

Einfluß des Ozeans auf globale Ausbreitung und Verbleib langlebiger organischer Spurenstoffe – Untersuchungen mit einem gekoppelten Atmosphäre-Ozean-Chemie-Transport-Modell

Antragsteller: Prof. Dr. Gerhard Lammel, Hamburg und Brno

Wiss. Mitarbeiter: Dr. Irene Stemmler, Hamburg

Bericht für den Zeitraum 1.9.08-30.6.10

Im Rahmen einer Modellentwicklung, die dem Ziel der Charakterisierung und Quantifizierung der Umweltexposition gegenüber langlebigen Chemikalien aus Emissionen unterschiedlicher Art (Verbrennungsprozesse, bei Chemikalienherstellung und -verwendung) dient, sollte der Beitrag des Ozeans für die globale Ausbreitung und den Verbleib ausgewählter Stoffe untersucht werden. Die relevanten Prozesse sind horizontale Meeresströmungen und Absinken durch Partikelsedimentation und Tiefenwasserbildung, sowie Ozean-Atmosphäre-Austausch. In der Studie von Frau Stemmler fand die Darstellung des organischen Partikelmaterials im Ozean besondere Beachtung, weil dieses das Ferntransportpotenzial lipophiler Stoffe mutmaßlich stark beeinflusst: Die Verteilung von Stoffen zwischen gelöster und Partikelphase bedeutet eine Verstärkung des Substanztransfers in die Tiefsee und vermindert den Austausch zwischen Atmosphäre und Ozean.

Nach diesen Modellverbesserungen (Stemmler, 2009) wurde das Multikompartiment-Chemie-Transport-Modell zum Studium der großskaligen Transporte in Ozean und Atmosphäre eines hydrophoben Organochlorpestizids, DDT, und einer amphiphilen (oberflächenaktiven) Perfluorverbindung, PFOA, angewandt (Stemmler und Lammel, 2009, 2010).

1. Modellentwicklung

In dem Projekt wurden von Frau Stemmler eine Reihe von Verbesserungen im Ozean-Teil des gekoppelten Modellsystems und dekadenslange Simulationen zu Ausbreitung und Verbleib von hydrophoben (DDT) und amphiphilen (PFOA) Problemstoffen durchgeführt.

Das verwendete Modellsystem basiert auf der Kopplung zweier allgemeiner Zirkulationsmodelle, nämlich des Ozeanmodells mit biogeochemischem Modul, MPIOM-HAMOC, und des Atmosphärenmodells mit Aerosol-Modul, ECHAM-HAM, sowie zweidimensionaler Oberflächen-Kompartimente (Lammel et al., 2001; Semeena et al., 2006; Guglielmo et al. 2009).

1.1 Assimilation von Satellitendaten

Im Projekt wurde die Repräsentation von Partikelverteilungen in den Schelfmeeren im Modell durch die Nutzung von Satellitendaten deutlich verbessert:

Die Kooperation mit dem Institut für Weltraumwissenschaften der FU Berlin sah vor, Level-3-Chlorophyll-a-Konzentrationen und Gelbstoffabsorptionen mit Hilfe des dort entwickelten Algorithmus zur Bestimmung der Inhaltsstoffe von Case-2-Gewässern aus Produkten niedrigeren Aufarbeitungslevels (L2, L1b) von Messdaten von MERIS auf ENVISAT zu berechnen (MERIS-L3-Algorithmus). Dieser unterscheidet sich vor allem in der Atmosphärenkorrektur (Schröder et al., 2007) von dem operationellen MERIS-L2-Algorithmus der ESA (Doerffer & Schiller, 2007). Die Atmosphärenkorrektur nach Schröder et al., 2007, basiert auf inverser Modellierung des Strahlentransportes in einem gekoppelten Atmosphäre-Ozean System unter Anwendung künstlicher neuronaler Netze. Im Fall des L2-Produktes der ESA wird die auf dem Konzept der vollständigen Absorption der Strahlung im nahen Infrarot (NIR) durch den Ozean basierenden Atmosphärenkorrektur für Case-1-Gewässer um einen Algorithmus für Pixel mit signifikanter Reflexion im NIR aufgrund hohen Schwebstoffvorkommens erweitert. Dieser teilt die Reflexion am Oberrand der Atmosphäre in einen Beitrag von Aerosolen und einen aus dem suspendierten Partikelmaterial im Wasser und berechnet die Reflexionen unter Anwendung eines Einfachstreuungsmodells (Aiken et al., 2000). Die erforderliche Berechnung hätte nach der Bestimmung der Schwebstoffkonzentrationen, manuelle Pixelselektion und eine zeitliche und räumliche Mittelung und Interpolation der einzelnen Umläufe zu Monatsmittelwerten auf einem globalen Gitter beinhaltet. Diese Arbeit hätte ausschließlich Daten für Januar bis Dezember eines Jahres (2005) geliefert.

