



Wo verbleiben langlebige Schadstoffe im Ozean?

Hinweise auf lokale Wiederkehr bereits vergangener Belastungsmaxima

Irene Stemmler^{1,2} (irene.stemmler@zmaw.de) und Gerhard Lammel^{1,3}

¹Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz; ²aktuell: Institut für Hydrobiologie und Fischereiwissenschaften, CEN, Universität Hamburg; ³Masaryk University, Research Centre

for Toxic Compounds in the Environment, Brno, Tschechien

Zusammenfassung

Die Tiefsee gilt als eine der wenigen verbleibenden vom Menschen nahezu unberührten Regionen der Erde. Ein anthropogener Störfaktor, der auch in diese abgelegenen Gebiete gelangen kann, ist die Kontamination mit langlebigen organischen Schadstoffen (POPs – kurz für engl. persistent organic pollutants). Mit Hilfe eines Multikompartiment-Chemietransportmodells wurden deshalb langzeitliche Transporte und der Verbleib von Vertretern dieser Stoffgruppe [ausgewählte polychlorierte Biphenyle (PCBs) und Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT)] im Ozean untersucht. Die Modellergebnisse zeigen, dass das Schadstoffsignal, welches den Ozean durch atmosphärische Deposition erreicht, sich in den tieferen Ozean fortpflanzt und, Ozeanströmungen folgend, lokal als Sekundärquelle für persistente organische Schadstoffe agieren kann. Diese Rekontamination von einigen Ozeanregionen kann mit teilweise beachtlicher Verzögerung zum ursprünglichen Primäremissionsmaximum stattfinden. An einigen Orten, so z.B. im westlichen Nordatlantik finden sich in pelagischen Gewässern (in 200-1500m Tiefe) zeitliche Strukturen mit wiederkehrenden Maxima, welche einerseits durch rein 'physikalischen' Transport in horizontaler und vertikaler Richtung über Advektion und Mischung, andererseits durch Anlagerung an absinkende organische Schwebstoffe verursacht werden. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass dieselben Prozesse andernorts auch in der Zukunft zu einer Rekontamination führen können, mit schwer abschätzbaren Konsequenzen für die Tiefseefischerei.

Einleitung

Viele anthropogene Chemikalien sind bedenklich für Mensch und Umwelt, verursacht durch ihre extreme Langlebigkeit, ihre hohe Mobilität in der Umwelt und ihrer Fähigkeit, sich durch Bioakkumulation in Organismen anzureichern und dadurch eine Gefährdung für Ökosysteme und die menschliche Gesundheit darzustellen. Durch unkontrollierbare Ausbreitung von Schadstoffen ist selbst die von direkten menschlichen Einflüssen weitestgehend unberührte Tiefsee einer möglichen Verschmutzung ausgesetzt. Bislang wurde die Rolle mittlerer und tiefer Meeresschichten in der globalen Zyklisierung von POPs kaum berücksichtigt. Die Kontamination und folgende 'Selbstreinigung' der Umwelt durch Abbauprozesse wurde vor allem durch Analyse der Quellverteilungen, der Transportpfade und der jeweiligen Aufnahmekapazitäten der Umweltkompartimente untersucht. Nach Deposition aus der Luft, oder Eintrag über Flüsse, gelangen die Substanzen über Tiefenwasserbildung, turbulente Mischung, und Anlagerung

