Project: **531**

Project title: **Zyklieren organischer Stoffe im Ozean und Erdsystem**

Project leader: **Gerhard Lammel**

Report period: **1.1.2009 - 31.3.2015**

Zusammenfassung

Ein auf einem gekoppelten Erdsystemmodell, ECHAM5-MPIOM1, beruhendes Multikompartimentmodell zum Studium von Spurenstoffen, die in Atmosphäre, Ozean, Kryosphäre, Böden und Vegetation zirkulieren, wurde um Prozesse in der Kryosphäre erweitert und in Form von Mehrjahres- und Mehrdekadensimulationen zum Studium von atmosphärischen und ozeanischen Transporten, Verbleib und Bewertung langlebiger Organochlorpestizide, polychlorierter und –fluorierter Industriechemikalien sowie Brandbegleitstoffe (Dioxine und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) genutzt. Es wurden auch Projektionen bis 2100 unter einem mittleren Klimaveränderungsszenarium gerechnet. Diese Arbeiten waren Teil eines EU-Projektes, wurden in Form von bislang 9 Fachartikeln publiziert, und flossen darüber hinaus in weitere Fachartikel und Sachstandsberichte im Kontext internationaler Konventionsprozesse ein. Der gesamte Rechenzeitaufwand auf Blizzard betrug 184000 CPUh.

1. Einleitung, Methodik

In dem EU FP7-Projekt ArcRisk, 2009-13, Restarbeiten seit 2014, wurde der Ferntransport von anthropogenen Schadstoffen (ausgewählte Pestizide, Flammschutzmittel, Industriechemikalien) in die Arktis und die Wirkungen auf die Ökosysteme und die menschliche Gesundheit nach Anreicherung dieser Stoffe in Nahrungsketten untersucht.

Modell: gekoppeltes Erdsystemmodell ECHAM5-MPIOM1 mit Aerosolsubmodell HAM und Biogeochemiesubmodell HAMOCC und zweidimensionalen Landoberflächen, also ein Multikompartimentmodell (Lammel et al., 2001; Semeena et al., 2006; Guglielmo et al., 2009): Dieses wurde im Projekt zunächst weiterentwickelt (Guglielmo et al. 2012; Hofmann et al., 2012) und dann angewandt.

2. Modellentwicklung - Prozessstudien und Simulationen zum Stoffaustausch an den Grenzflächen Atmosphäre-Eis und Atmosphäre-Schnee

Für den Stoffaustausch Atmosphäre-Eis/Schnee wurde das Multikompartimentmodell um die Kompartimente Gletscher und Schneedecke erweitert. Parameterisierungen wurden erweitert, getestet (sensitivity analysis) und validiert (Hofmann et al., 2012). Das Modell berücksichtigt sub-skalige Bedeckung, atmosphärische Deposition, Volatilisierung, Abbau in der Kryosphäre und Einlagerung (Abschluss) in Gletschereis. Nur Gletscher in der Antarktis und in Grönland wurden berücksichtigt. In Vorjahren war eine ähnliche Parameterisierung für das Kompartiment Meereis entwickelt worden (Guglielmo et al., 2009). In Simulationen (global, geringe Auflösung, d.h. T31, 10 Jahre, 2 Stoffe mit und ohne Zyklieren in Kryosphären-Kompartimenten) wurde nun gefunden, dass die Berücksichtigungen von Meereis, Landeis und temporärer Schneedecke in einem globalen Multikompartimentmodell sich signifikant auswirken auf die Kompartimentverteilung und damit auch die Gesamtverweildauer von mittelflüchtigen Stoffen in der Umwelt (Guglielmo et al., 2012; Hofmann et al., 2012):

Neglecting the role of sea ice (Abb. 1) would slightly underestimate large-scale atmospheric cycling and seawater concentrations in the tropics and subtropics and overestimate largely (by 52% and 59%) seawater burdens in the Arctic. It would largely underestimate γ-HCH in surface seawater (-62% globally, -30% in the Arctic), but overestimate DDT in surface seawater (+19% globally, +107% in the Arctic). Volatility and melting experience a pronounced seasonality in the Arctic. The seasonal southward delivery with drifting sea ice and subsequent release of contaminants to the ocean waters during sea ice melting acts as a (seasonal) pulse emission which contributes significantly to seawater contamination on the regional scale and to the

variability of contaminant levels in meridional direction. Contaminant delivery during melting is reflected by a pronounced summer seawater concentration peak.

4.2% γ-HCH and 2.3% DDT is stored in the global terrestrial cryosphere, i.e. ice and snow matters for SOC cycling on the global scale. The inclusion of snow enhances volatilisation of organic substances from ground. More contaminant is stored in the polar regions than without the land ice compartments: The ratios of burden stored in the Arctic surface compartments in the 10th year of the accumulated emissions until then are predicted higher, namely 5.0% instead of 4.9% for DDT, and 4.3% instead of 4.0% for γ-HCH.

