



Anreicherung persistenter organischer Schadstoffe in den Polargebieten – Modelluntersuchungen

Gerhard Lammel^{1,2}, Aissa M. Sehili³, Semeena V.S.^{1,3,4}

¹ Max-Planck-Institut für Meteorologie, Bundesstr. 53, D-20146 Hamburg, gerhard.lammel@zmaw.de

² Masaryk University, Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Kamenice 3, CZ-62500 Brno

³ Universität Hamburg, Meteorologisches Institut, Bundesstr. 55, D-20146 Hamburg

⁴ neue Adresse: Norwegian Meteorological Institute, POB 43, Blindern, N-0313 Oslo

Zusammenfassung

Atmosphärische Transporte vermögen Stoffe zwar innerhalb weniger Tage von mittleren in hohe Breiten zu verfrachten. Die globale Verteilung chemisch sehr unterschiedlicher mittelflüchtiger organischer Stoffe wird aber durch Multi-kompartimentprozesse kontrolliert. Für die Untersuchung von großräumiger Verfrachtung in die, und Verbleib von Spurenstoffen in den Polargebieten eignen sich komplexe Modelle, die die naturräumlichen Gegebenheiten und die Chemo-dynamik auflösen. Es wurde ein auf einem sog. Klimamodell aufbauendes Multikompartiment-Chemie-Transport-Modell entwickelt und zur Untersuchung großräumigen Stoffausbreitungs- und -verhaltensverhaltens angewandt. Tatsächlich wird gefunden, dass das Ferntransportpotenzial mittelflüchtiger Stoffe aufgrund mehrerer Emissions-Transport-Depositions-Zyklen erhöht ist (sog. Grashüpfer-Effekt oder Multi-hopping). Das Modellexperiment sagt eine Anreicherung von γ -HCH (nicht aber von DDT) in der Arktis und Antarktis jedoch auch ohne den Grashüpfer-Effekt voraus, d.h. allein aufgrund des Transports in der Atmosphäre, der einer Erstemission folgt. Offenbar ist die Anreicherung der mittelflüchtigen und schwer abbaubaren Stoffe in den Polargebieten nicht notwendigerweise auf Multi-hopping zurückzuführen, sondern kann auch meteorologisch bedingt sein.

Einleitung

Das Verständnis der weitreichenden Verfrachtung natürlicherweise in der Umwelt nicht oder kaum abbaubarer Fremdstoffe ist von Bedeutung für die Unversehrtheit der Ökosysteme (Genom-, Organismen- und Ökosystemebenen, insbesondere im aquatischen Bereich) und die menschliche Gesundheit (Expositionspfade Ernährung, aber auch Inhalation). Es ist ebenso notwendig zur Einschätzung von Chemikalienrisiken (nationale und internationale Chemiewirtschaft, Konventionsprozesse zum Schutz der Umwelt und Gesundheit [1]). In den letzten Jahren wurden Sachstandsberichte für einzelne Regionen und den Globus insgesamt vorgelegt, wobei die Arktis seit jeher wegen der Vulnerabilität der Ökosysteme und der potenziell hohen Exposition der indigenen Völker gegenüber Giftstoffanreicherung in den marinen Nahrungsketten im Vordergrund stand [2]. In der Arktis werden nicht nur besorgniserregende Konzentrationen von chlororganischen Stoffen in Organismen (Fische, Meeressäuger, Eisbären) beobachtet, sondern auch Episoden hoher Luftverschmutzung (Stickoxide, sekundäre Aerosole,

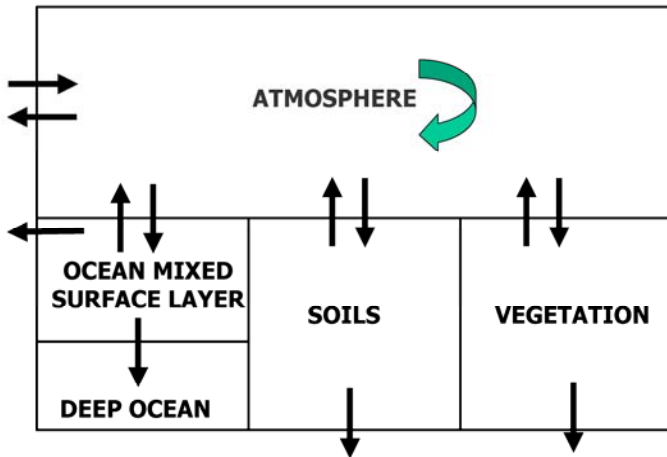
polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), die denen in mittleren Breiten kaum nachstehen [3].

