

## Estudio comparativo de la adsorción de alquilbenceno lineal sulfonatos y sus intermedios de degradación sobre sedimentos y organismos marinos

### A comparative study of the adsorption of linear alkylbenzene sulfonates and their biodegradation intermediates on marine sediments and organisms

M. Sáez  
V.M. León  
J.A. Rubio  
A. Gómez-Parra  
E. González-Mazo\*

Departamento de Química Física  
Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales  
Universidad de Cádiz  
Av. República Saharaui s/n  
Puerto Real, 11510 Cádiz, Spain  
\*E-mail: eduardo.gonzalez@uca.es

Recibido en diciembre de 2001; aceptado en noviembre de 2002

#### Resumen

La adsorción de alquilbenceno lineal sulfonatos (LAS) y ácidos sulfofenilcarboxílicos (SPC) sobre material en suspensión (sedimento y fitoplancton) ha sido determinada en experimentos de laboratorio. La caracterización cinética del proceso de adsorción permite establecer el tiempo para alcanzar el estado estacionario, el cual fue de 12 y 18 horas, para LAS y SPC, respectivamente. Los coeficientes de adsorción normalizados al contenido en carbono orgánico para sedimentos y el contenido lipídico para microalgas, son similares para cada compuesto, mostrando una clara relación con el carácter no polar del mismo. Así, los mayores coeficientes observados corresponden a los LAS ( $8 \times 10^3$ ). Se ha observado también una cierta dependencia con la especie de alga. Así, *Nannochloropsis gaditana* presenta coeficientes de adsorción mayores, tanto para LAS como para SPC, que *Dunaliella salina*.

*Palabras clave:* alquilbenceno lineal sulfonatos, ácidos sulfofenilcarboxílicos, adsorción, sedimentos marinos, microalgas marinas.

#### Abstract

Linear alkylbenzene sulfonate (LAS) and sulfophenylcarboxylate acid (SPC) adsorption on suspended material (sediment and phytoplankton) has been determined in laboratory experiments. The kinetic characterization of the adsorption process allows the time to the steady state to be established, which was 12 and 18 hours for LAS and SPC, respectively. Organic carbon normalized coefficients for sediment and lipid content normalized coefficients for microalgae are similar for each compound, showing a clear trend with its non-polar character. Therefore, the highest coefficients correspond to LAS ( $8 \times 10^3$ ). A clear tendency was observed for the species of alga: *Nannochloropsis gaditana* had higher partition coefficients for both LAS and SPC than *Dunaliella salina*.

*Key words:* linear alkylbenzene sulfonates, sulfophenylcarboxylic acids, adsorption, marine sediments, marine microalgae.

#### Introducción

El comportamiento de las distintas especies químicas vertidas al medio marino depende en gran medida de sus propiedades quimicofísicas, las cuales gobiernan los procesos de dispersión y distribución entre los distintos compartimentos ambientales. En el medio marino costero los sedimentos en suspensión y el fitoplancton son respectivamente los compartimentos ambientales abiótico y biótico que constituyen la

#### Introduction

The behaviour of different chemical species discharged into the marine environment largely depends on their physicochemical properties, which control the processes of dispersion and distribution among the different environmental compartments. In the coastal marine environment, suspended sediments and phytoplankton are, respectively, the abiotic and biotic environmental compartments that constitute most of the suspended

mayor parte del material en suspensión y, por tanto, en los que se produce preferentemente la dispersión de una determinada especie química en la columna de agua.

Los tensioactivos son sustancias anfífilas, por lo que poseen una gran actividad superficial presentando elevada afinidad por las interfases. El alquilbenceno lineal sulfonato (LAS) es el tensioactivo aniónico más empleado en la formulación de los detergentes de uso doméstico. A pesar de su elevada biodegradabilidad, su presencia ha sido detectada en ecosistemas costeros y marinos (González-Mazo *et al.*, 1997a; González-Mazo *et al.*, 1998; León *et al.*, 2002), así como la de sus intermedios de degradación, los ácidos sulfofenilcarboxílicos (SPC) (González-Mazo *et al.*, 1997b; León *et al.*, 2002).