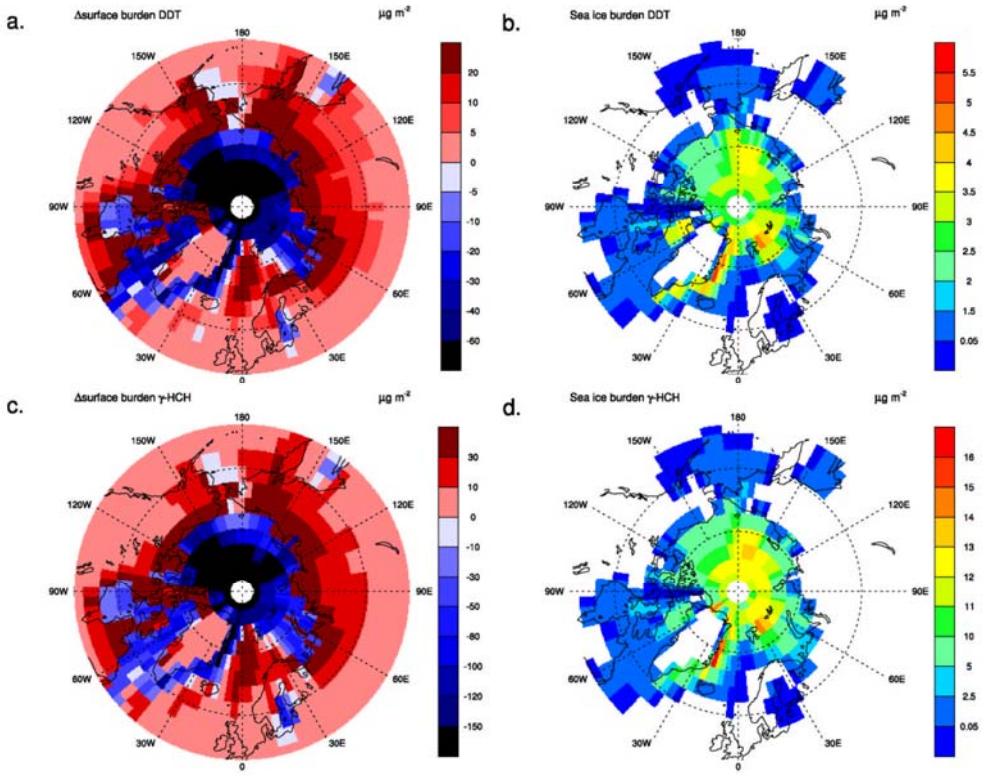


Abb. 1. Northern mid and high latitudes distributions of ocean surface difference burdens (M-I - M-0, with sum of seawater and sea ice under M-I) (a, c) and sea ice burdens (under M-I) (b, d) of DDT (a, b) and γ-HCH (c, d) (µg m^{-2}). Annual mean (10th year). M-I, M-0: mit und ohne Zyklieren in Kryosphären-Kompartimenten

3. Modellanwendung - Ergebnisse

3.1 Studium des Transports eines perfluorierten, hauptsächlich ozeanisch transportierten Schadstoffes in die Arktis.

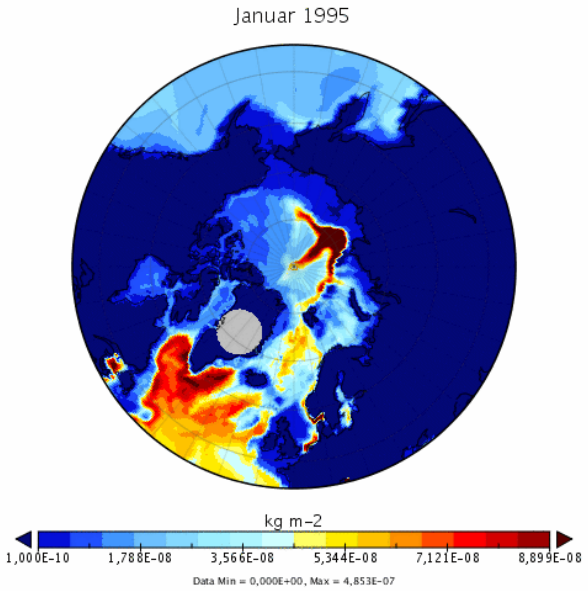
Es wurde die ozeanischen und atmosphärischen Anteile für den meridionalen Transport eines amphiphilen Stoffes, Perfluoroctansäure (PFOA, $CF_3(CF_2)_6COOH$, und sein Anion), aus den nördlichen mittleren Breiten in die Arktis mit einer Dekadensimulation (1991-2004, mit transienten Emissionen aber nicht genudgt) untersucht. Die Beiträge sekundärer Emissionen, nämlich aus atmosphärischer Chemie eines prominenten PFOA-Vorläufers, 8:2 Fluortelomeralkohol ($CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2OH$), wurden in einer separaten, ungekoppelten Simulation mit ECHAM und vereinfachter PFOA-Vorläufer-Chemie (11 Spezies, 13 Reaktionen) bestimmt.

Die Gruppe der perfluorierten Carbonsäuren wird derzeit intensiv beforscht, weil sie persistent sind, ökotoxisch wirken und sich bereits seit Jahrzehnten in der Umwelt anreichern (insbesondere in marinen Nahrungsketten) – aber erst seit einigen Jahren detektiert werden können. Das Studium des Umweltverhaltens dieser Verbindungen stellt eine wissenschaftliche Herausforderung dar, weil die Prozessbeschreibungen amphiphiler Stoffe noch kaum möglich sind. Solche Stoffe reichern sich an Grenzflächen, z.B. in biologischen Filmen an der

Meeresoberfläche und an der Oberfläche luft- und wassergetragener Partikel an. PFOA ist der wichtigste Vertreter dieser Stoffgruppe.

