



Doctoral Thesis

## Quantifying sources and atmospheric transport pathways of persistent organic pollutants

**Author(s):**

Gasic, Bojan

**Publication Date:**

2010

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006082147> →

**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 Nr. 19044

**Quantifying Sources and Atmospheric Transport Pathways of  
Persistent Organic Pollutants**

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

For the degree of  
Doctor of Sciences

presented by

**Bojan Gasic**

Dipl. Umwelt-Natw. ETH Zurich

Born June 1, 1980

Citizen of Aesch, BL

Accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Konrad Hungerbühler, examiner  
Dr. Matthew MacLeod, co-examiner  
Prof. Dr. Johannes Stähelin, co-examiner

2010

## Summary

Persistent organic pollutants (POPs) are long-lived semi-volatile organic substances that accumulate in significant amounts in various environmental compartments such as air, water, vegetation and soil. Well-known examples of POPs are dichlorodiphenyl trichloroethane (DDT), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenylethers (PBDEs). The multi-compartmental nature of POPs can be explained by their physico-chemical properties, i.e. vapor pressures between  $10$  to  $10^{-6}$  Pa, and their persistence in the environment. POPs may be transported over long distances and contaminate pristine areas such as the Arctic and accumulate in living organisms such as fishes and humans where they may cause toxic effects. For these reasons POPs are regulated at an international level under the Stockholm Convention on POPs and the Geneva Convention on Long Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP, Aarhus protocol) with the goal to reduce or eliminate production, use and emissions of POPs. In the present thesis the POP chemicals under study are PCBs (Chapter 2 and 3) and PBDEs (Chapter B1) and five hypothetical classes of chemicals (Chapter 4) with each qualitatively different environmental behavior properties (volatile, multimedia, semivolatile, hydrophilic and particle-associated substances).

The first study of the thesis uses a combined modeling and measurement approach to investigate (1) the influence of urban boundary layer dynamics on the diel PCB concentration pattern in air during a stable high pressure system in summer and (2) to estimate the per-capita PCB emission source strength of the city of Zurich. Air samples were collected at two sampling sites over 4-h time periods for three consecutive days. One sampling site was near the center of the city and the other on the top of a nearby hill (Uetliberg, background site) that is located about 400 meters above the city center. In the city, most PCB congeners showed higher concentrations during the day and lower concentrations at night. This diel PCB concentration pattern can be explained by the dynamics of formation and dissipation of the stable nocturnal boundary layer. During the day the convective state of the boundary layer mixes the chemical rapidly from the surface to  $\sim 1500$  m, diluting the PCB concentrations near the ground, whereas at night a shallow and stable boundary layer of about 100 m forms, and the emitted PCBs accumulate in a much smaller atmospheric volume.

This diel PCB concentration pattern is therefore strong evidence that the city is a significant source for PCB emissions. On the hill the opposite diel concentration pattern was observed for PCBs, which means higher concentrations during the day and lower concentrations at night. The nighttime depletion can be explained by deposition processes within the shallow nocturnal boundary layer where no significant emission sources are located (background site). Furthermore, we calculated the emission source strength for each PCB congener based on measured PCB concentration data and compared them to emission estimates that are based on consumption data and emission factors. We estimated that in total 600 kg of PCBs are emitted throughout the year. The comparison with other per capita emission estimates for Zurich showed agreement within an order of magnitude.

In the second study the goal was to provide new per-capita emission source estimates for seven PCB congeners for the city of Banja Luka, Bosnia and Hercegovina, and compare them to the per-capita PCB emission rates of Zurich, Switzerland, and Chicago, USA. We hypothesized that the former Yugoslavia and in particular Bosnia and Hercegovina is a potential hot spot for PCB emissions since many cities and industrial areas were damaged or abandoned in these regions as a consequence of the civil war in the 1990s. Therefore, we expected the PCB per-capita emissions and PCB concentration levels to be higher in a city of Bosnia and Hercegovina than in Western Europe or North America where PCB production largely stopped in the 1970s. The method we used to calculate PCB emission rates for the city of Banja Luka is similar to that of the first study. A sampling campaign was conducted in Banja Luka with one sampling site near the city center and the other on a nearby hill that is about 200 m higher than the city center. We calculated that the per-capita emission source strength for PCBs in Banja Luka is by an order of magnitude lower than the per-capita PCB emissions in Zurich and in Chicago, which are similar. A comparison study with other per-capita emission estimates for PCBs shows agreement within an order of magnitude for all three cities under study. This indicates that PCB emissions in Banja Luka are relatively weak as compared to typical Western European and North American cities where still significant emission sources are found. We therefore speculate that emission sources in Banja Luka are not located in significant amounts within the cities, but in industrial areas where large PCB-containing transformers and capacitors are still in use or abandoned outside the

