



Doctoral Thesis

Environmental exposure assessment of sulfonated naphthalene formaldehyde condensates and sulfonated naphthalenes applied as concrete superplasticizers

Author(s):

Ruckstuhl, Sabine

Publication Date:

2001

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004320247> →

Rights / License:

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

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 14477

**Environmental Exposure Assessment of
Sulfonated Naphthalene Formaldehyde Condensates
and Sulfonated Naphthalenes
Applied as Concrete Superplasticizers**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
SABINE RUCKSTUHL
Dipl. Natw. ETH
born on November 9, 1972
citizen of Winterthur (ZH)

Prof. Walter Giger, examiner
Dr. Marc J.-F. Suter, co-examiner
Dr. Hans Peter E. Kohler, co-examiner
Dr. Frank Thomas Lange, co-examiner

Zurich 2001

Summary

Sulfonated naphthalenes and their formaldehyde condensates (SNFC) are ubiquitous water pollutants due to their widespread uses, anionic character, and refractory behavior. They are predominantly applied in the textile industry and as concrete superplasticizers in the construction business, each with global uses of about 150'000 tons per year. The environmental impact of sulfonated naphthalenes originating from textile finishing was already thoroughly investigated. However, the role of the construction industry as a source for SNFC in the environment was largely unknown. This study focuses on the environmental risk of SNFC deriving from construction activities. Since modern construction technology is increasingly based on chemical admixtures and since SNFC are among the mostly used concrete admixtures this study is a suitable example for the environmental risk assessment of polar organic construction chemicals in general.

An **analytical method** for the determination of SNFC in environmental samples was developed. The method is based on synchronous excitation fluorimetry with a $\Delta\lambda$ of 105 nm. All SNFC components (monomers and oligomers with individual chainlengths) are recorded as a collective parameter. The samples were neither enriched nor the individual analytes separated. Interferences by humic acids and nitrate occurred only at concentrations higher than 1 mg C/L and 10 mg NO₃⁻/L, respectively. Potential contribution of naphthalene to the fluorescence signal was prevented by extraction of the environmental sample with *n*-hexane. The detection limit was 0.2 µg/L.

Field studies were conducted on two tunnel construction sites. At both construction sites, cement suspensions containing SNFC were injected into the groundwater in order to stabilize the gravel of the aquifer in the surroundings of the tunnel. The groundwater was sampled for one and two years, respectively. SNFC concentrations of up to 230 µg/L were measured at a distance of about 5-10 m from the construction site.

The concentration of some SNFC components in the groundwater decreased faster than could be expected from sole dispersion of the SNFC plume. This enhanced decrease indicated biological transformation.

Biodegradation experiments in the laboratory confirmed the observed

degradation behavior of the SNFC components in the field. Most monomers were degraded within 195 days, while naphthalene-1,5-disulfonate and the SNFC oligomers were refractory.

In the groundwater, SNFC components with chainlengths of one to four units were found. They exhibit different migration times in the aquifer. This was explained by **adsorption experiments** with a 0.16 to 0.5 mm fraction of aquifer material which showed that the adsorption ability of the oligomers was increasing with the chainlength. Oligomers with chainlengths of more than four units were found to adsorb within hours to an extent of more than 90 %. This implies that they are strongly sorbing onto the cement and, therefore, do not leach into the groundwater.

Investigations at the groundwater of the two field sites allowed to calculate the SNFC **mass fluxes** of the construction sites. It was estimated that about 5 % of the applied SNFC leaches into the groundwater. About 80 % of this amount is biodegraded in the aquifer, while 20 % remain in the groundwater.

Further investigations on **additional SNFC sources** revealed that SNFC from construction site wastewater as well as from wastewater of SNFC producers can enter the environment by way of wastewater treatment plants. Since naphthalene-1,5-disulfonate and the SNFC oligomers persisted in adapted biological treatment plants, they can enter the environment unchanged.

The measured environmental concentrations of SNFC were the basis for a **risk assessment** for groundwater and surface waters. Only one PEC/PNEC ratio for a worst case scenario turned out to be above 1, implying possible impact of the environment.

With this study, the major sources for SNFC in the environment which are related to the construction industry were identified and the fate and behavior of SNFC in the groundwater was thoroughly investigated, providing a representative example for the environmental risk of polar organic construction chemicals.

