

DETERMINACIÓ DE RESIDUS DE TENSIOACTIUS EN LLOTS DE DEPURADORES URBANES I INDUSTRIALS

C. Maldonado, N. Chalaux i J. M. Bayona¹

RESUM

Les plantes de tractament d'aigües residuals generen quantitats importants de residus sòlids. L'aprofitament d'aquests llots com a adobs agrícoles es considera un destí molt més atractiu que la incineració o bé l'abocament.

La problemàtica de la contaminació d'aquests llots per compostos inorgànics (p.e. metalls pesants, nitrogen, fòsfor) és ben coneguda i està regulada per disposicions legals. Ara bé, la presència de contaminants orgànics en aquests adobs i el seu posterior impacte al medi és un tema molt menys conegut, atesa la problemàtica analítica que comporta.

En aquest treball s'ha realitzat la determinació de residus de tensioactius en llots de depuradores urbanes i industrials. Els compostos estudiats són els compostos refractaris a la degradació relacionats amb les principals famílies de tensioactius. Així, s'han determinat per als aniònics, els alquilben-

zens lineals (LABs) precursors de síntesi dels alquilbenzensulfonats (LAS); per als no iònics, els alquilfenols (Aps), metabòlits finals dels alquilfenols polietoxilats (APNEOs); per als catiònics, les trialkilamines (TAMs), precursors de síntesi del *ditallowdimethylammonium chloride* (DTDMAC). S'ha desenvolupat una metodologia analítica que permet la determinació d'aquest tipus de contaminants orgànics així com d'altres coneguts com a prioritaris, els quals no tractarem. Hem aplicat aquesta metodologia a mostres de llots primaris de depuradora de Sant Adrià de Besòs i de llot secundari de Los Angeles (EEUU).

Pel que fa als residus de tensioactius s'han detectat valors de $9 \cdot 10^{-4}$ -0,4 mg/g de nonilfenols (NPs), 0,11-1,92 mg/g de TAMs i 25-205 mg/g de LABs. La toxicitat i persistència dels NPs és ben coneguda. Malauradament, tot i les elevades concentracions de TAMs en llots de depuradora, no es disposa d'estudis toxicològics, encara que hi ha evidències de la seva bioacumulació.

1. Departament de Química Ambiental. CID-CSIC. c/ Jordi Girona, 18-26. 08034 Barcelona. Tel. 4006100. Fax 2045904.

PARAULES CLAU: bioacumulació, toxicitat.

RESUMEN

Las plantas de tratamiento de aguas residuales generan cantidades importantes de residuos sólidos. La utilización de estos lodos como abono en agricultura se considera un destino mucho más atractivo que su incineración o vertido.

La problemática de la contaminación de estos lodos por compuestos inorgánicos (p.ej. metales pesados, nitrógeno, fósforo) es bien conocida y existen disposiciones legales que la regulan. Ahora bien, la presencia de contaminantes orgánicos en estos abonos y su posterior impacto en el medio es un tema mucho menos conocido debido a la problemática analítica que comporta.

En el presente trabajo se ha realizado la determinación de residuos de tensioactivos en lodos de depuradoras urbanas e industriales. Los compuestos estudiados son los compuestos refractarios a la degradación relacionados con las principales familias de tensioactivos. Así, se han determinado para los aniónicos, los alquilbenzenos lineales (LABs) precursores de síntesis de los alquilbensulfonatos (LAS); para los no iónicos, los alquilfenoles (Aps), metabolitos finales de los alquilfenoles polietoxilados (APNEOs); para los catiónicos, las trialquilaminas (TAMs), precursoras de síntesis del *ditallowdimethylammonium chloride* (DTDMAC). Se ha desarrollado una metodología analítica que permite la determinación de este tipo de contaminantes orgánicos así como de otros conocidos como prioritarios, los cuales no trataremos. Hemos aplicado esta metodología en

muestras de lodo primario de la depuradora de San Adrián de Besós y de lodo secundario de Los Angeles (EEUU).

En cuanto a residuos de tensioactivos se han detectado valores de $9 \cdot 10^{-4}$ -0,4 mg/g de nonilfenoles (Nps), 0,11-1,92 mg/g de TAMs y 25-205 (g/g de LABs. La toxicidad y persistencia de los Nps es bien conocida. Desgraciadamente, a pesar de las elevadas concentraciones de TAMs en lodos de depuradora, no se dispone de estudios toxicológicos, aunque existen evidencias de su bioacumulación.

