

DISS. ETH NO. 19978

POLY- AND PERFLUORINATED COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENT:
INTEGRATIVE STUDY OF SOURCES, TRANSPORT, AND BIOMAGNIFICATION

A dissertation submitted to
ETH Zurich

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

CLAUDIA EMANUELA MÜLLER

MSc Chemistry, ETH Zurich

born August 20, 1983

citizen of

Vilters-Wangs SG, Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Konrad Hungerbühler, examiner

Prof. Dr. Kristopher McNeill, co-examiner

Dr. Andreas Gerecke, co-examiner

2011

SUMMARY

The scope of this thesis is to elucidate the environmental behavior of poly- and perfluorinated compounds (PFCs). This group of chemicals has come into the focus of research because many exponents of this group are extremely persistent, can bioaccumulate in food webs, and have toxic properties. Although PFCs are strictly anthropogenic, they have been found globally in the aquatic and terrestrial environment, in the atmosphere, biota, and also humans. PFCs are used in many consumer products as water, oil, and stain repellants and as surfactants since more than 50 years. Additionally, PFCs have been used in specific industrial applications such as polymer production and chromium plating. The ubiquitous environmental presence of PFCs has been discovered only very recently, in parts because they have very different properties from other persistent organic pollutants (POPs). The fluorinated alkyl chain exhibits very low attractive intermolecular forces and PFCs are not lipophilic in contrast to other POPs. The ultimate properties of PFCs are, however, determined by the end group bound to the fluorinated alkyl chain. For example, perfluorinated alkyl acids (PFAAs) are well water soluble and exist mainly in the aquatic environment. Fluorotelomer alcohols (FTOHs) on the other hand are very volatile and not well water soluble and are mostly found in the atmosphere. While it is now well known that PFCs have environmentally adverse properties and are globally distributed in the environment, the sources and pathways of these chemicals into the environment are not well understood. To reduce the environmental levels, regulators, producers and the society are however in need of such information. One main goal of this thesis was therefore to identify and quantify the origin of PFCs and understand their pathways into the environment.

The first part of this work focused on the sources of PFAAs, the most common PFCs, to the aquatic environment. Generally, industrial and population related emissions can both occur, but their relative importance is unknown. Additionally, PFAAs may be transported via the atmosphere to distant locations and atmospheric deposition may therefore act as an additional, indirect source. In this part of the thesis, the influence of these potential sources on surface water loads was studied using Switzerland as the study area. Forty-four surface water locations were investigated for 14 different PFAAs, four degradation products, and the

artificial sweetener acesulfame. Generally, concentrations of individual PFAAs were in the low ng/L range, which is lower than most ecotoxicological threshold values. However, due to extensive bioaccumulation, higher organisms such as water birds may still be at risk. Concentrations and loads were put into context of population, catchment area and specific known industrial users. Correlation analysis showed that many PFAAs correlated well with population and less with catchment area, indicating that emissions from population, i.e., from consumer products, was the most important source to surface waters in Switzerland. Especially perfluorooctanoate (PFOA), one of the most common PFAAs, correlated well with population, perfluorooctane sulfonate (PFOS) on the other hand showed a higher variation. This was confirmed by comparison to acesulfame, which has proven to be an ideal marker for population. Per capita emission factors were calculated to 5.1 and 14 mg per person per year of PFOA and PFOS, respectively, which is in very good agreement with emission factors calculated for Swiss wastewater effluents. The correlation with acesulfame also highlighted a few locations with exceptional concentrations and PFAA pattern, which are likely due to industrial emissions. The third source investigated here, atmospheric deposition, played a moderate role for the PFAA loads. Estimated from river loads of unpopulated catchments, approximately one thirtieth of loads are due to atmospheric deposition. However, surface water loads were higher during wet than during dry weather, which indicated the presence of diffuse inputs mobilized with precipitation. This chapter highlights the importance of population as a source; the pathways into the environment were however not studied in detail.

