

DISTRIBUCIÓN Y TRANSPORTE DE TENSOACTIVOS SINTÉTICOS NO IÓNICOS (AEOs) EN LA ZONA NO SATURADA

C. Corada-Fernández¹, J. Jiménez-Martínez², M. Vanclooster³, L. Candela⁴, J.E. Smith⁵, E. González-Mazo¹

¹ Departamento de Química-Física, Universidad de Cádiz, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Avenida Saharaui s/n. 11510, Puerto Real, Cádiz, España. carmen.corada@uca.es

² Geosciences Rennes UMR 6118 CNRS, Université de Rennes I. Rennes, 35042, France.

³ Department of Environmental Sciences and Land Use Planning, Unité GERU. Université Catholique de Louvain. Louvain, 1348, Belgium.

⁴ Departamento de Ingeniería del Terreno, Cartográfica y Geofísica. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona, 08034, España.

⁵ School of Geography and Geology, McMaster University, Hamilton, ON, Canada L8S 4L8.

RESUMEN. En este trabajo se analiza el comportamiento de un etoxímero de tensioactivo sintético no iónico (alcoholes polietoxilados, AEOs) en condiciones no saturadas a partir de un ensayo de laboratorio mediante una célula de flujo. Se presentan los resultados de la simulación correspondientes a la aplicación del código HYDRUS y una primera aproximación del transporte del etoxímero seleccionado (C16AEO6EO). De acuerdo a los resultados de la modelación, estos reproducen satisfactoriamente los datos experimentales, mostrando para el C16AEO6EO altos índices de degradación y adsorción en el suelo.

ABSTRACT. In this work the behavior of an ethoximer of non-ionic synthetic surfactant (alcohol polyethoxylates, AEOs) is studied under unsaturated conditions from a laboratory test performed in a flow cell. A first approach to the transport of the selected ethoximer (C16AEO6EO) using HYDRUS code is presented. The results from modeling reproduce the experimental data successfully, showing a high degradation rate as well as soil adsorption of C16AEO6EO. infiltration and the delay in runoff generation.

1.- Introducción

Los tensioactivos se encuentran entre los productos químicos sintéticos más utilizados a nivel mundial debido a su amplia variedad de aplicaciones. Se utilizan en la formulación de pesticidas, pinturas, productos farmacéuticos, agentes humectantes, industrias de la pulpa y el papel, productos de cuidado personal, etc., aunque su principal aplicación está asociado a la formulación de detergentes, tanto de uso doméstico como industrial. Después de su uso, los tensioactivos son liberados al medio ambiente a través de fuentes de contaminación difusa como son las aguas de escorrentía o puntuales en vertidos de aguas residuales tanto urbanas como industriales. Una proporción cada vez mayor de los vertidos es tratada en plantas depuradoras de aguas residuales urbanas y a pesar de que el porcentaje de eliminación de estos compuestos es muy elevado (95-99%) (Matthijs et al. 1999; McAvoy et

al. 1998), su impacto en el medio ambiente a través de los efluentes o mediante los lodos empleados como abono en agricultura constituyen una fuente constante de contaminación. Por otro lado, los tensioactivos suelen formar parte de la formulación de pesticidas como coadyuvantes, hecho que constituye otra vía de entrada al medio ambiente.

Debido a su uso generalizado y el gran volumen de uso y producción, los tensioactivos han sido ampliamente estudiados durante las últimas décadas en diversidad de sistemas continentales y marinos (González-Mazo et al. 1998; León et al. 2001; León et al. 2002). La mayoría de los trabajos publicados se centran en el tensioactivo aniónico sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS) (Eichhorn et al. 2002; Ding et al. 1999) y en los no-iónicos alquilfenoles polietoxilados (APEOs) (Jonkers et al. 2003; Lee Ferguson et al. 2001). Sin embargo, su presencia en aguas subterráneas ha recibido una menor atención, aunque se ha constatado la existencia de intermedios polares de degradación en acuíferos como ocurre con los alquilfenoles etoxicarboxilados (APECs) y alquilfenoles (APs) (Ahel et al. 1996; Montgomery-Brown et al. 2003; Tubau et al. 2010), que presentan un fuerte carácter estrogénico. También se ha detectado la presencia en acuíferos de ácidos sulfofenilcarboxílicos (SPCs) procedentes de la degradación del LAS (Krueger et al. 1998; Tubau et al. 2010). En los últimos años se ha observado la presencia de una serie de tensioactivos emergentes, fundamentalmente alquil etoxisulfatos (AES) y alcoholes polietoxilados (AEOs), en acuíferos. La información existente sobre su comportamiento ambiental es muy limitada (Petrovic et al. 2002; Lara-Martín et al. 2005; Lara-Martín et al. 2008) por lo que es necesario la realización de estudios específicos al respecto.