In unserer Untersuchung haben wir im Sinne einer Sensitivitätsanalyse durch zwei Stoffszenarien der Unsicherheit bei der Beschreibung des Umweltverhaltens Rechnung getragen. Ferner wurde der Transport in die Arktis über den atmosphärischen und den ozeanischen Pfad sowie erstmals der Einfluss interannueller Klimavariabilität auf das Verteilungsverhalten (sowohl geografisch wie auch bezogen auf die Umweltkompartimente) quantifiziert (Abb. 2b). Während in den 1990er Jahren ozeanische Transporte zwischen 8 und 23 t a^{-1} der Arktis zuführten, gelang etwa 1 t a^{-1} durch atmosphärische Transporte dahin Die Arbeit wurde publiziert (Stemmler und Lammel, 2010).

a.



b.

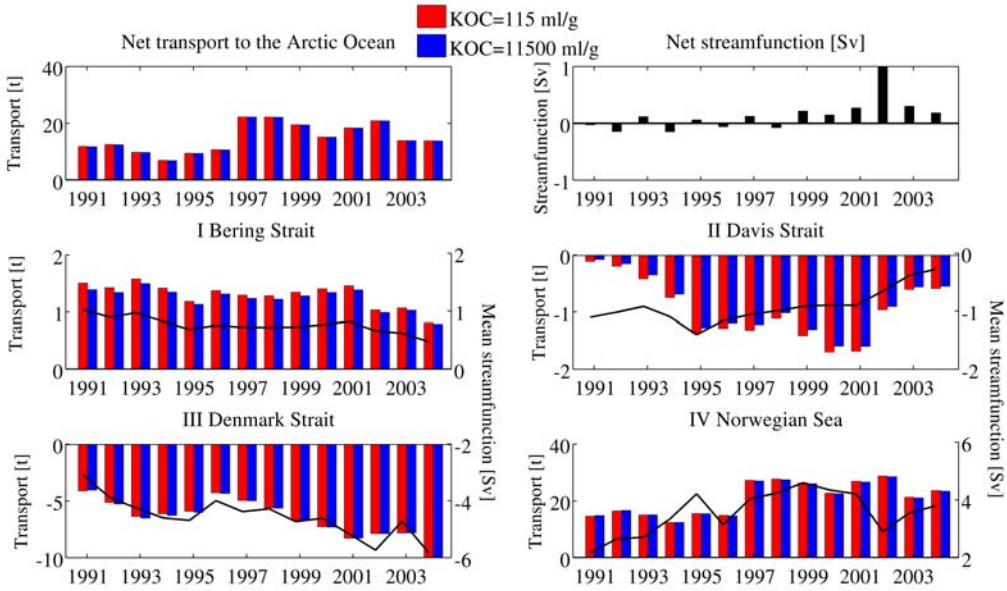


Abb. 2: Ausbreitung von PFOA in den Arktischen Ozean: (a.) Monatsmittel der Säulendichte im Ozean nach 4 Jahren konstanter Emission von 5 Punktquellen in den mittleren nördlichen Breiten (Summe gelöster und Partikel-gebundener Anteile [kg m^{-2}]) und (b.) Variabilität der Einströmungen von PFOA über 4 Meeresengen [Sv]. Es werden zwei Stoffszenarien unterschieden, nämlich eine untere und eine obere Abschätzung für den effektiven Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und organischen Oberflächen, KOC.

3.2 Simulationen der globalen Ausbreitung und des Verbleibs von DDT und ausgewählter PCB-Kongenerer im Zeitraum 1950-2010 (im Berichtszeitraum abgeschlossen, bereits in 2011 begonnen)

Es wurden mehrere 10-Jahres-Simulationen high resolution (T63L31Grob15) durchgeführt und diese, sowie frühere Simulationen, high und coarse resolutions, ausgewertet und z.T. veröffentlicht (globale und regionale Aspekte von Ausbreitung und Verbleib von PCB: Lammel und Stemmler, 2012, bzw. Stemmler und Lammel, 2012).

PCB klingen in der Umwelt ab, dem Emissionsmuster (diese peakten um 1970) folgend, entsprechend der atmosphärischen und ozeanischen Transporte und Verweildauern in den Kompartimenten nicht aber in allen Breiten und allen Kompartimenten gleichermaßen (Abb. 3 und Lammel und Stemmler, 2012). Die geringsten Rückgänge oder sogar noch Zuwächse werden vom Modell für die Böden hoher Breiten gefunden. Gegenüber früheren Abschätzungen, die auf sehr viel einfacheren Modellen basierten (2-dimensional, geringere Prozessauflösung und ohne Berücksichtigung von episodischen Transporten in der Atmosphäre), resultiert aus dieser Modellstudie eine erhöhte und zeitlich verzögerte Exposition der Arktischer Ökosysteme gegenüber diesen und weiteren, nicht speziell untersuchten, ähnlichen Schadstoffen.

Die ozeanischen Schadstoff-Transporte in und aus dem Arktischen Ozean wurden quantifiziert. Sie unterliegen einer starken interannuellen Variation (Abb. 4).