Fragestellung und Methodik

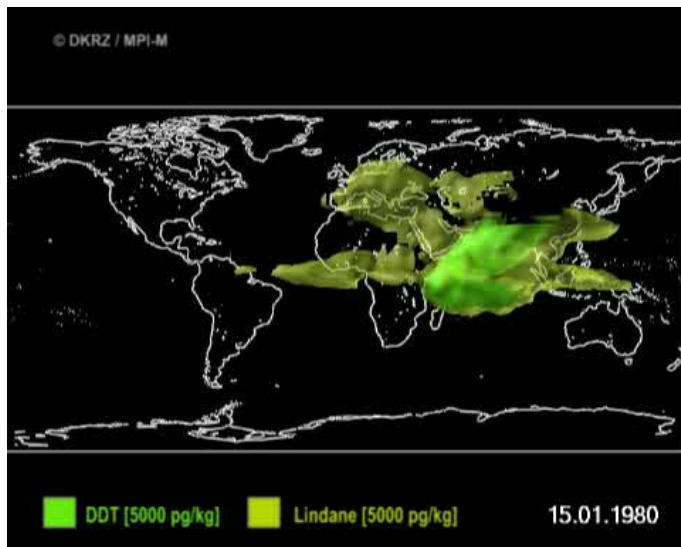
Die Gründe für die Anreicherung zumindest der chlororganischen Stoffe in den Polargebieten (aber auch im Hochgebirge) werden in den Stoffeigenschaften vermutet: Gemäß einer Hypothese [4-5] verhält sich die Stoffverteilung zwischen den Bodenkompartmenten (Böden, Land- und Meeres, Vegetation, Ozean) einerseits und der Luft andererseits auf großen Raumskalen und auf lange Sicht trotz gerichteter Transporte nicht anders, als die Stoffverteilung in einer Destillationskolonne, sog. ‚Global distillation‘, - wenn nur der Dampfdruck der Substanz eine Trennung unter Atmosphärentemperaturen nahelegt, also Mittelflüchtigkeit vorliegt (Sättigungsdampfdrücke 10^{-5} – 10^{-2} Pa bei 293 K). Das Ferntransportpotenzial mittelflüchtiger Stoffe sollte aufgrund mehrerer Emissions-Transport-Depositions-Zyklen erhöht sein (sog. Grashüpfer-Effekt, multi-hopping).

Aufgrund der zeitlich und auch räumlich variablen Emissionsflüsse praktisch sämtlicher relevanter Stoffe können experimentelle Ansätze (d.h. großskalige Feldmessungen [6-7]) wichtige Anhaltspunkte liefern, aber keine strenge Verifikation der Hypothese darstellen. Anders numerische Modelle der Umweltchemie: In sog. Klimamodellen z.B. sind die naturräumlichen Gegebenheiten einschließlich der realitätsnahen Variabilitäten von Winden und Meeresströmungen auf Zeitskalen zwischen Stunden und Jahrzehnten und darüber hinaus (in den gekoppelten Chemie-Klima-Modellen) die Chemie der Atmosphäre abgebildet. Die Hypothese war bislang jedoch ausschließlich mit stark generischen Modellwerkzeugen überprüft worden, die die Transporte zwischen Klimazonen durch Massentransferkoeffizienten (pseudo-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung) ausdrücken und ohne regionale Auflösung [8]. Freilich müssen Klimamodelle zu Multikompartiment-Chemie-Transport-Modellen erweitert werden um dem Multikompartiment-erhalten mittelflüchtiger und schwer abbaubarer Stoffe Rechnung tragen zu können [9] (Abb. 1).

Abb. 1: Illustration der Dimensionen der verwendeten Version des Multikompartiment-Chemie-Transport-Modells:



a. Kompartimente: Interkompartimentmassenflüsse, null-dimensionale Darstellung. Pfeile von und nach außen bedeuten Quellen bzw. Senken (Abbau) für das System.



b. Räumliche und zeitliche Auflösungen in der Atmosphäre: globale Verteilungen von DDT und γ -HCH entsprechend der Ausbringung in Agrarökosystemen 1980, $2.8^\circ \times 2.8^\circ$, 19 Niveaus von 1000-10 hPa Luftdruck und 30 min als Zeitschritt (zeitliche Dynamik im Film, Internet: http://www.dkrz.de/movies/DDT_Lindane.mpg).