PALABRAS CLAVE: bioacumulación, toxicidad.

ABSTRACT

Wastewater treatment plants produce large amounts of solid residues. The use of sewage sludges as fertilisers in agriculture is considered a better option than incineration or dumping.

The inorganic pollution of those sludges (heavy metals, nitrogen, phosphorous) is well known and the permitted levels are controlled. However, the occurrence of organic pollutants in these fertilisers and their subsequent impact on the environment is not so well known owing to the difficulties in the analytical procedures.

In this study, hydrophobic surfactant residues in urban and industrial sewage sludges were determined. The compounds studied are refractory to degradation and are related to the main

surfactant groups. Linear alkylbenzenes (LABs), precursors of the linear alkylbenzene sulfonates (LAS), alkylphenols (APs), final metabolites of polyethoxylated alkylphenols (APNEOs), and trialkylamines (TAMs), precursors of the synthesis of ditallowdimethylammonium chloride (DTDMAC), were determined as representative of the major surfactant classes. An analytical method was developed that allows the determination of this kind of organic pollutants as well as priority organic pollutants. This methodology has been applied to primary sludge samples from Sant Adrià (Barcelona) and in secondary sludges from Los Angeles (California).

As far as surfactant residues are concerned, the detected values were found at $9 \cdot 10^{-4}$ –0.4 mg/g of nonilphenols, 0.11–1.92 mg/g of TAMs and 25–205 (g/g of LABs. The toxicity and persistence of NPs is well known. Unfortunately, although there are high concentrations of TAMs in sewage sludges, as well as evidence for bio-accumulation, toxicological studies are not yet available.

KEY WORDS: bio-accumulation, toxicity.

1. TRAÇADORS URBANOINDUSTRIALS. TENSIOACTIUS I PRODUCTES RELACIONATS

El terme *tensioactiu* comprèn totes aquelles substàncies que tenen la particularitat de reduir la tensió superficial d'un líquid. Gràcies a aquestes propietats són utilitzats per netejar, mullar su-

perfícies, emulsificar i/o dispersar. Constitueixen, per tant, articles de gran consum en les societats desenvolupades i, per la seva naturalesa, es troben en elevades concentracions a les aigües residuals urbanes. Els detergents que es comercialitzen contenen de 5 a 40 % de tensioactiu en funció de l'estructura química d'aquest, i de l'ús, textura (líquid granulós, barra) i fabricant del tensioactiu. S'estima que a l'Europa occidental es consumeix més d'un milió de tones de tensioactiu per any. En països industrialitzats, el consum per habitant varia de 30 a 70 g/dia (Rapaport i Eckhoff, 1990), tot i que dades més recents descriuen un consum superior a l'Estat espanyol (45 g/dia; Giger 1995, comunicació personal). El consum d'aquests productes en països desenvolupats (Europa Occidental, Amèrica del Nord, Japó...) és molt més gran que a la resta de països.

Els tensioactius són compostos orgànics amb dues parts diferenciades: una d'hidrofílica i una d'hidrofòbica. S'acostumen a classificar per la càrrega iònica dels grups hidrofílics. Així tenim els aniònics (no iònics), catiònics i amfotèrics. Els aniònics han estat sempre el grup més important pel que fa a la producció industrial. Actualment encara representen el 70 % del consum anual total, mentre que els no iònics, catiònics i amfotèrics tenen una contribució força inferior (Ainsworth, 1994).

Per tal de poder traçar la contaminació deguda als tensioactius, s'han avaluat els marcadors de contaminació, que són substàncies difícilment degradables que poden ser residus o productes de degradació d'aquests i llur identi-

ficació en els diferents compartiments ambientals pot ser utilitzada per traçar les vies de transport, les regions de concentració i els efectes a curt termini de les emissions de contaminants al medi ambient.