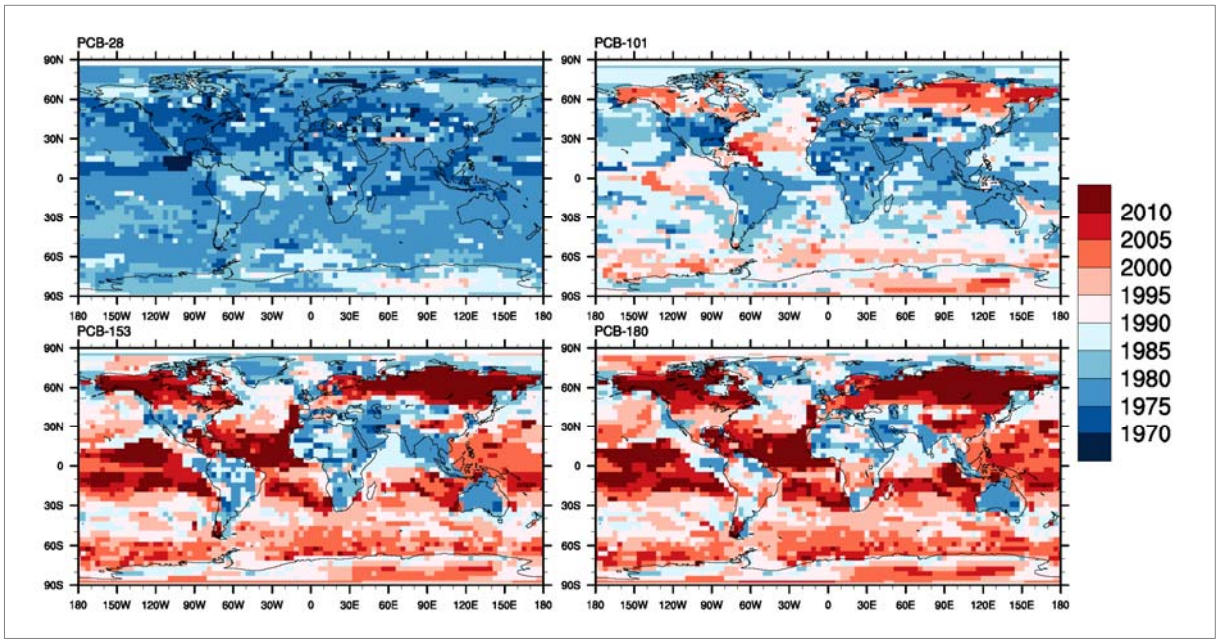


Abb. 3: Kartierung des Jahres maximaler Säulendichte in allen Umweltkompartimenten (total environmental burden). Es wurden identische Emissionsverteilungen eingesetzt (historisch ausschließlich für PCB153).

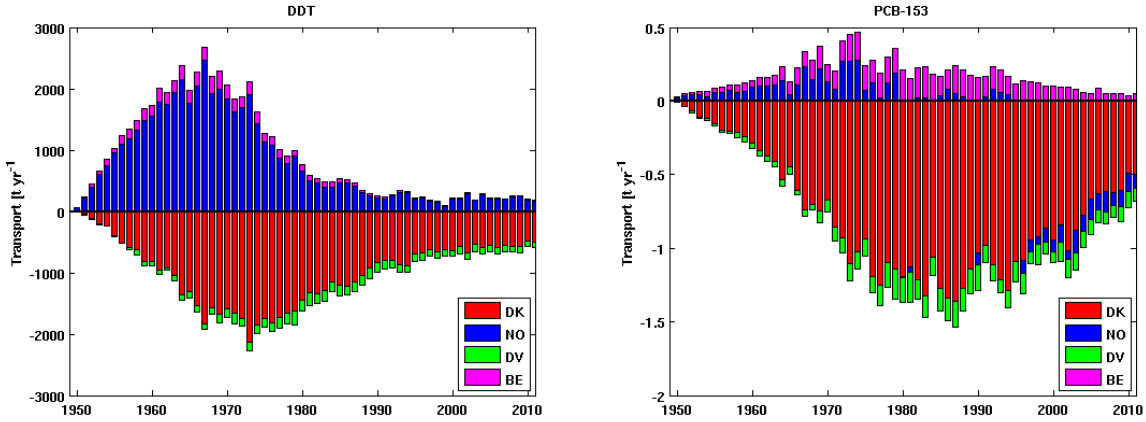


Abb. 4: Oceanische Massenflüsse (t yr^{-1}) von DDT und PCB153 über die Dänemark-Straße, Norwegische See, Davis-Straße und Bering-Straße in den Arktischen Ozean (positiv = Import) 1950-2010

The long-term trends of distribution of PCBs and DDT in the global deep ocean were studied for the first time using a comprehensive multicompartment chemistry-transport model (Abb. 5-6; Stemmler and Lammel, 2013). Exposure of the deep sea results from the combination of propagating downward transports (due to deepwater formation and sinking particulate matter) and advection with sea currents in lower levels, which had been contaminated by downward transports in some other sea region in the past. In this modelling study, the translation of a unimodal temporal emission profile (on the global scale, typically peaking during the 1960-70s) into bimodal and higher modal temporal exposure profiles in certain sea regions and depths (with first maximum delayed by typically 5-10 years) was found for the first time, not only for the exposure of the sea, but for the total environment.

Abb. 5: Distributions of (a-c) depositions (µg m^{-2} d^{-1}) and (d-f) the depth (m) of the vertical centre of gravity (COG, defined as the location with each 50% of the seawater burden above and underneath) of (a,d) PCB28, (b,e) PCB153 and (c,f) DDT in 2010.

