



Doctoral Thesis

Sources, Fate, and Mass Balance of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Short-Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs)

Author(s):

Glüge, Juliane

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010809744> →

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](#).

Sources, Fate, and Mass Balance of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Short-Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs)

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH Zurich
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
JULIANE GLÜGE
Dipl. Ing., Otto von Guericke University Magdeburg
born on 15.06.1986
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. K. Hungerbühler, examiner
Dr. C. Bogdal, co-examiner
Prof. Dr. M. Scheringer, co-examiner
Prof. Dr. M. MacLeod, co-examiner

Summary

The development of the synthesis of organic chemicals was a huge innovation for society in the beginning of the 19th century. Production and use of these chemicals led, however, also to the release of these chemicals to the environment with consequences which were only considered later on. A general awareness of the potential risks of these synthetic chemicals was first raised in 1962 by Rachel Carson [Carson, 1962]. She described the consequences of the DDT use in her book *Silent Spring* that spurred a reversal in national pesticide policy and led to a US-wide ban of DDT and other harmful pesticides. In the decades that followed, more research was dedicated on the issue of anthropogenic organic chemicals and their effect on the environment. The most problematic chemicals were shown: (i) to be poorly degradable in the environment (persistent); (ii) to be transported over long distances to remote areas, where they have never been used (able to undergo long-range transport); (iii) to accumulate in the fatty tissue of living organisms including humans (bioaccumulative); and (iv) to be toxic to both humans and wildlife (toxic). Chemicals with those hazardous properties have been classified as persistent organic pollutants (POPs) and several industrialized countries started to prohibit or restrict their production and use in the 1970s and 1980s.

One of these classes of chemicals are polychlorinated biphenyls (PCBs), chlorinated aromatic hydrocarbons. PCBs have mostly been used in the 1950s to 1980s as dielectric fluids in capacitors and transformers, as heat transfer and hydraulic fluids, and as additives in paints, carbonless copy paper, adhesives, sealants, and plastics [Erickson and Kaley, 2011]. The production and use of PCBs was prohibited through the Stockholm Convention on POPs in 2004 worldwide. However, national legislations have banned PCBs in most of the countries even before. Switzerland for example prohibited PCBs in open applications in 1972, followed by a complete ban in 1986.

After the ban of PCBs, new chemicals were needed to fulfill their functions as fluids and additives, and it is commonly assumed that chlorinated paraffins (CPs) replaced PCBs as additives in many of the applications [Fiedler, 2010; POPRC, 2007; RPA, 2010; Štejnarová et al., 2005]. CPs, also known as polychlorinated *n*-alkanes are aliphatic molecules which are mostly used as industrial chemicals. According to their carbon chain length, CPs are subdivided into short-chain CPs (SCCPs, C₁₀–C₁₃), medium-chain CPs (MCCPs, C₁₄–C₁₇), and long-chain CPs (LCCPs, C₁₇–C₃₀) with a chlorination degree varying from 30% to 70%. Certain CPs and especially SCCPs are, however, suspected of having high persistence [Tomy et al., 1999; Zeng et al., 2012, 2013a], potential for bioaccumulation [Houde et al., 2008], and toxic effects [UNEP, 2011].

This shows that also replacements of environmental hazardous chemicals do not always cause less impact on the environment and that it is important to understand and characterize the sources, fate, and distribution of these chemical pollutants in the environment. The scope of this thesis was therefore to better understand and characterize levels of chemical pollutants in air, water, soil, and vegetation, and to estimate chemical mass flows between these different media, and between geographical regions. The five projects within this thesis were all connected with this topic, and improved the general knowledge about POPs in the environment. Parts of the thesis focused on Switzerland, a country representative for Central Europe with a broad range of topographical, meteorological, and demographical characteristics and conditions.

The first project in this theses (Chapter 2) addresses an erroneous assumption that was commonly made in peer-reviewed articles about deposition processes of semi-volatile organic compounds (SVOCs) to forest. It was incorrectly assumed that the partitioning of SVOCs in the atmosphere between the gaseous and the particulate

phase and the ratio of gaseous and particle-bound deposition of SVOCs to forest are equivalent. The results from the modeling performed in this thesis showed, however, that the fractions of particle-bound deposited PCBs are much higher than the particle-bound fractions of these chemicals in air. This led further to much lower dry gaseous deposition velocities of PCBs to forest (<1 m/h) than previously reported (10–200 m/h) because earlier studies assumed that for PCBs occurring predominantly in the gas phase, interception was also completely due to dry gaseous deposition.