El amplio consumo de LAS junto con sus elevadas concentraciones observadas en sedimentos (González-Mazo *et al.*, 1998; León, 2001) han suscitado un creciente interés por los procesos de adsorción. En la bibliografía se encuentran varios estudios de adsorción del LAS a lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales, así como sistemas continentales (Matthijs y De Henau, 1985), mientras que los referentes a sedimentos marinos son más escasos (Rubio *et al.*, 1996; González-Mazo *et al.*, 1997b; Fytianos *et al.*, 1998). Algunos autores hacen breves referencias a la adsorción de LAS sobre algas (Chawla *et al.*, 1988; Crist *et al.*, 1994) pero, hasta donde llega nuestro conocimiento, se han realizado pocos estudios para caracterizar dicho proceso (Fernández *et al.*, 1995; Fernández *et al.*, 1996; Sáez *et al.*, 2001).

En este trabajo se han realizado ensayos de adsorción del LAS y del SPC sobre sedimentos y microalgas marinos. Los experimentos se han llevado a cabo poniendo en contacto los diferentes compuestos con sedimentos marinos costeros y con diferentes especies de microalgas marinas (*Nannochloropsis gaditana* Lubián y *Dunaliella salina* Teodoresco), todas ellas procedentes de la Bahía de Cádiz, así como con el agua de mar empleada. Con el objeto de caracterizar el proceso de adsorción del LAS y los SPCs sobre la materia en suspensión presente en las aguas marinas costeras se establecieron los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar cinéticamente el proceso de adsorción de LAS y SPC sobre material en suspensión abiótico (sedimento) y biótico (microalgas), y establecer el tiempo en alcanzar el estado estacionario.
2. Determinar los coeficientes de adsorción de LAS y SPC sobre sedimentos y microalgas.
3. Establecer la influencia de la estructura de los compuestos, así como de la composición del material en suspensión (sedimento y algas), sobre los coeficientes de adsorción.

## Material y métodos

Los experimentos de adsorción del tensioactivo LAS y su intermedio de degradación SPC han sido realizados

material and, therefore, in which the dispersion of a certain chemical species preferably occurs in the water column.

Surfactants are amphiphilic substances and thus present great surface activity, with a high affinity for the interfaces. Linear alkylbenzene sulfonate (LAS) is the anionic surfactant most widely used in household detergents. Despite its high biodegradability, it has been detected in coastal and marine ecosystems (González-Mazo *et al.*, 1997a; González-Mazo *et al.*, 1998; León *et al.*, 2002), as have its biodegradation intermediates, the sulfophenylcarboxylate acids (SPC) (González-Mazo *et al.*, 1997b; León *et al.*, 2002).

The wide use of LAS and the high concentrations found in sediments (González-Mazo *et al.*, 1998; León, 2001) have led to increased interest in the adsorption process. Several studies can be found in the literature regarding the adsorption of LAS into sludge from wastewater treatment plants and continental systems (Matthijs and De Henau, 1985), but only a few deal with marine sediments (Rubio *et al.*, 1996; González-Mazo *et al.*, 1997b; Fytianos *et al.*, 1998). Some authors briefly refer to the adsorption of LAS on algae (Chawla *et al.*, 1988; Crist *et al.*, 1994), but as far as we know, few studies have been carried out to try to characterize this process (Fernández *et al.*, 1995; Fernández *et al.*, 1996; Sáez *et al.*, 2001).

In this study, tests were made to determine the adsorption of LAS and SPC on marine sediments and microalgae. In the experiments, the different compounds were brought into contact with coastal marine sediments and two species of marine microalgae, *Nannochloropsis gaditana* Lubián and *Dunaliella salina* Teodoresco, all from the Bay of Cádiz, including the seawater used. In order to characterize the adsorption process of LAS and SPC on suspended matter in coastal seawater, the following objectives were established:

1. The kinetic characterization of the adsorption process of LAS and SPC on abiotic (sediment) and biotic (microalgae) suspended material and determination of the time required to reach the steady state.
2. The determination of the adsorption coefficients of LAS and SPC on sediments and microalgae.
3. The determination of the influence of the structure of the compounds and the composition of the suspended matter (sediment and algae) on the adsorption coefficients.

