space, where n is the number of PCBs analyzed, can be described by a series of loading factors on each compound; those compounds having a major impact on each PC will have high loadings (either positive or negative), whereas those PCBs that are relatively unimportant and, therefore, do not have a major influence on the data, will have values close to zero. These projections are applied to the remaining data, and the amount of variance explained by the signatures quantified.

Análisis estadístico

Se realizaron análisis estadísticos mediante un análisis de varianza de Kruskal-Wallis por rangos, y se confirmaron con un análisis de varianza de Friedman por rangos. Se determinaron las diferencias entre las concentraciones de PCBs en el material suspendido y los sedimentos usando la prueba U de Mann-Whitney. También se emplearon métodos multivariantes estadísticos en la identificación de fuentes y el comportamiento covariante. Estos métodos incluyeron análisis de componentes principales (PCA), de cuadrados mínimos parciales (PLS) y de conglomerados, realizados suponiendo enlaces únicos y distancias euclidianas.

El PCA ha sido ampliamente utilizado como una técnica estadística multivariante en la interpretación de grandes bases de datos. El PLS es relativamente reciente. Esta técnica fue desarrollada por Wold y se ha convertido en una poderosa herramienta analítica. También puede usarse para análisis ambiental, como lo demostraron Yunker *et al.* (1995) para determinar el origen de partículas depositadas en aguas Árticas y Mudge y Seguel (1999) para investigar la dispersión de contaminantes en el ambiente, a partir de fuentes conocidas. Para tratar de resolver algunos asuntos relacionados con la identificación de fuentes y la repartición, se utilizan juegos de datos para generar huellas y el grado en que cada huella explica la varianza de los datos ambientales constituye una medida cuantitativa de su similitud.

En esencia, el análisis de PLS realiza inicialmente el PCA sobre un juego de datos que se define como la huella (Geladi y Kowalski, 1986; Naftz, 1996). En este caso, se usaron los datos del sedimento suspendido de cada uno de los seis sitios para explicar la varianza de los datos restantes. Los datos de los PCBs de los sedimentos suspendidos o depositados fueron utilizados para generar los primeros dos componentes principales (PC1 y PC2) que explican la mayor parte de la varianza de los datos. El segundo componente se ajusta ortogonalmente al primer componente por lo que no hay ningún aspecto de PC1 en PC2. Estas proyecciones en un espacio n -dimensional, donde n es el número de PCBs analizados, puede describirse mediante una serie de factores de carga sobre cada compuesto; los compuestos que tienen mayor impacto sobre cada PC tendrán cargas elevadas (ya sea positivas o negativas), mientras que los PCBs que son relativamente insignificantes, y que por tanto no tienen gran influencia sobre los datos, tendrán valores cercanos a cero. Estas proyecciones se aplican a los datos restantes y se cuantifica la varianza explicada por las huellas.

Resultados y discusión

Contenido total de carbón orgánico en el material suspendido y los sedimentos

La figura 2 muestra la variación espacial y estacional del contenido de MO (media \pm desviación estándar) en el material suspendido y los sedimentos. El contenido de MO fue mayor

Results and discussion

Total organic carbon content in suspended matter and sediments

Figure 2 shows the spatial and seasonal variation of the OM content (mean \pm standard deviation) in the suspended matter and the sediments. The OM content was higher in the suspended matter samples than in the sediments in every sampling site at each sampling time ($P < 0.01$). The OM content ranged from 3.9% to 21.1% in the suspended matter and from 0.4% to 18% in the sediments. These sediment values are slightly higher than the values found in a previous study of the same area (Yunker *et al.*, 1995). The highest values were observed in muddy areas with fine-grained sediment accumulation, near sewage outfalls or fresh-water input. Statistical analyses revealed no significant seasonal variation ($P > 0.05$) in the OM content for both the suspended matter and the sediments; however, the OM content was highest at site 5 for the sediments ($P < 0.05$) and at sites 4 and 5 for the suspended matter.

Spatial and seasonal variation of total PCB concentrations

Figure 3 shows the tPCB concentrations in the suspended matter and the sediments collected from the six sites of the Ria Formosa lagoon. The tPCB concentrations were much higher in the suspended matter (1.00–39.80 ng g⁻¹ dw) than in the sediments (0.10–2.10 ng g⁻¹ dw). Such a difference in the contamination levels (at least by one order of magnitude) ($P < 0.01$) suggests that particles may be the major transport and redistribution mechanism of PCBs in the Ria Formosa lagoon.

Similar results were observed in the estuaries of the Sado (Ferreira and Vale, 1996) and Humber (Tyler and Millward, 1996) rivers. It should be pointed out, however, that the distribution and transport of tPCB in the suspended phase is highly dependent upon the hydrodynamics of the system. The PCB concentrations measured in the suspended matter samples are of the same order of magnitude as others previously reported for the Ria Formosa lagoon and the Sado Estuary (Ferreira *et al.*, 1989; Ferreira and Vale, 1995, 1996). The tPCB levels measured in the sediments are, in general, lower than those found in the Tagus Estuary and in other places worldwide (Abdullah *et al.*, 1982; Baldi *et al.*, 1983; Camacho-Ibar and McEvoy, 1996).

Since the OM content in the suspended particles and in the sediments may play a role in the distribution of PCB concentrations in the lagoon, the relationship between the tPCB concentrations and the OM content was studied. Significant positive linear relationships were obtained ($P < 0.01$) between tPCB concentrations and the OM content in both the suspended matter (tPCB = 0.887 OM - 3.786; $r = 0.442$, $n = 41$) and the sediments (tPCB = 0.042 OM + 0.564; $r = 0.459$, $n = 38$). The OM, therefore, plays an important role in the partitioning of the PCB congeners between the suspended and settled sediment

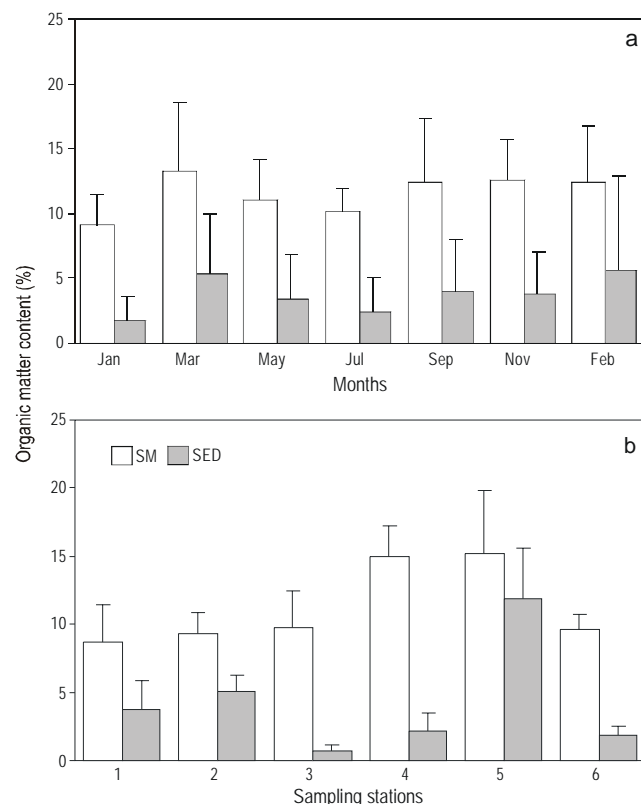


Figure 2. Organic matter content of the samples expressed (a) by time of year and (b) by site. The error bars indicate one standard deviation.

Figura 2. Contenido de materia orgánica de las muestras por (a) mes del año y (b) sitio de muestreo. Las barras de error indican una desviación estándar.

en las muestras de material suspendido que en los sedimentos, en cada sitio de muestreo y en cada muestreo ($P < 0.01$). El contenido de MO varió de 3.9% a 21.1% en el material suspendido y de 0.4% a 18% en los sedimentos. Estos valores en los sedimentos son ligeramente mayores que los valores registrados previamente en la misma zona (Yunker *et al.*, 1995). Los valores más altos se obtuvieron en las zonas lodosas con acumulación de sedimento de grano fino, cerca de efluentes de aguas residuales o la entrada de agua dulce. Los análisis estadísticos no mostraron una variación estacional significativa ($P > 0.05$) en el contenido de MO ni del material suspendido ni de los sedimentos; sin embargo, el mayor contenido de MO se registró en los sedimentos del sitio 5 para los sedimentos ($P < 0.05$) y en el material suspendido de los sitios 4 y 5.