Los experimentos de laboratorio sobre el transporte de tensioactivos a través de la zona no saturada no son frecuentes, estando generalmente relacionados al flujo en la zona saturada (Henry y Smith, 2003) y a la movilidad y biodisponibilidad de pesticidas organoclorados, hidrocarburos aromáticos y otras sustancias hidrofóbicas asociadas a suelos (Haigh, 1996). En este trabajo se presentan los resultados obtenidos a partir de ensayos en célula de flujo para el etoxímero C16AEO6EO, así como

una aproximación al transporte del mismo mediante el código HYDRUS-2D (Simunek et al. 2006).

2.- Material y Métodos

2.1.- Ensayo de percolación

El ensayo de percolación se realizó en una célula de flujo bidimensional (Fig. 1) a escala intermedia (49.5 x 58.7 x 1 cm) durante 192 h. La solución de AEOs se aplicó a flujo constante (0.08 cm h⁻¹) mediante una bomba peristáltica y un sistema de goteo, la solución se mantuvo permanentemente homogeneizada mediante un agitador magnético para evitar la acumulación de éstos compuestos en la interfase aire-agua. La solución aplicada fue creada sintéticamente con las misma concentración de cationes (SAR=5.31) que el agua intersticial original del suelo empleado. El dispositivo se completó con un sistema colector en la parte inferior con el objeto de realizar muestreos periódicos del drenaje.

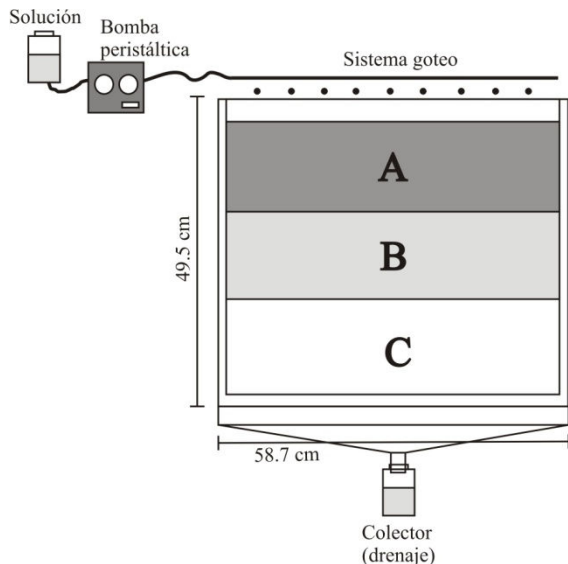


Fig. 1. Célula de flujo y dimensiones. Sistema de aplicación y recolección de la solución y drenaje, respectivamente. Localización de los horizontes.

La célula de flujo se rellenó con material de tres horizontes (Fig. 1 y Tabla 1) de un suelo representativo del acuífero aluvial del Río Guadalete (SO, España). Cada horizonte se empaquetó con la misma densidad aparente original (muestras reconstituidas). La base de la célula de flujo se completó con arena silicea (Ottawa sand), para garantizar el drenaje.

Una vez finalizado el ensayo, se tomaron muestras a diferentes profundidades (2,5, 6,5, 11,5, 18,5, 23,5, 28,5, 33, 38 y 43 cm), para la posterior determinación del contenido de humedad y análisis químico.