Stattdessen wurden Daten höherer zeitlicher Abdeckung verwendet, die im Zuge des GlobCOLOUR-Projektes (<http://www.globcolour.org>) aus den MERIS-L2-Produkten der ESA erzeugt worden waren. Bei diesen Daten handelt es sich um globale Monatsmittelwerte für den Zeitraum 04/2002-12/2006 mit einer horizontalen Auflösung von 0.25° , entsprechend maximal 28 km (am Äquator). Der Algorithmus zur Bestimmung der Chlorophyll-a-Konzentration, Gelbstoffabsorption und der Gesamtschwebstoffkonzentration (organisch und anorganisch) des MERIS-L2-Produktes basiert auf neuronalen Netzen, die nach Anwendung der Atmosphärenkorrektur das spektrale Reflexionsvermögen an der Wasseroberfläche kombiniert mit den inhärenten optischen Eigenschaften der Schwebstoffe, d.h. Streu- und Absorptionskoeffizient, nutzen (Doerffer et al., 2007). Die Daten werden von ACRIST, Sophia-Antipolis, Frankreich, in die Internetseite des GlobCOLOUR-Projektes eingestellt.

Diese Satellitendaten der Chlorophyll-a-Konzentrationsverteilung an der Meeresoberfläche wurden ins Modell, beschränkt auf die Schelfmeere, unter Annahme eines konstanten Kohlenstoffanteils im Chlorophyll assimiliert. Dabei wurden die vom Biogeochemie-Modul HAMOCC des Modells vorhergesagten Werte monatlich angepasst. Die damit vom Modell erzeugten Partikelverteilungen nahe der Oberfläche sind deutlich erhöht (Abb. 1, 2), unterschätzen die realen Verteilungen gleichwohl immer noch (Abb. 2). Die vorherige Modellversion hatte die Partikelverteilungen in den Randmeeren tatsächlich drastisch unterschätzt.

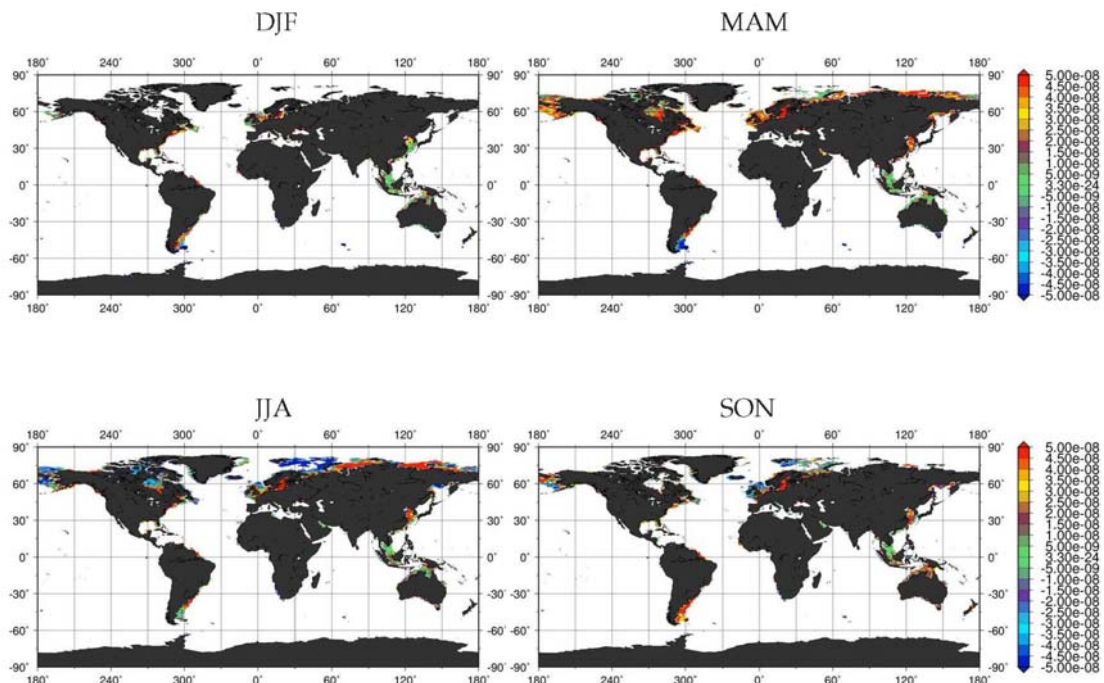


Abb. 1: Differenz von vom Modell vorhergesagten Chlorophyll-a-Konzentrationen mit und ohne Assimilation von Satellitendaten für verschiedene Jahreszeiten (molP/L)

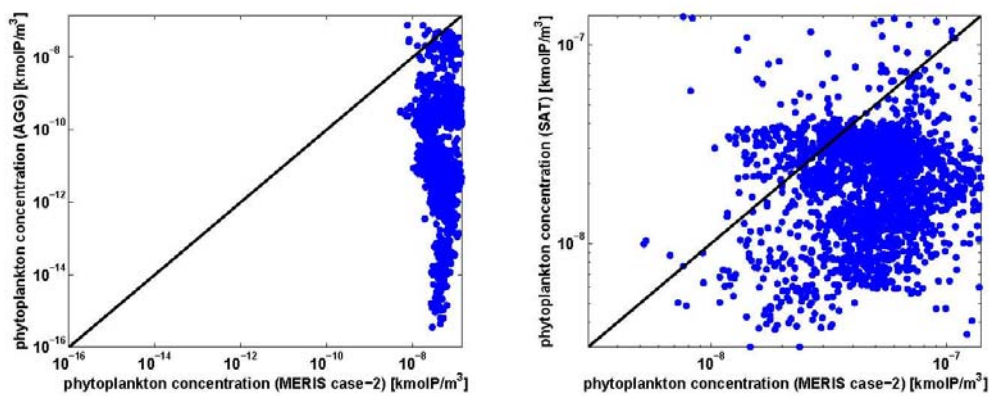


Abb. 2: Vergleich von vom Modell vorhergesagten Chlorophyll-a-Konzentrationen in den Schelfmeeren vor („AGG“, links) und nach („SAT“, rechts) Assimilation von Satellitendaten mit beobachteten Chlorophyll-a-Konzentrationen (MERIS auf ENVISAT)