The origin and fate of PCBs in Switzerland was examined in the third Chapter of this thesis. A new regionally resolved dynamic multimedia fate model was presented and validated against existing field data. The results showed that existing emission estimates for PCBs in Switzerland and Europe probably underestimated the actual PCB emissions by up to a factor of 3.6. It could be shown additionally that the advective inflow of PCBs from outside Switzerland into the atmospheric boundary layer is responsible for 80% of PCBs present in air in Switzerland, whereas Swiss emissions cause the remaining 20%. The model revealed furthermore that a high volume fraction of particles in air is an important factor driving the deposition of PCBs to ground and, thus, contributing to the higher concentrations of PCBs generally observed in populated and polluted areas. Regional emissions influence the deposition fluxes only to a limited extent. It was also possible to show that secondary emissions from environmental reservoirs do not exceed primary emissions for all PCB congeners until at least 2036.

The fourth Chapter of this thesis is dedicated to CPs. Physicochemical properties were calculated for SCCPs and MCCPs, for which only very few and inconsistent data were available before this thesis. Within this Chapter subcooled-liquid vapor pressure, subcooled-liquid solubility in water and octanol, Henry's law constant for water and octanol, as well as the octanol-water partition coefficient were calculated with the property calculation methods COSMO $therm$, SPARC, and EPI Suite TM , and the results were compared to experimental data from the literature. For all properties, good or very good agreement between calculated and measured data was obtained for COSMO $therm$. After critical evaluation of the three property calculation methods, a final set of recommended property data for SCCPs and MCCPs was derived. This set of property data showed interesting relationships with chlorine content and carbon chain length. Increasing chlorine content does not cause pronounced changes in water solubility and octanol-water partition coefficient (K_{OW}) as long as it is below 55%. Increasing carbon chain length leads to strong increases in K_{OW} and corresponding decreases in subcooled liquid water solubility.

The fifth Chapter of the thesis addresses again CPs, this time with the focus on their release to the environment. In this Chapter we merged and reviewed all available data on worldwide production and use of CPs as a whole and specifically SCCPs. Additionally, a first comprehensive scenario for past and current worldwide SCCP emissions was derived. The reported data show that production and use amounts of SCCPs are still increasing with a current worldwide production level of at least 165 000 t/year. It was however presumed that this number still underestimates the real production amount, because data were not available for all countries. The results from this study showed furthermore that the global production of total CPs is exceeding 1 million t/year today and that the worldwide use is approaching this level. It was calculated, based on the available data that emissions of SCCPs to air result mainly from production of SCCPs and their use in PVC. Emissions to surface water are mostly driven by metal working applications and SCCP use in sealants. For the emissions to soil, SCCP use in rubber is the largest contributor. This shows that a decrease of the emissions of SCCPs to air, water, and soil, requires a reduction of the use of SCCPs in almost all relevant applications.

In keeping with this thematic focus, the sixth Chapter reviewed the available worldwide measurements of SCCPs in environmental samples and in human breast milk. SCCPs were detected in air in all regions with the highest concentrations found in Asia. Level in air in both the Arctic and Antarctic were detected on the order of 10 pg/m 3 . Levels in background soil were almost uniform in all regions with median values between 0.8 ng/g dw and 20 ng/g dw; levels in water (mostly rivers) showed no temporal or spatial trend. Highest levels were found in Europe, where they exceed the predicted no-effect concentration for *Daphnia magna*. The measured concentrations show that SCCPs are present in the environment and that they exceeded for some environmental media even the predicted no effect concentrations. This stands in sharp contrast to statements from the chlorinated paraffin industry [Industry, 2007] who claimed that "There is little if any evidence that SCCPs are found in the

environment at levels of concern”.

From the studies of this thesis we can conclude that PCBs, although they were banned already years ago, are still relevant contaminants and will remain relevant in the future. To reduce their background concentrations, international cooperations are necessary because PCBs are distributed through advective air transport over large regions. (80% of the PCBs in Swiss background air origin from outside Switzerland.) National efforts to reduce point sources can however reduce local contaminations. Our studies showed additionally that the next generation of long-term environmental contaminant will most probably be CPs. Their production volumes are alarming and total SCCP emissions are approaching the historical PCB emissions. The high emissions are also already reflected in the environment with concentrations approaching the predicted no effect concentrations of these chemicals.