Variación espacial y estacional de las concentraciones de PCB total

La figura 3 muestra las concentraciones de tPCB en material suspendido y los sedimentos recolectados de seis sitios de Ría Formosa. Las concentraciones de tPCB fueron mucho mayores en el material suspendido (1.00–39.80 ng g⁻¹ ps) que

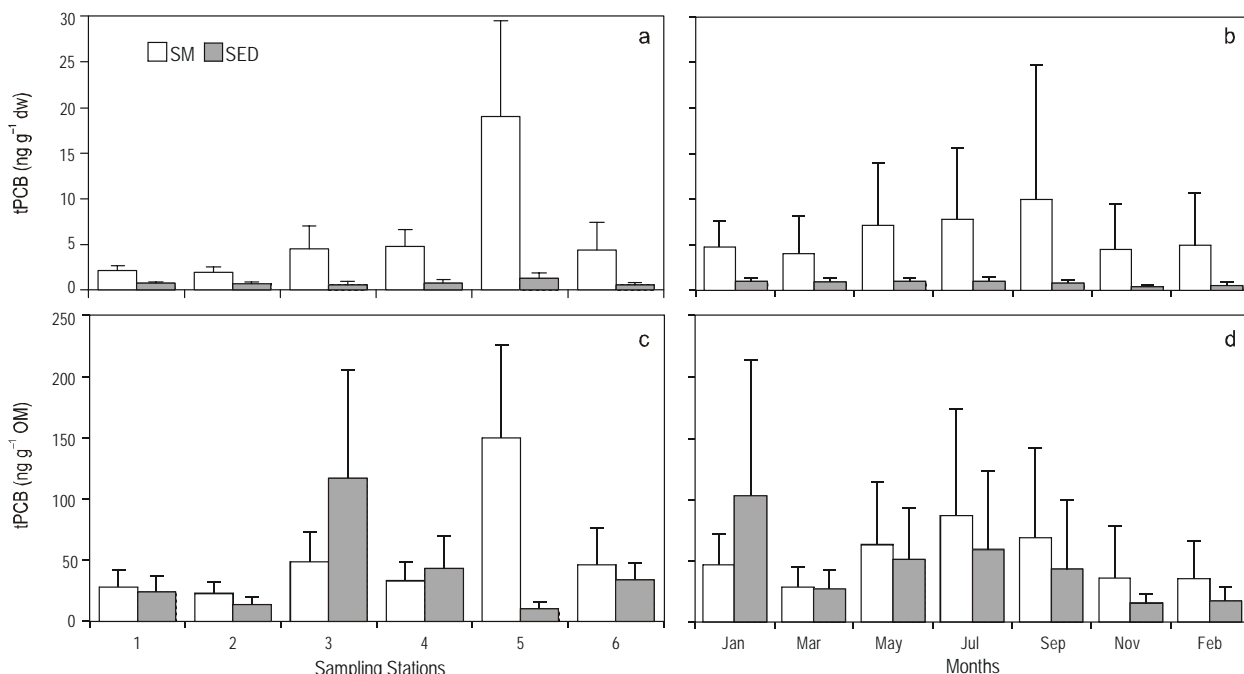


Figure 3. Total PCB concentrations expressed as ng g⁻¹ dry weight (a and b) and as ng g⁻¹ organic matter (c and d). Data are shown by site (a and c) and by time of year (b and d). The error bars indicate one standard deviation.

Figura 3. Concentraciones totales de PCBs expresadas como ng g⁻¹ peso seco (a y b) y como ng g⁻¹ de materia orgánica (c y d). Los datos se muestran por sitio (a y c) y por mes (b y d). Las barras de error indican una desviación estándar.

phases and in the distribution of these compounds within the lagoon. This influence seems to be greater for the suspended sediments than for the settled sediments, since the slope of the linear regression is greater for the former. So, to better understand the behaviour of these compounds in the Ria Formosa lagoon and to identify possible sources of PCBs for this system, it is necessary to normalize the data in terms of the OM content of the samples, expressing tPCB concentrations in terms of ng g⁻¹ of OM.

The spatial and seasonal variations of the tPCB concentrations in the suspended and settled sediments were evaluated using the Kruskal-Wallis ANOVA by ranks. Differences in PCB concentrations among the different sites were still statistically significant ($P < 0.05$) after normalization. Factors such as particle size, for example, seem to influence the PCB distribution: small colloidal particles like those found in fine sediments have increased PCB sorption capabilities compared to larger particles like sand (Sawhney *et al.*, 1981; Thompson *et al.*, 1996). The dependence of PCB concentration on the grain size has been reported in several studies, in which PCBs were determined in bulk sediments (Larsen *et al.*, 1985; Camacho-Ibar and McEvoy, 1996; Dannenberger, 1996; Piérard *et al.*, 1996; Ferreira and Vale, 1996). Another factor that will influence the contaminant concentration is the source term (Ferreira and Vale, 1995). In the lagoon, both factors may be operating to determine the overall distribution seen in figure 3.

en los sedimentos (0.10–2.10 ng g⁻¹ ps). Tal diferencia en los niveles de contaminación (al menos un orden de magnitud) ($P < 0.01$) sugiere que las partículas pueden ser el principal mecanismo de transporte y redistribución de los PCBs en la Ria Formosa.

Resultados similares han sido observados en los estuarios de los ríos Sado (Ferreira y Vale, 1996) y Humber (Tyler y Millward, 1996). Es necesario indicar, sin embargo, que la distribución y el transporte de tPCB en la fase suspendida es altamente dependiente de la hidrodinámica del sistema. Las concentraciones de PCBs medidas en las muestras de material suspendido son del mismo orden de magnitud que las registradas para la Ria Formosa y el estuario del Sado (Ferreira *et al.*, 1989; Ferreira y Vale, 1995, 1996). Los niveles de tPCB medidos en los sedimentos son, en general, menores que los registrados para el estuario del Tajo y en otras partes del mundo (Abdullah *et al.*, 1982; Baldi *et al.*, 1983; Camacho-Ibar y McEvoy, 1996).

Ya que el contenido de MO de las partículas suspendidas y de los sedimentos puede desempeñar un papel en la distribución de las concentraciones de PCBs en la laguna, se estudió la relación entre las concentraciones de tPCB y el contenido de MO. Se obtuvieron relaciones lineales positivas significativas ($P < 0.01$) entre las concentraciones de tPCB y el contenido de MO tanto para el material suspendido ($tPCB = 0.887 OM - 3.786$; $r = 0.442$, $n = 41$) como para los

Regarding the particulate matter, site 5 exhibits the highest tPCB concentrations (7.30–39.80 ng g⁻¹ dw), while the other sites show relatively low concentrations (1.00–9.70 ng g⁻¹ dw) (fig. 3a). The normalization of these data to OM does not decrease this difference (fig. 3c), which indicates that the high value reported here is not a consequence of a high OM content. Site 5 is directly influenced by the fresh-water input of the Gilão River, receiving the contribution of drainage from the river basin (Ferreira *et al.*, 1989). This might account for the high levels of PCBs detected in this area and may be the most important source of these compounds for the lagoon. This was also confirmed by other studies carried out in the lagoon (Ferreira and Vale, 1995). Site 2, although situated near the major sewage outfall, shows one of the lowest PCB concentrations. This indicates that sewage is not one of the primary sources of PCBs to this lagoon system. No significant seasonal variations of tPCB concentrations (expressed as ng g⁻¹ dw or OM) were observed ($P > 0.05$) for all sites, in the suspended matter (fig. 3b, d).

In the sediments, the spatial variation of tPCB concentrations was not statistically different ($P > 0.05$) when the data were expressed in terms of dry weight (fig. 3a); however, when the data were expressed in terms of OM content, site 3 presents the highest concentrations of PCBs (fig. 3c). This site is situated near one of the principal inlets of Ria Formosa, where major water exchanges with the Atlantic Ocean occur. Other studies have reported high values of contaminants that are generally associated with OM in this region (Bebiano, 1995; Yunker *et al.*, 1995; Mudge and Bebianno, 1997).

There are statistically significant ($P < 0.05$) seasonal variations in tPCB levels in the sediments when expressed on a dry weight basis (fig. 3b), although these differences are no longer observed when the data are normalized to OM content (fig. 3d). Therefore, the tPCB concentrations are dependent upon the OM content that may fluctuate in response to local environmental conditions. The PCB concentrations found in the suspended matter and sediments at the other sites are relatively low and may be the result of atmospheric deposition or land run-off (Dickhut and Gustafson, 1995; Ferreira and Vale, 1995, 1996). The hydrodynamics of the system may also influence the distribution of PCBs associated with suspended particles.

Differences in the tPCB concentrations between the suspended matter and the sediments (on a dry weight basis) were not apparent after normalization of data (with the exception of site 5).

The suspended sediments may be a source of PCBs to the sediments and, conversely, the sediments may be the source of resuspended material. The similarity between the suspended and settled sediments was investigated with PLS. Each suspended sediment was used as a potential source, and the amount of variance explained in the settled sediments was quantified and averaged over the sampling period (~1 year). In a similar manner, the settled sediments were used as sources

sedimentos (tPCB = 0.042 OM + 0.564; $r = 0.459$, $n = 38$). Por tanto, la MO juega un papel importante en la repartición de los congéneres de PCB entre las fases de sedimento suspendido y depositado y en la distribución de estos compuestos dentro de la laguna. Esta influencia parece ser mayor en los sedimentos suspendidos que en los depositados, ya que la pendiente de la regresión lineal es mayor para los primeros. Así, para entender mejor el comportamiento de estos compuestos en la Ría Formosa e identificar las posibles fuentes de PCBs para el sistema, es necesario normalizar los datos en términos del contenido de MO de las muestras, expresando las concentraciones de tPCB en términos de ng g⁻¹ de MO.