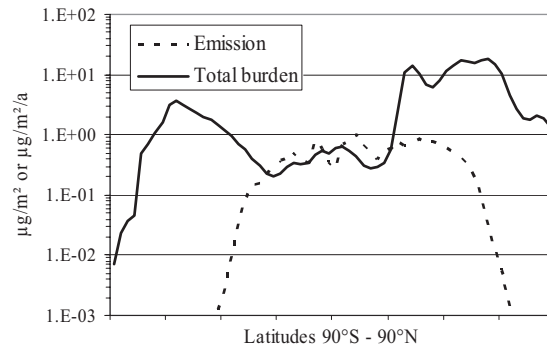
Ein solches globales Modell wurde am Zentrum für Marine und Atmosphärische Wissenschaften, Hamburg, seit einigen Jahren entwickelt [10-13] und auf die Untersuchung der atmosphärischen und ozeanischen Ausbreitung und Verteilung von Pestiziden, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und oberflächenaktiven Stoffen angewandt [12-16]. Hierbei wurde auf das allgemeine Zirkulationsmodell (general circulation model, GCM) der Atmosphäre, ECHAM5 [17], aufgebaut, in das ein vereinfachtes Chemiemodell [18] und ein voll dynamisches Aerosolmodell, HAM [19], integriert sind. HAM beschreibt die Aerosolpopulation durch insgesamt 7 log-normalverteilte Moden, davon 3 extern gemischte, wasserunlösliche und 4

intern gemischte, wasserlösliche Partikeltypen. Die Bodenkompimente, Böden, Vegetation, ozeanische Mischungsschicht und optional Meereis sind durch zwei-dimensionale Sub-Modelle repräsentiert. Ein Ozean-GCM mit integriertem Biogeochemie-Modul zur Simulation der Schwebstoffdynamik [20] kann optional angekoppelt werden.

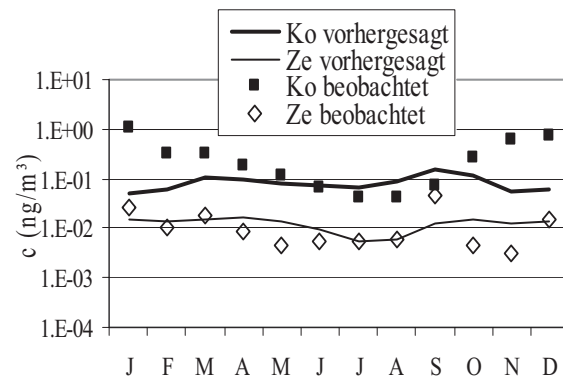
Ergebnisse und Diskussion

Atmosphärische Transporte verfrachten Stoffe innerhalb weniger Tage von mittleren in hohe Breiten. Die globale Verteilung chemisch sehr unterschiedlicher mittelflüchtiger organischer Stoffe schließt selbstverständlich die Polargebiete mit ein. Dies ist in Abb. 2 für einen mittelflüchtigen polyzyklischen Kohlenwasserstoff, Anthracen ($p_{298\text{K}} \approx 1 \times 10^{-3}$ Pa), gezeigt. Die dortigen Belastungsniveaus, atmosphärische Konzentration und ihre Saisonalität, vermag das Modell zu reproduzieren.

Abb. 2: Verteilung von Anthracen in die Arktis:



(a.) Global zonale gemittelte Verteilungen der Emissionen (Jahressumme 1996, $\mu\text{g m}^{-2}$) und der vom Modell vorhergesagten Umweltbelastung (Summe aller Kompartimente (total burden), $\mu\text{g m}^{-2}$ im Jahresmittel nach Äquilibration des Multikompartimentsystems)



(b.) Vergleich mit Beobachtungen in europäischen mittleren (Košetice/Tschechien, 49°N , Monatsmittel 1996-99 [21]) und hohen Breiten (Zeppelinjell/Spitsbergen, 79°N , Monatsmittel 1994-98 [22]).