## Material and methods

In the adsorption experiments of the surfactant, LAS, and its biodegradation intermediate, SPC, the sediment and algae were exposed to a given concentration for different lengths of time. Approximately 0.5 g of sediment or 0.2 g of alga were introduced into plastic centrifuge tubes, along with 50 mL of sterile seawater containing the desired concentration of LAS or SPC. Formaldehyde (4%) was added in order to prevent

exponiendo el sedimento y las algas a una concentración determinada durante diversos tiempos de exposición. Aproximadamente 0.5 g de sedimento ó 0.2 g de alga fueron introducidos en tubos de centrifuga de plástico junto con 50 mL de agua de mar estéril dopada a la concentración deseada de LAS o SPC. Se les añadió formaldehído al 4% con el objeto de evitar la biodegradación y que el proceso de adsorción sobre las microalgas tuviera un comportamiento únicamente de adsorción como con los sólidos en suspensión, evitando la absorción. Los tubos fueron colocados en una cámara de cultivo a temperatura constante de 25°C y agitación continua. El proceso de adsorción sobre las paredes del tubo de centrifuga fue caracterizado empleando blancos de agua de mar con el tensioactivo, sin la presencia del sedimento/alga. La concentración de exposición para LAS y para SPC fue de 200 µg L<sup>-1</sup>, en todos los casos. Los experimentos se realizaron por duplicado y con blancos.

Una vez finalizado cada ensayo las muestras y blancos fueron centrifugados a 25°C y 1380 G durante 15 min., y se midió la concentración de tensioactivo en el sobrenadante. La cantidad de LAS o SPC en el sedimento o en el alga ha sido calculada por diferencia entre la concentración inicial y la medida en fase acuosa, teniendo en cuenta la adsorción a las paredes del tubo de centrifuga, determinada a partir de los blancos.

Los experimentos han sido realizados con el homólogo C<sub>11</sub> del LAS y de SPC. El estándar de C<sub>11</sub>-LAS (sulfonato de undecil benceno lineal) tiene una pureza del 99.0% y ha sido suministrado por Petroquímica Española, S.A. (PETRESA), mientras que el ácido sulfofenilundecanoico (C<sub>11</sub>SPC), con una pureza superior al 99%, fue sintetizado en la Universidad de Cádiz mediante sulfonación del correspondiente ácido fenilundecanoico, según el procedimiento descrito por Marcomini *et al.* (1993).

El agua de mar empleada, libre de contaminación y cuyas características se muestran en la tabla 1, procede de una zona externa al área de la Bahía de Cádiz, situada al Sur de España. El agua fue tomada a 1 metro de profundidad a más de 12 millas de la costa (Golfo de Cádiz), filtrada a través de filtros GF/F Whatman de 45 micras y esterilizada con unidades de purificación por vacío Sterivac-GP10 (20 micras). El sedimento ha sido recogido en una antigua salina de la Bahía de Cádiz que, tras su uso, se mantuvo sin recibir aporte alguno de agua, y por tanto, tampoco ha recibido residuos urbanos o de cualquier otro tipo. Tras su muestreo, el sedimento fue secado a 80°C, molturado y tamizado por 300 µm. La tabla 2 muestra sus principales características. Las microalgas empleadas fueron dos especies de algas verde: *Nannochloropsis gaditana* Lubián, especie autóctona de la Bahía de Cádiz, procedente de la colección de microalgas marinas del Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas; y *Dunaliella salina* Teodoresco, procedente de un cultivo desarrollado en la Planta de Cultivos Marinos de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de

biodegradación and for the process of adsorption on the microalgae to have only a behaviour of adsorption, as with the suspended solids, and not absorption. The tubes were placed in a culture chamber, with a constant temperature of 25°C and continuous agitation. The process of adsorption on the walls of the centrifuge tubes was determined by using seawater blanks with the surfactant without the presence of sediment or alga. The concentration of exposure for LAS and SPC was 200 µg L<sup>-1</sup>, in all cases. The experiments were conducted in duplicate and with blanks.

After each experiment, the samples and blanks were centrifuged at 25°C and 1380 G for 15 min, and the concentration of LAS in the supernatant was measured. The amount of LAS or SPC in the sediment or alga was determined by the difference between the initial concentration and that measured in the aqueous phase, taking into consideration the adsorption on the walls of the centrifuge tube, determined using blanks.

