



Ferntransport organischer Substanzen im Wasser

Christiane Zarfl¹ (czarfl@usf.uni-osnabrueck.de), Martin Scheringer² (scheringer@chem.ethz.ch), Michael Matthies¹ (matthies@usf.uni-osnabrueck.de)

¹Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück

²Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften, ETH Zürich

Kurzfassung

Eine Bewertung des Ferntransportpotentials (LRTP) organischer Substanzen mit dem Wasser erfordert die Entwicklung von Kriterien analog zu LRTP-Kriterien für luftbürtige Schadstoffe. Dazu wurden Halbwertszeitkriterien anhand von Fließgeschwindigkeiten europäischer Flüsse und Meeresströmungen in die Arktis abgeleitet und das Konzept der Characteristic Travel Distance (CTD) zur Berücksichtigung der Umweltverteilung auf den Wassertransport übertragen. Auf globaler Ebene ergibt das für Wasser hergeleitete Halbwertszeitkriterium, dass Substanzen, die LRTP aufweisen, bereits durch die aktuellen Persistenzkriterien im Wasser erfasst sind. Perfluorooctansulfonsäure, die im Mai 2009 in die Liste der persistenten organischen Schadstoffe (POP) aufgenommen wurde, zeigt nach Modellsimulationen eine höhere CTD im Wasser als in der Luft, verändert jedoch nicht die aus den bisher ausschließlich luftbürtigen Referenz-POPs abgeleitete CTD-Grenze.

Motivation und Ziel

Zielsetzung aktueller Chemikalienverordnungen auf internationaler Ebene ist es, Umwelt und menschliche Gesundheit vor Auswirkungen durch Schadstoffe zu schützen. So bewertet die Stockholm-Konvention für persistente organische Schadstoffe (POP-Konvention) Chemikalien anhand verschiedener Substanzeigenschaften (1). Hier fällt vor allem ins Gewicht, wenn eine Substanz persistent ist, Bioakkumulationspotential aufzeigt oder nachteilige Auswirkungen auf Mensch und Umwelt hat. Als weiterhin besorgniserregend gilt, wenn Schadstoffe mit der Luft, dem Wasser oder wandernden Tieren über weite Strecken transportiert werden können und damit in entlegene und besonders empfindliche Ökosysteme wie z.B. die Arktis gelangen. Dieses Ferntransportpotential (long-range transport potential, LRTP) lässt sich an verschiedenen Aspekten belegen. Neben Messungen der entsprechenden Substanz in entlegenen Gebieten zählen dazu auch Eigenschaften zum Umweltverhalten sowie Modellergebnisse, die auf ein LRTP hinweisen. In der Stockholm-Konvention wird explizit festgelegt, dass Substanzen, die ein LRTP durch Transport in der Luft aufweisen, durch eine Halbwertszeit in der Luft von mehr als zwei Tagen charakterisiert sind. Damit ist zwar ein konkretes Bewertungskriterium für den Transport organischer Substanzen in der Luft vorhanden, jedoch werden viele Chemikalien vor allem in Gewässern emittiert und mit dem Wasser weitertransportiert (2).

Um diese Substanzen in die Bewertung des Ferntransports gezielt einbeziehen zu können, werden hier Ansätze für Kriterien zur Bewertung des LRTP organischer Substanzen im Wasser entwickelt und diskutiert. Dabei ist es das Ziel, über ein Halbwertszeitkriterium hinausgehend auch die Verwendung der Characteristic Travel Distance (CTD) zu überprüfen. Analog zur CTD in der Luft soll hiermit auch zur Bewertung des LRTP im Wasser das Verteilungs- und Abbauverhalten der zu bewertenden Substanzen berücksichtigt werden.