Zusammenfassung

Die Entwicklung der Synthese von organischen Chemikalien war ein großer Fortschritt für die Gesellschaft zu Beginn des 19ten Jahrhunderts. Produktion und Nutzung dieser Chemikalien führte jedoch auch zu deren Freisetzung in die Umwelt, mit Folgen, die erst sehr viel später bedacht wurden. Ein allgemeines Bewusstsein für die potentiellen Risiken dieser synthetischen Chemikalien wurde sogar erst 1962 durch Rachel Carson geschaffen [Carson, 1962], welche in ihrem Buch *Silent Spring* die Konsequenzen der Nutzung von DDT beschrieb. Dies führte zu einem Umdenken im Umgang mit Pestiziden und zu einem USA-weiten Verbot von DDT und anderen umweltschädlichen Pflanzenschutzmitteln. In den folgenden Jahrzehnten widmete sich die Forschung vermehrt anthropogenen organischen Chemikalien und deren Effekten auf die Umwelt. Dabei stellte sich heraus, dass die umweltschädlichsten Chemikalien: (i) schlecht natürlich abbaubar (persistent) sind; (ii) über lange Strecken bis in Regionen, in denen sie nie genutzt wurden, transportiert werden; (iii) sich im Fettgewebe von Lebewesen ansammeln (bioakkumulierend sind); und (iv) toxisch für Menschen und Tiere sind. Chemikalien mit solchen Eigenschaften wurden als persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants – POPs) klassifiziert. Ihre Produktion und Nutzung wurde in mehreren Industriestaaten in den 1970er und 1980er Jahren verboten.

Eine dieser Substanzklassen sind Polychlorierte Biphenyle (PCBs). Sie gehören zur Gruppe der chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe und wurden größtenteils in den 1950iger bis 1980iger Jahren als nicht leitende Flüssigkeit in Kondensatoren und Transformatoren eingesetzt. Daneben wurden PCBs aber auch als wärmeübertragende und hydraulische Flüssigkeiten sowie als Zusätze in Farben, durchschreibendem Papier, Klebstoffen, Dichtungsmassen und Plastik verwendet [Erickson and Kaley, 2011]. Die Produktion und Verwendung von PCBs wurde 2004 durch die Stockholmer Konventionen über persistente organische Schadstoffe weltweit verboten. Durch nationale Gesetzgebungen wurden PCBs in vielen Ländern jedoch schon eher verboten. In der Schweiz zum Beispiel ist die Verwendung von PCBs in offenen Anwendungen seit 1972 untersagt, 1986 folgte dann ein komplettes Anwendungsverbot.

Nach dem Verbot der PCBs wurden neue Chemikalien benötigt, welche als nicht leitende Flüssigkeit in Kondensatoren und Transformatoren und als Zusatzstoffe, zum Beispiel in Farben, dienen konnten. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass chlorierte Paraffine (CPs) PCBs als Zusatzstoffe in vielen der Anwendungen ersetzt haben [Fiedler, 2010; POPRC, 2007; RPA, 2010; Štejnárová et al., 2005]. CPs, die auch als polychlorierte *n*-Alkane bekannt sind, sind aliphatische Moleküle welche größtenteils in der Industrie genutzt werden. Nach ihrer Kettenlänge werden CPs in kurzkettige CPs (SCCPs, C₁₀–C₁₃), mittelkettige CPs (MCCPs, C₁₄–C₁₇), und langkettige CPs (LCCPs, C₁₇–C₃₀) unterteilt. Ihr Chlorierungsgrad kann dabei von 30% bis 70% variieren. Einige CPs und ganz speziell SCCPs stehen jedoch unter dem Verdacht persistent [Tomy et al., 1999; Zeng et al., 2012, 2013a], bioakkumulierend [Houde et al., 2008] und toxisch [UNEP, 2011] zu sein.