A second part of this work therefore focused on input pathways of PFAAs in a non-industrial river catchment. Wastewater treatment plants (WWTPs) are considered one of the major inputs into the surface waters. Household and industrial wastewaters contain PFAAs from consumer and commercial products and industrial applications, but WWTPs are unable to degrade or retain them, and wastewater loads reach surface waters undiluted. As has been observed in the investigation of Swiss surface waters, diffuse inputs may also be important. Recent studies have shown that rain and street runoff contain considerable loads of PFAAs, but the relevance and also the underlying sources were unknown. One goal of this work was therefore to investigate and quantify diffuse input in relation to the point input WWTP and to elucidate the initial sources. A small non-industrial river catchment near Zurich was cho-

sen as the study area and sampled continuously at three distinct locations (rural, urban, and wastewater treatment plant) during two rain events. Additionally, rain, stormwater runoff, wastewater effluent, and drinking water were sampled. Concentrations of PFAAs were generally low (< 10 ng/L), but a distinct concentration increase was observed with rain. Concentrations and water discharge data were integrated into a mass balance assessment, which showed that 30 to 60% of total PFAA loads can be attributed to diffuse inputs. Overall, rain contributed with 10 to 50%, mobilization of dry deposition and outdoor use of PFC containing products with 20 to 60%. Quantitatively, this amounts to 2.5-5 g of PFOA per year, whereas 7.5-12 g of PFOA (0.6-1.0 mg per person per year) were emitted from households in this very small catchment (6 km²). Transferred to a larger catchment, the Glatt Valley, the rain and runoff loads are estimated to 100-300 g/y. As a comparison, loads of the River Glatt were approximately 700-1000 g/y. These results show that diffuse sources and atmospheric transport are not negligible.

PFAA loads from atmospheric deposition likely originate from degradation of neutral and volatile PFCs, so called precursors. However, little was known about the nature and quantity of atmospheric sources of volatile PFCs. Other semi-volatile organic pollutants have shown to originate from urban areas, but identification and quantification of such emissions is a challenging task. A third part of this thesis aimed at quantifying emissions of volatile PFCs with a dual approach of field measurements and modeling. Thereby, a special meteorological condition was utilized to measure PFC concentrations in the City of Zurich, Switzerland. During a high pressure system in summer, a stable nocturnal boundary layer is formed with a very small height (50-200 m). In this small boundary layer, pollutants become enriched when a constant source is present. This effect was studied in Zurich City compared to a background site, measuring gas and particulate air continuously for four days. For volatile PFCs, a diurnal pattern of high concentrations in the night and low concentrations during the day was observed. The diurnal dynamics observed is likely due to the boundary layer effect. Highest concentrations were observed for 8:2 FTOH (200-1200 pg/m³). These results will be used to model emission source strength of Zurich City with a multi-media mass balance model, which is not part of this thesis. However, with simpler calculations based on the filling time and concentration gradient of the nocturnal layer, a first approximation of emis-

sions could be made. For the most prominent PFC, 8:2 FTOH, around 20 kg are emitted from Zurich per year or 0.05 g per person per year. PFAAs in the particulate phase showed much lower concentrations (up to 10 pg/m³) and did not follow a diurnal trend. The results of the cluster analysis suggest that perfluorocarboxylates (PFCAs) originate on one hand from degradation of volatile precursors and on the other hand from a direct source. The loads derived from deposition rates of PFAAs were in the same range as rain and runoff loads, which illustrates the relevance of atmospheric deposition.