an und Absinken mit organischen Schwebstoffen in tiefere Ozeanschichten unter der Deckschicht. Beobachtungen zeigen, dass chlorierte Pestizide (die meisten davon POPs) sich in Tiefeseebiota anreichern (z.B. Takahashi et al. 2000, Froescheis et al. 2000, Storelli et al. 2004). Fische und viele marine Invertebraten nehmen die Stoffe sowohl aus dem Wasser direkt (sog. Biokonzentration) oder über die Nahrung auf (sog. Biomagnifizierung) und akkumulieren diese vor allem in fettreichem Gewebe. Für viele dieser Chemikalien liegt das Jahr maximaler Emission (Ausbringung in der Landwirtschaft), d.h. die maximale direkte Umweltkontamination durch Primärquellen in der Vergangenheit. Beobachtungen von Schadstoffen in Biota zeigen allerdings keinen eindeutigen Trend, sondern teilweise höhere Konzentrationen in Tiefseeorganismen als in Oberflächenorganismen, den umgekehrten Trend oder gar keinen (z.B. Froescheis et al. 2000, Storelli et al. 2004). Die langzeitliche Dynamik von POPs in der Umwelt, folgend einem Verbot oder eingeschränkter Nutzung, so z.B. durch die Stockholm-Konvention (<http://chm.pops.int>), wurde häufig untersucht und zahlreiche Faktoren identifiziert, die zu zeitlichen Verzögerungen in der maximalen Verschmutzung gegenüber der maximalen Ausbringung in Luft, Böden und Meerwasser vor allem in von direkter Ausbringung unberührter Umwelt führen (z.B. Choi & Wania 2011). Jedoch wurde in diesen Untersuchungen der Einfluss von Meeresströmungen auf die Schadstoffverteilung nicht berücksichtigt. Deshalb untersuchten wir die Chemo-dynamik einiger ausgewählter POPs mit Hilfe eines Multikompartiment-Chemietransportmodells, welches auch die Dynamik der Meeresströmung und vereinfacht die Basis mariner Ökosysteme (also Plankton- und Detritusdynamiken) beschreibt.

Methoden

Für die Untersuchung wurden polychlorierte Biphenyle (PCBs) und das Insektizid DDT gewählt, die über Jahrzehnte genutzt und in die Umwelt eingetragen wurden. Es wurden vier PCB-Kongenere simuliert, die eine große Breite an Stoffeigenschaften abdecken (PCB28, -101, -153, -180). DDT ist durch sein wichtigstes Isomer (*p,p'*-DDT) repräsentiert. Für die PCBs werden identische Primäremissionen verwendet (diejenigen von PCB153), DDT Eingangsdaten basieren auf dessen Verwendung in der Landwirtschaft 1950-1990 und der Verwendung zur Malariabekämpfung ab 1991-2010 (Details in Stemmler & Lammel 2013). Die Quellverteilung variiert räumlich und zeitlich. Stoffeinträge über Flüsse werden nicht berücksichtigt.

Das Modell basiert auf dem Erdsystemmodell des Max-Planck-Instituts für Meteorologie (ECHAM5/MPIOM1), d.h. auf einem horizontal, vertikal und zeitlich hoch aufgelösten gekoppelten Atmosphäre-Ozean-Zirkulationsmodell. Zusätzlich werden Aerosoldynamik in der Atmosphäre (Submodell HAM), und der marine Kohlenstoffkreislauf (Submodell HAMOCC), Oberböden, Vegetationsoberflächen, Gletschereis (beschränkt auf Grönland und Antarktika) und Schneedecken abgebildet. Das Modell beschreibt Phasenverteilungen, Transporte und Abbauprozesse der Schadstoffe innerhalb und Austauschprozesse zwischen den Kompartimenten (Details in Guglielmo et al 2009). Die Simulation umfasst den Zeitraum 1950 bis 2010, definiert über die Emissionsverteilung.

Verteilung der Stoffe im Ozean

In der Modellsimulation ist der einzige Eintragspfad in den Ozean die Deposition der Schadstoffe aus der Atmosphäre. Diese ist zeitlich und räumlich variabel und von der Verteilung der Primär- und Sekundärquellen (z.B. Revolatilisierung von Böden, Vegetation) abhängig. Die Depositionsverteilungen der PCBs weichen trotz identischer Primäremissionen voneinander ab, da die unterschiedlich schnellen Abbaudynamiken und die damit einhergehenden unterschiedlichen mittleren Lebensdauern zu einer unterschiedlichen räumlichen Verteilung in der Atmosphäre führen. Während PCB153 eine mittlere Lebensdauer von ca. 20 Tagen in der Luft hat, weist PCB28 eine Lebensdauer von nur 12 Tagen auf und wird gerade in den mittleren und niederen Breiten stark abgebaut.