1.1. Tensioactius aniònics i alquilbenzens linials (LABs)

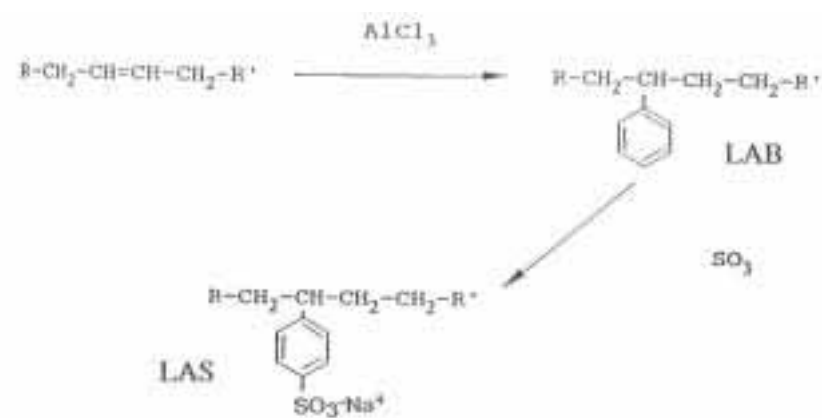
Els tensioactius aniònics més utilitzats són els alquilbenzens sulfonats (LAS). Des de la dècada dels cinquanta, els alquilbenzens de cadena llarga s'han produït industrialment com a matèria primera per a la síntesi d'alquilbenzens sulfonats (ABS), tensioactius aniònics. Fins l'any 1965 els alquilbenzens es generaven per alquilació *Friedel-Craft* de benzè amb tetrapropilè. Aquesta reacció genera una barreja complexa de fenilalcans (TABs) amb les cadenes molt ramificades. A causa de llur estabilitat química, els ABS resultaren ser un greu problema ambiental (formació d'escumes persistents tant en aigües continentals com residuals)

(Greek, 1988 i 1990; Greek i Layman, 1989). Finalment foren reemplaçats cap a l'any 1965 pels alquilbenzens sulfonats lineals (LAS), que són el producte final de la reacció de sulfonació dels alquilbenzens de cadena llarga lineal (LABs) (Eganhouse, 1986; Gledhill *et al.*, 1991). La proporció de LAS al detergent que es comercialitza és d'un 10 a un 30 %. La reacció de sulfonació no és completa. Aquest fet s'ha evidenciat en trobar d'un 1 % a un 3% de LABs de C10-C14 del total de LAS (Ishiwatari *et al.*, 1983).

A la figura 1 es mostra una de les dues possibles vies de síntesi industrial d'alquilbenzens sulfonats (LAS) (Cavalli *et al.*, 1992).

S'ha comprovat (Ishiwatari *et al.*, 1983; Takada i Ishiwatari, 1987; Gledhill *et al.*, 1991; Takada i Ishiwatari, 1992) que la relació LAS/LABs disminueix a mesura que ens allunyem de la font contaminant, amb la qual cosa trobem una biodegradació selectiva dels LAS respecte als LABs, i una persistèn-

FIG. 1. Síntesi industrial dels alquilbenzens sulfonats (LAS)



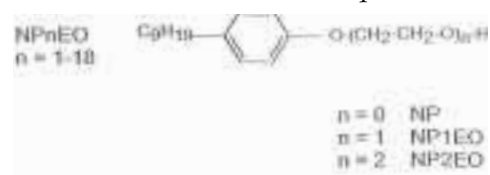
cia d'aquests darrers. Totes aquestes característiques els confereixen el caràcter de traçadors moleculars dels tensioactius aniònics, presents a les aigües residuals domèstiques.

1.2. Tensioactius no iònics i alquilfenols (APs)

Els tensioactius no iònics representen el 30 % de la producció global de tensioactius. S'utilitzen en productes d'ús domèstic i sobretot a la indústria (tèxtil, pells adobades, pintures, galvanica, metal·lúrgica, etc.).

Els alcohols alifàtics de cadena lineal polietoxilats (AEO) i els alquilfenols polietoxilats (APEO) són els tensioactius no iònics més utilitzats en el camp industrial. El grau de toxicitat de l'AEO i de l'APEO és relativament baix, però a les plantes de tractament d'aigües residuals, durant el tractament biològic, els APEO són transformats en metabòlits refractaris molt més tòxics que els productes inicials. La biodegradació dels nonilfenols polietoxilats (NPEO) (figura 2) té lloc de manera que s'eliminen successivament els grups etoxils fins a arribar al nonilfenol dietoxilat, al monoetoxilat i al nonilfenol, que són més hidrofòbics i es degraden més lentament. Aquests últims metabòlits mos-

FIG. 2. Estructura i abreviaments dels tensioactius no iònics més importants



tren una forta tendència a adsorbir-se a les superfícies orgàniques i són altament tòxics (Brunner *et al.*, 1988).