2.2.- Compuestos químicos

La solución empleada estaba constituida por una mezcla

de homólogos pares (C12, C14, C16 y C18) de Alcoholes Polietoxilados (AEOs) (Fig. 2), tensioactivo no iónico. Para ello, se utilizaron tres etoxímeros puros (3, 6 y 8 EO-Grupos Etoxilados) por homólogo, encontrándose todos ellos en la misma proporción en la solución.

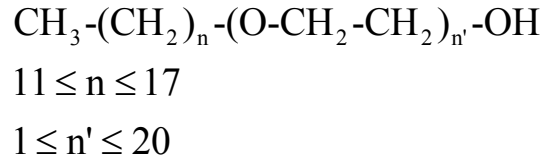


Fig. 2. Fórmula molecular de los AEOs

Los diferentes etoxímeros de AEOs se analizaron según la metodología propuesta por Lara-Martín et al. (2006).

3.- Modelo numérico

En la simulación del flujo y transporte del etoxímero seleccionado C16AEO6EO se aplicó el código HYDRUS-2D (Simunek et al. 2006).

3.1.- Flujo

Para flujo bidimensional uniforme en medio poroso parcialmente saturado, y asumiendo que la fase gaseosa no juega un papel significativo en el flujo de la fase líquida, la ecuación que gobierna el flujo viene dada por la siguiente expresión modificada de Richards:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[K \left(K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{ij}^A \right) \right] - S \quad (1)$$

Siendo θ el contenido volumétrico de agua [L³ L⁻³], h es el potencial matricial o succión [L], S es el término sumidero [T⁻¹], x_i son las coordenadas espaciales [L], t es el tiempo [T], K_{ij}^A son las componentes del tensor adimensional de anisotropía, y K es la función de conductividad hidráulica no saturada [L T⁻¹] de acuerdo a:

$$K(h, x, z) = K_s(x, z) K_r(h, x, z) \quad (2)$$

siendo K_r la conductividad hidráulica relativa y K_s la conductividad hidráulica saturada [L T⁻¹].

Tabla 1. Espesor, textura y densidad aparente de los horizontes definidos. Valores estimados de los parámetros independientes (θ_r , θ_s , α , n , K_s) del modelo de van Genuchten mediante ROSETTA. Valores de K_s obtenidos en laboratorio y ajustados.

Horizonte	Profundidad (cm)	Textura (%)			ρ_b (g cm ⁻³)	θ_s (cm ³ m ⁻³)	θ_r (cm ³ m ⁻³)	α (cm ⁻¹)	n (-)	K_s (cm h ⁻¹)		
		Arena	Limo	Arcilla						Rosetta	Laboratorio	Ajustado (H-2D)
A	0-16,5	41,71	54,68	3,61	1,40	0,428	0,033	0,073	1,598	3,18	-	0,90
B	16,5-28,5	84,42	14,58	0,99	1,32	0,392	0,036	0,046	2,069	7,40	3,95	1,26
C	28,5-45	100	0,00	0,00	1,50	0,376	0,051	0,034	4,425	14,58	14,54	10,31

Las propiedades hidráulicas del suelo se obtuvieron a partir de la ecuación constitutiva de van Genuchten-Mualem (Mualem, 1976; van Genuchten, 1980):

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left[1 + |\alpha h|^n\right]^{1-1/n}} & h < 0 \\ \theta_s & h \geq 0 \end{cases} \quad (3)$$

$$K(h) = K_s S_e^l \left\{ 1 - \left[1 - S_e^{n/(n-1)} \right]^{1-1/n} \right\}^2 \quad (4)$$

siendo S_e la saturación efectiva:

$$S_e = \frac{\theta(h) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (5)$$

y $\theta(h)$ el contenido volumétrico de agua a succión h . Los parámetros θ_r y θ_s corresponden al contenido de agua residual y a saturación, respectivamente; α es el inverso del valor de entrada de aire, n es un índice de la distribución de poro. Para reducir el número de parámetros, l se tomó como 0.5, un valor común basado en el trabajo de Mualem (1976).