Nach der Deposition ins Oberflächenwasser gelangen die Stoffe über Tiefenwasserbildung (in einigen wenigen Gebieten, z.B. der Labradorsee, dem Europäischen Nordmeer, der Weddellsee), und durch turbulente Durchmischung oder Absinken gebunden an organisches Partikelmaterial in tiefere Wasserschichten und die Tiefsee. Der Vertikaltransfer über Partikelmaterial ist in biologisch produktiven Gebieten besonders relevant und vernachlässigbar in nährstoffarmen Gebieten, wie den subtropischen Wirbeln. Die räumliche Inhomogenität der Absinkprozesse und lateraler Transport über Meeresströmungen führen dazu, dass sich die Verteilung der Stoffe in tieferen Ozeanschichten von der an der Oberfläche unterscheidet (Abb.1).

Am Ende der Simulation befindet sich der Schwerpunkt der Verteilungen der schwereren PCBs (-153 und -180) sowie von DDT in den niederen Breiten im Mittel tiefer als 1000 m unter der Meeresoberfläche, während der Hauptteil des flüchtigeren und schneller abbaubaren PCB28 dichter an der Meeresoberfläche zu finden ist. Im Atlantik ist die Lage des vertikalen Schwerpunktes stark von physikalischen Prozessen geprägt, so etwa der Tiefenwasserbildung im Nordatlantik und Transport in der Tiefe mit dem westlichen Randstrom. Im Gegensatz dazu ist sie im tropischen Pazifik durch den Transfer mit sinkendem Detritus bestimmt. Dort sind folglich Unterschiede

zwischen den Substanzen durch deren Hydrophobizität verursacht: die lipophileren DDT und PCB153, welche sich in höherem Maße an Detritus anlagern, finden sich dort vermehrt in tieferen Wasserschichten als PCB101 oder PCB28.

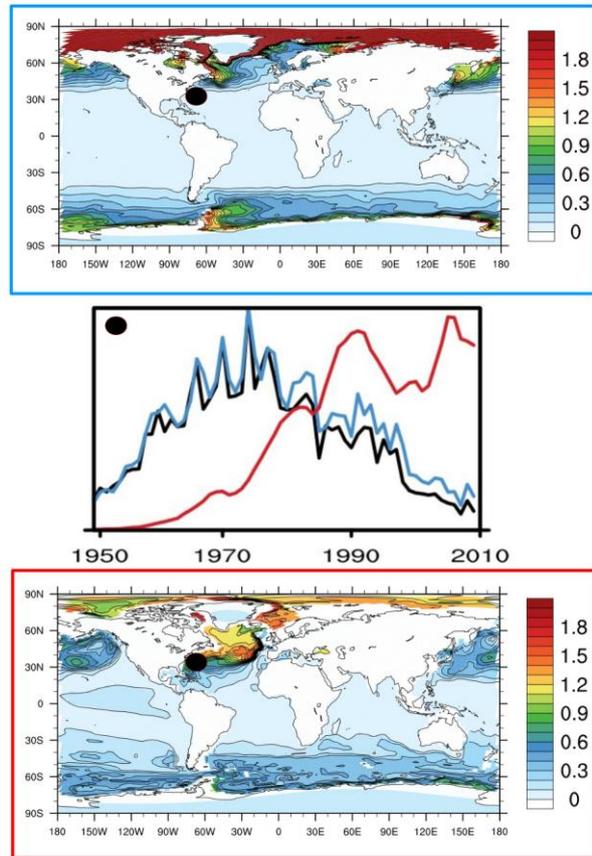


Abb. 1: Jahresmittelwert (2010) der Konzentration (ng m^{-3}) von PCB153 an der Oberfläche (blau umrahmt), in 1000m Tiefe (rot umrahmt) und der zeitliche Verlauf von mittlerer Deposition (schwarz), Oberflächenkonzentration (blau) und Konzentration in 1000-1500 m Tiefe (rot) an der in den Karten markierten Stelle ($31^\circ\text{N } 75^\circ\text{W}$), skaliert auf das jeweilige Maximum (1950-2010).