Atmospheric transport in combination with half-lives exceeding long range travel times implies that also remote regions of the world are affected. Many studies showed that marine biota from the Arctic and Antarctic are contaminated with PFAAs. It has been shown that PFAAs are bioaccumulated in food webs, however, the mechanism of accumulation differs from classical POPs. While these lipophilic substances are enriched in lipid rich tissue, PFAAs are rather found in protein rich tissue such as blood, liver, and kidney. They are therefore often considered as proteinophilic, but the mechanism and extent of bioaccumulation is not well understood. A fourth part of this work focused on the effects atmospheric transport has on a remote terrestrial food web and aimed at elucidating the magnitude and mechanism of biomagnification. The lichen-caribou-wolf food web was studied at two locations in the Canadian Arctic. Lichen and other vegetation had measurable but low concentrations of PFAAs (sub ng/g values) and showed a distinct pattern of high fractions of odd carbon chain PFCAs. This pattern was also seen for caribou and wolves, however, at higher concentrations. Highest concentrations were observed for wolf and caribou liver (up to 20 and 12 ng/g of total PFCs, respectively), lower concentrations were found in muscle and kidney. Whole body concentrations were calculated for caribou and wolves to derive realistic biomagnification and trophic magnification values. All regularly detected PFAA were biomagnified, and a chain length dependence was observed. PFAAs with fluorinated alkyl chains nine to eleven had highest magnification factors (2.2-2.8), similar to a previous study on marine mammalian food webs. Aquatic food webs (water-breathing organisms) are less potent in accumulating PFAAs, probably due to the good water solubility of PFAAs.

Overall, this work clearly showed the extent of the environmental distribution of PFCs, not only all over Switzerland but also in much remoter locations such as the Arctic. Although

contamination levels are relatively low, PFAAs still pose a risk to biota and humans due to the extensive bioaccumulation. This work has also shown that the PFAA loads originate not only from defined industrial emissions but also from the general use and disposal of PFC containing products. This diversity of sources and pathways into the environment poses a challenge for effective reduction of environmental emissions. Producers have therefore switched to shorter-chain PFCs (four or six fluorinated carbons), because these products are neither bioaccumulative nor toxic to biota and humans. Still, all fully fluorinated PFCs are extremely stable and environmental enrichment is inevitable. Additionally, these small PFCs are even more mobile in the environment, i.e. can infiltrate ground and drinking waters and are potentially recycled over long periods of time in the water cycle. It is therefore crucial that 'new' PFCs are better understood and that environmental emissions are reduced.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Hauptthema dieser Arbeit ist das Umweltverhalten von poly- und perfluorierten Verbindungen (engl. PFCs). PFCs bestehen aus einer vielfach oder vollständig fluorierten Alkylkette und einer variablen Endgruppe. Diese Chemikalien bilden eine neue Gruppe persistenter organischer Umweltschadstoffe (engl. POPs). Obwohl es kein natürliches Vorkommen gibt, sind diese Verbindungen ubiquitär in der aquatischen und terrestrischen Umwelt verteilt. PFCs werden seit mehr als 50 Jahren hergestellt, vor allem als Beschichtungen für Konsumgüter, da sie sowohl Wasser, Fett und auch Schmutz abweisen. Zudem finden sie Verwendung in industriellen Prozessen wie zum Beispiel in der Fluoropolymerproduktion. Obschon PFCs schon lange eingesetzt worden sind, wurde die Omnipräsenz in der Umwelt erst sehr spät erkannt. Dies hat damit zu tun, dass PFCs andere physikalisch-chemische Eigenschaften haben als klassische POPs wie zum Beispiel polychlorierte Biphenyle (PCBs). Die Perfluoroalkylkette besitzt sehr geringe intermolekulare Anziehungskräfte, weswegen sie im Gegensatz zu anderen POPs nicht lipophil sind. PFCs mit einer sauren Endgruppe (Perfluoroalkylsäuren, engl. PFAAs) sind zum Beispiel gut wasserlöslich und kommen vor allem in der aquatischen Umwelt vor. PFCs mit einer neutralen Endgruppe (z.B. Alkohole oder Amine) sind eher flüchtig und wurden häufig in der Atmosphäre detektiert. Heute weiss man um die Umweltpräsenz und auch um die kritischen toxikologischen Eigenschaften der PFCs, aber die Quellen und Transportwege in die Umwelt sind nicht genügend erkannt. Behörden, die Industrie, sowie auch die Gesellschaft sind aber auf solche Informationen angewiesen um die Emissionen und Umweltpräsenz reduzieren zu können. Ein Hauptziel dieser Arbeit war es deshalb, PFC Quellen und Transportwege zu erkennen und zu quantifizieren und das Umweltverhalten vom besser zu studieren.