Zusammenfassung

Naphthalinsulfonate und Naphthalinsulfonatformaldehydkondensate (NSFK) sind Zivilisationschemikalien, welche aufgrund ihres ionischen Charakters, ihrer Persistenz und ihrer weitverbreiteten Anwendung die Gewässer verschmutzen. Sie werden vorwiegend in der Textilindustrie und als Hochleistungsbetonverflüssiger im Bauwesen angewendet. Für beide Anwendungen wird der weltweite Jahresverbrauch auf je 150'000 Tonnen geschätzt. Das Umweltgefährdungspotential sulfonierter Naphthaline, die in der Textilindustrie zum Einsatz kommen, wurde bereits eingehend untersucht. Die Rolle der Bauindustrie als Quelle für NSFK in der Umwelt ist jedoch noch weitgehend unbekannt. Der Schwerpunkt dieser Studie besteht darin, das Umweltrisiko von NSFK aus der Bauindustrie zu ermitteln. Da die moderne Bautechnologie vermehrt auf chemische Zusatzmittel angewiesen ist und NSFK zu den meist angewendeten Betonzusatzmitteln gehören, representiert diese Arbeit ein Musterbeispiel für die Abschätzung des Umweltrisikos von polaren organischen Bauchemikalien im Allgemeinen.

Eine **analytische Methode** zur Bestimmung von NSFK in Wasserproben wurde entwickelt. Diese basiert auf synchroner Anregungsfluorimetrie mit einem $\Delta\lambda$ von 105 nm. Alle NSFK-Komponenten (Monomere und Oligomere mit verschiedenen Kettenlängen) werden als Summenparameter erfasst. Die Proben wurden dazu weder angereichert noch aufgetrennt. Interferenzen durch Huminsäuren und Nitrat wurden nur bei Konzentrationen über 1 mg C/L und 1 mg NO_3^- /L beobachtet. Eine mögliche Verstärkung des Fluoreszenzsignals durch Naphthalin wurde durch das Extrahieren der Umweltprobe mit *n*-Hexan verhindert. Die Nachweisgrenze der Methode beträgt 0.2 $\mu\text{g/L}$.

An zwei Tunnelbaustellen wurden **Feldstudien** durchgeführt. Bei beiden Baustellen wurden NSFK enthaltende Zementsuspensionen in den Grundwasserleiter injiziert, damit der Schotter rundum den Tunnelquerschnitt stabilisiert werden konnte. Das Grundwasser wurde während eines, bzw. zweier Jahre überwacht. NSFK-Konzentrationen von bis zu 230 $\mu\text{g/L}$ konnten in einem Abstand von 5-10 m zur Baustelle gemessen werden. Die Konzentrationen von einigen NSFK-Komponenten in den Grundwasserproben sanken schneller als aufgrund der Verdünnung des

NSFK erwartet werden kann. Diese beschleunigte Abnahme wurde der biologischen Transformation zugeschrieben. Dies konnte durch **Bioabbauexperimente** im Labor bestätigt werden. Die Experimente zeigten, dass die meisten NSFK-Monomere innert 195 Tagen abgebaut werden. Hingegen sind Naphthalin-1,5-disulfonat und die NSFK-Oligomere persistent.

Im Grundwasser konnten NSFK-Komponenten mit Kettenlängen von eins bis vier Einheiten gefunden werden. Ihre Migrationszeiten im Aquifer waren unterschiedlich. Dieses Verhalten konnte mit **Adsorptionsexperimenten** erklärt werden. Die Experimente zeigten, dass die Adsorptionsfähigkeit der Oligomere mit zunehmender Kettenlänge ansteigt. Oligomere mit Kettenlängen von mehr als vier Einheiten adsorbieren innert wenigen Stunden zu mehr als 90 %. Daraus kann gefolgert werden, dass sie stark an den Zement adsorbieren und daher nicht ins Grundwasser ausgewaschen werden.

Basierend auf den Grundwasseruntersuchungen der zwei Feldstudien war es möglich, die **Massenflüsse** dieser Baustellen zu berechnen. Die Abschätzungen zeigten, dass ca. 5 % des eingesetzten NSFK ins Grundwasser ausgewaschen wurde. Etwa 80 % davon können im Grundwasserleiter biologisch abgebaut werden, 20 % jedoch bleiben im Grundwasser. Untersuchungen an **weiteren NSFK-Quellen** zeigten, dass auch NSFK von Baustellenabwässern und Abwässer von NSFK Produzenten über Kläranlagen in die Umwelt gelangen können. Da Naphthalin-1,5-disulfonat und die NSFK-Oligomere auch in adaptierten biologischen Klärstufen nicht abgebaut werden, können sie die Kläranlage unverändert passieren.

Die gemessenen Umweltkonzentrationen von NSFK dienen dazu, eine **Risikoabschätzung** für NSFK im Grundwasser und in Oberflächengewässern zu machen. Ein PEC/PNEC Verhältnis basierend auf einem Worst-Case-Szenario war grösser als 1. Ein möglicher Umwelteinfluss durch NSFK kann daher nicht ausgeschlossen werden.

Mit dieser Studie konnten die bauindustriespezifischen Quellen für NSFK in der Umwelt bestimmt und das Schicksal und Verhalten von NSFK im Grundwasser erforscht werden. Die Studie ist ein Beispiel für die Abschätzung des Umweltgefährdungspotential von polaren organischen Bauchemikalien.