The experiments were done with the homologous C<sub>11</sub> of LAS and SPC. The standard of C<sub>11</sub>-LAS (linear undecyl benzene sulfonate) has a purity of 99.0% and was provided by Petroquímica Española, S.A. (PETRESA), whereas C<sub>11</sub>-SPC has a purity of more than 99% and was synthesized at the University of Cádiz by sulfonation of the corresponding phenylundecanoic acid, according to the procedure described by Marcomini *et al.* (1993).

The uncontaminated seawater used, whose characteristics are given in table 1, was obtained from an area outside the Bay of Cádiz, located in southern Spain. The water was collected from a depth of 1 m, more than 12 miles off the coast (Gulf of Cádiz), and passed through 45-µm GF/F Whatman filters and sterilized with Sterivac-GP10 vacuum filtration units (20 µm). The sediment was obtained from an old saltworks in the Bay of Cádiz that had not received any water and, consequently, any wastes, urban or otherwise. The sediment was dried at 80°C,

**Tabla 1.** Caracterización del agua de mar.  
**Table 1.** Characteristics of the seawater.

Seawater	
Salinity	36.25
pH	8.13
Alkalinity (mM)	2.43
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mM)	2.10
LAS (µg L <sup>-1</sup> )	n.d.
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µM)	0.79
SiO <sub>2</sub> (µM)	27.72
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µM)	3.33
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µM)	1.14
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µM)	0.27

**Tabla 2.** Caracterización del sedimento marino  
**Table 2.** Characteristics of the marine sediment.

Marine sediment	
Organic C (%)	1.47
Organic N (%)	0.16
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (µg g <sup>-1</sup> )	1.67
Fe (%)	4.05
Mn (µg g <sup>-1</sup> )	235.0
LAS (µg g <sup>-1</sup> )	<0.05
Specific surface (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	14.9
Average pore diameter (µm)	3.5
Porosity	0.76
clay (%)	3.0
mud (%)	35.5
sand (%)	61.5

la Universidad de Cádiz. Las características más relevantes de ambas especies se muestran en la tabla 3.

La determinación del LAS o del SPC se realizó mediante la técnica descrita por González-Mazo *et al.* (1998) que, en breve, consiste en una extracción en fase sólida a través de una minicolumna C<sub>18</sub> seguida de una minicolumna de intercambio aniónico (SAX), de la muestra acidificada con HCl a pH 3. La cuantificación se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector de fluorescencia ( $\lambda_{\text{excitación}} = 225 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emisión}} = 295 \text{ nm}$ ). El análisis se realizó bajo régimen isocrático con MeOH/H<sub>2</sub>O (80/20) + 10 g L<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub> como fase móvil, y la columna empleada fue una RP-8 Lichrospher (250 mm × 4.6 mm, 10 µm de tamaño de partícula).

## Resultados y discusión

La evolución temporal del cociente entre la concentración de C<sub>11</sub>-LAS en el material en suspensión y en el agua se muestra en la figura 1. Se observa como en las primeras horas de exposición hay un aumento rápido alcanzándose el equilibrio en torno a las 8–12 horas, tanto para los sedimentos como para ambas algas. Tiempos similares han sido descritos en la bibliografía para sedimentos marinos (Rubio *et al.*, 1996), y para el alga *Gracilaria debilis* (Fernández *et al.*, 1995; Fernández *et al.*, 1996). La figura 2 muestra la evolución del C<sub>11</sub>-SPC para sedimento (fig. 2a) y ambas algas (fig. 2b, c). Se observa la misma tendencia que para el LAS aunque los coeficientes de concentraciones son menores, lo que concuerda con el mayor carácter polar de los SPC. Los tiempos para alcanzar el estado estacionario son superiores a los observados para el LAS, siendo necesarias unas 12 horas de exposición para *D. salina*, mientras que *N. gaditana* y el sedimento necesitan un tiempo mayor de exposición, de 18–20 horas. La adsorción de SPC por

**Tabla 3.** Características de las microalgas marinas *Nannochloropsis gaditana* Lubian y *Dunaliella salina* Teodoresco.  
**Table 3.** Characteristics of the marine microalgae *Nannochloropsis gaditana* Lubian and *Dunaliella salina* Teodoresco.

