

DISS. ETH NO. 23200

**SOURCES, EMISSIONS, AND FATE OF
PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN URBAN
AREAS**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

PASCAL SIMON DIEFENBACHER

MSc ETH Environ. Sc., ETH Zurich

born on 14.07.1986

citizen of Erlen, TG

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Konrad Hungerbühler, examiner

Dr. Brigitte Buchmann, co-examiner

Dr. Christian Bogdal, co-examiner

Dr. Andreas C. Gerecke, co-examiner

2016

Summary

Persistent organic pollutants (POPs) are chemical compounds that persist in the environment, bioaccumulate in food chains, and cause adverse effects to human health and the environment. Many POPs are semi-volatile compounds, thus enter the gas phase at environmental temperatures and have the potential for long-range atmospheric transport. Therefore, several international agreements such as the Stockholm Convention on POPs, which came into effect in 2004, aim to eliminate or reduce the release of these chemicals and to protect human health and the environment from harmful impacts. The Stockholm Convention initially encompassed twelve compound classes but is open for inclusion of new persistent, bioaccumulative and toxic substances. Currently, 23 compounds or compound classes are regulated and six more chemicals are proposed for listing. This thesis focusses on polychlorinated biphenyls (PCBs) and short-chain chlorinated paraffins (SCCPs). PCBs were an important industrial chemical in the second half of the 20th century and are included in the Stockholm Convention. SCCPs, on the other hand, are high production volume chemicals that are under review for inclusion in the Stockholm Convention. Due to their usage in industrial processes and as flame retardants and plasticizers in various materials, PCBs and SCCPs are an inevitable part of anthropogenic systems. A release of these chemical into the environment can occur directly during production, storage, and industrial use or indirectly from disposal sites. Several studies observed that atmospheric concentrations of PCBs and SCCPs are generally higher in urban areas compared to the rural surroundings. Despite the wide application of PCBs and SCCPs, very limited knowledge is available about their sources and emissions in urban areas. To address this knowledge gap, atmospheric concentrations and emissions were investigated in the city of Zurich, Switzerland. This city is representative of urban areas in industrialized countries, and thus serves as case study.

The first part of this work focusses on seasonal trends of atmospheric PCB concentrations in the city of Zurich. Passive air sampling was used to continuously

monitor PCB concentrations between March 2011 and December 2013 in the city center. Derived air concentrations showed a strong seasonal trend with summer levels that were three to five times higher than in winter. In the next step, a long-term dynamic multimedia model was developed to (i) explain these seasonal variations and to (ii) back-calculate emission rates for the city of Zurich. In contrast to previous short-term studies that only considered several days to extrapolate annual emissions, this long-term approach accounts for seasonal variations, and thus substantially reduces the uncertainty of the emission estimates. Model results were in a good agreement with field data, which means that all relevant environmental processes were included in the model. A high degree of correlation between temperature and PCB concentration in air was observed, which implies that the effect of temperature on vapor pressure is the major driver for seasonal variabilities. Therefore, PCB emissions in Zurich are mainly due to temperature-dependent volatilization processes from open sources, such as paints and joint sealants. This study demonstrates the potential of using a combined measurement and modeling approach to derive regional emissions. The main limitation of this method is that emission estimates are based on measurements at a single location and PCB concentrations in air are supposed to be homogeneously distributed.

Therefore, the second part of this thesis focusses on the spatial distribution of atmospheric PCB concentrations in urban areas. For this purpose, passive air sampler with a deployment time of six weeks were installed at 23 sites across the city of Zurich. To account for temporal differences, this study was performed in spring 2011 and repeated two years later. Resulting concentrations showed a large spatial variation, however most sites exhibited PCB levels that were in the same range as median urban air concentration. Nevertheless, two “hot spots” with significantly elevated concentrations were identified. The first of these sampling site was located on the roof of a factory that produces electric transformers and capacitors, whereas the second site was close to a housing complex with PCB-containing joint sealants. Additionally, PCB concentrations in air were positively correlated with the number of buildings constructed in the period of extensive PCB use (1955 – 1975) in a specific perimeter around the sampling site. To investigate the source strength of buildings that are equipped with PCB-contaminated joint sealants, additional measurements were

performed in the proximity of a contaminated housing complex. These results showed that PCB concentrations in the surrounding were elevated but decreased rapidly with increasing distance from the source. In combination with a Gaussian plume model, the emission rate of this PCB source was quantified. This work demonstrated the significance of building sealants as sources for atmospheric PCBs and showed that total emissions in urban areas are mainly due to volatilization from a high number of rather small sources.