1.2 Verbesserung der Prozessauflösung im Modell bezüglich der Repräsentation von Partikeln im Ozean

Die vertikalen Partikelverteilungen in allen Meeren wurden durch Verfeinerung der im Modell beschriebenen Partikelprozesse verbessert, indem ein Sub-Modell zur Aggregation von marinem Schnee (Kriest, 2002) implementiert wurde. Hierdurch werden, anstatt dass eine fixe Partikelgröße und -sinkgeschwindigkeit vorgegeben würde, realitätsnahe Verteilungen von Partikelgröße und -sinkgeschwindigkeit berechnet. Im Ergebnis werden die Verteilung von DDT, einem hydrophoben Stoff ($pK_{ow} \approx 6$), zwischen der Wasser- und der Partikelphase mehr zur Wasserphase verschoben und die Akkumulation im Ozean wird etwas gebremst (Abb. 3). Es verändern sich dabei die vertikalen und auch die horizontalen Partikelverteilungen im globalen Ozean und damit auch die Schadstoffverteilungen, weil diese in Abhängigkeit von der Lipophilie des Stoffs mit der Partikelphase verbunden sind (Abb. 4).

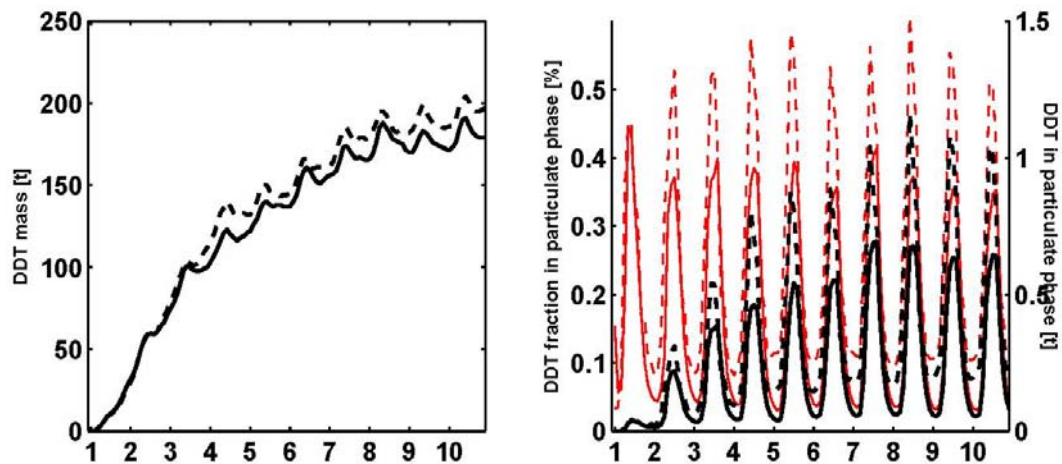


Abb. 3: DDT im globalen Ozean: Akkumulation (links) und mit der Partikelphase verbundene Masse (schwarz) und Massenanteil (rot) (rechts) mit (durchgezogene Linien) und ohne (gestrichelte Linien) Verbesserung der Prozessauflösung, beides im Verlauf von 10 Jahren kontinuierlichen Eintrags über atmosphärische Depositionen