Der Einfluss von Meeresströmung auf die Konzentration im tiefen Ozean lässt sich am Beispiel eines Ortes im Bereich des westlichen Randstroms (bei $31^\circ\text{N } 75^\circ\text{W}$) im Atlantik illustrieren: An der Oberfläche folgt der zeitliche Verlauf der Konzentrationen demjenigen der Deposition (Abb.1 Mitte für PCB153). Diese ist, vernachlässigt man hochfrequente Schwankungen, unimodal mit einem Maximum in den 1970er Jahren. Ein ähnlicher (d.h. unimodaler) Verlauf findet sich für alle untersuchten Stoffe nahezu weltweit. Im tiefen Ozean und insbesondere in der Tiefsee, kann sich der zeitliche Konzentrationsverlauf jedoch auch von dem an der Oberfläche entkoppelt entwickeln: Die Konzentrationen in 1000-1500m Tiefe zeigen bei $31^\circ\text{N } 75^\circ\text{W}$, im Gegensatz zu denen an der Meeresoberfläche, mehr als ein ausgeprägtes Maximum, mit der Höchstbelastung nach der Jahrtausendwende, etwa 30 Jahre später als an der Oberfläche. Ursächlich dafür sind der Transport des Schadstoffsignals im westlichen Randstrom und der extrem langsame Abbau im Ozean. In den 1970er

Jahren waren die Einträge polychlorierter Biphenyle aus der Atmosphäre in den Atlantik maximal. Weit entfernt von 31°N / 75°W, im subarktischen Nordatlantik, wurde dieses atmosphärische Signal durch Tiefenwasserbildung in den inneren Ozean transferiert. Trotz Verdünnung breitete es sich mit dem Labradorstrom in der Tiefe aus und bewegte sich schließlich entlang der amerikanischen Ostküste in Richtung Süden. In der Nähe von 50°N teilte sich das Signal und ein Teil des kontaminierten Wassers rezirkulierte in östlicher Richtung, bevor es sich wieder mit dem Wasser vereinte, welches sich im westlichen Randstrom in Richtung Äquator bewegte. Der zeitliche Versatz der maximalen Schadstoffbelastung im tiefen Wasser gegenüber dem Oberflächenwasser bei 31°N / 75°W und der Wiederanstieg der Konzentrationen erklären sich folglich durch die Langlebigkeit des Stoffes und dem unterschiedlichen Alter, bzw. der Transporthistorie der Wassermassen. Abbildung 1 zeigt den Verlauf der Konzentrationen nur für einen Stoff, PCB153. Ein analoger Verlauf wird jedoch auch für PCB180 und DDT simuliert. Da die maximale Verwendung von DDT (und, folgend, maximale Umweltexposition und Deposition in den Ozean) einem anderen zeitlichen Verlauf als dem der PCBs folgte, und zudem die Tiefenwasserbildung starken interannualen Schwankungen unterliegt (welche z.B. durch den variierenden Wärmeaustausch mit der Atmosphäre im Winter beeinflusst werden), ist die zeitliche Taktung der Maxima bei DDT verschieden von derjenigen der PCBs. Dass ein komplexer Strömungsverlauf (d.h. Rezirkulationen) und die Variabilität von Tiefenwasserbildung die Stoffverteilung von langlebigen Substanzen im Atlantik entscheidend beeinflussen können, wurde hier nicht zum ersten Mal beschrieben, sondern auch für Fluorchlorkohlenwasserstoffe oder Tritium beobachtet (siehe z.B. Lozier 1999, Andrié et al. 2004, Jenkins & Smethie 1996).