3.2.- Transporte

La ecuación de transporte de soluto, incluyendo procesos de degradación y adsorción, es:

$$\frac{\partial \theta C_l}{\partial t} + \frac{\partial \rho_b C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial C_l}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial q_i C_l}{\partial x_i} - \mu \theta C_l \quad (6)$$

donde C es la concentración [M L⁻³], y l y s los subíndices para la fase líquida y sólida (adsorbida), respectivamente; q_i es el flujo [LT⁻¹]; μ constante de degradación para el soluto en fase líquida [T⁻¹]; ρ_b es la densidad aparente del suelo [M L⁻³]. D_{ij} es el coeficiente de dispersión [L² T⁻¹] de acuerdo a Bear (1972):

$$\theta D_{ij} = \lambda_T |q| \delta_{ij} + (\lambda_L + \lambda_T) \frac{q_j q_i}{|q|} + \theta D_m \tau_i \delta_{ij} \quad (7)$$

donde D_m es la difusión molecular [L² T⁻¹]; la tortuosidad se obtiene de acuerdo a $\tau_i = \theta^{7/3} / \theta_s^2$ según Millington y Quirk (1961); q es el valor absoluto del flujo [L T⁻¹]; δ_{ij} es la función delta de Kronecker ($\delta_{ij}=1$ si $i=j$, y $\delta_{ij}=0$ si $i \neq j$); λ_L y λ_T son dispersividad longitudinal y transversal, respectivamente [L].

La isoterma de adsorción que relaciona C_s y C_l se define como:

$$C_s = \frac{K_d C_l^\beta}{1 + \eta C_l^\beta} \quad (8)$$

siendo K_d [L³M⁻¹], β [-] y η [L³M⁻¹] coeficientes de la isoterma de adsorción. Las isotermas de Freundlich, Langmuir y lineal son casos especiales de la definida. Cuando $\beta=1$, la isoterma es de Langmuir, si $\eta=0$ se trataría de la isoterma de Freundlich, mientras que si ambos $\beta=1$ y $\eta=0$ sería una isoterma lineal.

3.3.- Escalado de las propiedades hidráulicas

Los efectos de cambios en la concentración sobre la tensión superficial y viscosidad, y en consecuencia sobre la relación succión-humedad y conductividad hidráulica se incorporaron a partir de las relaciones de escala de Smith y Gillham (1994, 1999). A partir de la relación presión capilar-tensión superficial, se puede predecir el efecto de una solución sobre la relación succión-humedad a partir de la relación entre tensión superficial del agua de poro en función de la concentración (σ) y la tensión superficial de agua pura (σ_o):

$$\mathbf{h}(\theta, c) = \frac{\sigma}{\sigma_o} h(\theta, c_o) \quad (9)$$

siendo $h(\theta, c_o)$ la succión para un contenido de agua y concentración de referencia c_o (c_o es 0 para el agua pura), y $\mathbf{h}(\theta, c)$ la succión escalada al mismo contenido de agua y a una concentración c .

La conductividad hidráulica en función de la concentración $\mathbf{K}(\theta, c)$ se calculó a partir de la relación viscosidad de la solución-agua pura:

$$\mathbf{K}(\theta, c) = \frac{\nu}{\nu_0} K(\theta, c_0) \quad (10)$$

donde $\mathbf{K}(\theta, c)$ es la conductividad hidráulica no saturada (dependiente de la concentración) obtenida a partir de la conductividad para agua pura al mismo contenido de agua $K(\theta, c_0)$ de acuerdo a la viscosidad relativa ν/ν_0 .

HYDRUS-2D incluye factores de escala para las funciones succión-humedad y conductividad hidráulica, que fueron directamente aplicados para incorporar la dependencia de dichas funciones respecto a la temperatura. En este caso, se utilizaron las mismas aproximaciones para incluir esta dependencia respecto a la concentración en la solución.

3.4.- Modelación del ensayo

Para la modelación se definió una malla de elementos finitos compuesta por 3834 nodos equidistantes. Los datos de entrada incluyen la concentración inicial para cada uno de los etoxímeros y el contenido de humedad (2,5; 6,5; 11,5; 18,5; 23,5; 28,5; 33; 38 y 43 cm) especificados. Las condiciones de contorno para el flujo, fueron flujo constante en el límite superior, nulo en los laterales, y drenaje libre (gradiente cero) en la base. Para el transporte se definió concentración variable en flujo y drenaje libre para el límite superior e inferior, respectivamente. El ensayo fue realizado a temperatura constante, que minimiza un posible impacto sobre las propiedades hidráulicas del suelo.