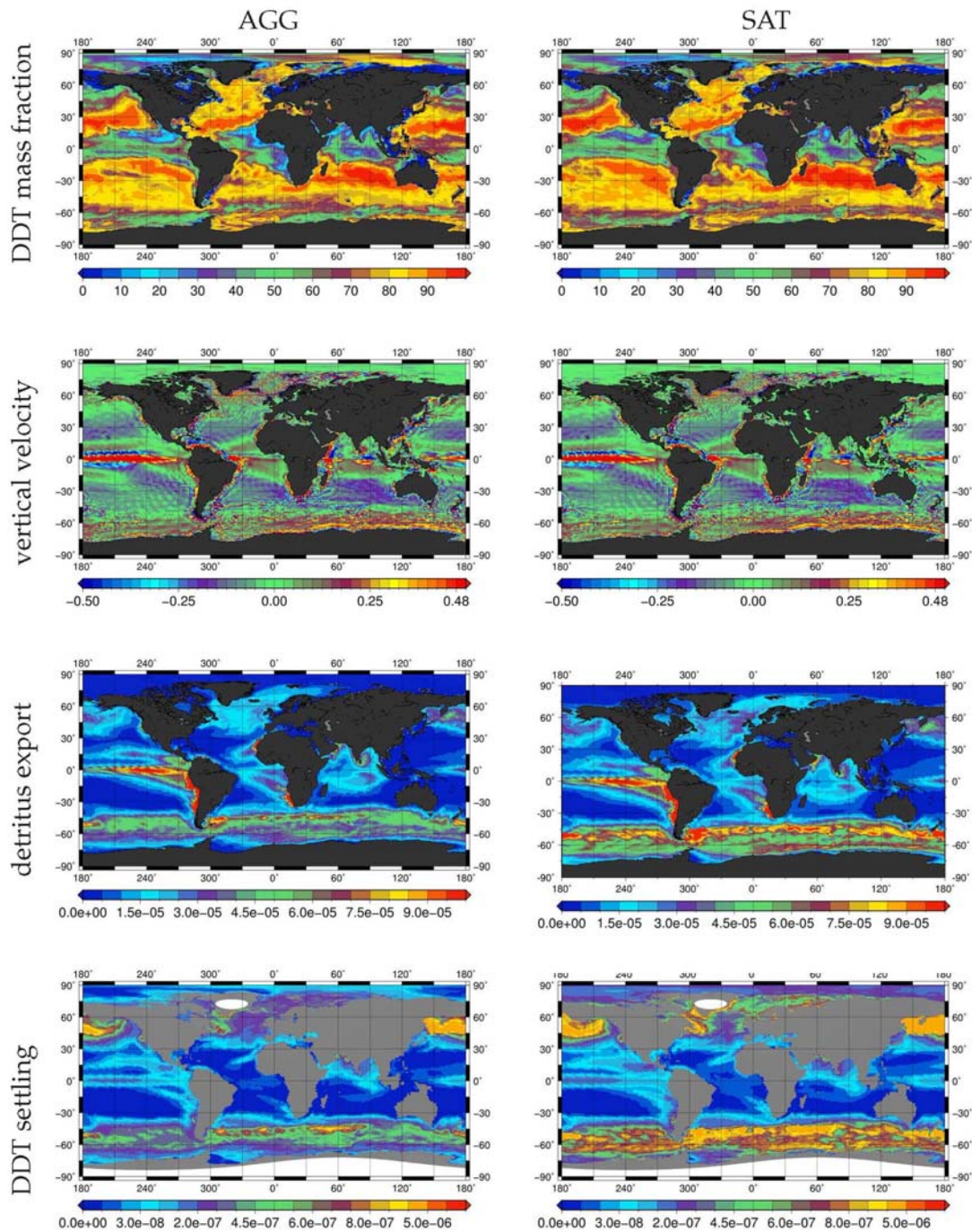


Abb. 4: Globale, jährlich gemittelte Verteilungen von Eigenschaften der marinen Partikelphase mit („AGG“, links) und ohne („SAT“, rechts) Verbesserung der Prozessauflösung, nämlich (von oben nach unten) Massenanteil eines hydrophoben Stoffes (DDT) unterhalb der euphotischen Zone (%), Sinkgeschwindigkeit in der euphotischen Zone (m/d), vertikale Verfrachtung von Detritus aus der euphotischen Zone (kmolC/m^2) und vertikale Verfrachtung von DDT mit Partikeln aus der euphotischen Zone (kg/m^2)

Diese Beiträge zur Modellentwicklung wurden inzwischen veröffentlicht (Dissertation an der Universität Hamburg, 2009; Stemmler, 2010).

2. Modellanwendungen

Es wurden dekadenlange Simulationen zu Ausbreitung und Verbleib von einem hydrophoben ($(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4))_2\text{CHCCl}_3$, DDT) und einem amphiphilen ($\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$, PFOA) Problemstoff durchgeführt. Diese zeigten u.a. die Bedeutung der Lipophilie für die Gesamtverweildauer in der Umwelt, die Kompartimentverteilung und für den ozeanischen Ferntransport, sowie des ozeanischen für den Gesamt-Ferntransport auf. Es konnten neuartige Einsichten in Wechselbeziehungen zwischen Umweltchemie und Geophysik (Ozeanographie, Klimatologie) gewonnen werden.

2.1 DDT

Mit der Simulation von globaler Verteilung und Verbleib von DDT ($(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4))_2\text{CHCCl}_3$) und seinem wichtigsten Metaboliten, DDE ($(p\text{-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4))_2\text{C}=\text{CCl}_2$), im Zeitraum 1950-1990 (physikalische Prozesse nicht historisch, sondern vom Modell für derzeitiges Klima generiert) ist es erstmals gelungen, eine langlebige Umweltchemikalie in ihrem 'Lebenszyklus', d.h. von der historisch ersten Emission bis zum Abklingen der Kontamination mit einem adäquaten, einem dreidimensionalen Multikompartiment-Chemie-Transport-Modell zu studieren. Dabei wird die Komplexität des Forschungsgegenstandes deutlich: In verschiedenen Regionen und Kompartimenten wird maximale Umweltbelastung zeitlich versetzt erreicht (Abb. 5, 6). In manchen Meeresregionen wird die Abklingphase auch nach 40 Jahren noch nicht erreicht, weil nicht nur Eintragsmuster, sondern auch Verweildauern, bestimmt durch Ozean-Atmosphäre-Austausch, Meeresströmungen und die Verfrachtung in die Tiefsee regional unterschiedlich sind. Generell gilt, dass Persistenz, weil einer Messung unzugänglich ausschließlich aus Modellergebnissen ableitbar, eine örtlich und zeitlich variable Größe sein muss (Abb. 7), denn sie ist das Ergebnis des Zusammenwirkens von Stoffeigenschaften (invariabel) und Umweltbedingungen (variabel). Ein großer Teil der Deckschicht der Weltmeere hat nach mehreren Jahrzehnten Eintrags aus der Atmosphäre Sättigung gegenüber DDT erreicht, begonnen den Stoff wieder abzugeben und stellt seither eine (sekundäre) DDT-Quelle für die Atmosphäre dar.