Ein erster Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit den Quellen von den am häufigst vorkommenden PFCs, den PFAAs, in die aquatische Umwelt. PFAA können theoretisch sowohl bei industriellen Prozessen wie auch durch den generellen Gebrauch in der Bevölkerung emittiert werden, die Relevanz dieser beiden Quellen ist aber nicht bekannt. Zusätzlich könnte es auch einen indirekten Eintrag via atmosphärischen Transport und Deposition geben. Der Einfluss dieser drei Quellen (Industrie, Bevölkerung, atmosphärische

Deposition) auf die PFC-Fracht in Oberflächengewässern wurde anhand der Schweiz untersucht. Vierundvierzig verschiedene Gewässer mit unterschiedlicher Bevölkerungsdichte, Einzugsfläche und Industrie wurden auf 14 PFAAs, vier Vorläufersubstanzen und dem künstlichen Süsstoff Acesulfam untersucht. Generell waren die Konzentrationen individueller PFAAs unter 10 ng/L, weit tiefer als die meisten umwelttoxikologischen Grenzwerte. In Anbetracht der erheblichen Bioakkumulation in der Nahrungskette könnten Lebewesen auf einer höheren trophischen Stufe, zum Beispiel Wasservögel, trotzdem gefährdet sein. Die gemessenen Konzentrationen wurden auf den Einfluss der möglichen Quellen mittels Korrelationsanalyse untersucht. Dabei wurde die Bevölkerungszahl, Einwohnergleichwerte und Einzugsfläche mit den PFAA Frachten verglichen. Es zeigte sich, dass viele PFAAs gut mit der Einwohnerzahl korrelierten, was auf eine weite Verbreitung PFC-haltiger Konsumgüter in der Bevölkerung schliessen lässt. Vor allem Perfluorooktansäure (engl. PFOA), einer der häufigsten PFAAs, korreliert gut mit der Bevölkerung. Perfluorooktansulfonat (engl. PFOS) hingegen zeigt eine höhere Streuung. Dies wurde mittels Korrelation mit Acesulfam bestätigt, welches sich als idealer Bevölkerungsmarker erwies. Es wurde errechnet, dass 5.1 mg PFOA und 14 mg PFOS pro Person jährlich in Oberflächengewässer emittiert werden. Diese Werte stimmen gut mit Emissionsfaktoren überein, die mittels Abwasserfrachten ermittelt wurden. Die Korrelation mit Acesulfam weist auf einige Gewässer hin, die erhöhte Konzentrationen oder eine spezielle Zusammensetzung aufwiesen. Diese Gewässer sind wahrscheinlich durch spezifische industrielle Quellen beeinflusst (zum Beispiel Textil- oder Papierindustrie). Die dritte untersuchte Quelle, die atmosphärische Deposition, erwies sich als weniger wichtig für Oberflächengewässer. Anhand von Frachten der Gewässer ohne Abwassereintrag wurde abgeschätzt, dass nur ein dreissigstel der Totalfracht darauf zurückzuführen ist. Allerdings waren die Frachten höher bei nassem Wetter, welches auf Mobilisierung diffus vorliegender PFAAs durch Regen hindeutet.

Ein zweiter Teil dieser Arbeit befasste sich mit den Eintragungspfaden von PFAAs in die aquatische Umwelt. Industrielle und kommunale Abwässer werden über die Kläranlagen in die Gewässer eingeleitet. Dabei werden PFAAs kaum abgebaut oder zurückgehalten. Kläranlagen sind darum sehr wichtige Eintragungspfade. Allerdings können auch diffuse Einträge

