

# Occurrence and fate of detergent-derived Alkylbenzenesulfonates in recent sediments

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Reiser, René

**Publication date:**

1997

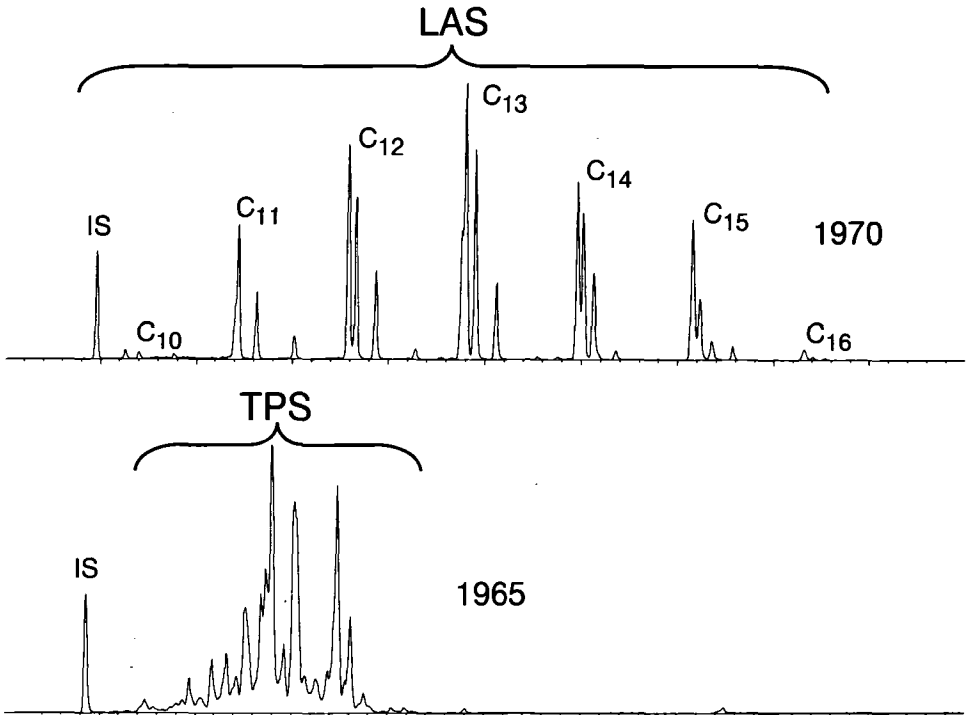
**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001783676>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

# Occurrence and Fate of Detergent - Derived Alkylbenzenesulfonates in Recent Sediments



ETHICS ETH-BIB



00100003172334

Diss. ETH No. 12098



René Reiser

Diss. ETH No. 12098

**Occurrence and Fate of Detergent-Derived  
Alkylbenzenesulfonates in Recent Sediments**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

presented by

**RENÉ REISER**

Dipl. Chem. ETH

born on April 28, 1958

Citizen of Fischenthal (ZH)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Walter Giger, examiner

Prof. Dr. Antonio Marcomini, co-examiner

Prof. Dr. Pierre Albrecht, co-examiner

Zürich 1997

## ZUSAMMENFASSUNG

In den letzten Jahrzehnten haben Produktion und Verbrauch von Wasch- und Reinigungsmitteln (Detergentien) ständig zugenommen. Gründe dafür sind unter anderem die moderneren Waschprozesse, das Wachstum der Bevölkerung, die Entwicklung von automatischen Waschmaschinen und stärkeres Hygienebedürfnis.

Waschaktive Stoffe (Tenside) bilden die wichtigste Gruppe der Detergentieninhaltsstoffe. Fettsäuren (Seife) und lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) sind die am meisten verwendeten anionischen Tenside. Die globale Jahresproduktion von LAS belief sich 1993 auf ungefähr 2.4 Mio Tonnen. In vielen Ländern wurden LAS Mitte der 60er Jahre eingeführt, um die schwer abbaubaren Tetrapropylenbenzolsulfonate (TPS) zu ersetzen, welche die ersten in grossen Mengen synthetisch hergestellten Tenside auf petrochemischer Basis waren.