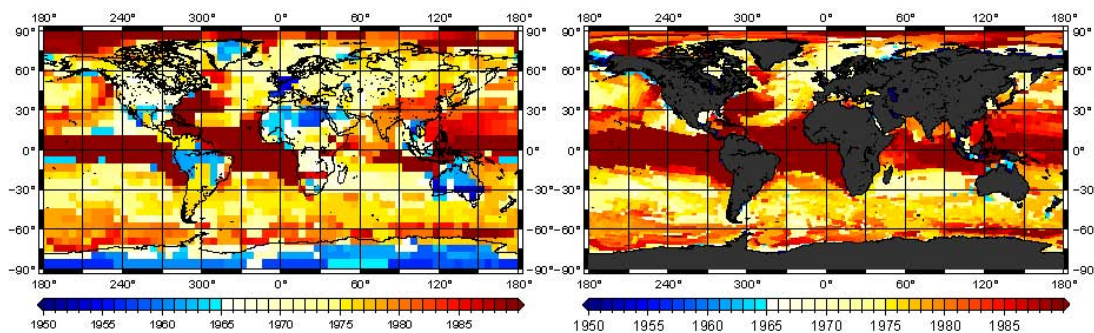


Abb. 5: Jahr, indem die maximale Kontamination in der gesamten Umwelt (links), bzw. im Ozean (rechts) erreicht wurde

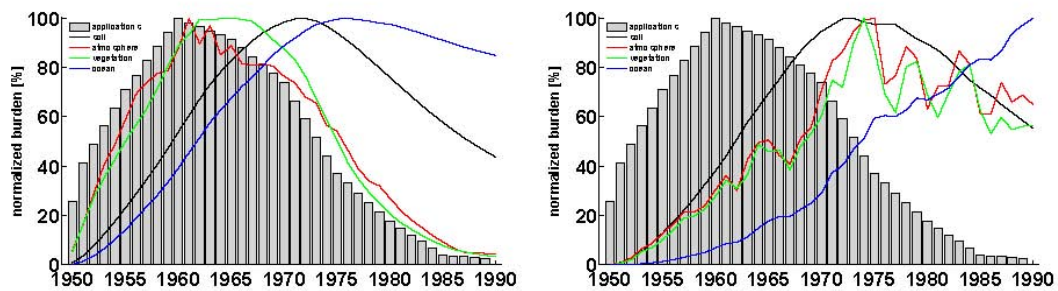


Abb. 6: Zeitlicher Verlauf der globalen Emission von DDT (graue Balken) und der Kontamination der Umweltkompartimente Atmosphäre (rot), Vegetationsoberflächen (grün), Böden (schwarz) und Ozean (blau) mit DDT (links) und seinem wichtigsten Metaboliten DDE (rechts) im Modellexperiment. Die Massen sind normiert auf das jeweilige Maximum. Als Emissionen wurden ausschließlich die in der Landwirtschaft verwendeten Mengen, soweit berichtet (FAO; siehe Semeena, 2005), berücksichtigt.

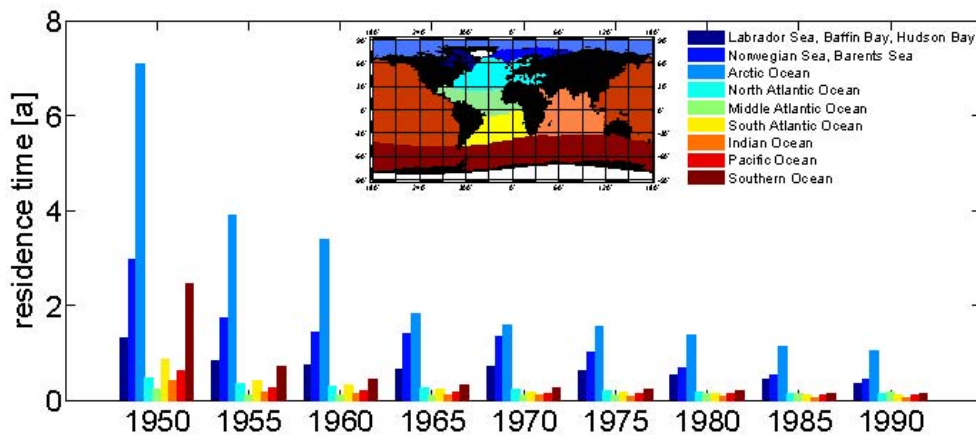


Abb. 7: Verweildauer von DDT (a) in verschiedenen Meeresregionen im Verlauf des Modellexperimentes.

Diese Ergebnisse wurden inzwischen veröffentlicht (Stemmler, 2010; Stemmler und Lammel, 2009).