buildings. Second, although control measures for regulating PCBs are stringent in the Western European and North American countries there are still important emission sources located within the western cities. Future plans of reducing PCBs in cities should therefore consider first to identify or reduce the long-lived PCB-containing applications such as joint sealants or paints in building materials.

In the third study a novel multimedia model (2D4M) that is in principle capable to resolve any weather scenarios on a short time (minutes to hours) and spatial (~100 km) scale was used to assess the long-range transport potential (LRTP) of five different classes of chemicals (volatile, multimedia, semivolatile, particle-associated and hydrophilic) during a front event associated with a low pressure period that interrupted a stable high pressure system. These weather events are typical for mid-latitude regions where the main emission sources of POPs are located. The influence of four weather factors (temperature, wind speed and atmospheric mixing dynamics, OH radical concentration and precipitation) on the long-range transport behavior of five classes of chemicals is investigated. The physico-chemical properties of the substance classes determine which weather factors contribute most to the variability in LRTP in the atmosphere. The volatile and multimedia chemicals are mainly controlled by the wind speed, atmospheric mixing dynamics and the OH radical concentrations, whereas the semivolatile chemical is influenced also by the temperature. The particle-associated and the hydrophilic chemicals are mostly affected by rain. The model experiments show that the transport potential for the volatile, multimedia and semivolatile chemical is increased, relative to the LRTP of the particle-associated and the hydrophilic chemicals which are decreased during the low pressure period. The increase in LRTP of the three chemicals classes (volatile, multimedia and semivolatile) is explained by the vertical atmospheric transport from the boundary layer into the free troposphere as initiated by the moving front system and the high wind speeds in the upper troposphere. Whereas the transport potential of the particle-associated and hydrophilic chemicals are decreased due to the strong rain event associated with the moving front system. Therefore, our model experiments suggests that after the chemicals were initially screened according to their LRTP the volatile, multimedia and semivolatile chemicals should be given higher priority as compared to the particle-associated and hydrophilic chemicals.

## Zusammenfassung

Persistente organische Schadstoffe (POPs) sind langlebige semivolatile organische Substanzen, die sich in verschiedenen Umweltkompartimenten wie Luft, Wasser, Vegetation und Boden in grösseren Mengen anreichern. Allseits bekannte Beispiele von POPs sind Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Polychlorierte Biphenyle (PCBs) oder Polybromierte Diphenylether (PBDEs). Die Multikompartiment-Eigenschaften der POPs sind durch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Dampfdruck ( $10$  bis  $10^{-6}$  Pa), und Persistenz in der Umwelt begründet. POPs können in weit entfernte Gebiete transportiert werden, wo sie unberührte Regionen wie die Arktis kontaminieren können. Ebenso können sie sich in lebenden Organismen wie zum Beispiel in Fischen oder Menschen in grösseren Mengen anreichern und dort potentiell toxisch wirken. Aus diesen Gründen werden die POPs auf internationaler Ebene reguliert wie beispielsweise in der Stockholm Konvention für POPs oder die Genfer Konvention über die Long Range Transboundary Air Pollution (CLRTAP, Aarhus Protokoll) mit dem Ziel die Produktion, den Gebrauch und die Emission von POPs zu reduzieren oder zu beseitigen. In der vorliegenden Arbeit wird das Hauptaugenmerk auf die POP Substanzen PCB (Kapitel 2 und 3) und PBDE (Kapitel B1) und fünf hypothetische Substanzklassen (Kapitel 4) mit je verschiedenen Umwelteigenschaften (volatile, multimedia, semivolatile, partikel-gebundene und hydrophile Substanzen) gelegt.