As the use of PCBs in joint sealants was banned in 1972, these compounds had to be substituted. One of the compound classes that replaced PCBs in such open applications are the short-chain chlorinated paraffins (SCCPs), which are in the focus of the third study. Despite the widespread use of SCCPs, data on concentrations in air and underlying emissions are still scarce. The complexity of SCCP analysis may explain why these chemicals are not a popular choice of analytical studies. Hence, an analytical method was developed and used to perform the first measurement of atmospheric SCCP concentrations in Switzerland. Similar to the PCBs, atmospheric SCCP levels showed large spatial and seasonal variations. Further, the long-term dynamic model was parameterized for this compound class. Resulting SCCP emission in Zurich were in the range of 218 – 321 kg, and hence indicate that large SCCP stocks have to be present in this urban area.

Overall, this thesis shows that primary emissions from building materials that contain PCBs and SCCPs are the main reason for elevated atmospheric concentrations in this urban area. Therefore, as long as these materials remain in use, a significant decrease in environmental levels might not be expected.

Zusammenfassung

Persistente organische Schadstoffe (engl. POPs) bilden eine Gruppe organischer Verbindungen, die persistent, bioakkumulativ und toxisch sind. Viele dieser POPs sind leichtflüchtig und kommen unter Umweltbedingung in der Gasphase vor. Dadurch haben sie das Potenzial in der Atmosphäre über weite Distanzen transportiert zu werden und auch entfernte Gebiete zu erreichen. Verschiedene internationale Vereinbarungen haben das Ziel die Freisetzung dieser Substanzen zu verhindern oder zu reduzieren und dadurch die menschliche Gesundheit und die Umwelt vor schädlichen Auswirkungen zu schützen. Die wohl bekannteste Vereinbarung ist das Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe (engl. Stockholm Convention on POPs). Es trat 2004 in Kraft und umfasste ursprünglich 12 Stoffgruppen. Seither wurden weitere Chemikalien aufgenommen, die persistente, bioakkumulative und toxische Eigenschaften besitzen. Derzeit beinhaltet dieses Übereinkommen 23 Stoffe und Stoffklassen und sechs weitere wurden für eine Aufnahme vorgeschlagen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit polychlorierten Biphenylen (engl. PCBs) und kurzkettigen Chlorparaffinen (engl. SCCPs). In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts waren PCBs eine sehr wichtige Industriechemikalie. Deshalb sind sie Teil des „dirty dozen“, also jener 12 Stoffgruppen, die anfänglich im Stockholmer Übereinkommen beinhaltet waren. SCCPs sind Chemikalien, die heute in sehr grossen Mengen produziert werden und deren Aufnahme in das Übereinkommen momentan diskutiert wird. Durch ihren Einsatz in industriellen Prozessen und als Flammschutzmittel und Weichmacher in verschiedenen Materialien sind PCBs und SCCPs zwangsläufig Bestandteile anthropogener Systeme. Eine Freisetzung dieser Chemikalien kann während der Produktion, Lagerung, Verwendung oder Entsorgung vorkommen. Verschiedene Studien kamen zum Schluss, dass atmosphärische Konzentrationen von PCBs und SCCPs in urbanen Gebieten grundsätzlich höher sind als in ländlichen Gebieten. Trotz der Nutzung von PCBs und SCCPs in vielen verschiedenen Produkten ist das Wissen über deren Quellen und Emissionen in städtischen Gebieten sehr beschränkt. Um diese Wissenslücke zu

schliessen, wurden im Rahmen dieser Arbeit atmosphärische Konzentrationen und Emissionen in der Stadt Zürich untersucht. Zürich diente dabei als stellvertretende Fallstudie für urbane Gebiete in industrialisierten Ländern.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit den jahreszeitlichen Veränderungen von PCB-Konzentrationen in der Atmosphäre von Zürich. Dafür wurden zwischen März 2011 und Dezember 2013 kontinuierliche Luftmessungen mittels Passivsammlern durchgeführt. Die beobachteten Konzentrationen von PCBs in der Luft zeigten dabei einen starken Jahresgang und waren im Sommer ungefähr drei- bis fünfmal höher als im Winter. Im nächsten Schritt wurde ein Langzeit-Umweltmodell entwickelt, das diese saisonalen Unterschiede erklären und die Ermittlung der städtischen Emissionsrate ermöglichen sollte. Im Gegensatz zu bisherigen Studien, die nur die kurzfristigen Veränderungen der Luftkonzentrationen modellierten, bezieht dieser langfristige Ansatz saisonale Veränderungen mit ein und reduziert damit die Unsicherheitsfaktoren in den Emissionsabschätzungen. Der modellierte jahreszeitliche Verlauf der Konzentrationen in der Luft stimmte weitgehend mit den Felddaten überein, was auf eine Integration aller wichtigen Umweltprozesse hindeutet. Zudem zeigte sich, dass die PCB Konzentrationen sehr stark mit der Lufttemperatur korrelierten. Der Jahresgang von atmosphärischen PCBs wird somit massgeblich durch temperaturbedingte Veränderungen im Dampfdruck verursacht. Dies deutet darauf hin, dass PCBs in Zürich vor allem durch Verdampfung von offenen Quellen wie Farben und Fugendichtungen emittiert werden. Diese Studie demonstriert das Potenzial der Kombination eines Umweltmodells mit Luftmessungen zur Bestimmung von regionalen Emissionen. Der grösste Nachteil dieses Ansatzes ist, dass diese Emissionsabschätzungen auf der Messung von Luftkonzentrationen an einem einzigen Ort beruhen.