Las variaciones espaciales y estacionales de las concentraciones de tPCB en los sedimentos suspendidos y depositados fueron evaluadas mediante un análisis de varianza de Kruskal-Wallis por rangos. Las diferencias en las concentraciones de PCBs entre los diferentes sitios seguían siendo estadísticamente significativas ($P < 0.05$) aún después de la normalización. Factores como el tamaño de partícula, por ejemplo, parecen influenciar la distribución de los PCBs: partículas coloidales pequeñas como las encontradas en sedimentos finos tienen una mayor capacidad de absorción/adsorción de PCBs en comparación con partículas más grandes como las de arena (Sawhney *et al.*, 1981; Thompson *et al.*, 1996). Varios estudios que han determinado PCBs en sedimentos indican que la concentración de PCBs depende del tamaño de grano (Larsen *et al.*, 1985; Camacho-Ibar y McEvoy, 1996; Dannenberger, 1996; Piérard *et al.*, 1996; Ferreira y Vale, 1996). Otro factor que influye en la concentración del contaminante es la fuente (Ferreira y Vale, 1995). En la laguna, estos dos factores pueden estar operando para determinar la distribución global mostrada en la figura 3.

Con respecto al material particulado, el sitio 5 presenta las concentraciones de tPCB más altas (7.30–39.80 ng g⁻¹ ps), mientras que los otros sitios muestran concentraciones relativamente bajas (1.00–9.70 ng g⁻¹ ps) (fig. 3a). La normalización de estos datos a MO no disminuye esta diferencia (fig. 3c), lo que indica que el alto valor reportado aquí no es consecuencia del alto contenido de MO. El sitio 5 está directamente influenciado por el aporte de agua dulce del Río Gilão, recibiendo la contribución de drenaje de la cuenca del río (Ferreira *et al.*, 1989), lo que podría explicar los altos niveles de PCBs detectados en esta zona, siendo ésta la fuente principal de estos compuestos a la laguna. Esto también ha sido confirmado por otros estudios realizados en la laguna (Ferreira y Vale, 1995). El sitio 2, a pesar de estar localizado cerca del principal efluente de aguas residuales, muestra una de las concentraciones más bajas de PCBs. Lo anterior indica que las aguas residuales no son una de las fuentes principales de PCBs a este sistema lagunar. No se observaron variaciones estacionales significativas ($P > 0.05$) de las concentraciones de tPCB (expresadas como ng g⁻¹ ps o MO) en el material suspendido de ninguno de los sitios (fig. 3c, d).

En los sedimentos, la variación espacial de las concentraciones de tPCB no fue estadísticamente diferente ($P > 0.05$)

to see how much variance they explained in the suspended material. The results are presented in table 1.

These results indicate several points: (1) the suspended sediments from site 1 (ss1) have the greatest similarity with all the other sites, but especially with site 1, and ss4 was similar in this respect, although the other suspended sediments were not as similar to the settled sediments in the immediate vicinity; (2) ss3 explained a very small amount of the variance in the sediment data (up to 6%); (3) there is considerable overlap between the suspended sediment signatures since the total explained variance (sum of the rows) is much greater than 1.0; (4) when the sediments are used as potential sources of PCBs for the suspended matter (lower section of table 1), the fits are much poorer than the reverse scenario, i.e., the suspended sediments are a better reflection of the sediments than the other way around; and (5) due to the relatively homogenous nature of the sediments, there is little difference between sources (small range across the rows, table 1).

The potential sources were further investigated with PLS using published Aroclor compositions (Frame *et al.*, 1996). Each of five Aroclors (1016, 1242, 1248, 1254 and 1260) were used as signatures to explain the variance in the environmental data. The results for three Aroclor mixtures are presented in figure 4. The data show that Aroclors explained the variance in the sediments better than in the suspended matter and that the mixtures with lower chlorinations (e.g., 1242) were significantly better at explaining the sediment composition compared to the more highly chlorinated mixtures (e.g., 1254). Although the fit was worse in the suspended matter than in the settled

quando los datos se expresaron en términos de peso seco (fig. 3a); sin embargo, cuando los datos se expresan en términos del contenido de MO, el sitio 3 presenta las mayores concentraciones de PCBs (fig. 3c). Este sitio se localiza cerca de una de las principales entradas de la Ría Formosa, donde ocurre un importante intercambio de agua con el Océano Atlántico. Otros estudios han reportado valores altos de los contaminantes que generalmente están asociados con la MO en esta región (Bebianno, 1995; Yunker *et al.*, 1995; Mudge y Bebianno, 1997).

Existen variaciones estacionales estadísticamente significativas ($P < 0.05$) en los niveles de tPCB en los sedimentos cuando se expresan en términos de peso seco (fig. 3b), aunque esas diferencias ya no se observan cuando los datos se normalizan al contenido de MO (fig. 3d). Por tanto, las concentraciones de tPCB dependen del contenido de MO que puede fluctuar en respuesta a las condiciones ambientales locales. Las concentraciones de PCBs en el material suspendido y los sedimentos en los otros sitios son relativamente bajas y pueden ser resultado del depósito atmosférico o el escurrimiento terrestre (Dickhut y Gustafson, 1995; Ferreira y Vale, 1995, 1996). La hidrodinámica del sistema también puede influenciar la distribución de los PCBs asociados con las partículas suspendidas.

Las diferencias en las concentraciones de tPCB entre el material suspendido y los sedimentos (en términos de peso seco) no fueron evidentes después de la normalización de los datos (con excepción del sitio 5).

Los sedimentos suspendidos pueden ser una fuente de PCBs para los sedimentos y, a la inversa, los sedimentos pueden ser una fuente de material resuspendido. Se investigó la similitud entre los sedimentos suspendidos y depositados mediante PLS. Cada muestra de sedimento suspendido fue utilizada como una fuente potencial, y la varianza de los sedimentos depositados que cada una explicaba fue cuantificada y promediada para el periodo de muestreo (~1 año). Similarmente, se usaron los sedimentos depositados como fuentes para ver cuánta varianza del material suspendido explicaban. Los resultados se presentan en la tabla 1.

Estos resultados indican varios puntos: (1) los sedimentos suspendidos del sitio 1 (ss1) presentan mayor similitud con todos los otros sitios, pero especialmente con el sitio 1, y ss4 resultó similar en este respecto, aunque los otros sedimentos suspendidos no fueron similares a los sedimentos depositados en los alrededores cercanos; (2) los ss3 explicaron una cantidad muy pequeña de la varianza en los datos de los sedimentos (hasta 6%); (3) existe considerable traslape entre las huellas de los sedimentos suspendidos ya que la varianza total explicada (suma de los renglones) es mucho mayor que 1.0; (4) cuando se utilizan los sedimentos como fuentes potenciales de PCBs para el material suspendido (sección inferior de la tabla 1), los ajustes son más pobres que al revés, i.e., los sedimentos suspendidos son un mejor reflejo de los sedimentos que viceversa; y (5) debido a la naturaleza relativamente homogénea de los sedimentos, existe poca diferencia entre las fuentes (intervalos pequeños entre renglones, tabla 1).

Table 1. Proportion of the variance explained by each source (columns) in the environmental data (rows): ss = suspended sediments; sed = settled sediments.

Tabla 1. Proporción de la varianza explicada por cada fuente (columnas) en los datos ambientales (renglones): ss = sedimentos suspendidos; sed = sedimentos depositados.

Site	ss1	ss2	ss3	ss4	ss5	ss6
sed1	0.76	0.27	0.06	0.58	0.44	0.34
sed2	0.68	0.26	0.03	0.51	0.36	0.30
sed3	0.68	0.22	0.02	0.44	0.43	0.25
sed4	0.65	0.32	0.01	0.64	0.30	0.38
sed5	0.43	0.20	0.06	0.54	0.21	0.30
sed6	0.52	0.21	0.00	0.55	0.21	0.28
	sed1	sed2	sed3	sed4	sed5	sed6
ss1	0.50	0.47	0.46	0.46	0.42	0.45
ss2	0.28	0.29	0.25	0.34	0.30	0.30
ss3	0.09	0.08	0.07	0.12	0.12	0.14
ss4	0.54	0.45	0.40	0.54	0.60	0.49
ss5	0.30	0.33	0.28	0.28	0.29	0.27
ss6	0.33	0.31	0.29	0.33	0.41	0.34