wichtig sein: Kürzlich erschienene Studien haben von beträchtlichen PFAA Frachten in Regen und Strassenmeteorwasser berichtet, die Relevanz dieser Einträge ist aber unbekannt. Das Ziel dieses zweiten Teils war es deswegen, diese diffuse Einträge zu erkennen und zu quantifizieren und die grundlegenden Quellen zu bestimmen. Dies wurde anhand eines Feldversuches in einem kleinen Einzugsgebiet ohne industrielle Einflüsse nahe Zürich untersucht. Dabei wurde der Bach kontinuierlich während zwei Regenereignissen an drei Stellen beprobt. Die erste Stelle war durch ein ländliches Gebiet dominiert, die zweite durch ein Siedlungsgebiet und die dritte enthielt zusätzlich die geklärten Abwässer der Gemeinde. Zusätzlich wurden Regen, Meteorwasser von Strassen, Abwasser und Trinkwasser auf ihre PFAA Konzentrationen untersucht. Generell waren die Konzentrationen tief (<10 ng/L), aber es wurde ein ausgeprägter Anstieg der Konzentration während des Regens beobachtet. Dies deutete klar auf die Präsenz diffuser Einträge hin. Diese Resultate wurden zusammen mit Abflussdaten in einer Massenbilanz integriert. Dabei zeigte sich, dass 30 bis 60% der PFAA Totalfracht auf diffuse Einträge zurückzuführen sind. Regen hatte einen Anteil von 10 bis 50% und Mobilisierung von PFAAs auf Aussenflächen einen Anteil von 20 bis 60% an der Totalfracht. Quantitativ bedeutet dies, dass in diesem kleinen Gebiet (6 km^2) zum Beispiel 2.5 bis 5 g PFOA pro Jahr von Regen und Aussenflächen mobilisiert werden, wohingegen 7.5 bis 12 g durch Abwasser eingetragen wird. Übertagen auf ein grösseres Gebiet, dem Glatttal (420 km^2), ist das eine Regen- und Mobilisationsfracht von 100 bis 300 g/y. Die Normalfracht der Glatt beträgt ca. 700-1000 g/y. Dies zeigt, dass diffuse Einträge und atmosphärische Deposition nicht vernachlässigbar sind.

Atmosphärische PFAAs entstehen wahrscheinlich durch den Abbau neutraler flüchtiger PFCs. Diese Untergruppe der PFCs besteht aus Fluorotelomeralkoholen (FTOHs), Perfluoroalkylsulfonamiden (FASAs), Perfluoroalkylsulfonamidoethanolen (FASE) und einigen anderen Verbindungen. Wenig ist bis jetzt bekannt über die atmosphärische Quellen dieser neutralen PFCs (nPFCs). Für andere semi-volatile organische Schadstoffe wurde gezeigt, dass urbane Gebiete eine wichtige Quelle sind, aber die Identifizierung und Quantifizierung dieser Quelle erweist sich als schwierig. In diesem dritten Teil der Arbeit wurde deshalb die nPFC-Emissionen der Stadt Zürich untersucht. Dabei wurde ein spezifisches meteorologisches Phänomen ausgenutzt: Während einer stabilen Hochdrucklage im Sommer bildet sich eine

schmale nächtliche Grenzschicht (50 bis 200 m), in der sich Luftschadstoffe anreichern in Präsenz einer konstante Quelle gibt. Dieser Effekt wurde mittels hochaufgelösten Luftmessungen während vier Tagen in der Stadt Zürich und an einer Hintergrundstelle untersucht. Die Konzentrationen der nPFCs folgten dabei einem Tagesgang, mit tiefen Konzentrationen am Tag und hohen Konzentrationen in der Nacht. Höchste Konzentrationen wurden für 8:2 FTOH gemessen (200 bis 1200 pg/m³). Diese Resultate werden später für ein Multimedia Massenbilanzmodell verwendet, um die Emissionsstärke der Stadt Zürich zu ermitteln (nicht Teil dieser Arbeit). Eine erste Abschätzung der Emissionen konnte aber mittels der Befüllzeit der nächtlichen Grenzschicht und des Konzentrationsgradienten durchgeführt werden. Zürich emittierte dabei schätzungsweise 20 kg 8:2 FTOH oder 0.05 g pro Person pro Jahr. PFAA Aerosolkonzentrationen waren dagegen sehr tief (<10 pg/m³) und zeigten keinen klaren Tagesgang. Eine Clusteranalyse deutete an, dass Perfluorocarboxylate (PFCAs) zum einen aus dem Abbau von Vorläufersubstanzen entstehen könnten und zum anderen eine direkte Quelle vorhanden ist. Die PFAA-Depositionsrates, die von diesen Messungen erhalten wurde, war in einem ähnlichen Bereich wie gemessene Massenflüsse im Regen und Oberflächenabfluss. Dies zeigt wiederum die Relevanz der atmosphärischen Deposition.