Aus diesem Grund wird im zweiten Teil dieser Arbeit die räumliche Verteilung von atmosphärischen PCB-Konzentrationen in städtischen Gebieten untersucht. Um Unterschiede festzustellen, wurden 23 Passivsammler für sechs Wochen im gesamten Gebiet der Stadt Zürich installiert. Diese Feldstudie wurde im Frühling 2011 durchgeführt und zwei Jahre später wiederholt, um zeitliche Unterschiede erfassen zu können. Dabei zeigte sich, dass die PCB Konzentrationen innerhalb der Stadt sehr stark variieren. Trotzdem lagen die Konzentrationen an den meisten Orten entweder

in einem oder in beiden Jahren nahe beim Median aller städtischen Luftmessungen. Dennoch waren die Luftkonzentrationen an zwei Standorten signifikant höher als der Median. Am ersten Standort wurde der Passivsammler auf dem Dach einer Produktionsstätte von Transformatoren und Kondensatoren platziert. Der andere Messstandort war in der Nähe einer Siedlung, deren Fugendichtungen beträchtliche Mengen an PCBs enthalten. Um die Annahme zu bestätigen, dass PCB-haltige Baumaterialien direkt die Konzentrationen von PCBs in der Luft beeinflussen können, wurde eine weitere Untersuchung durchgeführt. Da die Verwendung von PCBs in Gebäudematerialien ausschliesslich zwischen 1955 und 1975 stattfand, wurde die Anzahl der Gebäude im Umkreis aller Passivsammler-Standorte bestimmt, die innerhalb dieser Zeitperiode erbaut worden waren. Es zeigte sich, dass die gemessenen PCB-Konzentrationen in der Luft positiv mit dieser Gebäudeanzahl korrelierten. Um die Quellstärke von Gebäuden mit PCB-haltigen Fugendichtungen zu ermitteln, wurden weitere Messungen im Umkreis eines dieser Gebäude durchgeführt. Die gemessenen PCB-Konzentrationen in der Nähe dieses Gebäudes waren stark erhöht und nahmen mit zunehmendem Abstand zur Quelle stetig ab. Durch die Kombination dieser Messwerte mit einem Gaussmodell konnte zudem die Emissionsrate quantifiziert werden. Diese Studie demonstriert die Bedeutung von PCB-haltigen Baumaterialien als atmosphärische PCB-Quellen. Ausserdem konnte aufgezeigt werden, dass die städtischen Emissionen grösstenteils durch die Verflüchtigung von PCBs aus einer Vielzahl primärer Quellen entstehen.

Der Einsatz von PCBs in Fugendichtungen wurde in der Schweiz im Jahr 1972 verboten. Daraufhin wurden unter anderem die kurzkettigen Chlorparaffine (SCCPs), die im Fokus des dritten Teils dieser Arbeit stehen, als Ersatz für PCBs verwendet. Obwohl SCCPs in grossen Mengen produziert und in vielen Produkten verwendet werden, gibt es bisher sehr wenige Daten zu deren Emissionen und Konzentrationen in der Luft. Betrachtet man die Komplexität des analytischen Nachweises von SCCPs, so versteht man die Gründe für diesen Mangel an Studien. Diese Arbeit beinhaltet die Entwicklung einer analytischen Nachweismethode und zeigt die Resultate der ersten Messungen von atmosphärischen SCCP-Konzentrationen. SCCP-Konzentrationen unterliegen ebenfalls einem starken Jahresgang und weisen sehr grosse räumlich Unterschiede auf. Die Anpassung des Langzeit-Umweltmodells auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der SCCPs erlaubte eine Modellierung dieser Stoffklasse.

Die aus dieser Methode resultierenden jährlichen Emissionsraten betragen 218 – 321 kg, was auf grosse SCCP-Bestände in Zürich schliessen lässt.

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit, dass die Ursache für die erhöhte Konzentration in der städtischen Luft in den primären Emissionen aus PCB- und SCCP-haltigen Baumaterialien liegt. Die lange Lebensdauer dieser Materialien verhindert somit eine massgebliche Reduktion der Umweltkonzentrationen in den nächsten Jahren.