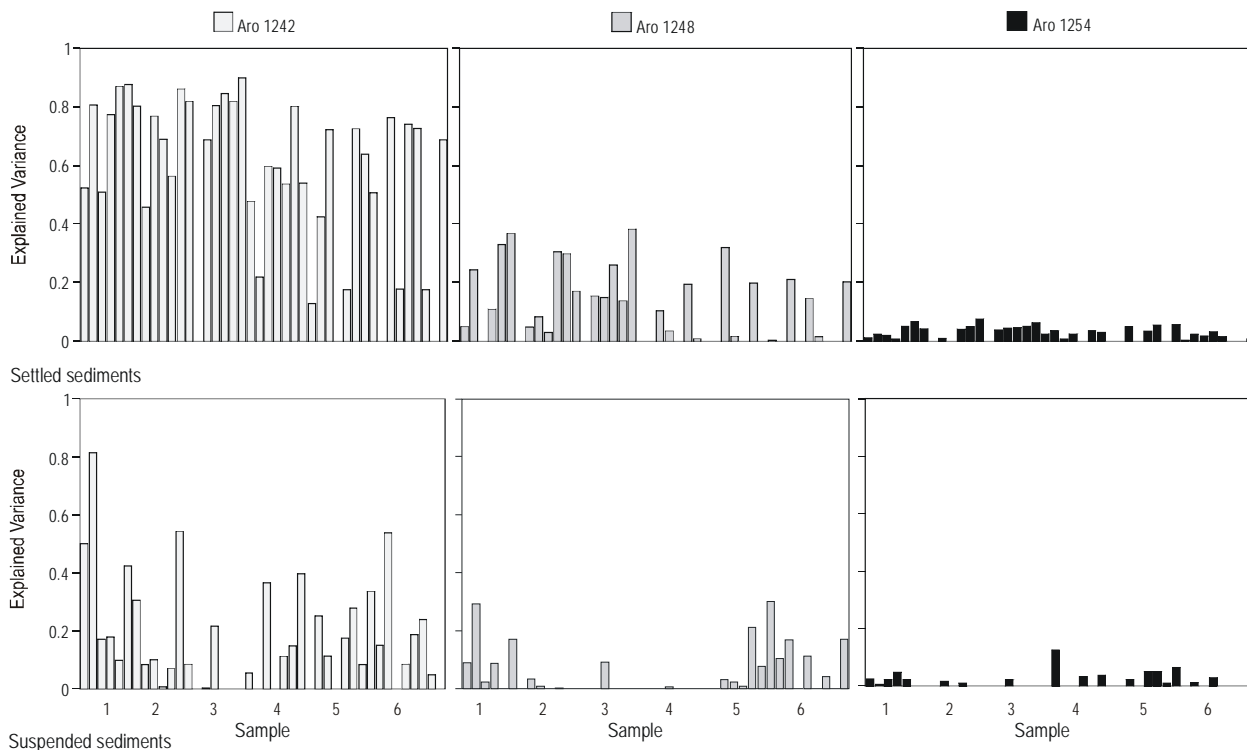


Figure 4. Explained variance of each settled sediments (upper row) and suspended sediments (lower row) sample using three Aroclor signatures.

Figura 4. Varianza explicada de cada muestra de sedimentos depositados (renglón superior) y sedimentos suspendidos (renglón inferior) usando tres huellas de Aroclor.

sediments, the PCBs in the suspended sediments at sites 1 and 5 were best explained by Aroclors 1242 and 1248 (fig. 4). This may indicate that the major sources are at these sites and are derived initially from Aroclors, though their composition may have been altered before collection at the lagoon.

Concentrations and distribution of individual PCB congeners

The concentrations of the PCB congeners are presented in tables 2 and 3, and figure 5 presents the average distribution of these compounds, on a percentage basis, in the suspended matter and the sediments of Ria Formosa lagoon in 1996/1997. There were no significant seasonal and spatial variations of individual PCB congener concentrations, on a percentage basis, in the suspended matter and sediments ($P > 0.05$). The tri- and tetra-chlorobiphenyls accounted for approximately 60% of the tPCB concentrations; the penta-, hexa- and hepta + octa-chlorobiphenyls contributed 11%, 20% and 9%, respectively. The levels of the tri- and tetra-chlorinated PCB congeners were significantly different between the suspended and the sediment phase ($P < 0.05$). Congener 49 was clearly more abundant in the suspended sediments than in the settled sediments (21% of tPCB in suspended matter and 8% of tPCB in sediments).

Las fuentes potenciales también fueron analizadas más a fondo con PLS usando composiciones de Aroclors previamente publicadas (Frame *et al.*, 1996). Se utilizaron cada uno de cinco Aroclors (1016, 1242, 1248, 1254 y 1260) como huellas para explicar la varianza en los datos ambientales. En la figura 4 se presentan los resultados de tres mezclas de Aroclors; los datos muestran que éstas explicaron mejor la varianza en los sedimentos que en el material suspendido, y que las mezclas con clorinaciones bajas (e.g., 1242) explican la composición del sedimento mucho mejor que las mezclas con clorinaciones mayores (e.g., 1254). Aunque el ajuste fue peor con el material suspendido que con los sedimentos depositados, los PCBs en los sedimentos suspendidos de los sitios 1 y 5 fueron mejor explicados por los Aroclors 1242 y 1248 (fig. 4). Esto pudiera indicar que las fuentes principales están en estos sitios y se derivan inicialmente de Aroclors, aunque su composición pudo haber sido alterada antes del muestreo en la laguna.

Concentración y distribución de los congéneres individuales de PCBs

Las concentraciones de los congéneres de PCBs se presentan en las tablas 2 y 3, y la figura 5 muestra la distribución media de estos compuestos, en términos de porcentaje, en el

Table 2. Concentrations of individual congeners (ng g⁻¹ dw) in the suspended matter samples from the six areas sampled between January 1996 and February 1997.**Tabla 2.** Concentraciones de los congéneres individuales (ng g⁻¹ ps) en las muestras de material suspendido de los seis sitios estudiados entre enero de 1996 y febrero de 1997.

Station	Date	Congeners																			tPCB
		18	26	31	44	49	52	101	105	118	128	138	149	151	153	170	180	183	187	194	
1	01/96	0.26	0.26	0.28	0.15	0.25	0.11	0.09	0.06	0.06	0.02	0.11	0.09	0.05	0.09	0.02	0.04	0.02	0.04	0.00	2.00
	03/96	0.32	0.21	0.32	0.23	0.21	0.16	0.12	0.09	0.09	0.07	0.15	0.11	0.07	0.11	0.13	0.09	0.03	0.03	0.06	2.60
	05/96	0.21	0.24	0.20	0.14	96.00	0.09	0.10	0.08	0.07	0.04	0.09	0.09	0.06	0.07	0.04	0.05	0.04	0.05	0.01	97.66
	07/96	0.19	0.14	0.23	0.12	0.42	0.11	0.10	0.09	0.04	0.10	0.10	0.09	0.04	0.09	0.27	0.08	0.04	0.04	0.04	2.31
	09/96	0.26	0.25	0.28	0.17	0.86	0.10	0.09	0.06	0.05	0.04	0.09	0.08	0.06	0.08	0.04	0.05	0.03	0.02	0.01	2.59
	11/96	0.35	0.19	0.33	0.20	0.56	0.14	0.06	0.07	0.10	0.05	0.06	0.05	0.11	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.04	2.50
	02/97	0.15	0.05	0.10	0.05	0.24	0.05	0.04	0.01	0.03	0.03	0.04	0.02	0.07	0.01	0.03	0.02	0.03	0.04	0.01	1.00
2	01/96	0.20	0.21	0.24	0.14	0.37	0.10	0.14	0.09	0.13	0.06	0.19	0.13	0.07	0.13	0.03	0.07	0.03	0.06	0.01	2.40
	03/96	0.14	0.10	0.13	0.09	0.29	0.07	0.12	0.05	0.07	0.02	0.11	0.08	0.04	0.08	0.02	0.05	0.01	0.03	0.01	1.50
	05/96	0.19	0.13	0.22	0.15	0.91	0.12	0.04	0.11	0.07	0.06	0.22	0.19	0.08	0.15	0.03	0.07	0.03	0.05	0.01	2.80
	07/96	0.22	0.11	0.27	0.10	0.67	0.14	0.15	0.09	0.08	0.05	0.18	0.12	0.07	0.10	0.06	0.06	0.01	0.05	0.01	2.50
	09/96	0.21	0.17	0.20	0.09	0.14	0.10	0.12	0.04	0.10	0.09	0.11	0.09	0.15	0.04	0.02	0.04	0.08	0.04	0.01	1.80
	11/96	0.21	0.00	0.14	0.07	0.55	0.07	0.11	0.04	0.09	0.06	0.10	0.05	0.13	0.04	0.01	0.04	0.04	0.05	0.00	1.80
	02/97	0.10	0.07	0.08	0.04	0.05	0.05	0.08	0.04	0.08	0.10	0.10	0.06	0.14	0.04	0.02	0.04	0.06	0.03	0.01	1.20
3	01/96	0.52	0.54	0.69	0.33	2.66	0.24	0.28	0.28	0.14	0.09	0.53	0.46	0.21	0.41	0.14	0.34	0.10	0.05	0.02	8.00
	03/96	0.30	0.16	0.31	0.16	0.64	0.13	0.12	0.09	0.05	0.02	0.13	0.14	0.05	0.11	0.04	0.08	0.02	0.04	0.01	2.60
	05/96	0.15	0.11	0.15	0.15	1.05	0.06	0.29	0.13	0.09	0.03	0.24	0.23	0.08	0.20	0.05	0.17	0.04	0.08	0.02	3.30
	07/96	0.48	0.11	0.57	0.28	2.15	0.30	1.00	0.24	0.36	0.24	0.37	0.32	0.50	0.26	0.22	0.21	0.35	0.24	0.18	8.40
	09/96	0.18	0.01	0.17	0.13	0.49	0.10	0.19	0.18	0.08	0.06	0.36	0.28	0.12	0.28	0.11	0.23	0.07	0.12	0.05	3.20
	11/96	0.25	0.00	0.23	0.08	0.76	0.08	0.07	0.05	0.14	0.05	0.15	0.11	0.18	0.20	0.03	0.04	0.13	0.06	0.03	2.60
	02/97	0.19	0.11	0.20	0.09	0.11	0.16	0.22	0.15	0.37	0.12	0.32	0.20	0.40	0.15	0.14	0.07	0.26	0.12	0.02	3.40
4	01/96	0.70	0.67	0.78	0.48	0.60	0.34	0.33	0.25	0.23	0.11	0.52	0.39	0.21	0.44	0.10	0.25	0.10	0.17	0.03	6.70
	03/96	0.14	0.09	0.12	0.09	0.18	0.07	0.13	0.08	0.08	0.03	0.19	0.14	0.06	0.17	0.04	0.09	0.03	0.07	0.01	1.80
	05/96	0.50	0.32	0.50	0.31	0.29	0.24	0.31	0.17	0.19	0.07	0.45	0.33	0.13	0.43	0.11	0.21	0.06	0.17	0.02	4.79
	07/96	0.57	0.34	0.31	0.16	1.00	0.21	0.17	0.08	0.21	0.05	0.20	0.09	0.23	0.19	0.06	0.07	0.17	0.04	0.05	4.20
	09/96	0.85	0.50	0.73	0.48	0.53	0.40	0.45	0.32	0.27	0.13	0.53	0.55	0.27	0.53	0.09	0.24	0.11	0.22	0.01	7.21
	11/96	0.40	0.31	0.18	0.15	0.71	0.14	0.12	0.06	0.44	0.12	0.29	0.02	0.33	0.14	0.15	0.13	0.20	0.10	0.01	4.00
	02/97	0.52	0.47	0.36	0.22	0.75	0.25	0.23	0.14	0.31	0.06	0.16	0.12	0.67	0.10	0.15	0.12	0.06	0.09	0.03	4.80
5	01/96	0.71	0.71	0.82	0.46	2.10	0.34	0.28	0.18	0.15	0.06	0.34	0.29	0.15	0.28	0.07	0.17	0.06	0.10	0.03	7.31
	03/96	0.27	1.27	1.33	0.55	2.79	0.65	0.71	0.30	0.66	0.42	0.69	0.50	0.77	0.30	0.21	0.25	0.44	0.17	0.01	12.30
	05/96	2.26	1.94	2.16	1.96	5.70	0.56	0.98	0.34	0.32	0.24	0.40	0.52	0.98	0.38	0.34	0.30	0.20	0.30	0.12	20.00
	07/96	2.44	1.39	2.71	1.62	4.92	1.55	1.30	0.55	0.55	0.48	0.93	0.93	0.71	0.82	0.41	0.48	0.27	0.48	0.25	22.80
	09/96	3.86	1.47	3.74	2.71	12.82	2.27	2.27	1.51	0.68	0.44	1.55	1.35	0.72	1.31	0.48	1.31	0.36	0.56	0.40	39.80
	11/96	1.75	2.25	2.12	1.22	2.99	1.70	0.58	0.10	0.30	0.00	0.46	0.13	0.42	0.13	0.00	0.10	0.20	0.07	0.00	14.53
	02/97	1.90	0.57	1.54	0.97	4.95	1.49	0.59	0.13	0.62	0.56	0.95	0.13	0.87	0.05	0.36	0.44	0.08	0.16	0.02	16.40