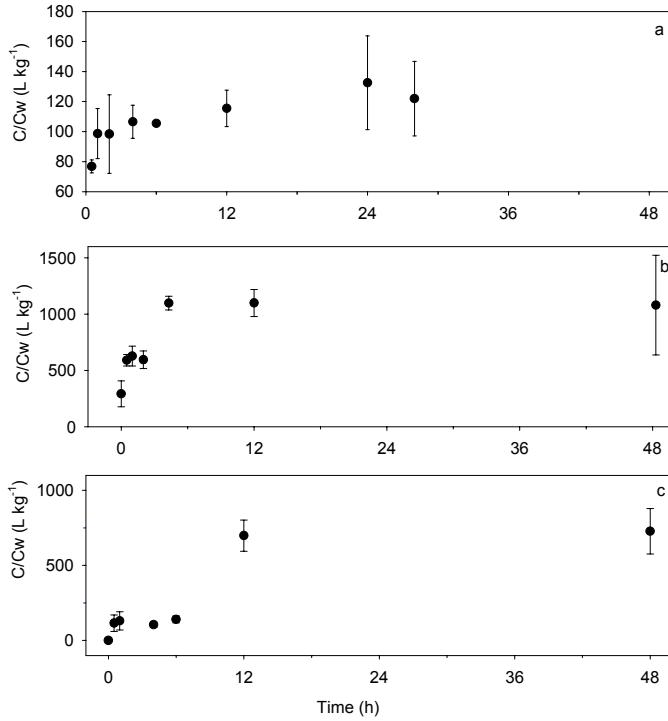
Class	Chlorophyceae	Dunaliellaceae
Family	Eustigmatophyceae	Monodopsidaceae
Species	<i>N. gaditana</i>	<i>D. salina</i>
Cell volume (µm <sup>3</sup> )	8	230
Protein percentage	36.87	35.76
Lipid percentage	41.33	41.75

ground and sieved through a 300-µm mesh. Its main characteristics are given in table 2. Two species of green alga were used: the first, *Nannochloropsis gaditana* Lubián, is an autochthonous species of the Bay of Cádiz and was obtained from the collection of marine microalgae of the Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía, of the Consejo Superior de Investigaciones Científicas; the second, *Dunaliella salina* Teodoresco, was obtained from a culture of the Planta de Cultivos Marinos of the Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales of the University of Cádiz. The most important characteristics of both species are given in table 3.

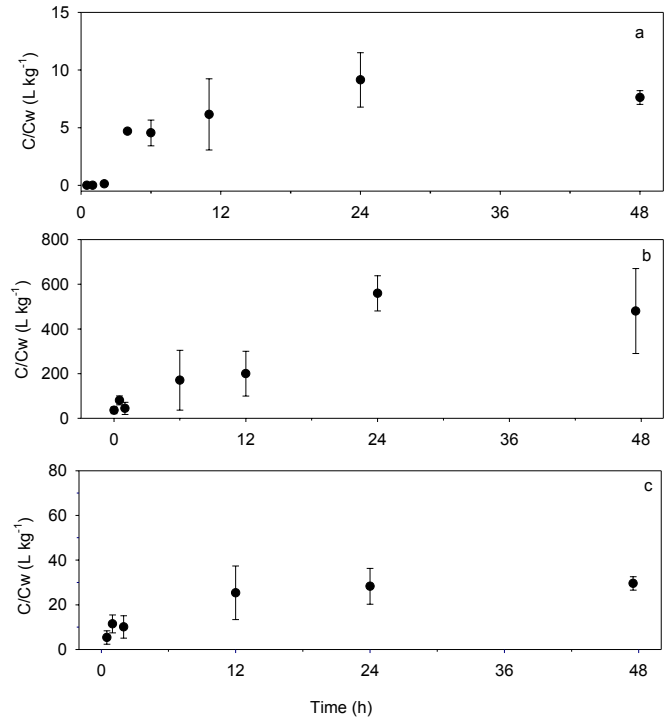
The technique described by González-Mazo *et al.* (1998) was used to determine LAS and SPC. It consists of an extraction in solid phase through a C<sub>18</sub> minicolumn, followed by an anion exchange minicolumn (SAX), of the sample acidified with HCl at pH 3. Quantification was done using high-performance liquid chromatography with fluorescence detector ( $\lambda_{\text{excitación}} = 225 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{emisión}} = 295 \text{ nm}$ ). The analysis was done under an isocratic regime, with MeOH/H<sub>2</sub>O (80/20) + 10 g L<sup>-1</sup> NaClO<sub>4</sub> as mobile phase, and the column used was a Lichrospher RP-8 (250 mm × 4.6 mm, 10-µm particle size).