Dies zeigt, dass auch die als Ersatz für umweltschädliche Chemikalien eingesetzten Stoffe nicht per se umweltfreundlicher sein müssen. Es ist deshalb wichtig, die Quellen und die Verteilung solcher Chemikalien in der Umwelt zu verstehen und zu charakterisieren. Das Ziel dieser Arbeit war deshalb die Konzentrationen von POPs in Luft, Wasser, Boden und Vegetation besser zu verstehen und die Massenflüsse zwischen diesen Medien aber auch zwischen verschiedenen geografischen Regionen abzuschätzen. Die fünf Teilprojekte dieser Doktorarbeit sind alle mit diesem Thema verknüpft und tragen zu einem besseren Verständnis über POPs in der Umwelt bei. Ein Teil dieser Doktorarbeit bezieht sich auf die Schweiz, einem typischen zentral-europäischen Land, welches eine große Bandbreite an topografischen, meteorologischen und demografischen Eigenschaften aufweist.

Das erste Teilprojekt dieser Doktorarbeit (Kapitel 2) beschäftigt sich mit einer Annahme welche häufig im Zusammenhang mit Depositionsprozessen von halbfüchtigen organischen Chemikalien (SVOCs) gemacht wurde. Es wurde irrtümlicherweise davon ausgegangen, dass die Verteilung von SVOCs zwischen der Gas- und der Partikelphase der Luft und das Verhältnis von gasförmiger und partikelgebundener Deposition der SVOC gleich sind. Die Ergebnisse der Modellierungsstudie dieses Projektes zeigen jedoch, dass der Anteil der PCBs, welcher mit Partikeln deponiert wird, wesentlich höher ist als der Anteil der partikelgebunden PCBs in der Luft. Daraus resultiert auch eine geringere gasförmige Depositionsrate für die Deposition von PCBs zum Wald (<1 m/h) als bisher berechnet ($10\text{--}200$ m/h). Der Grund dafür ist, dass vorgängige Studien angenommen haben, dass PCBs, welche sich größtenteils in der Gasphase der Luft befinden, auch fast vollständig durch gasförmige Trockendeposition deponiert werden.

Die Herkunft und die Verteilung von PCBs in der Schweiz wurde in Kapitel 3 dieser Doktorarbeit untersucht. Dafür wurde ein regional-aufgelöstes, dynamisches, kompartimentbasiertes Chemikalienmodell entwickelt und mit existierenden Messdaten validiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen stark darauf hin, dass die Emissionsabschätzungen für PCBs für die Schweiz und für Europa die eigentlichen PCB Emissionen bis zu einem Faktor von 3.6 unterschätzen. Es wurde außerdem gezeigt, dass PCBs, welche mit der Luft in die Schweiz eingetragen werden, für 80% der PCBs in der atmosphärischen Grenzschicht in der Schweiz verantwortlich sind. Die Schweizer Emissionen machen hingegen nur 20% aus. Das Modell konnte außerdem zeigen, dass ein hoher Volumenanteil von Partikeln in der Luft (Feinstaub) ein entscheidender Faktor für die Deposition von PCBs ist. Der Feinstaub trägt damit auch entscheidend zu den höheren Konzentrationen an PCBs im Boden bei, welche generell in schadstoffbelasteten und stark besiedelten Gebieten zu finden sind. Regionale Emissionen beeinflussen die Deposition der PCBs hingegen nur zu einem geringen Anteil. Durch das Modell war es auch möglich zu zeigen, dass die Sekundäremissionen aus der Umwelt für keines der PCB Kongenere die primären (antropogenen) Emissionen bis 2036 überschreiten werden.

Mit dem vierten Kapitel wechselt der Fokus der Arbeit von PCBs zu CPs. In der Arbeit wurden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von SCCPs und MCCPs berechnet, für die es bis dahin nur sehr wenige und inkonsistente Daten gegeben hat. Dabei wurden Dampfdruck, Löslichkeit in Wasser und Oktanol (beides für die unterkühlte Flüssigkeit), Henry Konstante für Wasser und Oktanol und der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient mit den Programmen *COSMOtherm*, *SPARC* und *EPISuite*TM berechnet und die Resultate mit Literaturwerten verglichen. Für alle Eigenschaften wurden gute oder sehr gute Übereinstimmungen zwischen den gemessenen und den mit *COSMOtherm* berechneten Daten gefunden. Zum Abschluss des Vergleiches wurde ein finaler Datensatz mit empfohlenen Werten für die physikalisch-chemischen Eigenschaften von SCCPs wie auch MCCPs veröffentlicht. Dabei zeigte sich, dass die Eigenschaften der SCCPs und MCCPs interessante Abhängigkeiten vom Chlorgehalt wie auch von der Kettenlänge aufweisen. Ein ansteigender Chlorgehalt führt bis 55% weder zu einem stärkeren Anstieg der Wasserlöslichkeit noch des Oktanol-Wasser Verteilungskoeffizienten (K_{OW}). Bei zunehmender Kettenlänge sieht man hingegen einen starken Anstieg des K_{OW} und eine entsprechende Abnahme der Wasserlöslichkeit.