2.2 PFOA

Der ozeanische und gleichzeitig der atmosphärische Transport von Perfluoroktansäure (PFOA) wurde für den Zeitraum 1950-2004 mit Hilfe einer einfachen Abschätzung der Primäremissionen (Annahme von nur 4 Emittenten, ungenauer Zeitverlauf und in einem der vier Fälle ungenaue Verortung; Prevedouros et al., 2006) unter Ausserachtlassung von Sekundärquellen (z.B. Vorläufersubstanzen) simuliert. Die Primärquellen befinden

sich ausnahmslos in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre. In einem separaten Modellexperiment wurde die Bedeutung der mutmaßlich wichtigsten Sekundärquelle von PFOA, nämlich atmosphärisch-chemische Bildung aus dem Fluortelomeralkohol 8:2FTOH ($F_3C(CF_2)_7(CH_2)_2OH$), für den Ferntransport von PFOA in die Arktis untersucht. Hierzu wurde eine vereinfachte atmosphärische Chemie (Wallington et al., 2006) in das Multikompartiment-Chemie-Transport-Modell implementiert. Die zonal gemittelte meridionale Verteilung von PFOA und einer Reihe von im Modell simulierten atmosphärisch-chemischen Zwischenstufen ist für den zeitlichen Verlauf eines Jahres in Abb. 8 gezeigt.

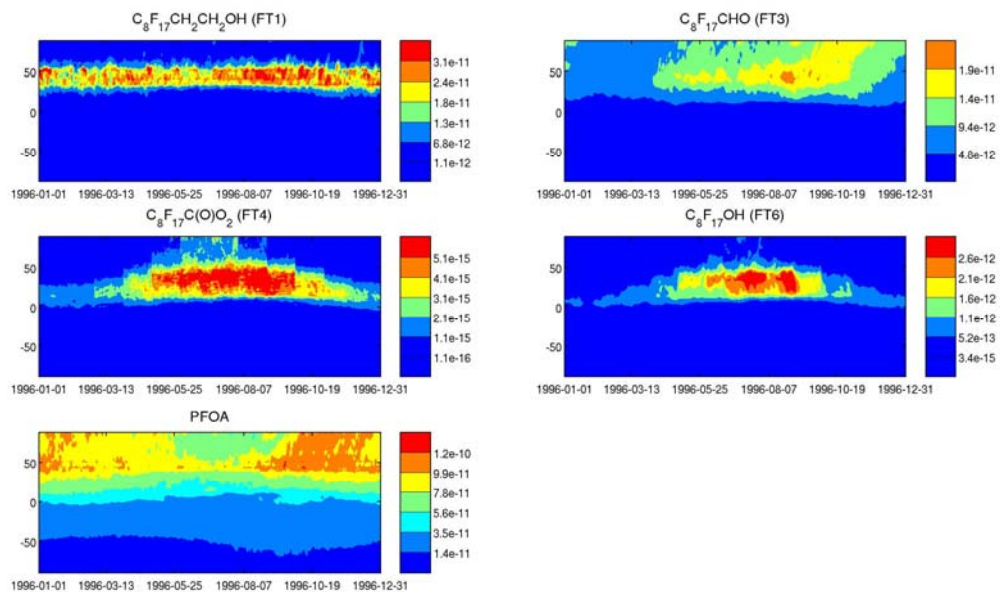


Abb. 8: Zeitserie (1 Jahr) zonal gemittelter meridionaler Verteilungen von PFOA und einigen atmosphärisch-chemischen Vorläufern (Säulendichten, $kg\ m^{-2}$).

Es wurde gefunden, dass durch ozeanischen Transport 14.8 ± 5.0 ($8-23$) $t\ a^{-1}$ in die Arktis gelangen. Die hier (erstmal) gefundene starke interannuelle Variabilität wird von der Variabilität der Meeresströmungen dominiert. Hierfür dominierten die Norwegen-See und die Dänemark-Straße (Abb. 9). 50-80% ($10-30\ t\ a^{-1}$) fließen im norwegischen Küstenstrom in den Arktischen Ozean. Dagegen verläuft der Export von PFOA aus dem arktischen Ozean, $4-10\ t\ a^{-1}$, vornehmlich über die Dänemark-Straße. Beide Strömungen, über die Norwegen-See wie über die Dänemark-Straße nehmen im Verlauf der Simulation zu. Die Variabilität des Eintrags von PFOA in die Arktis ist größer als erwartet und hängt nicht direkt mit der zeitlichen Entwicklung der Emissionen zusammen: Ein Aufwärtstrend wird trotz steigender Emissionen nicht gefunden. Die Variabilität von Meeresströmungen wird von Veränderungen der Salinität (und diese von der Süßwasserzufuhr und der Eisbildung) und der atmosphärischen Dynamik verursacht. Letztere, ausgedrückt durch den Arktischen Oszillations-Index, befand sich historisch und auch im Modell-generierten Klima während der simulierten Jahre in einer mittleren Phase.

Diese Ergebnisse belegen die Bedeutung von Meeresströmungen und ihrer interannualen Variabilität für die globale Verteilung des Spurenstoffes, - und haben allgemein Bedeutung für die Untersuchung der Verteilungen von Spurenstoffen, die stark wasserbürtig sind. Sie sind neuartig, weil bislang noch nicht mit einem hierfür geeigneten Modellwerkzeug untersucht. Die Evaluierung der Modellergebnisse zeigt, dass trotz des vereinfachten Emissionsszenarios die Verteilung von PFOA in der Umwelt gut durch das Modell abgebildet werden kann. Abweichungen können weitgehend durch Schwächen des Emissionsszenarios erklärt werden. Zudem unterlag die Simulation Modell-generiertem, also nicht historischem Klima.