Die Bedeutung des Grashüpfer-Effekts (multi-hop) für das Ferntransport-Potenzial der mittelflüchtigen organischen Stoffe DDT ($p_{293\text{K}} \approx 3 \times 10^{-5}$ Pa) und Hexachlorcyclohexan (HCH; $p_{293\text{K}} \approx 3 \times 10^{-3}$ Pa) im Gegensatz zu einmaligem

Originalbeiträge

Transport (single-hop), wurde durch Separation der beiden Transportmodi im Modellexperiment untersucht [13]. DDT und HCH, chlororganische Pestizide der ‚ersten Generation‘, sind historisch gesehen die weltweit bedeutendsten Insektizide. Während DDT nur noch in tropischen Ländern und zumindest legal fast ausschließlich in Gesundheitsprogrammen (Vorbeugung gegen Wirte des Malaria-Erregers) eingesetzt wird und α -HCH und andere Isomere heute verboten sind, ist γ -HCH (Lindan) ein in sehr vielen Landwirtschaften, auch in Industriestaaten, bedeutsames Pestizid. Lindan ist, wenn auf Landoberflächen deponiert, flüchtiger, wird aber durch Niederschlag auch rascher aus der Atmosphäre entfernt als DDT.

Multi-hopping von DDT und HCH verändert deren Verteilung über die verschiedenen Umweltmedien und erhöht deren Gesamtverweildauer (Persistenz). Die Simulationen zeigen, dass sowohl der Grashüpfer-Effekt als auch die Verteilung nach Erstemission für den Ferntransport bedeutsam sind. Der Grashüpfer-Effekt erleichtert den Ferntransport. Innerhalb der atmosphärischen Grenzschicht und nahe der Ausbringungsregionen überwiegt der Grashüpfer-Transportmodus (Abb. 3-4). Die Wahrscheinlichkeit in der freien Troposphäre und in noch höheren Luftschichten bereits reemittierte γ -HCH-Moleküle anzutreffen ist höher als für DDT-Moleküle, was mit rascherer Auswaschung und Reemission von γ -HCH an den Oberflächen zusammenhängt. Das Modellexperiment sagt eine Anreicherung von γ -HCH in der Arktis und Antarktis auch ohne den Grashüpfer-Effekt voraus, d.h. allein aufgrund des Transports in der Atmosphäre, der einer Erstemission folgt: Der Anteil der globalen atmosphärischen Depositionen in der Arktis (17%) übersteigt deutlich den Anteil der Arktis an der Erdoberfläche (8%; Tab. 1).

Zumindest für γ -HCH ist damit gezeigt, dass die Anreicherung der mittelflüchtigen und schwer abbaubaren Stoffe in den Polargebieten nicht notwendigerweise auf Multi-hopping zurückzuführen sein muss, sondern auch meteorologisch bedingt sein kann. Für DDT (Tab. 1) und für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Anthracen und Fluoranthren ($p_{298\text{ K}} \approx 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) wird dies dagegen nicht gefunden. Weil die Depositionen dieser Stoffe in der Arktis jedoch dem Flächenanteil nahekommen ($\approx 6\%$ für DDT, s. Tab. 1), kann auch für diese Stoffe nicht ausgeschlossen werden, dass sie sich allein durch Single-hopping in der Arktis anreichern: Dies könnte ein Modellexperiment mit artifizierlicher, nämlich meridional isotroper Erstemissionsverteilung klären.

In diesen Simulationen wurde mangels kinetischer Daten der Abbau der mit Partikeln assoziierten Moleküle vernachlässigt, obwohl er nicht Null sein mag. Daraus resultiert eine systematische Überschätzung des Ferntransportpotenzials. Ferner ist die Beschreibung des Stoffaustausches im System Luft/Eis/Schnee stark vereinfacht.

Stoff	DDT		γ -HCH	
	Multi-hop	Single-hop	Multi-hop	Single-hop
Transportmodus				
Gesamtinventar	95	520	240	1000
Inventar in der Arktis / Antarktis ^a	7 / 2	22 / 9.9	32 / 4	53 / 14
Inventar in der Grenzschicht / Stratosphäre ^b	39 / 12	172 / 78	112 / 26	420 / 110
Gesamtdeposition	2112	6540	6170	16010
Deposition in den Ozean	43	37	39	33
Deposition in die Arktis / Antarktis ^a	353 / 46	347 / 7.2	2040 / 85	2720 / 11
Verhältnis der anteiligen Depositionen in Arktis und Antarktis zu deren Flächenanteil ^{a,c}	2.1	0.7	4.1	2.1

^a Arktis: 66.5°N-90°N, Antarktis: 66.5°S-90°S

^b Planetarische Grenzschicht: 750-1000 hPa, Stratosphäre: 10-100 hPa.