S'ha detectat també la presència dels àcids nonilfenoxicarboxílics, productes de l'oxidació bacteriana del grup alcohol terminal de les cadenes polietoxilades. Els àcids s'obtidrien com a producte d'un tractament amb degradació aeròbica d'aigües, mentre que els nonilfenols resultarien d'un tractament amb llots anaeròbics.

Els productes de degradació dels AEO són alcohols lineals de cadena llarga que no presenten toxicitat, i per tant no són motiu de preocupació ambiental.

1.3. Tensioactius catiònics i trialkilamines (TAMs)

Els tensioactius catiònics, tot i gaudir d'una contribució menor al 10 % de la producció global de tensioactius, són els que s'estan desenvolupant més ràpidament (Greek, 1988; 1990). El principal ús d'aquest tipus de compostos és com a suavitzants de teixits i agents antiestàtics, tant a la indústria tèxtil com en preparats per a ús domèstic. Entre tots els suavitzants el més emprat amb diferència ha estat la sal d'amoni quaternari *ditallowdimethylammonium chloride* (DTDMAC). La síntesi del DTDMAC es mostra a la figura 3. Per assolir l'activitat del producte final no cal una purificació extensiva, per tant, el tensioactiu catiònic comercial està associat a una barreja dels materials de partida i d'intermediaris de reacció. Així el DTDMAC incorporat als detergents d'ús domèstic té una concentració d'alquilnitrils de cadena

FIG. 3. Síntesi del tensioactiu catiónic DTDMAC (III). Els intermedis sintètics s'indiquen tot seguit: I: alquil nitrils de cadena llarga (LANs) i II: TAMs



llarga (LANs) de C₁₄-C₁₈ de 300-320 µg/g i de 450-500 µg/g de trialquilamines (TAMs) (Fernández *et al.*, 1991).

Tot i que aparentment els tensioactius catiónics s'eliminen eficaçment a les plantes de tractament d'aigües residuals amb llots activats (> 90 %) (Boething i Lynch, 1992) es troben en diferents matrius ambientals. Com que aquests productes presenten una gran adsorció en sòls i argiles i persisteixen en condicions anaeròbiques, els llots digerits anaeròbicament es veuen enriquits de forma considerable en DTDMAC (Fernández *et al.*, 1996).

Les TAMs, a diferència dels LANs, han resultat ser molt persistents a la biodegradació (Valls *et al.*, 1989*b*; 1990), però es desconeix l'efecte que poden provocar en el medi marí.

2. METODOLOGIA ANALÍTICA

2.1. Extracció i fraccionament

L'extracció de la matèria orgànica de totes les matrius s'ha realitzat amb

un Soxhlet, tot emprant diclorometà-metanol (2:1) durant 24 hores. L'extracte orgànic s'ha fraccionat per cromatografia en columna, utilitzant alúmina neutra com a adsorbent. Es recolliren dues fraccions: i) 10 ml hexà, ii) 10 ml diclorometà-metanol (1:1).

Els LABs es recullen a la primera fracció i posteriorment són analitzats per cromatografia de gasos acoplada a l'espectrometria de masses (GC-MS).

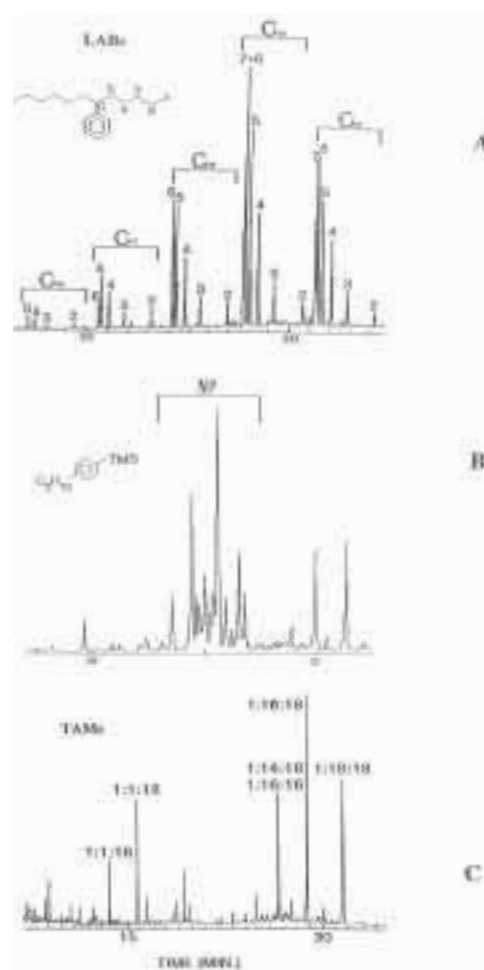
Els NPs i les TAMs elueixen la segona fracció. Per tal d'aconseguir una bona resolució, l'anàlisi instrumental dels nonilfenols requereix una derivació. L'ur derivació amb el reactiu silitant BSTFA (Valls *et al.*, 1989*a*) i posterior determinació per cGC-FID és el mètode més senzill. Quan les mostres que s'han d'analitzar tenen nivells baixos de NPs, llur determinació amb un detector universal esdevé impossible, per la manca de sensibilitat i selectivitat: cal recórrer a l'anàlisi per cGC-MS-SIM.