Ziel dieser Arbeit war, anhand der Untersuchung von Sedimentkernen, Schicksal und Verbleib von Alkylbenzolsulfonaten in rezenten Sedimenten zu studieren, sowie deren mögliche Verwendung als molekulare Markiersubstanzen für Einträge von häuslichem Abwasser zu prüfen. Aufgrund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften haben sowohl LAS als auch TPS ausgeprägte Affinitäten zu den Oberflächen von Partikeln, die in den Vorflutern von Abwasserreinigungsanlagen enthalten sind. In den Oberflächengewässern werden partikelgebundene Alkylbenzolsulfonate durch Sedimentation zum Gewässerboden transportiert und schliesslich in den Sedimenten abgelagert. Da TPS sowohl unter oxidischen als auch unter anoxischen Bedingungen schwer abbaubar ist, und LAS unter anoxischen Bedingungen Persistenz zeigt, kann angenommen werden, dass die beiden Tenside im anoxischen Sediment unverändert archiviert werden.

Für die quantitative Bestimmung von LAS und TPS in Sedimenten wurde eine analytische Methode entwickelt. Die gefriergetrockneten Sedimentproben wurden mit Methanol extrahiert. Die anionischen Komponenten im Extrakt wurden an einem starken Anionentauscher abgeschieden. Die im sauren Eluat enthaltenen LAS und TPS wurden zu entsprechenden Trifluoroethylestern derivatisiert, um sie gaschromatographisch auftrennen zu können. Vor der Analyse mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie wurden die derivatisierten Proben in drei

Reinigungsschritten von Reaktionsnebenprodukten und störenden Matrixkomponenten befreit. Abgesehen von einigen Ausnahmen wurden die derivatisierten LAS-Isomere im Gaschromatographen vollständig aufgetrennt. Auch TPS überlappten nur wenig mit LAS der selben Molekülmasse und konnten deshalb massenspektrometrisch von diesen unterschieden werden. Die Quantifizierungsgrenzen einzelner LAS-Isomere in einer Sedimentprobe von 10 g lagen im Bereich zwischen 1.5 und 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Die Quantifizierungsgrenze für die Totalkonzentration von TPS war ca. 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Die Standardabweichung der LAS-Bestimmung schwankte typischerweise zwischen 5 und 10 %. LAS in aufgestockten Sedimentproben wurden in der Regel zu 80 bis 110 % wiedergefunden.

Sedimentkerne wurden aus vier Schweizer Oberflächengewässern entnommen: in der Aare unterhalb der Stadt Bern (Wohlensee), im Bielersee, im Greifensee und im Rhein bei Augst. Die Sedimentkerne wurden durch Bestimmung von Aktivitätskonzentrationen von Cs-134 und Cs-137 oder durch Varvenzählung datiert. In den datierten Sedimentkernen wurden zeitkorrelierte Tiefenprofile von LAS- und TPS-Konzentrationen bestimmt. Die resultierenden Profile geben die Eintragungsgeschichte der Tenside in die Gewässer wieder. Maximale TPS-Konzentrationen im Sediment lagen zwischen 0.2 und 9.1  $\text{mg}/\text{kg}$  und traten in Schichten auf, die in der Zeit um 1965 sedimentierten, als TPS durch LAS ersetzt wurden. Maximale LAS-Konzentrationen lagen zwischen 0.2 und 2.5  $\text{mg}/\text{kg}$  in Sedimentschichten aus der Zeit um 1970, als in der Schweiz eine Vielzahl von Abwasserreinigungsanlagen in Betrieb genommen wurden, die zu stark herabgesetzten Konzentrationen im Abwasser führten.