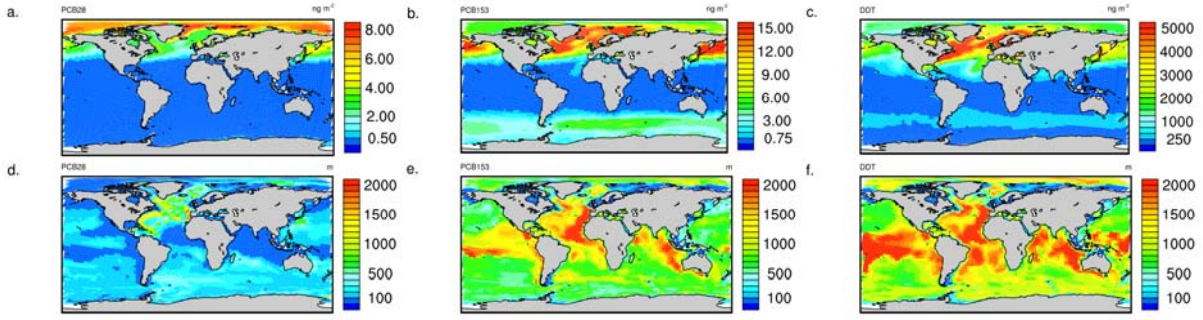
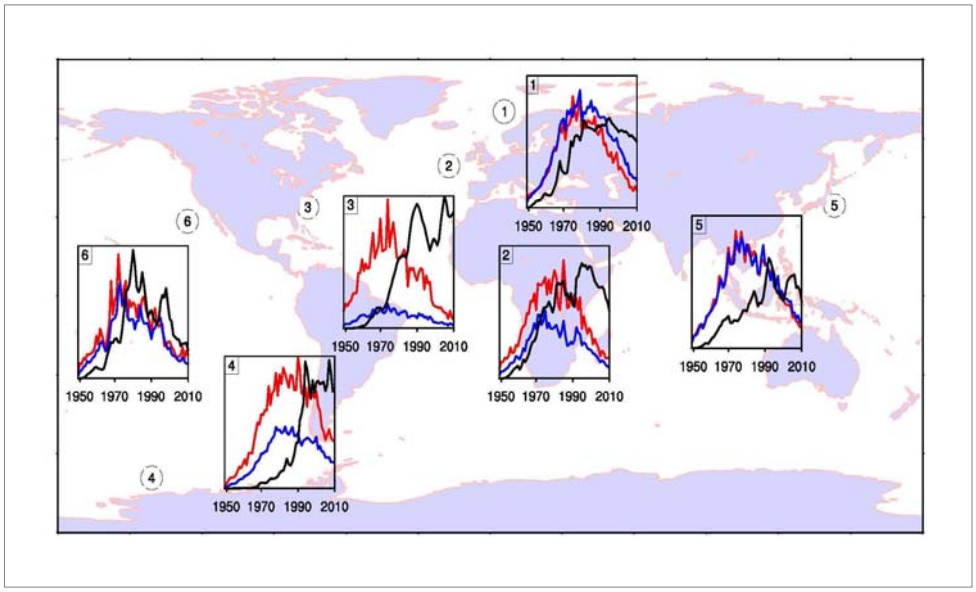
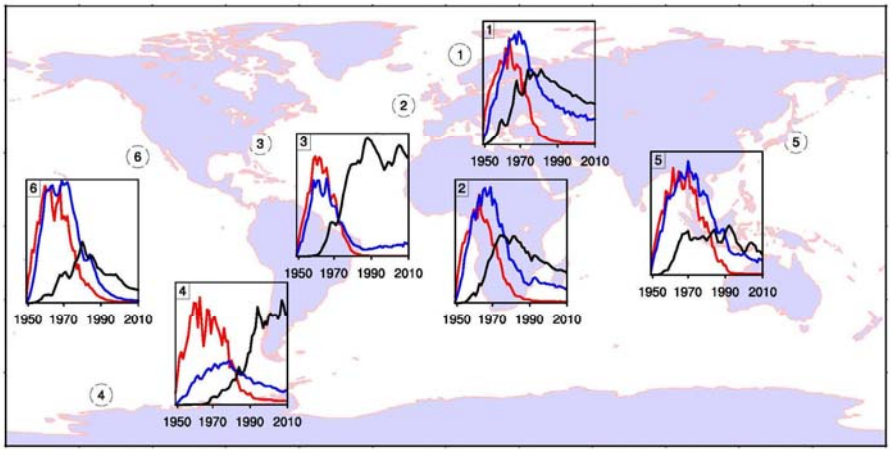


Abb. 6: Trends of (a) DDT and (b) PCB153 depositions (red, ng m^{-2} a^{-1}), surface layer (0-100 m; blue) and deep water layer (depths at locations 1-6: 500-1,000 m, 700-1,200 m, 1,000-1,500 m, 1,000-1,500 m, 700-1,200 m, and 200-500 m, respectively; black) concentrations (ng m^{-3}) at 6 locations in the world oceans





Conclusions:

The finding of bimodal and higher modal temporal exposure profiles in certain sea regions and depths has obvious implications for the pollution trends of fish caught in the deep-sea: A decline of fish contamination trends could be followed by a later increase, even if the global emissions have been declining since many years.

