

DISS. ETH NO. 21587

**Poly- and Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Switzerland and Globally:
Modeling Study of Sources, Partitioning, and Transport**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Zhanyun Wang

Master in Umweltplanung und Ingenieurökologie
Technische Universität München (TUM)

Born on September 4th, 1984

citizen of China

accepted on recommendation of

Prof. Dr. Konrad Hungerbühler, examiner
PD Dr. Martin Scheringer, co-examiner
Prof. Dr. Ralf Ebinghaus, co-examiner

2013

Summary

Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) are a large family of chemicals that contain at least one perfluoroalkyl moiety ($C_nF_{2n+1}-$). These substances have been widely employed as ingredients or intermediates of surfactants and surface protectors for various commercial and consumer applications since the 1950s. Since the last decade, several PFASs, in particular long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) and perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA), have attracted increasing attention as emerging global contaminants of high concern, due to their persistence, bioaccumulative potential, toxicity, and global presence in the abiotic environment, biota, food items and humans. Among these long-chain PFASs, perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals as well as C_8 and $C_{11}-C_{14}$ PFCAs have been recognized hazardous substances and regulated under the region legal frameworks (such as REACH in Europe) or the international ones (such as the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants). Therefore, there is a high interest to understand the levels and trends of these substances in the environment, so as to fully characterize the risks to humans and the ecosystem due to exposure to these substances and thus to develop and implement proper risk reduction measures.

Recently, multimedia mass-balance models have been used to elucidate the global fate and transport pathways to remote areas of long-chain PFCAs and PFOS. Thus, several critical knowledge gaps regarding the sources, partitioning behavior and environmental fate of long-chain PFCAs, PFSA and their precursors were identified. In addition, an on-going industrial transition from long-chain PFCAs, PFSA and their precursors to shorter-chain homologues or other structurally-similar PFASs is changing the overall picture of exposure to PFASs. However, for most of the fluorinated alternatives, only limited information regarding their chemical identity and potential impact on the environment and humans is available.

This dissertation aims to tackle some of the critical knowledge gaps with state-of-the-art knowledge and modeling techniques, and thus to improve current understanding on the sources and environmental fate of long-chain PFCAs, PFSA, their precursors as well as replacement substances in Switzerland and globally. This dissertation consists of three major core parts.

In the first part, a quantum-chemistry based model, COSMOtherm, is employed to estimate the physicochemical properties (including vapor pressure, water solubility, partition coefficients, etc.) for 130 individual PFASs, namely [i] perfluoroalkyl acids (PFAAs) including but not limited to PFCAs and PFSA (including branched isomers for C_4-C_8 PFCAs), [ii] the potential precursor substances of PFCAs and PFSA that are derived from perfluoroalkane sulfonyl fluorides (PASFs) and fluorotelomer substances, and [iii] some important intermediates. The estimated physicochemical properties provide insight into the effect of molecular structure on the properties of PFASs and a basis for multimedia mass-balance modeling studies.

The second core part focuses on the source identification and emission quantification of PFASs locally and globally. First, it targets at diffuse emissions of four volatile PFAA precursors (8:2 and 10:2 fluorotelomer alcohols or FTOHs; N-methyl- and N-ethyl-perfluorooctane sulfonamides or Me- and EtFOSAs) during product use and disposal in summer in Zurich, Switzerland. In this study, a combined monitoring-and-modeling technique is used, i.e. a multimedia mass-balance model that describes the day-night cycle of (semi-)volatile organic chemicals in air is used to interpret measurements of these PFASs in 4-hour air samples from a field sampling campaign and thus to back-calculate the emissions. The estimates show that use

and disposal of consumer products can be considerable sources of these PFASs in a typical industrialized city where there is no FTOHs- and FOSAs-related industry. Second, an improved methodology of quantifying emissions of PFCAs during the life-cycle (manufacture, use and disposal) of various commercial and consumers products that are based on perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNA), POSF-based derivatives and fluorotelomer materials is proposed. Thus, global emissions of individual C₄-C₁₄ PFCA homologous and their significant precursors from these four sources between 1951 and 2030 are estimated and projected. The estimates indicate that the relative contribution of each source to the overall emissions is homologue specific and changes over time. Furthermore, discussion on environmental release media and geographical distribution of emissions at industrial sites as a function of time are included with special attention given to the macroeconomic trend which has seen production moving to Asia. Finally, eleven more sources of (potential) PFCA emissions are identified. It is not yet possible to quantify emissions of PFCAs from these sources, due to a lack of information (e.g. production and use patterns, degradation rate constants and PFCA yields). However, a review of available information shows that some of these eleven sources may have been significant in the past, whereas others can be significant in the long-term. Furthermore, critical knowledge/data gaps regarding these sources for future research are highlighted.