Basierend auf Konzentrationsprofilen einzelner LAS-Homologe kann abgeleitet werden, dass das Schicksal von LAS und TPS die im anoxischen Sediment eingebaut wurden, bestimmt wird durch deren Resistenz gegenüber Bioabbau und durch Diffusion im Porenwasser. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird wesentlich durch das Verteilungsgleichgewicht zwischen Porenwasser und Festphase bestimmt. Hinweise dafür dass die unterschiedliche Lipophilie der verschiedenen Homologe zu stark variierenden Diffusionsgeschwindigkeiten führt, wurde durch Vergleich von gemessenen Konzentrationen mit mathematisch modellierten Werten gefunden.

## ABSTRACT

The production and use of detergents has continually increased in recent decades. The reasons for this include not only modern washing processes, but also the increase in population, the introduction of automatic washing machines, the increase in consumption of textiles and an enhanced awareness of hygiene.

Surfactants constitute the most important group of detergent components. Fatty acids (soap) and linear alkylbenzenesulfonates (LAS) are the two most widely used anionic surfactants. The global production of LAS in 1993 read approximately  $2.4 \cdot 10^6$  tons. In many countries they were introduced in the mid sixties to replace tetrapropylenebenzenesulfonates (TPS), which were the first synthetic surfactants that were produced using petrochemical raw materials.

The objective of this study was to investigate recent sediment cores of rivers and lakes in order to document the fate and occurrence of alkylbenzenesulfonates in the sediments and to evaluate their potential use as molecular markers for the input of domestic waste water. Both LAS and TPS have substantial affinities to surfaces of particles in sewage receiving waters because of their surface active properties. In natural waters, particle-associated alkylbenzenesulfonates settle to the sediment/ water interface where they eventually are incorporated into the sediments. Since TPS resist biodegradation under both oxic and anoxic conditions and LAS are persistent under anoxic conditions, both are expected to remain unaltered once they become buried in anoxic sediments.

In order to obtain concentration versus depth profiles, a method for the quantitative determination of LAS and TPS in sediments was developed. Samples of freeze-dried sediment were extracted with methanol in a Soxhlet apparatus. The anionic components were separated from the methanolic extract by passing it through a strong anionic exchange column. The LAS and TPS contained in the acidic eluate were converted to their corresponding trifluoroethylesters in order to make them amenable to gas chromatography. After clean-up steps in which reaction by-products and matrix components were removed using columns which contained alumina, silica and activated copper powder, the samples were injected into the GC/MS system. Disregarding some exceptions, the different isomers of derivatized LAS were baseline separated by gas chromatography. TPS only

slightly overlapped with the homologous LAS. Limits of quantification ranged from 1.5 to 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  for single LAS isomers and a sediment sample of 10 g. For the total of TPS a limit of quantification of 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  was obtained. The standard deviations of LAS determination typically ranged from 5 to 10 % for concentrations greater than the limit of quantification. Recoveries of LAS in spiked sediment samples typically ranged between 80 and 110 %.

Sediment cores were collected in four surface waters in Switzerland including the Aare River near the city of Bern (Lake Wohlen), Lake Biel, Greifensee and the Rhine River near Augst. The cores were dated on the basis of the mass-related activities of Cs-134 and C-137 radio isotopes or by varve counting. Using the dated sediment cores, time-correlated depth profiles of total LAS and TPS concentrations were acquired. The resulting profiles reflect the input history of the surfactants into surface waters. Maximum of TPS concentrations in the sediment cores ranged from 0.2 to 9.1  $\text{mg}/\text{kg}$  and occurred in sediment horizons deposited during the mid 1960s when TPS were replaced by LAS. Maximum LAS concentrations in the sediment cores ranged from 0.2 to 2.5  $\text{mg}/\text{kg}$  and occurred in horizons corresponding to about 1970 when many sewage treatment plants were put into operation in Switzerland, which largely removed LAS from waste waters.

Based on depth profiles of LAS-homologs and isomers it can be inferred that the postdepositional fate of LAS and TPS in recent sediments is determined by both the lack of biodegradation under reducing conditions and by diffusion in the pore waters. The latter is governed by partitioning between sediment particles and pore waters. Evidence is provided for different diffusion velocities of the various alkylbenzenesulfonate homologs by comparing measured data to results of mathematical modelling.