Moreover, the results suggest that the effectiveness of on-going emission control measures (on the global scale) may significantly vary among substances. Resulting (and significantly delayed) trends of decline in abiotic environmental media do not only vary with latitude (usually slow in high latitudes), but do also show longitudinal gradients.

3.3 Simulationen der globalen Ausbreitung und des Verbleibs von DDT und ausgewählter PCB-Kongenerer im Zeitraum 2000-2100, insbesondere in die bzw. in der Arktis

Entsprechend im Projektverlauf durchgeführter Abstimmung (EU-Projekt mit insgesamt 4 modellierenden Partnern) wurden die für 2012 geplanten Simulationen zu Ausbreitung und Verbleib von Pestiziden zugunsten von vertieften Studien zu Ausbreitung und Verbleib von PCB z.T. ausgesetzt. So wurden unter einem Szenarium künftigen Klimas mehrere 10-Jahres-Simulationen high resolution (T63L31Grob15) der Transporte und Multikompartimentverhaltens von ausgewählten PCB-Kongeneren und des Pestizids DDT durchgeführt. Der Klimazustand wurde mittels SST initialisiert. Es wurden artifizielle (d.h. nicht historische), identische Emissionen und Initialisierungen der Speicher (Ozean, Böden, Eis) angenommen um das Klimasignal

isolieren zu können. Diese Simulationen werden derzeit ausgewertet und diskutiert.

3.4 Simulationen der globalen Ausbreitung und des Verbleibs ausgewählter PCB-Kongenerer im Zeitraum 2000-2100, insbesondere in die bzw. in der Arktis

Entsprechend im Projektverlauf durchgeführter Abstimmung (EU-Projekt mit insgesamt 4 modellierenden Partnern) wurden Simulationen zur globalen Ausbreitung und Verbleib von PCB, insbesondere in der Arktis unter einem Szenarium künftigen Klimas (high resolution, T63L31Grob15) ausgewertet und diskutiert. Diese Ergebnisse sind noch nicht publiziert. (Die Ergebnisse der selben Modellexperimente, jedoch bezüglich des Zeitraums 1950-2010 waren bereits 2012 publiziert worden; siehe Bericht 2012; Lammel und Stemmler, 2012; Stemmler und Lammel, 2012 und 2013.)

Für das 21. Jahrhundert wurde gefunden, dass die Frachten, b, in der Atmosphäre eher zunehmen werden, in der Gesamt-Umwelt (Summe aller Umweltkompartimente Atmosphäre, Ozean, Oberböden, Vegetationsoberflächen, Meereis, Landeis und temporäre Schneedecken) aber abnehmen. Dieser letztere Trend wird dominiert von den abnehmenden Primäremissionen, während der Klimaeffekt dagegen gering (global gemittelt b_{2090s}/b_{1990s} = 0.99), wenn auch regional sehr unterschiedlich ausgeprägt ist, so in der Arktis stärker als im globalen Mittel (Abb. 7). Die Abnahme der Frachten kaschiert ein Anwachsen der Verweildauern in der Umwelt (Gesamtverweildauer über alle Umweltkompartimente, $\tau_{overall}$, auch Persistenz genannt). So wird für das PCB-Kongenere 28, $\tau_{overall}$ = 12.6 Jahre in den 1990er Jahren, eine Zunahme von $\tau_{overall}$ um 10% bzw. 75% für die 2050er bzw. 2090er Jahren vorhergesagt. Dem liegt eine Verlagerung der Kompartimentverteilung des Stoffes als Hauptursache zugrunde.