Les trialquilamines es determinen per cromatografia de gasos, emprant un detector selectiu per nitrogen i fòsfor (NPD) per evitar possibles interferències.

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la taula 1 es presenten els nivells de LABs, TAMs i NPs trobats als llots de les depuradores estudiades en aquest treball juntament amb altres dades descrites a la bibliografia. A la figura 4 es mostren els cromatogrames obtinguts per cada compost.

FIG. 4. A) Cromatograma de LABs (GC-FID; columna cromatogràfica: DB5). C_i indica el nombre d'àtoms de carboni de la cadena; els números a sobre dels pics indiquen la posició de substitució del fenil a la cadena alifàtica. B) Cromatograma (GC-FID) de nonilfenols sililats amb el reactiu BSTFA. C) Cromatograma GC-NPD (columna cromatogràfica DB5) de les TAMs d'una cadena llarga de 16 i 18 àtoms de carboni, i de dues cadenes llargues de 14:18, 16:16, 16:18 i 18:18 àtoms de carboni



En el cromatograma (A) de la figura 4 s'han identificat els alquilbenzens lineals amb cadenes alquílques de 10 a 13 àtoms de carboni. Hom pot observar un predomini dels isòmers que presenten el grup fenílic a les posicions centrals de la cadena alquílca (6,5), que són les més refractàries a la biodegradació. Aquest fet és indicatiu del tipus de tractament que s'ha aplicat als llots, ja que a les formulacions de tensioactius tots els isòmers es troben a concentracions similars. La figura 4B mostra la distribució de nonilfenols sililats. Els NPs formen una família d'isòmers molt complexa. La diversitat de pics és deguda al fet que la cadena alquílca unida al fenil no és lineal, per la qual cosa són possibles diverses ramificacions. Per altra banda, dependent de la posició de la substitució de la cadena alquílca, sorgeix una altra font d'isòmers. A la figura 4C s'observen les alquilamines d'una i dues cadenes llargues (TAMs) on predominen les últimes ja que són les més hidrofòbiques i persistents (Valls *et al.*, 1989c).

Els nivells de NPs detectats a Sant Adrià són molt inferiors als descrits a la bibliografia (taula 1), d'acord amb la poca efectivitat del tractament primari per la degradació de NPnEOs: més del 50 % es troba com a NPnEOs ($n = 3-20$) (Kvestak *et al.*, 1994). D'aquesta taula també cal destacar les diferències entre els llots activats (tractament secundari aeròbic d'aigües residuals) i els llots digerits anaeròbicament. El tractament aplicat determina el destí final d'aquests tensioactius. La digestió anaeròbica genera gairebé exclusivament NPs (Ahel *et al.*, 1986), que s'adsorbeixen quantitativament en llots. En el tractament secundari aeròbic, en canvi, la degradació

TAULA I. Concentracions de LABs, NPs i TAMs a les depuradores estudiades en aquest treball i altres dades de la bibliografia