Im Gegensatz dazu werden in der Atmosphäre nur etwa 1 t a^{-1} in die Arktis befördert. Bei Berücksichtigung aller sekundären Quellen, d.h. auch der Emissionen höherer Fluortelomerkohole und von Sulfonamiden würde dieser Wert zwar höher liegen, wäre aber immer noch eine Größenordnung niedriger als der entsprechende für den ozeanischen Transport.

Der Großteil, $> 95\%$, des in die Umwelt eingebrachten Stoffes PFOA wird im Ozean gebunden. Die Verteilung des Stoffes PFOA zwischen Wasser und organischem Partikelmaterial im Meerwasser ist wegen des amphiphilen (oberflächenaktiven) Verhaltens vermutlich stark zur Partikelphase hin verschoben (z.B. Giesy und Kannan, 2002). Das Ausmaß ist bislang allerdings nicht bekannt. Dieser Effekt und seine Unsicherheit wurde im Sinne einer Sensitivitätsstudie durch zwei Stoffszenarien angenähert im Sinne einer oberen bzw. unteren Abschätzung hinsichtlich Stoffmobilität und Ferntransportpotenzial. So wurde in einem Stoffszenarium angenommen, dass nur Absorption in einem Volumenprozess in die organische Bulk-Phase stattfindet ($K_{oc} = 0.5 \text{ L g}^{-1}$; rot in Abb. 9), in einem zweiten aber, dass die Anreicherung der Grenzfläche zwischen organischem Material und Wasser eine etwa 100fach höhere Stoffverteilung in die Partikelphase bedingt (blau in Abb. 9). Dies wurde in der Parameterisierung durch einen künstlich überhöhten Verteilungskoeffizienten, $K_{oc} = 11.5 \text{ L g}^{-1}$ vermittelt. Die Realitätsnähe dieser Abschätzung wurde durch neueste, in der Literatur veröffentlichte Messungen des Verteilungsverhaltens von PFOA in Meerwasser (Sakurai et al., 2010) bestätigt.