^c 8% der Erdoberfläche befindet sich jenseits von 66.5°N oder 66.5°S

Tabelle 1: Atmosphärisches Inventar (t) und Depositionsflüsse (t a^{-1}) von DDT und γ -HCH in der unter den Transportmodi Grashüpfer-Effekt (multi-hop) und einmaliger Transport (unterbundene Re-emission, single-hop): Gesamtinventar im Jahresmittel des zehnten Jahres nach Einbringung in die Umwelt. [12, 14]

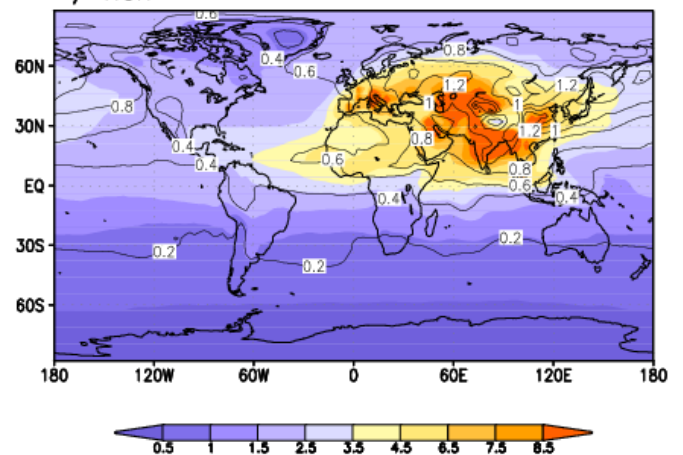


Abb. 3: Atmosphärische Fracht (Gesamtsäulendichte in $\mu\text{g}/\text{m}^2$) von γ -HCH (Schattierung) und reemittierter Anteil davon (Isolinien). Jahresmittel im zehnten Jahr des Eintrags in die Umwelt. [12, 14]

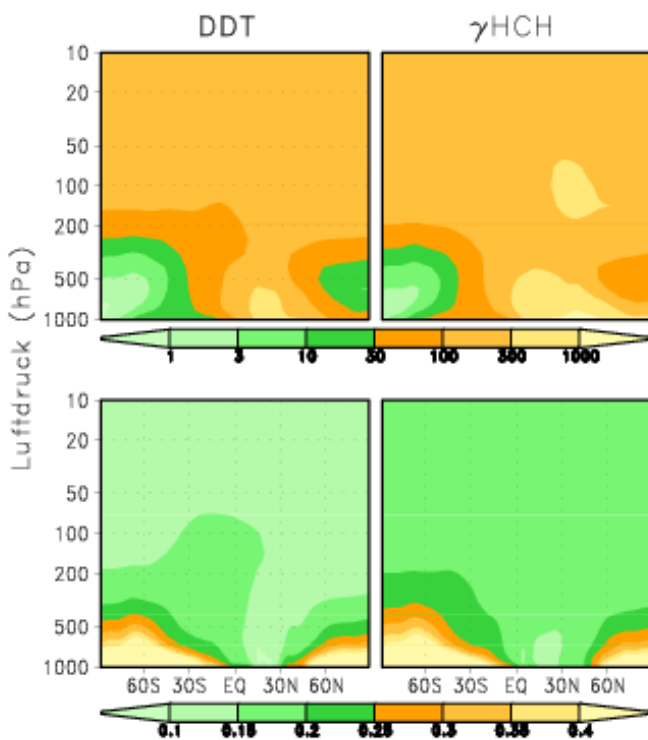


Abb. 4: Zonal gemittelte globale Verteilungen der atmosphärischen Konzentrationen von DDT und γ -HCH gesamt (oben) und reemittierter Anteil (unten). Jahresmittel im zehnten Jahr des Eintrags in die Umwelt in pg/kg. [12, 14]

Ausblick

Für die Untersuchung von großräumiger Verfrachtung und Verbleib von Spurenstoffen in die Polargebiete eignen sich komplexe Modelle, die die naturräumlichen Gegebenheiten und die Chemodynamik auflösen. Sie sollten auch eingesetzt werden, um Stoffbilanzen unter Szenarien zukünftiger Entwicklung (Chemiekalienpolitik, Klima, u.a.) zu ermöglichen.

Für Untersuchungen der Vorgänge in hohen Breiten muss jedoch die Beschreibung des Stoffaustausches im System Luft/Eis/Schnee noch verbessert werden. Hierfür sind Labor- und Felduntersuchungen notwendig (Auswaschungseffizienzen, Einfluß der Morphologie, u.a.). Sofern die Verteilung vieler Spurenstoffe im atmosphärischen Aerosol noch unsicher ist, weil die Bedeutung von adsorptiven und absorptiven Anteilen unklar ist, kann das atmosphärische Ferntransportpotenzial noch nicht zweifelsfrei quantifiziert werden. Dies betrifft insbesondere auch persistente organische Schadstoffe.