In den Modellergebnissen finden sich weltweit Beispiele für abweichende Konzentrationsverläufe im Oberflächenwasser und im inneren Ozean, bestimmt durch die jeweiligen hydrographischen und dynamischen Bedingungen (weitere Beispiele in Stemmler & Lammel 2013). Bemerkenswert ist dabei, dass der Versatz zwischen den Maxima an der Oberfläche und in der Tiefe mehrere Jahre und sogar Jahrzehnte betragen kann und es dabei zu wiederholter Trendumkehr kommen kann. Auch ist zu erwarten, dass an Orten, die bis 2010 andauernd sinkende Konzentrationen zeigten, zukünftig ein Konzentrationsanstieg erfolgen wird.

Die Modellsimulation berücksichtigt nicht alle Schadstoffquellen für den Ozean, da der Eintrag über Flüsse vernachlässigt wird. Die Ergebnisse sind jedoch robust und davon unbeeinträchtigt, da die Vernachlässigung primär zu einer Unterschätzung der Konzentrationen in Küstengebieten führt und die Dynamik der Konzentrationsentwicklung im tiefen Ozean davon kaum beeinflusst wird.

Da über Biokonzentration aus dem Wasser ein Teil der Stoffe in Fisch angereichert werden kann, ist zu vermuten, dass es bei Zunahme der Tiefseefischerei in einigen Gebieten

zu einer erhöhten Schadstoffbelastung des Fangs kommen wird. Deshalb scheint es geboten, durch Monitoring Schadstoffkonzentrationen in mittleren und großen Meerestiefen verstärkt zu erfassen.

Literatur

- Andrié, C., M. Rhein, S. Freudenthal & O. Plähn (2004), CFC time series in the deep water masses of the western tropical Atlantic, 1990–1999, *Deep Sea Res.* 1, 49, 281–304.
- Choi, S.D. & F. Wania (2011), On the reversibility of environmental contamination with persistent organic pollutants, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 8834–8841.
- Froescheis, O., R. Looser, G. M. Cailliet, W. M. Jarman & K. Ballschmiter (2000), The deep-sea as a final global sink of semivolatile persistent organic pollutants? Part 1: PCBs in surface and deep-sea dwelling fish of the north and south Atlantic and the Monterey Bay Canyon (California), *Chemosphere*, 40, 651–660.
- Guglielmo F., G. Lammel & E. Maier-Reimer (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.
- Jenkins, W. J. & W. M. Smethie (1996), Transient tracers track ocean climate signals, *Oceanus*, 39, 29–31.
- Lozier, S. (1999), The impact of mid-depth recirculations on the distribution of tracers in the North Atlantic, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 219–222.
- Stemmler, I. & G. Lammel (2013), Evidence for the return of past pollution in the ocean: A model study, *Geophys. Res. Lett.*, 40, 1373–1378.
- Storelli, M. M., A. Storelli, R. D. Addabbo, G. Barone & G. O. Marcotrigiano (2004), Polychlorinated biphenyl residues in deep-sea fish from the Mediterranean Sea, *Environ. Int.*, 30, 343–349.
- Takahashi, S., S. Tanabe & K. Kawaguchi (2000), Organochlorine and butyltin residues in mesopelagic myctophid fishes from the western North Pacific, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 5129–5136.

Korrespondenzadresse

Irene Stemmler
Max Planck Institut für Meteorologie
Bundesstr. 53
20146 Hamburg
Tel.: 040-41173-380
Fax: 040-41173-298
E-Mail irene.stemmler@zmaw.de
URL: <http://www.mpimet.mpg.de/en/mitarbeiter/irene-stemmler.html>