	CONCENTRACIÓ	DEPURADORA	TRACT*	REFERÈNCIA
LABs (µg/g)	25-84 (47)	St. Adrià de Besòs (Barcelona)	P	Chaloux, 1996
	23-50	Barcelona	P	Valls <i>et al.</i> , 1989
	206	Anglaterra	P	Holt i Bernstein, 1991
	58-78	*	LA	*
	159-165 (162)	*	DA	Sweetman, 1994
NPs (mg/g)	205	JWPCP (Los Angeles)	DA	Chaloux, 1996
	44-433 (204)	USA	DA	Eganhouse <i>et al.</i> , 1988
	9*10 ⁻² -0,02 (0.01)	St. Adrià de Besòs (Barcelona)	P	Chaloux, 1996
	0,08-0,5 (0.3)	Suïssa	LA	Giger <i>et al.</i> , 1984
	0,64-2.2 (1.23)	*	DA	Brunner <i>et al.</i> , 1988
	0,12-0,65 (0.3)	*	LA	*
	0,4-1,1 (0.7)	Suècia	DA	Wahlberg <i>et al.</i> , 1990
	0,03-0,1 (0.07)	*	LA	*
	0,33-0,64 (0.48)	Anglaterra	DA	Sweetman, 1994
	0,4	JWPCP (Los Angeles)	DA	Chaloux, 1996
TAMs (mg/g)	0,41-1.92 (1.01)	St. Adrià de Besòs (Barcelona)	P	Chaloux, 1996
	0,11	JWPCP (Los Angeles)	DA	*
	0,38	Múnic (Alemanya)		Valls <i>et al.</i> , 1989

* Tipus de tractament: P-Llot primari; DA-digestió anaeròbica de llots; LA-Llots activats (aeròbi).

del compost parental forma com a metabòlits els NPECs (nonilfenol etoxicarboxilats) (n = 1, 2) i els NPnEOs (n = 0, 1, 2), que es troben principalment a l'efluent de les depuradores.

Els nivells de LABs trobats (taula 1) són comparables a les dades ja existents a la bibliografia, fet que demostra aplicacions similars.

Pel que fa a les TAMs, per la seva persistència i lipoficitat de llurs precursors de síntesi s'acumulen en grans quantitats (Valls *et al.*, 1989c). Cal tenir en compte que els nivells de concentració de TAMs a les mostres de llots (taula 1) són comparables als de coprostanol (compost abundant en residus fecals) i d'un a dos ordres de magnitud superiors als LABs.

4. CONCLUSIONS

Com a conseqüència dels nivells importants de residus de tensioactius trobats en els llots de depuradora i l'aprofitament d'aquests llots com a adobs en l'agricultura, aquests compostos poden ser emprats com a marcadors moleculars per traçar la contaminació deguda a tensioactius en sòls agrícoles.

La metodologia analítica desenvolupada permet la determinació dels residus de tensioactius més comunament emprats, en llots de depuradora. Una metodologia anàloga es podria aplicar als sòls agrícoles per determinar l'efecte contaminant dels llots de depuradora.

El tipus de marcador trobat és indicatiu del tipus de contaminació exis-

tent. Així els LABs, d'ús domèstic, són indicatius de contaminació d'origen urbà, i els NPs i les TAMs, indicatius de contaminació d'origen industrial, ja que s'utilitzen majoritàriament a la indústria.

BIBLIOGRAFIA

- AHEL, M.; GIGER, W.; KOCH, M. (1986). «Behaviour of nonionic surfactants in biological waste water treatment». A: BJORSETH, A.; ANGELETI, G. [ed.]. *Organic micropollutants in the aquatic environment*. Holanda: Reidel Publishing Company Dordrecht, p. 414-418.
- AINSWORTH, S. J. (1994). «Soaps & Detergents». *C&EN*, 24 de gener, p. 34-59.
- BOEETHLING, R. S.; LYNCH, D. G. (1992). «Anthrogenic compounds: Detergents». *The handbook of environmental chemistry*, 3, part F, p. 145-177, Ed. Oude N.t.; Springer-Verlag.
- BRUNNER, P. H.; CAPRI, S.; MARCOMINI, A.; GIGER, W. (1988). «Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxilates in sewage and sewage sludge treatment». *Wat. Res.*, 22: núm. 12, p. 1.465-1.472.
- CAVALLI, L.; DIVO, C.; GIUFRIDA, G.; PELLIZZON, P.; VALTORTA, L.; ZATTA, A. (1992). «Proceedings section, Economics and raw materials». *3RD Ceseo International Surfactants Congress & Exhibition; a World Market*, p. 105-114.
- CHALAU, N. (1996). *Dinàmica costanera de les aportacions contaminants presents als afluent urbans*. Universitat de Barcelona. 267 p. [Tesi doctoral]

