

Atmosphärische Deposition von organischen Schadstoffen in die Nordsee und die westliche Ostsee

Zusammenfassung

Ziel dieser Studie war eine Untersuchung der Austauschprozesse von organischen Schadstoffen zwischen der marinen Atmosphäre und dem Oberflächenwasser der Deutschen Ausschließlichen Wirtschaftszone (AWZ), der Nordsee und der Ostsee unter besonderer Berücksichtigung des Beitrags von atmosphärischen Depositionsprozessen zur Meerwasserbelastung. Es wurden 87 organische Schadstoffe in dieser Studie untersucht, die auch als Zielsubstanzen im aktuellen Monitoringprogramm des BSH für die Meerwasseranalyse geführt werden. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), „klassische“ chlorierte Pestizide (OCPs), polychlorierte Biphenyle (PCBs), aktuell verwendete Pestizide (CUPs), perfluorierte Verbindungen (PFCs), Phosphorflammschutzmittel, bromierte Flammschutzmittel und Pharmazeutika wurden jeweils simultan im Oberflächenwasser und der marinen Atmosphäre während zwei Forschungsfahrten in der deutschen AWZ im Mai/Juni 2009 und im Mai 2010 sowie während einer weiteren Fahrt in der Nordsee im August/September 2009 analysiert. Luftproben des gasförmigen Anteils organischer Schadstoffe in der Ostseeatmosphäre von April 2009 wurden von der Universität Hamburg zur Verfügung gestellt. Die Luftproben wurden mit Hilfe eines High-volume-Aktivsammlers auf dem Peildeck der jeweiligen Forschungsschiffe genommen. Zusätzlich wurden Passivsammlerproben an einem städtischen (Sülldorf/Hamburg) und an einem ländlichen küstennahen (Tinnum/Sylt) Beprobungsort in einem jeweiligen Zeitraum von Oktober 2009 bis Dezember 2010 gesammelt. Zudem wurden weitere Passivsammler in verschiedenen Höhen auf den FINO-Forschungsplattformen in der Deutschen AWZ installiert. Saisonale und vertikale Konzentrationsschwankungen konnten mit Hilfe der Passivsammler erfolgreich aufgezeichnet werden und ermöglichten einen tieferen Einblick in Eintragspfade, Vorkommen und Verteilung organischer Schadstoffe in der Atmosphäre. Die Anwendung der aktuellen aktiven und passiven Luftprobenahmeverfahren auf Forschungsschiffen erforderte eine fortwährende Optimierung und Anpassung von Geräten und Zubehör an die extremen Wetter- und Arbeitsbedingungen auf See. Es wurden Analysemethoden entwickelt und validiert, die eine zuverlässige Quantifizierung von allen 87 Schadstoffen in einer einzigen Luftprobe (GFFs, PUF Scheiben, PUF Zylinder, PUF/XAD-2/PUF Adsorberkartusche) ermöglichten. Die Eintragsberechnungen von organischen Schadstoffen durch Nassdeposition ins Oberflächenwasser der Meere basierten auf Depositionsdaten von Zingst (Ostsee) und Tinnum/Sylt (Deutsche AWZ, Nordsee), die vom Umweltbundesamt (Deutschland) für die Jahre 2009 und 2010 zur Verfügung gestellt wurden. Der Eintrag durch atmosphärische Partikel wurde anhand der Schadstoffkonzentration in atmosphärischen Schwebstoffen und unter Annahme einer allgemeinen Sedimentationsgeschwindigkeit von 0,02 cm/s geschätzt.

Alle Prozesse die zu dem Austausch von organischen Schadstoffen zwischen Ozean und Atmosphäre beitragen (atmosphärischer Eintrag, Verflüchtigung), konnten in dieser Studie beobachtet werden. Der am häufigste beobachtete Austauschprozess der Zielsubstanzen war die atmosphärische Deposition. Ein signifikanter Beitrag atmosphärischer Deposition zur Oberflächenwasserbelastung der Meere wurde für Phenanthren, Fluoren, Lindan, Dieldrin, *p,p'*-DDE und CUPs nachgewiesen. Obwohl die räumliche Verteilung im Oberflächenwasser der meisten Zielsubstanzen auf hohe Flusseinträge und die vorherrschenden Meeresströmungen zurückzuführen war, konnten erhöhte Wasserkonzentrationen außerhalb der Flussfahnen und/oder charakteristische jahreszeitliche Schwankungen im Verteilungsmuster des Oberflächenwassers als Hinweis auf atmosphärische Depositionsprozesse gedeutet werden. Das Vorkommen und die weiträumige Verteilung organischer Schadstoffe in der marinen Atmosphäre sowie saisonal erhöhte Luftkonzentrationen bestätigten diese Annahmen: Zum Beispiel zeigten Fluoren und Phenanthren, die Hauptkomponenten der untersuchten PAHs in der marinen Atmosphäre, nahezu gleichbleibende Wasserkonzentrationen in der Deutschen AWZ, die unbeeinflusst vom Schwebstoff- und Süßwassergehalt waren. Andere PAH Komponenten, die in wesentlich geringeren Luftkonzentrationen gefunden wurden, bildeten dagegen starke Konzentrationsgradienten im Oberflächenwasser aus. Hinweise auf atmosphärische Deposition wurden auch im Verteilungsmuster der DDT-Metabolite gefunden. Obwohl *p,p'*-DDD in höheren Konzentrationen im küstennahen Oberflächenwasser gefunden wurde, war ausschließlich noch das *p,p'*-DDE auf den