Methoden

Ein Halbwertszeitkriterium für LRTP in Wasser wurde analog zu dem Halbwertszeitkriterium von zwei Tagen für Transport von organischen Substanzen in der Luft entwickelt. Hierzu wurde mit Hilfe mittlerer Windgeschwindigkeiten auf regionaler Ebene (Windgeschwindigkeit über dem Kontinent) und auf globaler Ebene (mittlere globale Windgeschwindigkeit) die potentiell zurückgelegte Strecke auf Fließgeschwindigkeiten großer europäischer Flüsse bzw. bedeutender Meeresströmungen bezogen. Um in einem nächsten Schritt die Verteilung und das Abbauverhalten organischer Substanzen in allen Umweltkompartimenten zu berücksichtigen, wurde die Characteristic Travel Distance (CTD) betrachtet. Dabei wurden mit dem Umweltmodell ELPOS (3) hypothetische Substanzen simuliert, die durch unterschiedliche Werte für Verteilungskoeffizienten und Abbauraten in Luft, Wasser, Sediment und Boden charakterisiert waren. Aus den Modellergebnissen wurde bestimmt, für welche Parameterkombinationen der Transport mit dem Wasser eine größere Bedeutung hat als der Transport mit der Luft. Anhand der im Mai 2009 in den Anhang B der Stockholm-Konvention aufgenommenen Schadstoffe wird die Gültigkeit der für den Lufttransport definierten LRTP-Grenze für den Transport von wasserbürtigen Substanzen überprüft.

Ergebnisse und Diskussion

Halbwertszeitkriterium. In der Luft bedeutet das Halbwertszeitkriterium von zwei Tagen zur Festlegung eines LRTPs, dass eine Substanz bei einer Windgeschwindigkeit von 4 m/s über dem Kontinent (4, 5) zu mindestens 50% mindestens 700 km weit transportiert wird. Analog führt dies auf globaler Ebene mit einer mittleren weltweiten Windgeschwindigkeit von 18 m/s in der freien Troposphäre (> 1 km Höhe) (6) zu einer potentiell zurückgelegten Strecke von 3000 km. Dies lässt sich mit Hilfe der Fließgeschwindigkeiten im Gewässern

auch auf den Chemikalientransport im Wasser übertragen. Auf regionaler Ebene führen mittlere Fließgeschwindigkeiten zwischen 0,7 m/s und 1,0 m/s auf ein Halbwertszeitkriterium im Fließgewässer von etwa 8 bis 12 Tagen. Dies entspricht der mittleren Fließzeit des Rheins in Deutschland (ca. 7 Tage) bzw. von der Quelle bis zur Mündung (ca. 13 Tage). Betrachtet man hingegen auf globaler Ebene Meeresströmungen, die in die Arktis führen, so ergeben die dort gemessenen Fließgeschwindigkeiten (0,28-0,9 m/s) ein Halbwertszeitkriterium zwischen 40 und 130 Tagen. Dies zeigt, dass ein LRTP-Kriterium für den Schadstofftransport im Wasser nach der räumlichen Skala unterscheiden sollte: Bei einer Emission in Fließgewässer lässt sich ein Halbwertszeitkriterium von 10 Tagen ansetzen, auf globaler Skala besitzt eine Substanz hingegen erst ein LRTP durch Transport im Wasser, wenn sie eine deutlich höhere Halbwertszeit von etwa 90 Tagen aufweist. Im regionalen Fall unterschreitet das Kriterium für LRTP im Wasser von 10 Tagen die Persistenzkriterien von 40 Tagen im Süßwasser (7) bzw. 60 Tagen im Meerwasser. Hiernach würden also auch Substanzen, die im Wasser als nicht persistent gelten, Ferntransport aufweisen können und damit eine Gefährdung entlegener Gebiete darstellen. Auf globaler Ebene würden Substanzen, die ein LRTP aufweisen, bereits durch das Persistenzkriterium im Wasser erfasst.