In der ersten Studie der Dissertation benutzten wir Modellierung und Messungen zusammen um (1) den Einfluss der Grenzschicht-Dynamik auf den Tagesgang der PCB Konzentrationen während eines stabile Hochdrucksystems im Sommer zu untersuchen und (2) die pro-Kopf Emissionsstärke von PCBs der Stadt Zürich abzuschätzen. An zwei verschiedenen Messstandorten in Zürich wurden während drei Tagen alle vier Stunden Luftproben gesammelt. Ein Standort war in der Nähe des Zentrums der Stadt und der andere auf einem nahegelegenen Hügel (Uetliberg, Hintergrundstation), etwa 400 m über der Stadt. In der Stadt waren für praktisch alle PCB Kongenere die Konzentrationen während des Tages tiefer als während der Nacht. Dies kann durch den Auf- und Abbau der nächtlichen stabilen Grenzschicht erklärt werden. Die konvektive Zirkulation innerhalb der Grenzschicht während des

Tages führt zu einer guten Durchmischung der Chemikalie innerhalb der gesamten Schicht (~1500 m), welche die Konzentrationen am Boden stark verdünnt. In der Nacht hingegen bildet sich eine stabile Grenzschicht von etwa 100 m Höhe, welche die Durchmischungsdynamik des Tages dämpft was wiederum zu höheren PCB Konzentrationen während der Nacht führt. Dieser Tagesgang der PCB Konzentration in der Luft weist darauf hin, dass die Stadt eine starke Emissionsquelle für PCBs ist. Auf dem Uetliberg wurde der entgegengesetzte Tagesgang der PCB Konzentration in der Luft beobachtet, das heisst höhere Konzentrationen während des Tages und tiefere während der Nacht. Die Reduktion der nächtlichen PCB Konzentration auf dem Uetliberg kann durch die Depositionsprozesse innerhalb der kleinvolumigen nächtlichen Grenzschicht erklärt werden, die am Uetliberg (Hintergrundstation) keine signifikanten lokalen PCB Emissionsquellen enthält. Wir haben abgeschätzt, dass während des ganzen Jahres ein Total von 600 kg PCBs in der Stadt Zürich emittiert werden. Der Vergleich mit Emissions-Abschätzungen für Zürich, die auf Konsumdaten (Produktion + Import – Export) und Emissionsfaktoren basieren, zeigen eine Übereinstimmung innerhalb einer Grössenordnung.

In der zweiten Studie verfolgten wir das Ziel pro-Kopf Emissionsstärken für sieben PCB Kongenere für die Stadt Banja Luka in Bosnien und Herzegowina zu berechnen und diese mit den pro-Kopf PCB Emissionsraten der Stadt Zürich (Schweiz) und Chicago (USA) zu vergleichen. Wir haben die Hypothese aufgestellt, dass das ehemalige Jugoslawien und im Besonderen Bosnien und Herzegowina ein potentieller Hot Spot für PCB Emissionen ist, da viele Städte und Industrie-Areale während des Bürgerkrieges in den 1990er Jahre zerstört oder stark vernachlässigt wurden. Deshalb erwarteten wir in einer bosnischen Stadt höhere PCB Emissionenwerte und PCB Konzentrationen in der Luft als in einer westeuropäischen oder nordamerikanischen Stadt, wo die Produktion von PCBs grösstenteils schon in den 1970er Jahre verboten wurde. Die Methode, die wir angewendet haben um die Emissionstärke der Stadt Banja Luka abzuschätzen ist ähnlich der Methode der ersten Studie. Wir haben hierzu wieder zwei Messstandorte ausgesucht, einen in der Nähe des Zentrums und den anderen auf einem nahegelegenen Hügel ca. 200 m über dem Stadt-Zentrum. Die Berechnungen haben ergeben, dass die pro-Kopf Emissionsstärken von PCBs der Stadt Banja Luka um eine Grössenordnung geringer sind als die pro-Kopf