- EGANHOUSE, R. P. (1986). «Long chain alkylbenzenes: their analytical chemistry, environmental occurrence and fate». *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 26, p. 241-263.
- EGANHOUSE, R. P.; OLAGUER, D. P.; GOULD, B. R.; PHINNEY, C. S., (1988). «Use of molecular markers for the detection of municipal sewage sludge at sea». *Mar. Environ. Res.*, 25, p. 1-22.
- FERNÁNDEZ, P.; VALLS, M.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. (1991). «Occurrence of cationic surfactants and related products in urban coastal environments». *Environ. Sci. Technol.*, 25, p. 547-550.
- FERNÁNDEZ, P.; ALDER, A. C.; SUTER, M. J. F.; GIGER, W. (1996). «Determination of the quaternary ammonium surfactant ditallowdimethylammonium in digested sludges and marine sediments by supercritical fluid extraction and liquid chromatography with postcolumn ion-pair formation». *Anal. Chem.*, 68, p. 921-929.
- GIGER, W.; BRUNER, P. H.; SHAFFNER, C. (1984). «4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants». *Science*, 225, p. 623-625.
- GLEDHILL, W. E.; SAEGER, V. W.; TREHY, M. L. (1991). «An aquatic environmental safety assessment of linear alkylbenzene». *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, p. 169-178.
- GREEK, B. F. (1988). «Detergents components become increasingly diverse». *C & EN*, 25 de gener, p. 21-48.
- (1990). «Detergents industry ponders products for new decade». *C & EN*, 29 de gener, p. 37-63.
- GREEK, B. F.; LAYMAN, P. L. (1989). «Higher costs spur new detergent formulations». *C & EN*, 23 de gener, p. 29-49.
- HOLT, M. S.; BERNSTEIN, S. L. (1992). «Linearalkylbenzenes in sewage sludges and sludge amended soils». *Wat. Res.*, 26, núm. 5, p. 613-624.
- ISHIWATARI, R.; TAKADA, H.; YUN, S. (1983). «Alkylbenzene pollution of Tokyo Bay sediments». *Nature*, 301, p. 599-600.
- KVESTAK, R.; TERZIC, S.; AHEL, M. (1994). «Input and distribution of alkylphenol polyethoxylates in a stratified estuary». *Mar. Chem.*, 46, p. 89-100.
- RAPPAPORT, R. A.; ECKOFF, W. S. (1990). «Monitoring linear alkylbenzene sulfonates in the environment». *Environ. Toxicol. Chem.*, 9, p. 1245.
- SWEETMAN, A. J. (1994). «Development and application of multi-residue analytical method for the determination of n-alkanes, linear alkylbenzenes, polynuclear aromatic hydrocarbons and 4-nonylphenols in digested sewage sludges». *Wat. Res.*, 28, núm. 2, p. 343-353.
- TAKADA, H.; ISHIWATARI, R. (1987). «Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokyo: distribution, source and behaviour». *Environ. Sci. Technol.*, 21, núm. 9, p. 875-883.
- (1992). «Distribution of Linear alkylbenzenes (LABs) and Linear alkylbenzenesulphonates (LAS) in Tokyo Bay sediments». *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 35, p. 141-156.
- VALLS, M.; FERNÁNDEZ, P.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. (1989a). «Broad Spectrum analysis of Organic contaminants in urban wastewaters and coastal receiving systems». A: QUAGHEBEUR, D., TEMMERMAN, I.; ANGELETTI, G. [ed.]. *Organic con-*

- taminants in waste water, sludge and sediment. Occurrence and disposal.* Elsevier Applied Science, p. 19-34.
- VALLS, M.; FERNÁNDEZ, P.; BAYONA, J. M. (1989*b*). «Fate of cationic surfactants in the marine environment. I. Bioconcentration of long chain alkyl nitriles and trialkylamines». *Chemosphere*, 19, núm.12, p. 1.819-1.827.
- VALLS, M.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. (1989*c*). «Use of trialkylamines as an indicator of urban sewage in sludges, coastal waters and sediments». *Nature*, 337, p. 722-724.
- VALLS, M.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J.; MANSOUR, M. (1990). «Fate of cationic surfactants in the marine environment. II. Photooxidation of long-chain alkylamines in aqueous media». *Chemosphere*, 20, p. 599-607.
- WAHLBERG, C; RENBERG, L.; WIDEQVIST, U. (1990). «Determination of nonylphenol ethoxylates as their pentafluorobenzoates in water, sewage sludge and biota». *Chemosphere*, 20, núm. 1-2, p. 179-195.