Los parámetros hidráulicos θ_r , θ_s , α , n , K_s (Tabla 1), se definieron a partir de ROSETTA (Schaap et al. 2001), función de edafotransferencia que permite estimar los mencionados parámetros a partir de propiedades físicas conocidas como la textura y densidad aparente. El valor de K_s también fue paralelamente determinado en laboratorio (Reynolds y Elrik, 2002), ya que esta propiedad hidráulica resulta crítica al verse afectada por la concentración de tensioactivos en la disolución.

Para el transporte, se asignaron valores de 1 y 0.1 cm para dispersividad longitudinal (λ_L) y transversal (λ_T), respectivamente, de acuerdo a trabajos previos (Vanderborght and Vereecken, 2007). Los valores de difusión molecular (D_m) en agua, vida media, y la constante de degradación (μ), se obtuvieron a través de la literatura consultada. Para el etoxímero estudiado, C16AEO6EO, se tomó un coeficiente de difusión molecular de $1.008 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ (Song et al. 2006), y una vida media de 8 horas (Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products, AEOs), siendo la constante de degradación 0.0866 h^{-1} .

K_s y las isothermas para cada uno de los horizontes, se ajustaron mediante el método inverso a partir de los datos de contenido de agua y concentración total (C_T+C_s).

4.- Resultados y discusión

Para cada uno de los horizontes estudiados los valores de K_s obtenidos fueron menores que los valores estimados a partir de ROSETTA y en el laboratorio (Tabla 1), debido a la presencia de tensioactivos.

Para la arena silícea, horizonte C, el valor de K_s se reduce en un factor de 1.4, en comparación al valor obtenido en trabajos previos para esta misma arena (Ottawa sand) a partir de una solución con 1-butanol (7%) (Smith y Gillham, 1999). Con los valores de K_s ajustados por método inverso a partir del contenido de agua en las profundidades indicadas (apartado 2.1), el modelo reproduce satisfactoriamente el flujo. La Fig. 3 muestra el contenido de humedad medida a diferentes profundidades junto con el perfil simulado ($R^2=0.89$).

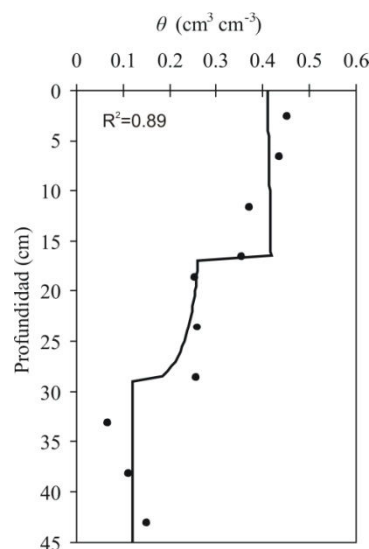


Fig. 3. Contenido de agua medido a diferentes profundidades (puntos) y simulado (línea). Hora 192.

Las isothermas de adsorción de cada horizonte definido y previamente ajustadas fueron: horizonte A (arcilla: 3.61%; carbono orgánico: 1.25%), isoterma lineal con valores de $K_d=5.124 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ ng}^{-1}$ y $\beta=1$. Mientras que para el horizonte B (arcilla: 0.99%; carbono orgánico: 0.37%), se ajustó una isoterma de Freundlich, con $K_d=8.107 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ ng}^{-1}$ y $\beta=0.109$. La adsorción para el horizonte C (arena silícea), se consideró despreciable debido al bajo contenido de carbono orgánico (0.03%) y la ausencia de minerales de arcilla. Para los horizontes A y C (Fig. 4) el modelo reproduce satisfactoriamente las concentraciones totales (C_T+C_s), no siendo así para el horizonte B donde solo llega a reproducir la tendencia pero para concentraciones menores.