The third core part concentrates on tracking the on-going industrial transition to replace long-chain PFCAs, PFSAs and their precursors with so-called *fluorinated alternatives* including their shorter-chain homologues and other structurally-similar PFASs. First, over 20 fluorinated alternatives are identified that are currently used in various industrial branches and consumer products (such as [i] fluoropolymer manufacture, [ii] metal plating, [iii] surface protectors for textile, upholstery, leather and papers, [iv] fire-fighting foams). Then, current knowledge on the environmental releases, persistence, and exposure of biota and humans of these fluorinated alternatives are critically reviewed. Thus, three major data gaps (including [i] the chemical identity, [ii] production, use and emissions, and [iii] information on their potential impacts on humans and the environment) that must be filled to perform meaningful risk assessments in the future are identified and highlighted.

Overall, the work accomplished in this dissertation provides a data basis regarding the emissions and partitioning behavior for future multimedia mass-balances modeling studies. In addition, it provides methodologies, for example, to quantify diffuse emissions during product use and disposal phase in urban areas with a combined monitoring-and-modeling technique or to estimate the global emissions of PFASs during the life-cycle of various products. Furthermore, it provides recommendations for future research to tackle the remaining knowledge/data gaps and open questions, in particular, regarding the sources and the replacements of long-chain PFCAs, PFSAs and their precursors.

Zusammenfassung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFASs) sind eine große Familie von Chemikalien, die jeweils mindestens eine Perfluoralkylgruppe (C_nF_{2n+1}) enthalten. Seit den 1950er Jahren sind diese Substanzen als Bestandteile oder Zwischenprodukte von Tensiden und Beschichtungen in verschiedenen Industrie- und Verbraucherprodukten verwendet worden. Seit dem letzten Jahrzehnt haben mehrere PFASs, insbesondere langkettige Perfluoralkylcarbonsäuren (PFCAs) und Perfluoralkansulfonsäuren (PFSA), immer mehr Aufmerksamkeit als besorgniserregende globale Schadstoffe erregt, aufgrund ihrer Persistenz, ihres Bioakkumulationspotenzials, ihrer Toxizität und ihrer globalen Präsenz in der abiotischen Umwelt, in Lebewesen, Lebensmitteln und Menschen. Unter diesen langkettigen PFASs, wurden Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und verwandte Chemikalien, sowie C_8 und C_{11} – C_{14} PFCAs als Schadstoffe erkannt und deswegen im regionalen (z.B. REACH in Europa) und internationalen (z.B. in der „Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants“) Rechtsrahmen reguliert. Daher besteht ein hohes Interesse, die Levels und Trends dieser Stoffe in der Umwelt zu verstehen, um das potenzielle Risiko für den Menschen und das Ökosystem aufgrund der Exposition zu diesen Stoffen zu evaluieren und damit die adäquaten Massnahmen zur Risikominderung zu entwickeln und umzusetzen.

In den letzten Jahren sind Multikompartiment-Modelle verwendet worden, um den globalen Verbleib und die Transportwege der langkettigen PFCAs und PFOS zu entlegenen Gebieten aufzuklären. Dadurch wurden mehrere kritische Wissenslücken in Bezug auf die Quellen, das Verteilungsverhalten und den Verbleib von langkettigen PFCAs, PFSA und deren Ausgangsstoffen identifiziert. Darüber hinaus hat ein fortlaufender industrieller Umstieg von langkettigen PFASs zu kurzkettigeren Homologen oder anderen strukturell ähnlichen PFASs das Gesamtbild der Exposition zu PFASs geändert. Doch für die meisten der fluorierten Alternativen stehen nur begrenzte Informationen über ihre chemische Identität und mögliche Auswirkungen auf die Umwelt und den Menschen zur Verfügung.

Diese Dissertation hat zum Ziel einige der kritischen Wissenslücken mit aktuellem Wissen und Modellierungstechniken zu schliessen und damit das Verständnis über die Quellen und das Umweltverhalten von langkettigen PFCAs, PFSA, deren Ausgangs- sowie Ersatzstoffen in der Schweiz und weltweit zu verbessern. Diese Dissertation besteht aus drei Kernteilen.

Im ersten Teil ist ein auf Quantenchemie basiertes Modell, COSMOtherm, verwendet worden, um die physikalisch-chemischen Eigenschaften (einschliesslich Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Verteilungskoeffizienten, etc.) für die einzelnen 130 PFASs abzuschätzen, nämlich [i] Perfluoralkyl Säuren (PFAAs) einschliesslich, aber nicht beschränkt auf, PFCAs und PFSA (einschliesslich verzweigter Isomere für C_4 – C_8 PFCAs), [ii] die möglichen Ausgangsstoffe von PFCAs und PFOS, die von Perfluoralkansulfonylfluoride (PASFs) und Fluortelomeren abgeleitet werden, und [iii] einige wichtige Zwischenprodukte. Die abgeschätzten physikalisch-chemischen Eigenschaften geben einen Einblick in die Auswirkung der molekularen Struktur auf die Eigenschaften der PFASs und bieten eine Grundlage für Multikompartiment-Modellierung.