## Results and discussion

The temporal evolution of the quotient between the concentration of C<sub>11</sub>-LAS in the suspended material and in the water is shown in figure 1. In the first few hours of exposure there is a rapid increase and equilibrium is attained at around 8–12 h for the sediments as well as both algae. Similar times have been recorded for marine sediments (Rubio *et al.*, 1996) and for the alga *Gracilaria debilis* (Fernández *et al.*, 1995; Fernández *et al.*, 1996). Figure 2 shows the evolution of C<sub>11</sub>-SPC for the sediment (fig. 2a) and both algae (fig. 2b, c). The same trend as that presented by LAS can be seen, although the concentration coefficients are lower; this concurs with the greater polar character of SPC. The times to attain steady state are greater than those observed for LAS: *D. salina* required around 12 h of exposure, whereas *N. gaditana* and the sediment needed between 18 and 20 h. The adsorption of SPC by the suspended material presents a rapid initial increase and a slower



**Figura 1.** Curvas de cinética de C<sub>11</sub>-LAS sobre sedimento (a) y las microalgas marinas *Nannochloropsis gaditana* (b) y *Dunaliella salina* (c).  
**Figure 1.** C<sub>11</sub>-LAS kinetic curves on marine sediment (a) and microalgae, *Nannochloropsis gaditana* (b) and *Dunaliella salina* (c).



**Figura 2.** Curvas de cinética de C<sub>11</sub>-SPC sobre sedimento (a) y las microalgas marinas *Nannochloropsis gaditana* (b) y *Dunaliella salina* (c).  
**Figure 2.** C<sub>11</sub>-SPC kinetic curves on marine sediment (a) and microalgae, *Nannochloropsis gaditana* (b) and *Dunaliella salina* (c).

el material en suspensión presenta un rápido aumento inicial y una estabilización más lenta.

Una vez alcanzado el equilibrio, se establecieron los coeficientes de partición sedimento/agua ( $K_D$ ) y biota/agua ( $K_B$ ) para el C<sub>11</sub>-LAS y para el C<sub>11</sub>-SPC, los cuales indican la afinidad del compuesto por la fase sólida (sedimento, en el primer caso, y organismo en el segundo). Teniendo en cuenta el carácter hidrófobo de estos compuestos es necesaria la normalización de los coeficientes con respecto al contenido en carbono orgánico para el sedimento, obteniéndose el  $K_{oc}$  (coeficiente de partición obtenido expresando la concentración en sedimento en términos de carbono orgánico), mientras que el coeficiente de partición biota/agua ( $K_B$ ) se normaliza al contenido en grasas, obteniéndose el  $K_{BLIP}$  (coeficiente de partición obtenido expresando la concentración en biota en términos de la fracción lipídica). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4. El LAS es un compuesto lipofílico, cuyo coeficiente de partición octanol agua,  $K_{ow}$ , está en torno a  $10^2$ , por lo que presenta una cierta afinidad por la materia orgánica del sedimento, como muestra el  $K_{oc}$ , cuyo valor es  $8 \times 10^3$ , así como por los lípidos de las microalgas, que poseen  $K_{BLIP}$  de  $2 \times 10^3$  y  $3 \times 10^3$  para *D. salina* y *N. gaditana*, respectivamente. Los coeficientes de adsorción, aunque del mismo orden, son ligeramente superiores en sedimento que en las algas. Dentro de las algas, los valores observados para

stabilization.