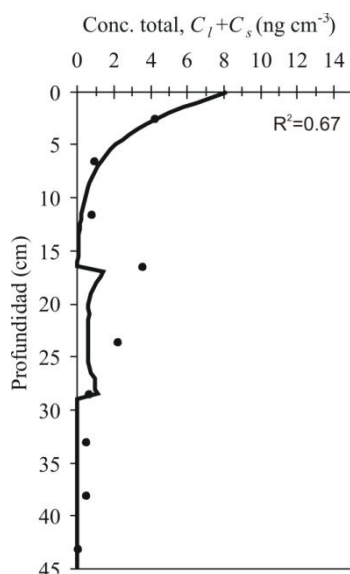


Fig. 4. Concentración total medida (C_l+C_s) para C16AEO6EO a diferentes profundidades (puntos) y simulada (línea). Hora 192.

5.- Conclusiones

Los resultados de la simulación realizada mediante HYDRUS-2D reproducen satisfactoriamente el perfil de concentraciones final para el etoxímero C16AEO6EO, detectándose altos índices de adsorción y degradación. Por otro lado, el modelo ha permitido cuantificar los efectos del compuesto estudiado (tensioactivo) sobre determinadas propiedades hidráulicas del medio, tales como la conductividad hidráulica no saturada y succión-humedad.

Desde el punto de vista hidrogeológico y para el compuesto estudiado, se puede asumir que los procesos que tienen lugar en la zona no saturada, implican una reducción del posible riesgo de contaminación del acuífero estudiado. Un factor determinante en el control de la contaminación, es el espesor de zona no saturada, aumentado el riesgo para niveles acuíferos someros.

Agradecimientos. Agradecemos a Emiliano M. Gómez (SCCYT UCA) su ayuda técnica con el LC/MS. El trabajo fue realizado como parte del proyecto CGL 2008-05598, financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología de España (CICYT)

6.- Bibliografía

M. Schaffner, C., Giger, W. (1996). Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. *Wat. Res.* 30: 37-46.

Bear, J. (1972) Dynamics of Fluid in Porous Media. Elsevier, New York, NY.

Ding, W.H., Tzing, S.H., Lo, J.H. (1999). Occurrence and concentrations of aromatic surfactants and their degradation products in river waters of Taiwan. *Chemosphere.* 38: 2597-2606.

Eichorn, P., Rodrigues S.V., Baumann W., Knepper T.P. Incomplete degradation of linear alkylbenzene sulfonate surfactants in Brazilian

surface waters and pursuit of their polar metabolites in drinking waters. (2002). *Sci. Total Environ.* 284: 123-134.

González-Mazo, E., Forja, J.M., Gómez-Parra, A. (1998). Fate and Distribution of Linear Alkylbenzene Sulfonates in the Littoral Environment. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1636-1641.

Haigh, S.D. (1996). A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *Sci. Total Environ.* 185: 161-170.

Henry, E.J., Smith, J.E. (2003). Surfactant-Induced Flow Phenomena in the Vadose Zone: A Review of Data and Numerical Modeling. *Vadose Zone J.* 2: 154-157.

Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products. (2009) Alcohol ethoxylates (AEOs). Brussels, Belgium.

Jonkers, N. Laane, R.W.P.M., de Voogt, P. (2003). Fate of nonylphenol ethoxylates and their metabolites in two Dutch estuaries: evidence of biodegradation in the field. *Environ. Sci. Technol.* 37: 321-327.

Krueger, C.J., Barber, L.B., Metge, D.W., Field, J.A. (1998). Field, Fate and transport of linear alkylbenzene sulfonate in a sewage-contaminated aquifer: a comparison of natural-gradient pulsed tracer tests. *Environ. Sci. Technol.* 32: 1134-1142.

Lara-Martín, P.A., Gómez-Parra, A., González-Mazo, E. (2005). Determination and distribution of alkyl ethoxysulfates and linear alkylbenzene sulfonates in coastal marine sediments from the Bay of Cadiz (southwest of Spain). *Environ. Toxicol. Chem.* 24: 2196-2202.