(Continued)

Station	Date	Congeners																			tPCB
		18	26	31	44	49	52	101	105	118	128	138	149	151	153	170	180	183	187	194	
6	01/96	0.24	0.16	0.26	0.16	0.25	0.12	0.10	0.07	0.06	0.03	0.14	0.12	0.05	0.12	0.04	0.09	0.02	0.05	0.02	2.10
	03/96	0.28	0.16	0.28	0.20	0.27	0.13	0.19	0.16	0.13	0.07	0.32	0.25	0.14	0.22	0.07	0.15	0.06	0.10	0.02	3.21
	05/96	0.81	0.26	0.85	0.65	2.42	0.60	0.60	0.34	0.19	0.34	0.48	0.42	0.32	0.24	0.25	0.23	0.37	0.20	0.13	9.70
	07/96	0.85	0.63	0.81	0.23	2.04	0.39	0.23	0.05	0.27	0.09	0.33	0.12	0.35	0.08	0.06	0.06	0.16	0.12	0.03	6.90
	09/96	0.66	0.28	0.48	0.43	1.32	0.18	0.09	0.08	0.27	0.04	0.16	0.13	0.26	0.12	0.00	0.07	0.13	0.09	0.00	4.80
	11/96	0.13	0.00	0.08	0.05	0.36	0.05	0.05	0.03	0.04	0.02	0.08	0.08	0.07	0.06	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	1.20
	02/97	0.11	0.05	0.09	0.07	0.12	0.07	0.14	0.17	0.00	0.05	0.35	0.38	0.17	0.32	0.10	0.24	0.09	0.18	0.01	2.70

In a previous study, the annual average percentage of PCB congeners was about 27% for tri- and tetra-chlorobiphenyls, 11% for penta-, 40% for hexa-, and 22% for hepta- and octa-chlorobiphenyls (specifically at site 5) (Ferreira and Vale, 1995). Comparing these values with those obtained in the present study, increases of about 50% are apparent in the tri- and tetra-chlorobiphenyl proportions, while there are decreases in the more chlorinated biphenyls (about 50% for hexa- and 60% for hepta + octa-chlorobiphenyls). Since the less chlorinated PCBs are the most volatile and biodegradable, such an enrichment may indicate the occurrence of microbial degradation with dechlorination of the more chlorinated hydrocarbons (Bedard and May, 1996; Dannenberger, 1996; Hope *et al.*, 1997) or a change in source material (a switch from a more highly chlorinated Aroclor to one with a lower chlorination number).

The presence of higher proportions of congener 49, along with the predominance of the lesser chlorinated biphenyls in the suspended sediments of the lagoon, may indicate that there have been no recent spillages in this area and the Gilão River appears to be the major source of these compounds to this area.

The higher concentrations of congener 49 found in the suspended matter support the hypothesis of anaerobic biodegradation of the more chlorinated biphenyls, by a combination of both the N and P processes of dechlorination. These pathways lead to the preferential formation of congener 49 (Bedard and May, 1996). However, most probably no anaerobic biodegradation occurs in the suspended particles since these have, generally, more oxic conditions, and so biodegradation must occur only in the settled sediments. The sediments of the Ria Formosa lagoon are strongly anoxic and have high OM content, especially in the areas where fine grains may be found, conditions that strongly favour the anaerobic decomposition of PCBs. Although higher concentrations of congener 49 are not observed in the sediments, there is clearly a predominance of the tri- and tetra-chlorinated biphenyls, which may indicate anaerobic decomposition of PCBs through other processes.

It is possible to compare the relative importance of the individual congeners in the suspended and settled sediments using

material suspendido y los sedimentos de la Ría Formosa en 1996/1997. No se encontraron variaciones estacionales y espaciales significativas de las concentraciones de congéneres individuales de PCBs, en términos de porcentaje, en el material suspendido ni en los sedimentos ($P > 0.05$). Los bifenilos triclorados y tetraclorados contribuyeron aproximadamente con 60% de las concentraciones de tPCB; los bifenilos pentaclorados, hexaclorados y hepta + octaclorados contribuyeron con 11%, 20% y 9%, respectivamente. Los niveles de los congéneres de PCB triclorados y tetraclorados fueron significativamente diferentes entre las fases suspendida y depositada ($P < 0.05$). El congénere 49 fue claramente más abundante en los sedimentos suspendidos que en los depositados (21% de tPCB en el material suspendido y 8% de tPCB en los sedimentos).

En un estudio previo, el porcentaje medio anual de los congéneres de PCB fue alrededor de 27% para los bifenilos triclorados y tetraclorados, 11% para los pentaclorados, 40% para los hexaclorados, y 22% para los hepta y octaclorados (específicamente en el sitio 5) (Ferreira y Vale, 1995). Comparando estos valores con los obtenidos en el presente estudio, se encuentran incrementos de alrededor de 50% en las proporciones de bifenilos triclorados y tetraclorados, y reducciones en los bifenilos más clorados (alrededor de 50% para los hexaclorados y 60% para los hepta + octaclorados). En vista de que los PCBs menos clorados son los más volátiles y biodegradables, tal enriquecimiento puede indicar degradación microbiana con desclorinación de los hidrocarburos más clorados (Bedard y May, 1996; Dannenberger, 1996; Hope *et al.*, 1997) o un cambio en el material de origen (un cambio de un Aroclor más clorado a uno con un menor número de cloros).

La presencia de mayores proporciones del congénere 49 y la predominancia de los bifenilos menos clorados en los sedimentos suspendidos de la laguna pueden indicar la ausencia de derrames recientes en la zona, y que el Río Gilão parece ser la fuente principal de estos compuestos en la zona.

Las mayores concentraciones del congénere 49 en el material suspendido apoyan la hipótesis de biodegradación anaerobia de los bifenilos más clorados, por una combinación de los procesos de desclorinación tanto por N como por P.

Table 3. Concentrations of individual congeners (ng g⁻¹ dw) in the settled sediment samples from the six areas sampled between January 1996 and February 1997.**Tabla 3.** Concentraciones de los congéneres individuales (ng g⁻¹ ps) en las muestras de sedimentos depositados de los seis sitios estudiados entre enero de 1996 y febrero de 1997.