Der zweite Kernteil konzentriert sich auf die lokale und globale Identifizierung der Quellen und Quantifizierung der Emissionen der PFASs. Erstens zielt sie auf die diffusen Emissionen von vier flüchtigen PFAA Ausgangsstoffen (8:2 und 10:2 Fluortelomeralkohole oder FTOHs, N-Methyl-/N-Ethyl-perfluorooctan Sulfonamide oder Me-/EtFOSAs) während der Produktnutzung und Entsorgung im Sommer in Zürich, Schweiz. In dieser Studie wurde eine kombinierte Mess-

und Modellierungskampagne durchgeführt, d.h. ein Multikompartiment-Modell, das den Tag-Nacht-Zyklus von (semi-)flüchtigen organischen Chemikalien in der Luft beschreibt, ist verwendet worden, um die Messungen dieser PFASs in 4-stündigen Luftproben aus einer Messkampagne zu interpretieren und damit die Emissionen zurückzurechnen. Die Abschätzungen zeigen, dass die Verwendung und Entsorgung von Konsumgütern erhebliche Quellen dieser PFASs in einer typischen Industriestadt darstellen können, wo es keine FTOHs- und FOSAs-verwandten industriellen Aktivitäten gibt. Zweitens wird eine verbesserte Methodik zur Quantifizierung der Emissionen der PFCAs während des gesamten Lebenszyklus (Herstellung, Nutzung und Entsorgung) von kommerziellen und Verbraucherprodukten, die auf Perfluorooctansäure (PFOA), Perfluornonansäure (PFNA), POSF- und Fluortelomer-basierten Derivaten vorgeschlagen. So werden die globalen Emissionen der einzelnen C₄-C₁₄ PFCA Homologe und ihre bedeutenden Ausgangsstoffe von diesen vier Quellen zwischen 1951 und 2030 abgeschätzt und projiziert. Die Abschätzungen zeigen, dass der relative Beitrag der einzelnen Quellen zu den Gesamtemissionen homologspezifisch ist und sich im Laufe der Zeit verändert. Dazu ist eine Diskussion über die Freisetzung der PFCAs in die Umwelt und die geografische zeitabhängige Verteilung der Emissionen an Industriestandorten mit besonderem Augenmerk auf die Umstellung der gesamten wirtschaftlichen Produktion nach Asien enthalten. Schließlich sind elf weitere Quellen der (potenziellen) PFCA Emissionen identifiziert worden. Es ist noch nicht möglich, die Emissionen von PFCAs aus diesen Quellen zu quantifizieren, aufgrund eines Mangels an Informationen (z.B. über das Produktions- und Konsumverhalten, die Abbauraten der Ausgangsstoffe sowie die Ausbeute der PFCAs). Allerdings zeigt eine Bewertung der verfügbaren Informationen, dass einige dieser elf Quellen in der Vergangenheit erheblich hoch gewesen sind, während andere eine langfristige Bedeutung haben können. Ausserdem werden kritische Wissens-/Datenlücken in Bezug auf diese Quellen für die zukünftige Forschung diskutiert.

Der dritte Kernteil konzentriert sich auf die Verfolgung des laufenden industriellen Umstiegs von langkettigen PFCAs, PFSA und deren Ausgangsstoffen zu sogenannten *fluorierten Alternativen*, einschließlich ihrer kurzkettigeren Homologen und anderen strukturell ähnlichen PFASs. Zunächst werden über 20 fluorierte Alternativen identifiziert, die in verschiedenen Industriebereichen und Verbraucherprodukten verwendet werden (z.B. [i] Fluorpolymer Herstellung, [ii] Metallisierung, [iii] Beschichtungen für Textilien, Polster, Leder und Papier, [iv] Feuerlöschschäume, etc.). Dann werden die aktuellen Erkenntnisse über die Freisetzungen in die Umwelt, die Persistenz und die Exposition von Lebewesen sowie des Menschen zu diesen fluorierten Alternativen kritisch evaluiert. So sind die drei wichtigsten Datenlücken (nämlich, [i] die chemische Identität, [ii] die Herstellung, Verwendung und Emissionen, und [iii] die Informationen über ihre möglichen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt) identifiziert und hervorgehoben worden, die für die Durchführung einer sinnvollen Risikobewertung nötig wären.

Insgesamt bietet die Arbeit in dieser Dissertation eine Datenbasis in Bezug auf die Emissionen und das Verteilungsverhalten für zukünftige Multikompartiment-Modellierung. Darüber hinaus präsentiert sie Methoden, um zum Beispiel diffuse Emissionen während der Produktnutzung und Entsorgungsphase in städtischen Gebieten mit einer kombinierten Mess- und Modellierungstechnik zu quantifizieren oder die globalen Emissionen von PFASs während des gesamten Lebenszyklus der verschiedenen Produkte abzuschätzen. Ausserdem liefert diese Arbeit Empfehlungen für die zukünftige Forschung, um die restlichen Wissens- oder Datenlücken zu füllen und offene Fragen, insbesondere in Bezug auf die Quellen und den Ersatz von langkettigen PFCAs, PFSA und deren Ausgangsstoffen zu lösen.