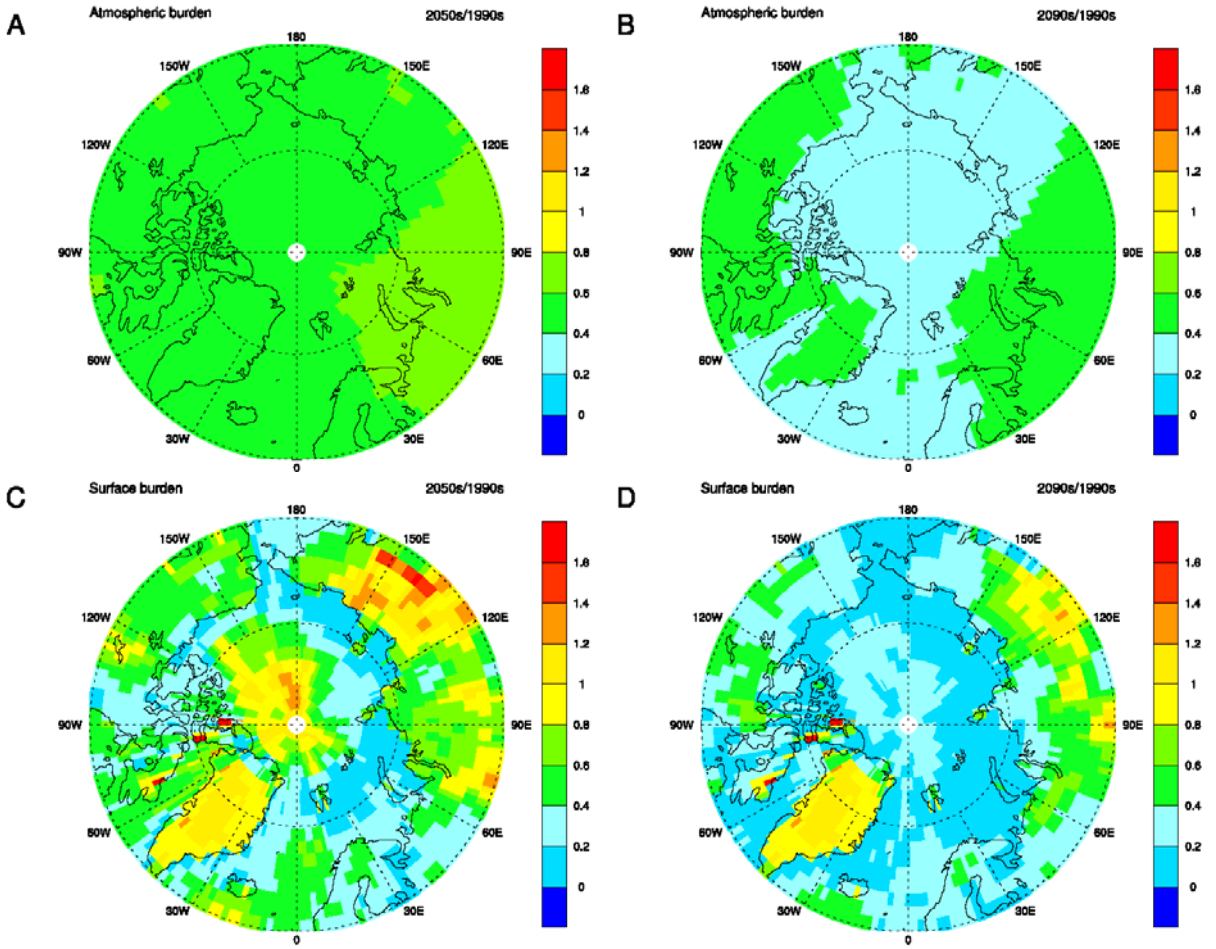


Abb. 7. Change of PCB28 atmospheric (A, B) and surface compartments' (C, D) burdens north of 60°N in the 2050s (A, C) and 2090s (B, D), each as compared to the 1990s (unpublished)

Anhand eigener Messungen im Ozean (Nord-Atlantik) konnten die Modellergebnisse zum Teil

validiert werden. Hierbei konnten Unsicherheiten der Modellierung (Abbauraten in Meeerwasser) verringert werden (Lammel et al., 2015).

3.5 Simulationen der globalen Ausbreitung und des Verbleibs ausgewählter persistenter Stoffe aus Biomassenverbrennung in 2008 (im Berichtszeitraum abgeschlossen)

Ein nur wenig rechenzeitaufwändiges Modellexperiment (als MCTM modifiziertes ECHAM5, jedoch ungekoppelt, also nur mit einem 2-dimensionalen Mixed-layer-Ozean), T63L31, mit Spin-up 5 Jahre, wurde -angeregt durch das Review-Verfahren nach Einreichung als Zeitschriftartikel- mehrfach unter Variation von Input-Daten (Emissionen, Luftchemie) durchgeführt, ausgewertet u. bereits in 2013 publiziert (Lammel et al., 2013). Als wichtigstes Ergebnis wurde gefunden, dass die Freisetzung von Dioxinen in offenen Feuern nur etwa 5-10% der Konzentration im kontinentalen Hintergrund Afrikas erklären kann. Weitere Erkenntnisse konnten bezüglich der Ausbreitung von Biomassenverbrennungsfahnen (plumes) über Afrika und dem äquatorialen Atlantik, und zu Luftchemie und Emission von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen in offenen Feuern gewonnen werden, bzw. sind bezüglich Ausbreitung über Europa noch in Arbeit.

3.6 Emissionsdaten Endosulfan zur Vorbereitung eines Modellexperimentes, sowie Modellexperiment zur Simulation der globalen, insbesondere meridionalen Ausbreitung und des Verbleibs von Endosulfan (2 Isomere)

Endosulfan ist ein erst seit kurzem in der UNEP POP-Konvention regulierter Stoff. Der Ferntransport von Endosulfan ist noch hypothetisch, weil noch kaum untersucht. Aufgrund seiner vermuteten Emissionsverteilung ist Endosulfan besonders für das Studium meridionaler Transporte auf der Südhalbkugel geeignet. Globale Primär-Emissionsdaten (Ausbringung in der Landwirtschaft) wurden erstmals aus globalen Fruchtverteilungen (ha/Gitterzelle) und berichteten Ausbringungsempfehlungen (kg/ha/Jahr) ausgewählter Länder abgeschätzt und sollen als ein oberes und ein unteres Emissionsszenario erstmals in globaler Modellierung untersucht werden. Das Modellexperiment soll noch in 2013 (Nov-Dez) stattfinden u. anfänglich ausgewertet werden.

Anhand eigener Messungen im Ozean (Nord-Atlantik) konnten die Modellergebnisse zum Teil validiert werden. Hierbei konnten Unsicherheiten der Modellierung (Emissionsdaten, eventuelle Isomerisierung des α-Endosulfan zum β-Endosulfan unter ozeanischen Bedingungen) verringert werden (Lammel et al., 2015).