Station	Date	Congeners																		tPCB	
		18	26	31	44	49	52	101	105	118	128	138	149	151	153	170	180	183	187		194
1	01/96	0.13	0.15	0.14	0.07	0.07	0.06	0.04	0.04	0.02	0.01	0.05	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.90
	03/96	0.14	0.08	0.12	0.08	0.07	0.06	0.05	0.03	0.03	0.01	0.06	0.04	0.02	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.90
	05/96	0.14	0.14	0.14	0.07	0.07	0.05	0.05	0.02	0.03	0.01	0.06	0.05	0.04	0.04	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01	1.00
	07/96	0.07	0.03	0.07	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.50
	09/96	0.10	0.05	0.09	0.06	0.05	0.05	0.04	0.01	0.01	0.00	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.60
	11/96	0.14	0.07	0.11	0.07	0.08	0.07	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.70
	02/97	0.12	0.06	0.08	0.05	0.06	0.05	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.08	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.70
2	01/96	0.10	0.12	0.13	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.04	0.04	0.02	0.03	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01	0.80
	03/96	0.13	0.08	0.13	0.06	0.05	0.05	0.06	0.02	0.03	0.01	0.04	0.04	0.02	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.80
	05/96	0.15	0.09	0.14	0.07	0.07	0.05	0.07	0.04	0.04	0.02	0.06	0.05	0.02	0.05	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	1.00
	07/96	0.08	0.02	0.12	0.05	0.05	0.04	0.04	0.02	0.02	0.01	0.03	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.60
	09/96	0.08	0.04	0.08	0.04	0.04	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.50
	11/96	0.08	0.04	0.06	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.40
	02/97	0.02	0.06	0.05	0.02	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.03	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.40
3	01/96	0.17	0.13	0.19	0.10	0.09	0.07	0.06	0.02	0.03	0.01	0.05	0.06	0.03	0.05	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	1.10
	03/96	0.14	0.08	0.11	0.06	0.06	0.05	0.03	0.03	0.01	0.00	0.02	0.03	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.70
	05/96	0.10	0.05	0.10	0.05	0.05	0.04	0.04	0.01	0.01	0.00	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.60
	07/96	0.16	0.10	0.15	0.05	0.07	0.06	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.80
	09/96	0.14	0.04	0.15	0.08	0.07	0.07	0.05	0.02	0.01	0.00	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.80
	11/96	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
	02/97	0.03	0.02	0.02	0.06	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20
4	01/96	0.11	0.10	0.13	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.02	0.00	0.04	0.04	0.02	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.80
	03/96	0.18	0.11	0.20	0.11	0.11	0.09	0.09	0.07	0.06	0.02	0.11	0.09	0.06	0.09	0.02	0.05	0.02	0.03	0.01	1.50
	05/96	0.13	0.12	0.14	0.07	0.08	0.05	0.06	0.03	0.03	0.01	0.05	0.05	0.04	0.05	0.02	0.03	0.01	0.02	0.00	1.00
	07/96	0.11	0.05	0.09	0.05	0.05	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.60
	09/96	0.08	0.05	0.07	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.05	0.04	0.02	0.04	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.60
	11/96	0.06	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.04	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.40
	02/97	0.06	0.03	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.04	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.40
5	01/96	0.21	0.12	0.23	0.15	0.14	0.12	0.09	0.05	0.04	0.02	0.10	0.08	0.03	0.09	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	1.60
	03/96	0.02	0.02	0.08	0.03	0.14	0.01	0.06	0.02	0.03	0.16	0.00	0.31	0.02	0.01	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	1.00
	05/96	0.17	0.09	0.15	0.09	0.09	0.08	0.10	0.05	0.07	0.02	0.13	0.10	0.05	0.13	0.02	0.07	0.03	0.05	0.01	1.50
	07/96	0.32	0.13	0.28	0.17	0.17	0.14	0.13	0.05	0.06	0.02	0.15	0.12	0.05	0.14	0.03	0.07	0.02	0.05	0.00	2.10
	09/96	0.18	0.12	0.18	0.08	0.10	0.10	0.10	0.04	0.12	0.07	0.01	0.04	0.18	0.07	0.03	0.03	0.01	0.04	0.01	1.50
	11/96	0.06	0.06	0.05	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.40
	02/97	0.16	0.07	0.07	0.05	0.07	0.06	0.06	0.04	0.05	0.03	0.12	0.08	0.03	0.12	0.03	0.07	0.02	0.06	0.01	1.20

(Continued)

Station	Date	Congeners																		tPCB	
		18	26	31	44	49	52	101	105	118	128	138	149	151	153	170	180	183	187		194
6	01/96	0.10	0.06	0.11	0.06	0.05	0.05	0.04	0.02	0.02	0.01	0.04	0.04	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.70
	03/96	0.04	0.02	0.08	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.40
	05/96	0.11	0.06	0.12	0.06	0.06	0.05	0.05	0.03	0.03	0.01	0.05	0.05	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.80
	07/96	0.13	0.06	0.11	0.06	0.06	0.05	0.05	0.03	0.03	0.01	0.06	0.05	0.04	0.05	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.90
	09/96	0.07	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02	0.02	0.03	0.01	0.04	0.05	0.08	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.60
	11/96	0.06	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.05	0.05	0.05	0.04	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.50
	02/97	0.07	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.30

the principal components from the PLS analysis. If the scores for the settled sediments are subtracted from the suspended sediments, the behaviour of the individual congeners becomes evident (e.g., site 1 shown in fig. 6). For several congeners (white bars), there is little difference between the suspended and settled sediments. These tend to be the more chlorinated compounds. For three congeners (49, 128 and 170, grey bars), there are greater concentrations in the suspended material compared with the settled sediments. This is especially evident for congener 49. The remaining congeners (black bars), are preferentially accumulated in settled sediments; these are

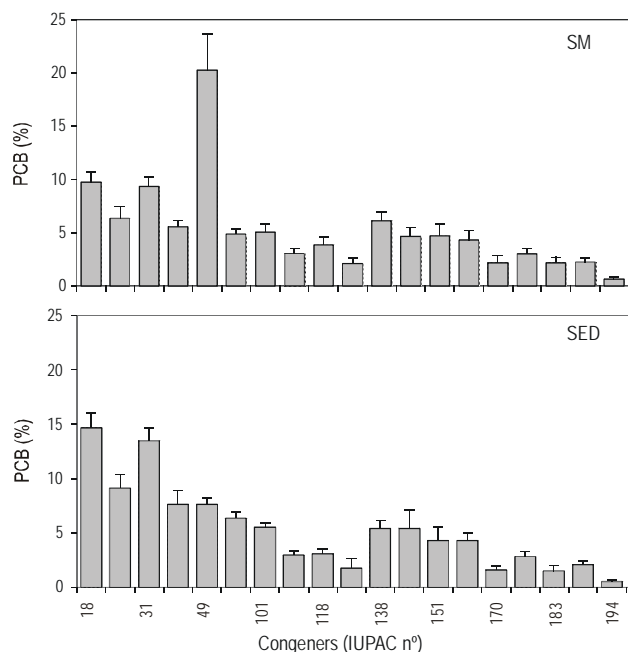


Figure 5. PCB congeners expressed as a percentage in both the suspended and settled sediments. The error bars indicate one standard deviation.

Figura 5. Congéneres de PCBs expresados como porcentaje tanto de los sedimentos suspendidos como de los depositados. Las barras de error indican una desviación estándar.

Estos procesos llevan a la formación preferencial del congénere 49 (Bedard y May, 1996). Sin embargo, probablemente no ocurre biodegradación anaerobia alguna en las partículas suspendidas, ya que éstas generalmente presentan condiciones más óxicas, por lo que la biodegradación se presenta sólo en los sedimentos depositados. Los sedimentos de la Ría Formosa son altamente anóxicos y tienen altos contenidos de MO, especialmente en las zonas con granos finos, condiciones que favorecen fuertemente la descomposición anaerobia de los PCBs. Aunque no se observan concentraciones mayores del congénere 49 en los sedimentos, hay una clara predominancia de los bifenilos triclorados y tetraclorados, la cual puede indicar la descomposición de PCBs por otros procesos.

Es posible comparar la importancia relativa de los congéneres individuales en los sedimentos suspendidos y depositados usando los componentes principales del análisis de PLS. Si se restan los valores de los congéneres en los sedimentos depositados de sus valores en los sedimentos suspendidos, se puede observar el comportamiento de los congéneres individuales (e.g., sitio 1 en fig. 6). Para varios congéneres (barras blancas), hay poca diferencia entre los sedimentos suspendidos y depositados; éstos tienden a ser los compuestos más clorados. Existen concentraciones mayores de tres congéneres (49, 128 y 170, barras grises) en el material suspendido que en los sedimentos depositados; esto es especialmente claro para el congénere 49. Los demás congéneres (barras negras) son preferentemente acumulados en los sedimentos depositados; éstos son principalmente los compuestos triclorados y tetraclorados. Esta tendencia se observa en todos los sitios.