Die Exposition der Polargebiete folgt zum Teil mit erheblicher Verzögerung (Jahre) der Stoffnutzung in den mittleren Breiten und den Tropen. Für die Betrachtung von Zeitskalen jenseits eines Jahrzehnts ist für die meisten Stoffe der Beitrag von Meeresströmungen für die Verteilung einzubeziehen. Solche gekoppelten Modelle werden derzeit entwickelt [12]. Für manche regionale Stoffbetrachtung könnte sogar der Beitrag der Fauna (etwa Meeressäuger) für die Stoffverteilung nicht vernachlässigbar sein.

Danksagung

Dr. Tami Bond, University of Illinois, Urbana, für wesentliche Hilfe bei der Erstellung von Emissionsinventaren und Michael Böttinger, Deutsches Klimarechenzentrum, Hamburg, für Visualisierung von Modellergebnissen. Diese Forschung wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Behörde für Wissenschaft und Forschung, Hamburg.

Literatur

- [1] Herrmann M, Mitt. Umweltchem. Ökotox. **11**, 30-35, 2005.
- [2] Arctic Monitoring and Assessment Programme: AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollutants in the Arctic, Oslo (AMAP), 2003.
- [3] Shaw GE, Khalil MAK, Handbook of Environ. Chem. **4B** (van Dop H, Hrsg.), 70-111, Berlin (Springer), 1989.
- [4] Goldberg E, Proc. R. Soc. London **189B**, 277-289, 1975.
- [5] Wania F, Mackay D, Ambio **22**, 10-18, 1993.
- [6] Calamari D, Bacci E, Focardi S, Gaggi C, Morosini M, Vighi M, Environ. Sci. Technol. **25**, 1489-1495, 1991.
- [7] Ockenden WA, Steinnes E, Parker C, Jones KC, Environ.Sci. Technol. **32**, 2721-2726, 1998.
- [8] Wania F, Mackay D, Environ. Poll. **100**, 223-240, 1999.
- [9] Lammel G., Umweltwiss. Schadstofforschung - Z. Umweltchem. Ökotoxikol. **13**, 245-253, 2002.
- [10] Lammel G, Feichter J, Leip A, Report Max-Planck-Institut für Meteorologie **324**, Hamburg, 2001.
- [11] Leip A, Lammel G, Environ. Poll. **128**, 205-221, 2004.
- [12] Lammel G, Semeena VS, Guglielmo F, Ilyina T, Leip A, Umweltwiss. Schadstofforschung - Z. Umweltchem. Ökotoxikol. **18**, 254-261, 2006.
- [13] Semeena VS, Feichter J, Lammel G, Atmos. Chem. Phys. **6**, 1231-1248, 2006.
- [14] Semeena VS, Lammel G, Geophys. Res. Lett. **32**, L07804, doi:10.1029/2004GL022229, 2005.
- [15] Lammel G, Klöpffer W, Semeena VS, Schmidt E, Leip A, Environ. Sci. Poll. Res. **14**, 153-165, 2007.
- [16] Sehili AM, Lammel G, Atmos. Environ. **41**, 2007, im Druck.
- [17] Roeckner E, Bäuml G, Bonaventura L, Brokopf R, Esch M, Giorgetta M, Hagemann S, Kirchner I, Kornblueh L, Manzini E, Rhodin A, Schlese U, Schulzweida U, Tompkins A, Report Max-Planck-Institut für Meteorologie **349**, Hamburg, 2003.
- [18] Feichter J, Kjellström E, Rodhe H, Dentener FJ, Lelieveld J, Roelofs GJ, Atmos. Environ. **30**, 1693-1707, 1996.
- [19] Stier P, Feichter J, Kinne S, Kloster S, Vignati E, Wilson J, Ganzeveld L, Tegen I, Werner M, Schulz M, Balkanski Y, Boucher O, Minikin A, Petzold A, Atmos. Chem. Phys. **5**, 1125-1156, 2005.
- [20] Six KD, Maier-Reimer E, Glob. Biogeochem.Cycles **10**, 559-583, 1996.
- [21] Holoubek I, Klánová J, Jarkovský J, Kohoutek J, J. Environ. Monitoring **9**, 557-563, 2007.
- [22] EMEP – Co-operative programme of the monitoring and evaluation of the long-range transmissions of air pollutants in Europe, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norwegen, Internet: <http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html> (Zugriff 6.5.2007).