4. Schlussfolgerungen und Fazit

In 184000 CPUh auf dem Hochleistungsrechner des DKRZ (Blizzard) wurde ein Multikompartiment-Chemie-Transport-Modell (MPI-MCTM), das eine Erweiterung der Tracer-Parameterisierungen eines gekoppelten Erdsystemmodells (ECHAM5-MPIOM1) auf 2-dimensionale Böden, Vegetation, Schnee und Gletscher darstellt, weiterentwickelt und zu Studium des Zyklierens problematischer (langlebiger und toxischer und ökotoxischer) Stoffe auf langen Zeitskalen angewandt. Die Ergebnisse wurden in Form von bislang 9 Fachartikeln (2 weitere, Lammel und Stemmler, 2016a-b, sind in Arbeit), die bislang 56-mal zitiert wurden, und 29 Beiträgen zu Fachtagungen (Konferenzen und Workshops) publiziert, und flossen darüber hinaus in weitere Fachartikel und Sachstandsberichte (zu Protokollen der Genfer Luftreinhalte- und der Stockholm-Konvention zu persistenten Schadstoffen) ein. Auf die Publikation von 2 der Fachartikel (Stemmler und Lammel, 2013; Octaviani et al., 2015) wiesen das MPI für Chemie und die Universität Hamburg mit Presseerklärungen hin, die wiederum vielfach in Print- und on line-Medien aufgegriffen wurden.

Die Multikompartiment-Chemie-Transport-Modellierung von langlebigen organische Spurenstoffen, die in und zwischen Atmosphäre, Ozean, Kryosphäre, Böden und Vegetation auf globaler Skala zyklieren, dient der Bestimmung der Exposition der Ökosysteme, der Untersuchung von Transporten und Verbleib und der Bewertung anthropogener Emissionen und Stoffen. Weltweit existieren derzeit 3 solche Modelle. Die Modellierung wird zwar durch erhebliche Lücken bei den Emissionsdaten, den Abbauraten und beim Monitoring (Validierung der Modellergebnisse) limitiert. Bzgl. Industriechemikalien und Pestiziden konnten in den letzten Jahren aber wesentliche Einsichten auf großen Raum- und Zeitskalen gewonnen werden. Hierzu haben die hier

gewonnenen Ergebnisse, die im Kontext eines EU-Projektes (FP7) erbracht wurden, sichtlich beigetragen. Es wird erwartet, dass die Eingabedaten (Emissionen, Stoffeigenschaften und Abbauraten) für die Modellierung von in jüngster Zeit international regulierten Schadstoffen sukzessive zur Verfügung gestellt werden, sodass künftig auch Flammschutzmittel und andere ‚emerging pollutants' auf großen Zeit- und Raumskalen charakterisiert werden können. Sensitivitäten und Unsicherheiten sollten künftig durch rechenzeitaufwändigere, statistische Verfahren besser quantifiziert werden.

Literatur (* = Veröffentlichungen dieses Projektes)

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

Guglielmo F., Stemmler I., Lammel G. (2012): The impact of organochlorines cycling in the cryosphere on their global distributions and fate – 1. Sea ice, Environ. Pollut. 162, 475-481 *

Hofmann L., Stemmler I., Lammel G. (2012): The impact of organochlorines cycling in the cryosphere on their global distributions and fate – 2. Land ice and temporary snow cover, Environ. Pollut. 162, 482-488 *

Lammel G., Stemmler I. (2012): Fractionation and current time trends of PCB congeners: Evolvement of distributions 1950-2010 studied using a global atmosphere-ocean general circulation model, Atmos. Chem. Phys. 12, 7199-7213 *

Lammel G., Stemmler I. (2016a): POP cycling under climate change: Global trends for PCBs in the 21st century, in preparation *

Lammel G., Stemmler I. (2016b): Global distribution of endosulfan: constraining emission and fate uncertainties by multicompartmental modelling, in preparation *

Lammel G., Feichter J, Leip A. (2001): Long-range transport and global distribution of semivolatile organic compounds: A case study on two modern agrochemicals, Report Max Planck Institute for Meteorology No. 324, Hamburg, 44 pp.

Lammel G., Heil A., Stemmler I., Dvorská A., Klánová J. (2013): On the contribution of biomass burning to POPs (PAHs and PCDDs) in air in Africa, Environ. Sci. Technol. 47, 11616-11624 *

Lammel G., Spitzy A., Audy O., Beckmann S., Kretzschmann L., Kukučka P., Stemmler I. (2015): Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls along an east-to-west gradient in subtropical North Atlantic surface waters, Environ. Sci. Pollut. Res. submitted

Octaviani M., Stemmler I., Lammel G., Graf H.F. (2015): Atmospheric transport of persistent organic pollutants to and from the Arctic under present-day and future climate, Environ. Sci. Technol. 49, 3593-3602 *

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., 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 *

Stemmler I., Lammel G. (2011): Air-sea exchange of semivolatile organic compounds – wind and/or sea surface temperature control of volatilisation studied using a coupled general circulation model", J. Mar. Systems 85, 11-18 *

Stemmler I., Lammel G. (2012): Long-term trends of continental scale PCB patterns studied using a global atmosphere-ocean general circulation model, Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 1971-1980 *

Stemmler I., Lammel G. (2013): Evidence of the return of past pollution in the ocean – a model study, Geophys. Res. Lett. 40, 1373-1378 *