Intuitivamente, no parece ser probable que el congénere 49 se forme en los sedimentos junto con otros compuestos triclorados y tetraclorados, pero sólo el 49 es movilizado hacia el material suspendido. Otro mecanismo para la formación del congénere 49 puede ser mediante la irradiación UV de los PCBs más clorados en los sedimentos suspendidos. La laguna está expuesta a altos niveles de luz UV, especialmente entre mediodía y las 3 p.m., los cuales se incrementan aún más durante el verano (M.J. Bebianno, com. pers.). Existen evidencias de degradación anaerobia de HPAs en el mismo sistema ya que los sedimentos superficiales también reciben altos niveles

mainly tri- and tetra-chlorinated compounds. This trend is seen at all sites.

It does not seem intuitively likely that congener 49 is formed in the sediments together with other tri- and tetra-chlorinated compounds, but only 49 is mobilized into the suspended matter. Another mechanism for the formation of congener 49 may be through UV irradiation of more highly chlorinated PCBs in the suspended sediments. The lagoon is exposed to high levels of UV light, especially between noon and 3 p.m., and these increase during the summer (M.J. Bebianno, pers. comm.). There is evidence of anaerobic PAH degradation in the same system since the surface sediments also receive high UV levels (Mudge and Bebianno, unpub. data). Other authors have found similar pathways in laboratory systems (Miao *et al.*, 1999; Oida *et al.*, 1999).

In mesotidal estuaries, like the Ria Formosa lagoon, resuspension of surface sediments occurs during each tidal cycle (Vale *et al.*, 1993). Therefore, the particles collected in the sediment traps are probably a mixture of the suspended particles circulating in the system and resuspended particles from the surface sediments (Ferreira and Vale, 1996), which could account for the same predominance of these less chlorinated PCBs in the suspended matter.

The non-appearance of the higher contributions of congener 49 in the sediment profiles may be explained by the large amount of sediment sample taken (top 3 cm), which is representative of a few years of deposition. This would tend to dilute any recently formed congeners at the surface where UV irradiation is greatest.

There is also the possibility of atmospheric deposition of PCBs. This process of environmental contamination would favour the less chlorinated biphenyls and would also give greater contributions in the summer, when volatilization of PCBs is more significant (Dickhut and Gustafson, 1995). A combination of all these processes is probably occurring in the Ria Formosa lagoon. This would explain why no seasonal differences were found in the PCB levels in the particulate matter: in summer, there may be a greater contribution from atmospheric deposition and in winter, land run-off would dominate.

Conclusions

Suspended sediments showed higher concentrations of PCBs compared with the settled sediments. The same result is obtained when the data are expressed either on a dry weight basis or per unit OM. There were no temporal differences in the concentrations, although spatial variations were apparent.

Due to the sandy nature of some sites, OM influenced the spatial distribution of the total PCBs in both phases.

The PLS analysis indicates that the suspended matter is the source of PCBs to the sediment and not the other way around. There is also considerable overlap between the signatures as the suspended sediments may have a similar origin. However, site 3 is different to the others since it is located near the major

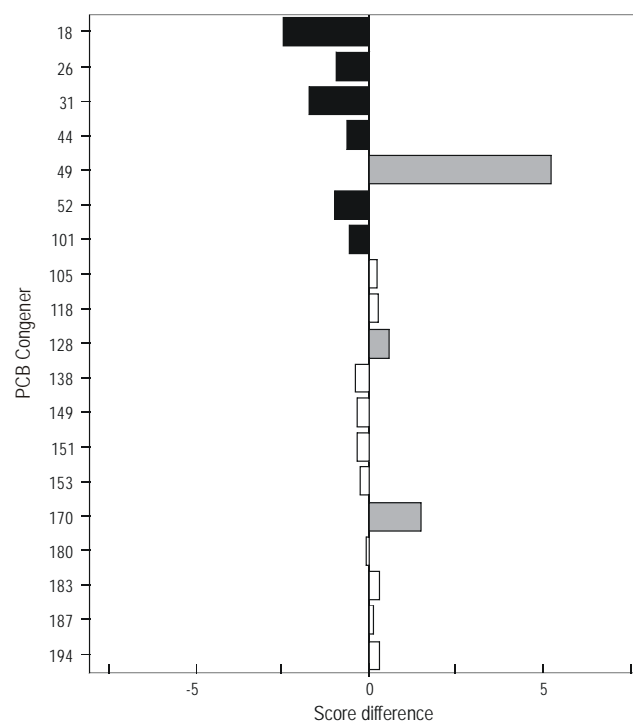


Figure 6. Difference in the principal components analysis score between the suspended sediment signature and the settled sediment signature.

Figura 6. Diferencia en los resultados del análisis de componentes principales entre las huellas de los sedimentos suspendidos y los sedimentos depositados.

de UV (Mudge y Bebianno, datos no publicados). Otros autores han encontrados procesos similares en sistemas de laboratorio (Miao *et al.*, 1999; Oida *et al.*, 1999).

En estuarios mesomareales, como la Ría Formosa, la resuspensión de sedimentos superficiales ocurre durante cada ciclo de marea (Vale *et al.*, 1993). Por tanto, las partículas recolectadas en las trampas de sedimentos probablemente sean una mezcla de partículas suspendidas en circulación dentro del sistema y partículas resuspendidas de los sedimentos superficiales (Ferreira y Vale, 1996), lo que podría explicar la misma predominancia de estos PCBs menos clorados en el material suspendido.

El que no aparezcan en los perfiles de sedimento las mayores contribuciones del congénere 49 puede ser explicado por la gran cantidad de muestra de sedimento que se tomó (primeros 3 cm), la cual representa unos cuantos años de depósito. Esto tendería a diluir los congéneres recién formados en la superficie donde la irradiación de UV es mayor.

También existe la posibilidad del depósito atmosférico de PCBs. Este proceso de contaminación ambiental favorecería los bifenilos menos clorados y daría mayores contribuciones en el verano, cuando la volatilización de los PCBs es más significativa (Dickhut y Gustafson, 1995). Es probable que una combinación de todos estos procesos esté ocurriendo en la

outlet of the lagoon and is on sandy sediments. Similar PLS analysis using published Aroclor compositions suggests that the low chlorinated mixtures (e.g., Aroclor 1242) are the best source for the sediments and that the more highly chlorinated mixtures (e.g., Aroclor 1254) poorly explain the variance in the data. For the suspended sediments, the overall fit from the Aroclors is much worse, though Aroclor 1242 and 1248 best explained the variance at sites 1 and 5. This may be due to the altered nature of the PCB mixture in the sediments because they undergo degradation and dechlorination.

When PCA is used to compare the congener distribution in both the suspended and settled sediments, no differences are found between the large PCBs. The tri- and tetra-chlorinated PCBs are present in the settled sediments in higher concentrations compared with the suspended sediments, where congener 49 (and to a lesser extent congeners 128 and 170) is relatively enriched. It is postulated that the tri- and tetra-chlorinated PCBs are formed in the sediments by anaerobic dechlorination, but congener 49 is formed in the suspended matter or at the surface of the anaerobic sediments through a UV degradation pathway.

References

- Abdullah, M.I., Ringstad, O. and Kveseth, N.J. (1982). Polychlorinated biphenyls in the sediments of the inner Oslofjord. *Water Air Soil Pollut.*, 18: 485–497.
- Abramowicz, D.A., Brennan, M.J., van Dort, H.M. and Gallagher, E.L. (1993). Factors influencing the rate of polychlorinated biphenyl dechlorination in Hudson River sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 27(6): 1125–1131.
- Baldi, F., Bargagli, R., Focardi, S. and Fossi, C. (1983). Mercury and chlorinated hydrocarbons in sediments from the Bay of Naples and adjacent marine areas. *Mar. Pollut. Bull.*, 14(3): 108–111.
- Ballschmitter, K. and Zell, M. (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 302: 20–31.
- Bebiano, M.J. (1995). Effects of pollutants in the Ria Formosa lagoon, Portugal. *Sci. Total Environ.*, 171: 107–115.
- Bedard, D.L. and May, R.J. (1996). Characterization of the polychlorinated biphenyls in the sediments of woods pond: Evidence for microbial dechlorination of Aroclor 1260 *in situ*. *Environ. Sci. Technol.*, 30(1), 237–245.
- Bedard, D.L. and Quensen, J.F. (1995). Microbial reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls. In: L.Y. Young and C.E. Cerniglia (eds.), *Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals*. Wiley-Liss, New York, pp. 127–216.
- Borglin, S., Wilke, A., Jepsen, R. and Lick, W. (1996). Parameters affecting the desorption of hydrophobic organic chemicals from suspended sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15(10): 2254–2262.
- Camacho-Ibar, V. F. and McEvoy, J. (1996). Total PCBs in Liverpool Bay sediments. *Mar. Environ. Res.*, 41(3): 241–263.
- Castro, O. and Vale, C. (1995). Total PCB-organic matter correlation in sediments from three estuarine areas of Portugal. *Neth. J. Aquat. Ecol.*, 29(3–4): 297–302.
- Dannenberger, D. (1996). Chlorinated microcontaminants in surface sediments of the Baltic Sea: Investigations in the Belt Sea, the Arkona Sea and the Pomeranian Bight. *Mar. Pollut. Bull.*, 32(11): 772–781.
- Ría Formosa. Esto explicaría el por qué no se encontraron diferencias estacionales en los niveles de PCBs en el material particulado: en verano, puede haber mayor contribución del depósito atmosférico y en invierno, dominaría el escurrimiento terrestre.