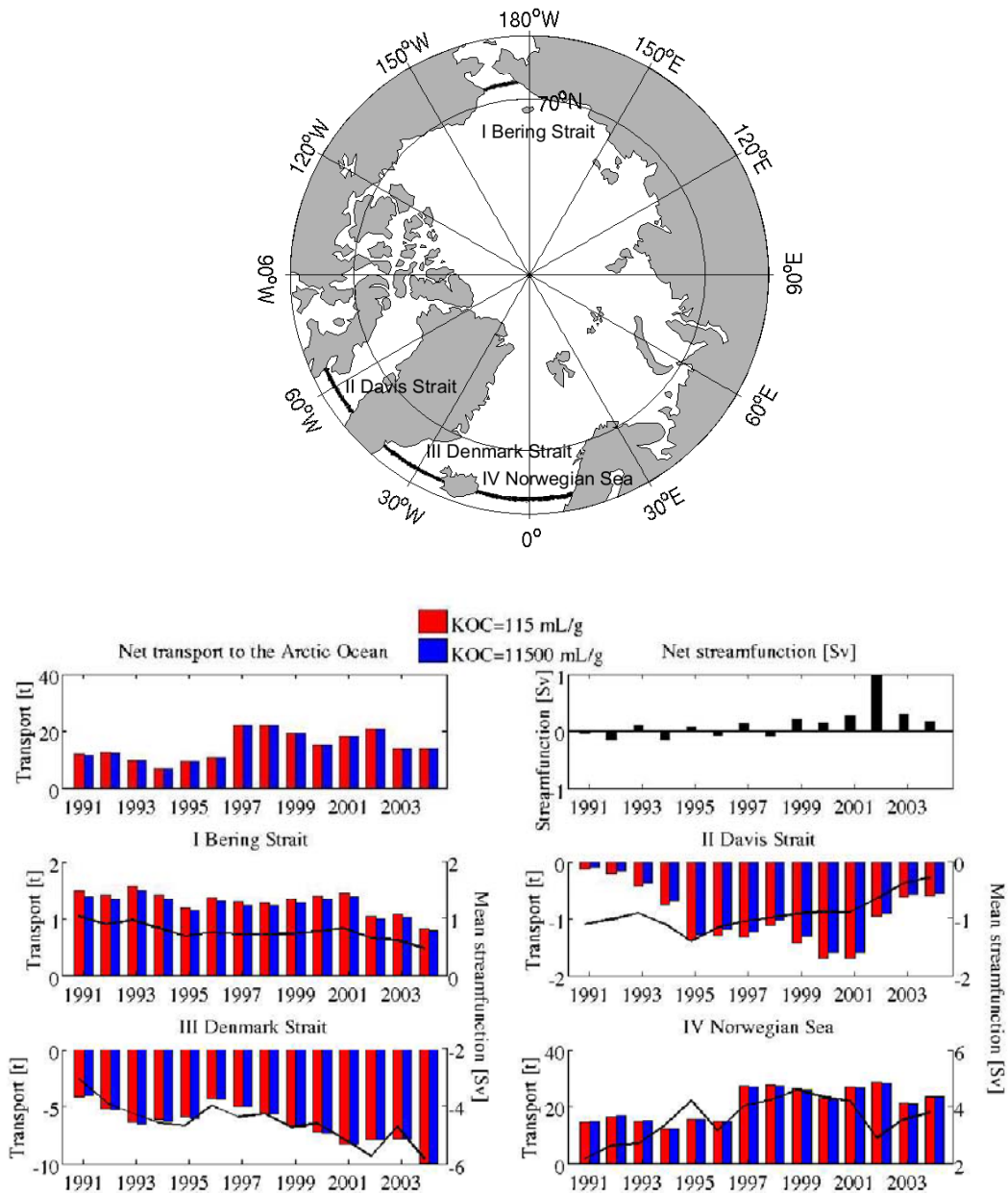


Abb. 9: Geographische Lage von 4 Linien, die die Norwegen-See, Dänemark-Straße, Davis- bzw. Bering-Straße queren, und zeitlicher Verlauf vertikal integrierter Transporte von PFOA in zwei unterschiedlichen Stoffszenarien in Meeresströmungen (Jahresmittel) über diese Linien.

Tatsächlich bedingt die unterschiedliche Verteilung im Mehrphasensystem Meerwasser eine unterschiedliche Mobilität und damit unterschiedliche geographische und Kompartiment-Verteilungen auf der globalen Skala. Das StoffszENARIO entsprechend niedrigerer Mobilität ($K_{oc} = 11.5 \text{ L g}^{-1}$) bedingt eine stärkere Bindung in Böden (2.7% des globalen Stoffinventars im Gegensatz zu 0.6% im anderen Szenarium) und damit eine erhöhte Gesamtverweildauer in der Umwelt (Persistenz). Die Auswirkungen auf die

lateralen Transporte mit Meeresströmungen ist in Abb. 9 (beschränkt auf meridionale Transporte in hohen Breiten der Nordhemisphäre) illustriert.

Diese Ergebnisse wurden inzwischen veröffentlicht (Stemmler, 2010; Stemmler und Lammel, 2010).

Literatur

- Aiken J., Moore G. (2000): ATBD 2.6 Case 2 (S) Bright Pixel Atmospheric Correction, ESA Doc. No. PO-TN-MEL-GS-0005 (http://envisat.esa.int/instruments/eris/pdf/atbd_2_06.pdf)
- Doerffer R., Schiller H. (2007): The MERIS Case 2 water algorithm, *International Journal of Remote Sensing* 28, 517-535
- Giesy J., Kannan K. (2002): Perfluorochemical surfactants in the environment, *Environ. Sci. Technol.* 36, 146A-152A
- Guglielmo F., Lammel G., Maier-Reimer E. (2009): Global environmental cycling of DDT and γ -HCH in the 1980s - a study using a coupled atmosphere and ocean general circulation model, *Chemosphere* 76, 1509-1517
- Kriest I. (2002): Different parameterizations of marine snow in a 1d-model and their influence on representation of marine snow, nitrogen budget and sedimentation. *Deep Sea Research I* 49, 2133–2162
- Lammel G., Feichter J., Leip A. (2001): Long-range transport and global distribution of semivolatile organic compounds: A case study on two modern agrochemicals. Max Planck Institute for Meteorology, Report No. 324, Hamburg
- Prevedouros K., Cousins I.T., Buck R.C., Korzeniowski S.H. (2006): Source, fate and transport of perfluorocarboxylates, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 32-44
- Sakurai T., Serizawa S., Isobe T., Kobayashi J., Kodama K., Kume G., Lee H.J., Maki H., Imaizumi Y., Suzuki N., Horiguchi T., Morita M., Shiraishi H. (2010): Spatial, phase and temporal distributions of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in Tokyo Bay, Japan, *Environ. Sci., Technol.* 44, 4110-4115
- Schröder T., Behnert I., Schaale M., Fischer J., Doerffer R. (2007): Atmospheric correction algorithm for MERIS above case-2 waters, *International Journal of Remote Sensing*
- Semeena V.S. (2005): Long-range atmospheric transport and total environmental fate of persistent organic pollutants - A Study using a general circulation model, Max Planck Institute for Meteorology, Reports on Earth System Science No. 15, Hamburg
- Semeena V.S., Feichter J., Lammel G. (2006): Significance of regional climate and substance properties on the fate and atmospheric long-range transport of persistent organic pollutants - examples of DDT and γ -HCH, *Atmos. Chem. Phys.* 6, 1231-1248
- Stemmler I. (2010): The role of the ocean in the global cycling of persistent organic contaminants: Refinement and application of a global multicompartment chemistry-transport model, *Hamburg Studies Maritime Affairs Vol. 18*, Springer, Heidelberg, 99 pp.

- Stemmler I., Lammel G. (2009): Cycling of DDT in the global oceans 1950-2002: World ocean returns the pollutant, *Geophys. Res. Lett.* 36, L24602, doi:10.1029/2009GL041340
- Stemmler I., Lammel G. (2010): Pathways of PFOA to the Arctic: Variabilities and contributions of oceanic currents and atmospheric transport and chemistry sources, *Atmos. Chem. Phys.* 10, 9965-9980
- Wallington T.J., Hurley M.D., Xia J., Wuebbles D.J., Sillman S., Ito A., Penner J.E., Ellis D.A., Martin J., Mabury S.A., Nielsen O.J., Sulbaek Andersen M.P. (2006): Formation of C₇F₁₅COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 924-930