Lara-Martín, P.A., Gómez-Parra, A., González-Mazo, E. (2006). Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactants and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 1137: 188-197.

Lara-Martín, P.A., Gómez-Parra, A., González-Mazo, E. (2008). Sources, transport and reactivity of anionic and non-ionic surfactants in several aquatic ecosystems in SW Spain: A comparative study. *Environ. Poll.* 156: 36-45.

Lee Ferguson, P., Iden, C.R., Brownawell, B.J. (2001). Distribution and Fate of Neutral Alkylphenol Ethoxylate Metabolites in a Sewage-Impacted Urban Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2428-2435.

León, V.M., González-Mazo, E., Forja Pajares, J.M., Gómez-Parra, A. (2001). Vertical distribution profiles of linear alkylbenzene sulfonates and their long-chain intermediate degradation products in coastal marine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 20: 2171-2178.

León, V.M., Saez, M., González-Mazo, E., Gómez-Parra, A. (2002). Occurrence and distribution of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids in several Iberian littoral ecosystems. *Sci. Total Environ.* 288: 215-226.

Matthijs, E., Holt, M.S., Kiewiet, A. Rijs, G.B.J. (1999). Environmental monitoring for LAS, AE, AES, AS and soap. *Environ. Toxicol. Chem.* 18: 2634-2644.

McAvoy, D.C., Dyer, S.D., Fendinger, N.J., Eckhoff, W.S., Lawrence, D.L., Begley, W.M. (1998). Removal of alcohol ethoxylates, alkyl ethoxylate sulfates, and linear alkylbenzene sulfonates in wastewater treatment. *Environ. Toxicol. Chem.* 17: 1705-1711.

Millington, R. J., Quirk, J.M. (1961). Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.*, 57: 1200-1207.

Montgomery-Brown, J. Drewes, J.E., Fox, P., Martin, R. (2003). Behavior of alkylphenol polyethoxylate metabolites during soil aquifer treatment. *Wat. Res.* 37: 3672-3681.

Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 12(3): 513-522.

Petrovic, M., Rodríguez Fernández-Alba, A., Borrell, F., Marce, R.M., González-Mazo, E., Barcelo, D. (2002). Occurrence and distribution of nonionic surfactants, their degradation products, and LAS in coastal waters and sediments in Spain. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 37-46.

Reynolds, W.D., Elrick, D.E. (2002) Methods of soil analysis, Part 4, SSSA Book Series: 5, Am. Soc. Agron., Madison, WI, pp. 804-808.

Schaap, M.G., Leij, F.J., Van Genuchten, M.Th. (2001). ROSETTA: A computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. *J. Hydrol.* 251: 163-176.

Šimůnek, J., van Genuchten, M. Th., Šejna, M. (2006) *The HYDRUS Software Package for Simulating Two- and Three Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media*, Version 1.0, PC Progress, Prague, Czech Republic, 213 pp.

- Smith, J.E., Gillham, R.W. (1994). The effect of concentration-dependent surface tension on the flow of water and transport of dissolved organic compounds: A pressure head-based formulation and numerical model. *Water Resour. Res.* 30: 343-354.
- Smith, J.E., Gillham, R.W. (1999). Effects of solute concentration-dependent surface tension on unsaturated flow: Laboratory sand column experiments. *Water Resour. Res.* 35: 973-982.
- Song, Q., Couzis, A., Somasundaran, P., Maldarelli, C. (2006). A transport model for the adsorption of surfactant from micelle solutions onto a clean air/water interface in the limit of rapid aggregate. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 282-283: 162-182.
- Tubau, I., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., González, S., Petrovic, M., López de Alda, M.J., Barceló D. (2010). Occurrence and fate of alkylphenol polyethoxylate degradation products and linear alkylbenzene sulfonate surfactants in urban groundwater: Barcelona case study. *J. Hydrol.* 383: 102-110.
- Vanderborght, J., Vereecken, H. (2007). Review of Dispersivities for Transport Modeling in Soils. *Vadose Zone J.* 6: 29-52.
- Van Genuchten, M. Th. (1980). A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 892-898.