Conclusiones

Los sedimentos suspendidos mostraron concentraciones mayores de PCBs en comparación con los sedimentos depositados. Se obtiene el mismo resultado cuando los datos se expresan en términos de peso seco o por unidad de MO. No se encontraron diferencias temporales en las concentraciones, aunque sí fueron aparentes variaciones espaciales.

Por la naturaleza arenosa de algunos sitios, la MO afectó la distribución espacial de tPCB en ambas fases.

El análisis de PLS indicó que el material suspendido es la fuente de PCBs para el sedimento y no viceversa. También existe un traslape considerable entre huellas ya que los sedimentos suspendidos pueden tener el mismo origen. Sin embargo, el sitio 3 difiere de los otros ya que se localiza cerca del efluente principal de la laguna y tiene sedimentos arenosos. Un análisis similar de PLS usando composiciones de Aroclors publicadas sugiere que las mezclas menos cloradas (e.g., Aroclor 1242) son las mejores fuentes de PCBs para los sedimentos y que las mezclas con mayor clorinación (e.g., Aroclor 1254) no explican bien la varianza de los datos. Para los sedimentos suspendidos, el ajuste global de los Aroclors es mucho peor, aunque los Aroclors 1242 y el 1248 explicaron mejor la varianza en los sitios 1 y 5. Esto puede deberse a la naturaleza alterada de la mezcla de PCBs en los sedimentos porque éstos experimentan degradación y desclorinación.

Cuando se utiliza el PCA para comparar la distribución de congéneres tanto en los sedimentos suspendidos como en los depositados no se encontraron diferencias entre los PCBs mayores. Los PCBs triclorados y tetraclorados están presentes en los sedimentos depositados en mayores concentraciones que en los sedimentos suspendidos, donde el congénere 49 (y en menor grado los congéneres 128 y 170) está relativamente enriquecido. Se postula que los bifenilos triclorados y tetraclorados se forman en los sedimentos por desclorinación anaerobia, pero el congénere 49 se forma en el material suspendido o en la superficie de los sedimentos anaeróbicos por vía de la degradación por irradiación UV.

Traducido al español por Christine Harris.

DGA (1995). *Relatório do Estado do Ambiente 1994*. Direcção Geral do Ambiente, Lisbon.

Dickhut, R.M. and Gustafson, K.E. (1995). Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to southern Chesapeake Bay. *Mar. Pollut. Bull.*, 30(6): 385–396.

Falcão, M. and Vale, C. (1990). Study of the Ria Formosa ecosystem: Benthic nutrient remineralization and tidal variability of nutrients in the water. *Hydrobiologia*, 207: 137–146.

- Ferreira, A. M. and Vale, C. (1995). The importance of runoff to DDT and PCB inputs to the Sado Estuary and Ria Formosa. *Neth. J. Aquat. Ecol.*, 29(3–4): 211–216.
- Ferreira, A.M. and Vale, C. (1996). The differences of PCB and lipid levels between settling/resuspended materials and surface sediments of the Sado Estuary. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Adv. Limnol.*, 47: 547–552.
- Ferreira, A.M. and Vale, C. (1998). PCB accumulation and alterations of lipids in two length classes of the oyster *Crassostrea angulata* and of the clam *Ruditapes decussatus*. *Mar. Environ. Res.*, 45(3): 259–268.
- Ferreira, A.M., Castro, O. and Vale, C. (1989). Factors controlling PCBs and DDT variations in the upper Sado Estuary. *International Symposium on Integrated Approaches to Water Pollution Problems*, Lisbon.
- Flanagan, W.P. and May, R.J. (1993). Metabolite detection as evidence for naturally occurring aerobic PCB biodegradation in Hudson River sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 27(10): 2207–2212.
- Frame, G.M., Cochran, J.W. and Boewadt, S.S. (1996). Complete PCB congener distributions for 17 Aroclor mixtures determined by 3 HRGC systems optimized for comprehensive, quantitative, congener-specific analysis. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 19: 657–668.
- Geladi, P. and Kowalski, B.R. (1986). Partial least squares regression. A tutorial. *Anal. Chim. Acta*, 185: 1–17.
- Hope, B., Scatolini, S., Titus, E. and Cotter, J. (1997). Distribution patterns of polychlorinated biphenyl congeners in water, sediment and biota from Midway Atoll (North Pacific Ocean). *Mar. Pollut. Bull.*, 34(7): 548–563.
- Hutzinger, O., Safe, S. and Zitko, V. (1980). *The Chemistry of PCBs*. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Lake, J.L., Pruell, R.J. and Osterman, F.A. (1992). An examination of dechlorination processes and pathways in New Bedford Harbor sediments. *Mar. Environ. Res.*, 33: 31–47.
- Larsen, P.F., Gadbois, D.F. and Johnson, A.C. (1985). Observations on the distribution of PCBs in the deep-water sediments of the Gulf of Maine. *Mar. Pollut. Bull.*, 16(11): 439–442.
- Larsson, P. and Soderghem, A. (1987). Transport of polychlorinated biphenyls (PCBs) in freshwater mesocosms from sediment to water and air. *Water Air Soil Pollut.*, 36: 33–46.
- Miao, X.S., Chu, S.G. and Xu, X.B. (1999). Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane. *Chemosphere*, 39(10): 1639–1650.
- Mudge, S.M. and Bebianno, M.J. (1997). Sewage contamination following an accidental spillage in the Ria Formosa, Portugal. *Mar. Pollut. Bull.*, 34(3): 163–170.
- Mudge, S.M. and Seguel, C.G. (1999). Organic contamination of San Vicente Bay, Chile. *Mar. Pollut. Bull.*, 38(11): 1011–1021.
- Mudge, S.M., Bebianno, M.J., East, J.A. and Barreira, L. (1999). Sterols in the Ria Formosa Lagoon, Portugal. *Water Res.*, 33(4): 1038–1048.
- Naftz, D.L. (1996). Pattern recognition analysis and classification modeling of selenium-producing areas. *J. Chemometrics*, 10(4): 309–324.
- Natarajan, M.R., Wu, W.M., Wang, H., Bhatnagar, L. and Jain, M.K. (1998). Dechlorination of spiked PCBs in lake sediment by anaerobic microbial granules. *Water Res.*, 32(10): 3013–3020.
- Oida, T., Barr, J.R., Kimata, K., McClure, P.C., Lapeza, C.R., Hosoya, K., Ikegami, T., Smith, C.J., Patterson, D.G. and Tanaka, N. (1999). Photolysis of polychlorinated biphenyls on octadecylsilylated silica particles. *Chemosphere*, 39(11): 1795–1807.
- Pereira, W.E., Rostad, C.E., Chiou, C.T., Brinton, T.I., Barber, L.B., Demcheck, D.K. and Demas, C.R. (1988). Contamination of estuarine water, biota and sediment by halogenated organic compounds: A field study. *Environ. Sci. Technol.*, 22(7): 772–778.
- Philips, D.J.H. (1995). The chemistries and environmental fates of trace metals and organochlorines in aquatic ecosystems. *Mar. Pollut. Bull.*, 31(4–12): 193–200.
- Piérard, C., Budzinski, H. and Garrigues, P. (1996). Grain-size distribution of polychlorobiphenyls in coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2776–2783.
- Sawhney, B.L. (1986). Chemistry and properties of PCBs in relation to environmental effects. In: J.S. Waid (ed.), *PCBs and the Environment*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 47–64.
- Sawhney, B.L., Frink, C.R. and Glowka, W. (1981). PCBs in the Housatonic River: Determination and distribution. *J. Environ. Qual.*, 10(4): 444–448.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. and Imboden, D.M. (1993). *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley, New York.
- Sokol, R.C., Kwon, O.S., Bethoney, C.M. and Rhee, G.Y. (1994). Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in St. Lawrence River sediments and variations in dechlorination characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 28(12): 2054–2064.
- Sprung, M. (1994). Macrobenthic secondary production in the intertidal zone of the Ria Formosa, a lagoon in southern Portugal. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 38: 539–558.
- Thompson, A., Allen, J.R., Dodoo, D., Hunter, J., Hawkins, S.J. and Wolff, G.A. (1996). Distribution of chlorinated biphenyls in mussels and sediments from Great Britain and the Irish Sea coast. *Mar. Pollut. Bull.*, 32(2): 232–237.
- Tyler, A.O. and Millward, G.E. (1996). Distribution and partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in the Humber Estuary, UK. *Mar. Pollut. Bull.*, 32(5): 397–403.
- Vale, C., Cortesão, C., Castro, O. and Ferreira, A.M. (1993). Suspended-sediment response to pulses in river flow and semidiurnal and fortnightly tidal variations in a mesotidal estuary. *Mar. Chem.*, 43: 21–31.
- Yunker, M.B., MacDonald, R.W., Velthamp, D.J. and Cretney, W.J. (1995). Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary: Integration of multivariate and biomarker approach. *Mar. Chem.*, 49(1): 1–50.