Durch atmosphärischen Transport der relativ stabilen nPFCs können auch abgelegene Gebiete erreicht werden. Einige Studien haben gezeigt, dass marine Lebewesen in der Arktis mit PFAA belastet sind. Es wurde auch gezeigt, dass PFAA in den marinen Nahrungsketten akkumuliert werden. Der Mechanismus dieser Bioakkumulation unterscheidet sich stark von anderen POPs, da PFAAs nicht lipophil sind und sich daher nicht im Fettgewebe anreichern. Stattdessen findet man PFAAs vor allem in proteinreichen Geweben wie der Leber oder im Blut. Der Mechanismus dieser Akkumulation ist zurzeit noch wenig verstanden. Ein vierter Teil dieser Arbeit befasste sich mit dem Effekt der atmosphärischen Deposition auf entlegene Gebiete der Arktis und das Biomagnifikationsverhalten in einer terrestrischen Nahrungskette: Flechten-Karibou (Rentier)-Wolf. Flechten und andere Vegetation zeigten dabei zwar messbare aber sehr tiefe PFAA Konzentrationen (sub ng/g Bereich). Auffällig war vor allem die PFAA Zusammensetzung mit einer Dominanz ungeradzahliger PFCAs. Dieses Muster wurde auch in

den Karibou- und Wolfproben gefunden, hier allerdings mit höheren Konzentrationen. Höchste Konzentrationen wurde dabei in der Leber gemessen (20 ng/g für alle PFAAs bei Wölfen und 12 ng/g bei Karibou). Konzentrationen für die ganzen Organismen wurden errechnet, um realistische Biomagnifikationsberechnung durchzuführen. Alle PFAAs wurden in der Nahrungskette angereichert, höchste Anreicherungsfaktoren wurden für PFCAs mit Kettenlänge neun bis elf gefunden (2.2-2.8). Diese Resultate unterscheiden sich wenig von Untersuchungen mariner Nahrungsketten mit Säugetieren. Demgegenüber zeigen aquatische Nahrungsketten, das heisst Kiemenatmer, weniger Bioakkumulation. Dies deutet darauf hin, dass PFAAs durch die gute Wasserlöslichkeit kaum akkumuliert werden können in aquatischen Systemen.

Zusammenfassend hat diese Arbeit gezeigt, dass PFCs ubiquitär in der Umwelt verteilt sind, nicht nur in der Schweiz sondern auch in entlegenen Gebieten der Arktis. Die Umweltbelastung erwies sich bei dieser Arbeit als relativ gering. Durch die ausgeprägte Bioakkumulation können diese Substanzen aber weiterhin ein Risiko für Mensch und Umwelt sein. Weiter wurde gezeigt, dass nicht nur Emissionen von definierten industriellen Prozessen, sondern auch Emissionen während der gesamten Gebrauchsphase von PFC-haltigen Produkte wichtig sind. Diese Vielfalt der Quellen und Eintragspfade erschweren dabei die effiziente Reduktion der Emissionen. PFC Produzenten haben deshalb die Produktion umgestellt auf kürzer-kettige PFCs (Perfluoroalkylkette C₆ oder C₄), da diese Substanzen nicht bioakkumuliert werden und kaum toxische Wirkungen haben. Diese PFCs sind aber weiterhin sehr persistent und werden darum weiterhin in der Umwelt angereichert. Es ist darum von grosser Wichtigkeit, dass das Umweltverhalten diese neue Substanzen besser untersucht wird und Emissionen konsequent verhindert werden.