Once equilibrium is attained, the sediment/water ( $K_D$ ) and biota/water ( $K_B$ ) partition coefficients were determined for C<sub>11</sub>-LAS and C<sub>11</sub>-SPC, which indicate the compound's affinity for the solid phase (sediment in the first case and organism in the second). Considering the hydrophobe character of these compounds, it is necessary to normalize the coefficients in relation to the organic carbon content for the sediment, obtaining  $K_{oc}$  (partition coefficient obtained by expressing the concentration in sediment in terms of organic carbon), whereas the biota/water partition coefficient ( $K_B$ ) is normalized to the fat content, obtaining  $K_{BLIP}$  (partition coefficient obtained by expressing the concentration in biota in terms of the lipidic fraction). The results obtained are presented in table 4. LAS is a lipophilic compound, whose octanol-water partition coefficient,  $K_{ow}$ , is around  $10^2$ ; therefore, it presents a certain affinity for the organic matter of the sediment, as shown by the  $K_{oc}$  value of  $8 \times 10^3$ , as well as for the lipids of the microalgae, with a  $K_{BLIP}$  of  $2 \times 10^3$  and  $3 \times 10^3$  for *D. salina* and *N. gaditana*, respectively. The adsorption coefficients are similar, although slightly higher for the sediment than for the algae. The values recorded for *D. salina* are lower than those obtained for *N. gaditana*. This difference may be due to the much smaller size of the latter, which gives it a greater

*D. salina* son inferiores a los obtenidos para *N. gaditana*. Esta diferencia puede deberse al tamaño mucho menor de esta última, que le confiere una mayor relación superficie/volumen, así como a la presencia de una pared celular de la que *Dunaliella* carece y que, al tener distinta composición, tendrá también distintas características quimicofísicas.

El C<sub>11</sub>-SPC es un compuesto más polar que el C<sub>11</sub>-LAS, por lo que presenta menos afinidad sobre la fase sólida, como lo muestran los valores encontrados. En los experimentos realizados con *Nannochloropsis* se han observado valores ligeramente superiores a los realizados con *Dunaliella* y con sedimento. Este aumento puede deberse a posibles interacciones con la pared celular de esta microalga, la cual es muy resistente, aunque hasta el momento se desconoce su composición exacta.

Dada la elevada afinidad que presenta el lineal alquilbenzeno sulfonato por el material particulado, los procesos de dispersión y transporte en la columna de agua tienen una gran importancia y deben ser objeto de estudio a la hora de determinar el destino final y comportamiento ambiental de sustancias de cierto carácter lipofílico.

### Agradecimientos

Los autores del presente trabajo quieren expresar su gratitud a PETRESA por el suministro del LAS, y a Luís Lubián Chiachio por los cultivos de *N. gaditana* y toda la información suministrada sobre la misma. Este trabajo está enmarcado dentro del proyecto europeo Waste Water Cluster: PRISTINE (ENV4-CT97-494).

### Referencias

- Crist, R.H., Martin, J.R., Carr, D., Watson, J.R., Clarke, H.J. and Crist, D.R. (1994). Interaction of metals and protons with algae. 4. Ion exchange vs adsorption models and a reassessment of scatchard plots; Ion-exchange rates and equilibria compared with calcium alginate. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1859–1866.
- Chawla, G., Viswanathan, P.N. and Devi, S. (1988). Phycotoxicity of linear alkylbenzene sulfonate. *Ecotoxicol Environ. Saf.* 15(2): 119–124.
- Fernández, N.A., Chacin, E., Gutiérrez, E., Alastre, N., Llamaza, B., and Forster, C.F. (1995). Adsorption of lauryl benzyl sulphonate on algae. *Bioresource Technol.*, 54: 111–115
- Fernández, N.A., Chacin, E., Gutiérrez, E., Alastre, N., Llamaza, B., and Forster, C.F. (1996). An Analysis of the Absorption of Alkyl Benzene Sulphonate by Algal Residues. *Process Biochem.*, 31: 333–336
- Fytianos, K., Voudrias, E. and Mouratidou, T. (1998). The sorption-desorption behaviour of linear alkylbenzene sulfonate in marine sediments. *Chemosphere*, 36: 2067–2075.
- González-Mazo, E., Forja, J.M., and Gómez-Parra, A. (1998). Fate and distribution of linear alkylbenzene sulfonates in the littoral environment. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1636–1641.