Auch das fünfte Kapitel dieser Doktorarbeit beschäftigt sich mit CPs, wobei der Fokus der Arbeit auf der Freisetzung der CPs in die Umwelt liegt. In der Arbeit wurden all verfügbaren Daten über die Produktion und Nutzung von CPs und ganz speziell SCCPs zusammengetragen und bewertet. Außerdem wurde ein erstes umfassendes Inventar für historische und aktuelle SCCP Emissionen aufgestellt. Die Literaturdaten zeigen, dass die Produktions- und Nutzungsmengen von SCCPs weiter ansteigend sind, mit einem aktuellen Produktionslevel von mindestens $165\,000$ t/year. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese Zahl die wirkliche Produktionsmenge noch unterschätzt, weil nicht für alle Länder Daten vorhanden sind. Die Resultate dieser Arbeit zeigen außerdem, dass die globale Produktion der Gesamt-CPs heute 1 Million t/year übersteigt und dass auch die genutzten Mengen sich langsam diesem Wert nähern. Ausgehend von den verfügbaren Daten wurde berechnet, dass die Emissionen in die Luft größtenteils aus der Produktion der SCCPs und deren Nutzung in PVC stammen. Die Emissionen ins Oberflächenwasser werden und wurden hingegen größtenteils durch Anwendungen in der metallverarbeitenden Industrie und die Nutzung der SCCPs in Dichtungsmassen verursacht. Für die Emissionen in den Boden hat die Nutzung der SCCPs in Gummi den größten Einfluss. Dies zeigt, dass für eine Abnahme der Emissionen in Luft, Wasser und Boden eine Reduktion der Nutzung der SCCPs in fast allen relevanten Anwendungen nötig ist.

Im sechsten Kapitel der Doktorarbeit wurden die weltweit verfügbaren Messungen von SCCPs in Umweltproben und in Muttermilch zusammengetragen. Die Ergebnisse zeigen, dass SCCPs in der Luft weltweit aufzufinden sind, wobei die höchsten Konzentrationen in Asien gemessen wurden. SCCP Luftkonzentrationen in der Arktis und der Antarktis lagen im Bereich von 10 pg/m^3 . Die Hintergrundbelastung in Böden war sehr gleichmäßig über alle Regionen verteilt, mit Medianwerten zwischen 0.8 ng/g dw und 20 ng/g dw . Auch die Konzentrationen im Wasser (größtenteils Flüsse) zeigten weder zeitliche noch räumliche Trends. Die höchsten Konzentrationen wurden hier in Europa gemessen, wobei einige der Werte den PNEC (vorausgesagte Konzentration bis zu der sich keine Auswirkungen auf die Umwelt zeigen) überschritten. Dies steht im starken Gegensatz zu Aussagen der chlorierten Paraffine Hersteller [Industry, 2007] welche behaupten, dass es kaum bis gar keine Anzeichen gibt, dass SCCPs in der Umwelt in besorgniserregenden Konzentrationen vorkommen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass PCBs, auch wenn sie bereits lange verboten sind, immer noch relevante Schadstoffe sind und dies auch in der Zukunft bleiben werden. Um ihre Hintergrundbelastung zu reduzieren sind internationale Zusammenarbeiten nötig, da sie durch den Transport mit der Luft über weite Gebiete verteilt werden. Bei lokalen Kontaminationen können hingegen auch nationale Maßnahmen etwas bewirken. Die Ergebnisse dieser Doktorarbeit zeigen jedoch auch, dass CPs die nächste Generation von problematischen Schadstoffen sind. Ihre Produktionszahlen sind alarmierend hoch und die Emissionen der SCCPs erreichen langsam die historischen PCB Emissionen. Die hohen Emissionen spiegeln sich auch in der Umwelt wieder, mit Konzentrationen nahe oder sogar teilweise über den PNEC Werten.