weiter nördlich gelegenen Probenahmestationen der zentralen Nordsee messbar. Dies deutete auf eine atmosphärische Deposition von *p,p'*-DDE hin, da ausschließlich das *p,p'*-DDE und nicht das *p,p'*-DDD in der marinen Atmosphäre gefunden wurde. Ein weiteres Beispiel war Dieldrin. Dieldrin wies erhöhte Wasserkonzentrationen im südlichen Teil der zentralen Nordsee (Dogger-Bank) auf, die aufgrund der vorherrschenden Meeresströmungen nicht auf Flusseinträge zurückzuführen waren. In diesem Seegebiet wurden auch stark erhöhte Dieldrin Konzentrationen in den aus England stammenden Luftmassen (Rückwärtstrajektorien von 24 Stunden) quantifiziert, die über atmosphärische Depositionsprozesse zur Meerwasserbelastung in diesem Seegebiet beigetragen haben könnten. Insbesondere die CUPs zeigten erhebliche Schwankungen in den Luftkonzentrationen, die mit den saisonalen Schwankungen der jeweiligen Wasserkonzentrationen im küstennahen Oberflächenwasser sowie in der offenen See übereinstimmten. Es wurde angenommen, dass diese Übereinstimmungen der saisonalen Schwankungen im Oberflächenwasser der offenen See (unbeeinflusst von Flusseinträgen) und der Atmosphäre überwiegend durch atmosphärische Depositionsprozesse verursacht wurden und nur im geringeren Maße durch den vergleichsweise langsamen Transport in der Wasserphase mit den Meeresströmungen: So wurde zum Beispiel beobachtet, dass Terbutylazin das damals meist genutzte Triazin-Herbizid war und hauptsächlich von Mai bis Juni ausgebracht wurde. Für Metolachlor wurde die gleiche Hauptanwendungszeit gefunden. Die Phenoxyessigsäuren (24-D und MCPA) wiesen die höchsten Wasser- und Luftkonzentrationen im Frühjahr auf, wohingegen Pendimethalin, Trifluralin und Metazachlor in höchsten Mengen im September und Oktober ausgebracht wurden. Zudem wurden atypische Verteilungsmuster im Oberflächenwasser für Trifluralin und Pendimethalin gefunden, die nicht auf die vorherrschenden Meeresströmungen und Flusseinträge zurückzuführen waren, aber in Verbindung mit dem Auftreten episodisch erhöhter Luftkonzentrationen standen. Dies erbrachte den Beweis, dass atmosphärische Depositionsprozesse wichtige Eintragspfade organischer Schadstoffen ins Oberflächenwasser sind. Andere CUPs wie Pirimicarb und die Phosphorsäureester, die eine geringe Persistenz in der Umwelt haben, wurden nur selten in der Atmosphäre und im Oberflächenwasser detektiert. Jedoch deuteten die sporadisch gemessenen Konzentrationen insbesondere außerhalb der Küstengebiete auf eine mögliche atmosphärische Deposition dieser Stoffe ins Oberflächenwasser hin. Eine Rückverfolgung der Luftströmungen (Herkunftsanalyse mittels Rückwärtstrajektorien) zeigte, dass die Advektion von belasteten kontinentalen Luftmassen, eine Ursache der weiträumigen Verteilung organischer Schadstoffe in der marinen Atmosphäre war und die atmosphärische Deposition der Schadstoffe ins Oberflächenwasser der Meere ermöglichte. Die Advektion als Haupteintragspfad organischer Schadstoffe in die marine Atmosphäre wurde durch die vertikalen Konzentrationsprofile (von den FINO-Forschungsplattformen) bestätigt, die nahezu gleichbleibende Schadstoffkonzentrationen mit der Höhe dokumentierten. Für einzelne „klassische“ chlorierte Pestizide wie Hexachlorbenzol und α -HCH näherten sich die Austauschprozesse zwischen Meer und Atmosphäre einer Gleichgewichtseinstellung an. Eine Gleichgewichtseinstellung der PCBs kleinster Molmasse (CB 28 und CB 52) im Ostseeraum wird vermutet. Zudem zeigten die HCH-Isomere (α -HCH, Lindan) und Fluoren in den Sommermonaten die Tendenz aus dem küstennahen hochbelasteten Oberflächenwasser (Elbfahne) auszugasen. Die Pharmazeutika und PFCs wurden nur selten in der Atmosphäre detektiert und in Konzentrationen die nahe bzw. unter der Bestimmungsgrenze lagen. Demzufolge war anzunehmen, dass die atmosphärische Deposition dieser Stoffe einen unerheblichen Beitrag zur Meerwasserbelastung leistete. Jedoch deuteten die kontinuierlichen und weiträumigen Vorkommen von PFOA in der marinen Atmosphäre auf einen aktiven Meer-Atmosphäre-Austausch durch Wellenbrechungsprozesse hin. Die Phosphorflammschutzmittel bildeten eine Hauptschadstoffklasse der marinen Atmosphäre. Obwohl entsprechende Oberflächenwasserkonzentrationen nicht zur Verfügung standen, deuteten die erhöhten Luftkonzentrationen und die starke Partikeladsorption auf starke atmosphärische Eintragspfade ins Oberflächenwasser der Meere hin.