**Tabla 4.** Coeficientes de adsorción de C<sub>11</sub>-LAS y C<sub>11</sub>-SPC sobre sedimento ( $K_D$ ) y microalgas ( $K_B$ ), y coeficientes de adsorción de C<sub>11</sub>-LAS y C<sub>11</sub>-SPC normalizados al contenido en carbono orgánico del sedimento ( $K_{oc}$ ) y al contenido lipídico de la biota ( $K_{BLIP}$ ).

**Table 4.** Sediment adsorption coefficient ( $K_D$ ) and microalga adsorption coefficient ( $K_B$ ) for C<sub>11</sub>-LAS and C<sub>11</sub>-SPC, and their normalization to the organic carbon content of the sediment ( $K_{oc}$ ) and the lipid content of the biota ( $K_{BLIP}$ ).

	(L Kg <sup>-1</sup> )	C <sub>11</sub> -LAS	C <sub>11</sub> -SPC
Sediment	$K_D$	127	10
	$K_{oc}$	8×10 <sup>3</sup>	0.6×10 <sup>3</sup>
<i>Nannochloropsis gaditana</i>	$K_B$	1293	525
	$K_{BLIP}$	3×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>3</sup>
<i>Dunaliella salina</i>	$K_B$	727	28
	$K_{BLIP}$	1.8×10 <sup>3</sup>	68

surface/volume ratio, as well as to the presence of a cell wall that *Dunaliella* lacks; if the composition is different, then the physicochemical characteristics will also be different.

C<sub>11</sub>-SPC is a more polar compound than C<sub>11</sub>-LAS and thus presents less affinity for the solid phase, as shown by the values obtained. Slightly higher values were obtained in the experiments conducted with *Nannochloropsis* than in those using *Dunaliella* and sediment. This increase can be due to possible interactions with this microalga's cell wall, which is very resistant even though its exact composition is still not known.

Given the high affinity presented by LAS for particulate matter, the processes of dispersion and transportation in the water column are very important and should be studied when the final destination and environmental behaviour of certain lipophilic substances are determined.

### Acknowledgements

The authors would like to thank PETRESA for providing the LAS, and Luis Lubián Chiachio for the cultures of *N. gaditana* and all the information regarding this alga. This study is part of the European project Waste Water Cluster: PRISTINE (ENV4-CT97-494).

English translation by Christine Harris.

- González-Mazo, E., Quiroga, J.M., Sales, D. and Gómez-Parra, A. (1997a). Levels of linear alkylbenzenesulfonate (LAS) in waters and sediments of the coastal ecosystems of the Gulf of Cadiz. *Toxicol. Environ. Chem.*, 59: 77–87.
- González-Mazo, E., Honing, M., Barceló, D. and Gómez-Parra, A. (1997b). Monitoring long-chain intermediate products from the

- degradation of linear alkylbenzene sulfonates in the marine environment by solid-phase extraction followed by liquid chromatography/ion spray mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 31: 504–510.
- León, V. M., Sáez, M., González-Mazo, E. and Gómez-Parra, A. (2002). Occurrence and distribution of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids in several Iberian littoral ecosystems. *Sci. Tot. Environ.* 288: 215–226.
- León, V.M. (2001). Reactividad y mecanismos de transporte de alquilbenceno lineal sulfonatos (LAS) y sus intermedios de degradación en sistemas marinos litorales. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. 225 pp.
- Marcomini, A., Di Corcia, A., Samperi, R. and Capri, S. (1993). Reverse-phase HPLC determination of linear alkylbenzene sulphonates, nonylphenol polyethoxylates and their biotransformation products. *J. Chrom. A.* 644: 59–71.
- Matthijs, E. and De Henau, H. (1985). Adsorption and desorption of LAS. *Tenside Surfact. Det.*, 22(6): 299–304.
- Rubio, J.A., González-Mazo, E. and Gómez-Parra, A. (1996). Sorption of LAS on marine sediment. *Mar. Chem.*, 54: 171–177.
- Sáez, M., Gómez-Parra, A. and González-Mazo, E. (2001). Bioconcentration of linear alkylbenzene sulfonates and their degradation intermediates in marine algae. *Fres. J. Anal. Chem.* 371: 486–490.