Emissionsraten der Stadt Zürich und Chicago, die beide ähnlich Werte haben. Ebenso hat der Vergleich mit anderen Studien, welche Emissionen abgeschätzt haben für alle drei Städte eine Übereinstimmung innerhalb einer Grössenordnung ergeben. Dies weist darauf hin, dass die PCB-Emissionen in einer bosnischen Stadt wie Banja Luka wesentlich geringer sind als die PCB-Emissionen in einer westeuropäischen oder einer nordamerikanischen Stadt, in denen immer noch bedeutende Emissionsquellen lokalisiert sind. Die bedeutenden PCB Emissionsquellen von Banja Luka sind deshalb eher in Industrie-Arealen zu erwarten, wo grosse Transformatoren und Kondensatoren immer noch in Betrieb oder draussen verwahrlost sind. Zweitens, obwohl die Regelungen zur Reduktion von PCBs in den westlichen Ländern strenger sind, werden immer noch bedeutende Emissionquellen in den Städten gefunden. Zukünftige Sanierungs-Pläne, welche die Reduktion von PCBs zum Ziel haben sollten deshalb das Hauptaugenmerk auf das Auffinden und die Reduktion von langlebigen PCB-Anwendungen in den Städten legen wie etwa auf die Reduktion von PCBs in Fugendichtungsmassen oder Farbanstrichen von Gebäuden in der Stadt.

In der dritten Studie haben wir ein neues Multimedia Modell entwickelt, das im Prinzip alle Wetterphänomene auf einer kurzen Zeitskala (Minuten bis Stunden) und auf einer lokalen bis regionalen räumlichen Skala aufzulösen vermag. Das Ziel der Studie ist es das Potential für den Ferntransport (engl.: LRTP) für fünf verschiedenen Klassen von Chemikalien (Volatile, Multimedia, Semivolatile, Partikel-gebundene und Hydrophile) infolge des Einflusses eines mobilen Frontsystems zu bewerten. Dieses Wettersystem ist typisch für die mittleren Breiten, eine Region, in der die wichtigsten Emissionsquellen für POPs zu finden sind. Der Einfluss von vier Wetterfaktoren (Temperatur, Windgeschwindigkeit und atmosphärische Mischungsdynamik, OH-Radikal Konzentrationen und Niederschlag) auf das Ferntransport-Verhalten der fünf Klassen von Chemikalien wurde systematisch untersucht. Das Ergebnis der Studie zeigt, dass die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen bestimmen welche Wetterfaktoren am signifikantesten zur Variabilität der LRTP in der Atmosphäre beitragen. Die volatilen und multimedia Chemikalien werden vorwiegend von der Windgeschwindigkeit, Mischungs-Dynamik der Atmosphäre und den OH Radikalen kontrolliert, während die semivolatilen Chemikalien auch von der Temperatur beeinflusst werden. Das LRTP von partikel-



gebundenen und von hydrophilen Chemikalien wird vorwiegend vom Regen beeinflusst. Die Modellexperimente zeigen für die volatilen, multimedia und semivolatilen Chemikalien ein erhöhtes Potential für den Ferntransport, während für die partikel-gebundenen und hydrophilen Chemikalien das LRTP vermindert ist. Die höheren LRTP-Werte für die drei Chemikalien-Klassen (Volatile, Multimedia and Semivolatile) sind vor allem aufgrund des vom wandernden Frontsystems induzierten vertikalen atmosphärischen Transportes von der Grenzschicht in die freie Atmosphäre und der hohen Windgeschwindigkeiten im oberen Teil der Atmosphäre zu erklären, während die geringeren LRTP-Werte der partikel-gebundenen und hydrophilen Chemikalien auf den starken Regen, den der Frontdurchgang bringt, zurückzuführen sind. Deshalb schlagen wir aufgrund unserer Modellexperimente vor, dass nach der ersten Klassifizierung der Chemikalien nach ihrer LRTP, den volatilen, multimedia und semivolatilen im Vergleich zu den partikel-gebundenen und hydrophilen Substanzen höhere Priorität gegeben werden sollte.