CTD. Die CTD beschreibt die Distanz, die eine Substanz zurücklegen kann, bis nur noch 37% ihrer Ausgangskonzentration vorhanden sind. Die entscheidende Erweiterung im Vergleich zu den Halbwertszeitkriterien ist, dass bei der Bestimmung der CTD die Verteilung und das Abbauverhalten der zu bewertenden Substanz berücksichtigt werden. Außerdem handelt es sich bei der CTD um ein relatives Maß. So wurde basierend auf POPs als Referenzchemikalien, die vor allem in der Luft vorkommen, bereits eine CTD-Grenze für den Ferntransport festgelegt, um weitere Substanzen mit hohem LRTP zu identifizieren (8, 9). Dieser modellbasierte Ansatz wird auch vom OECD-Tool verwendet (5) und zur Bewertung potentieller POPs durch das POP Review Committee der Stockholm-Konvention herangezogen. Damit ergibt sich die Frage, unter welchen Bedingungen der Wasserpfad den luftbürtigen Schadstofftransport dominiert. Anhand der Simulation mit hypothetischen Substanzen im Modell ELPOS lässt sich ablesen, dass in diesem Modell die CTD im Wasser höher ist als die CTD in der Luft, wenn $\log K_{OW} < 4$ und $\log K_{AW} < -4$. Mit steigender Persistenz in der Luft verschiebt sich dabei die $\log K_{AW}$ -Grenze weiter nach unten, da der Transport mit der Luft aufgrund der höheren Fließgeschwindigkeit deutlich schneller abläuft als im Wasser und daher eine stärkere Verschiebung der Verteilung ins Wasser erfordert, damit der Wasserpfad trotzdem noch dominant ist. Aus dieser Voraussetzung folgt gleichzeitig, dass die Halbwertszeit im Wasser deutlich größer als 60 Tage (Persistenzkriterium im Wasser) sein muss, damit es überhaupt „ $\log K_{OW}$ “-„ $\log K_{AW}$ “-Kombinationen gibt, bei denen der Transport im Wasser überwiegt (Abb. 1). Diese Grenzen können in anderen Modellen als ELPOS aufgrund der

unterschiedlichen Aufteilung der Umweltkompartimente und Definition der Austauschprozesse anders ausfallen, jedoch ist entscheidend, dass der Wassertransport für diejenigen Substanzen dominierend ist, die durch eine hohe Halbwertszeit im Wasser und einen tiefen KAW gekennzeichnet sind.

Beispiele für Ferntransport im Wasser. Simulationen der im Mai 2009 festgelegten POPs mit ELPOS zeigen, dass Lindan, Chlordecon und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) im Fließgleichgewicht zu einem deutlich höheren Anteil im Wasser als in der Luft vorkommen. Trotzdem zeigt nur PFOS eine CTD im Wasser, die diejenige in der Luft übersteigt. Zahlreiche Messwerte in Biota der Arktis weisen darauf hin, dass PFOS einem Ferntransport unterliegt (z.B. 10). Dies wird auch durch die Modellrechnung bestätigt, bei der PFOS in den Bereich der Referenz-POPs fällt. Damit gilt weiterhin die ursprünglich für den Lufttransport abgeleitete CTD-Grenze von 5200 km.

Fazit

Die abgeleiteten Halbwertszeitkriterien für das LRTP organischer Substanzen im Wasser in Abhängigkeit von der Emission ins Fließgewässer oder dem Transport mit Meeresströmungen basieren auf Annahmen zu mittleren Fließgeschwindigkeiten in der Luft und im Wasser. Sollen Emissionskompartiment, Verteilungs- und Abbauverhalten berücksichtigt werden, so lässt sich der CTD-Ansatz anwenden, der sich bereits bei der Bewertung des LRTP in der Luft bewährt hat. Beide Kriterien bedeuten aber auch, dass eine ins Fließgewässer emittierte Substanz ins Meer gelangen kann, ohne dass sie als Substanz mit LRTP identifiziert wird. Hier besteht sowohl von wissenschaftlicher als auch aus regulatorischer Sicht weiterer Klärungsbedarf.

Danksagung

Wir danken Christian Ehling für die Routine zur Erstellung der Expositionslandkarten und dem Umweltbundesamt für die finanzielle Unterstützung (FKZ 370965409).

Korrespondenzadresse:

Dr. Christiane Zarfl
Institut für Umweltsystemforschung, Universität Osnabrück
Barbarastraße 12, 49076 Osnabrück
Tel. 0541 969 2573, Fax 0541 969 2599

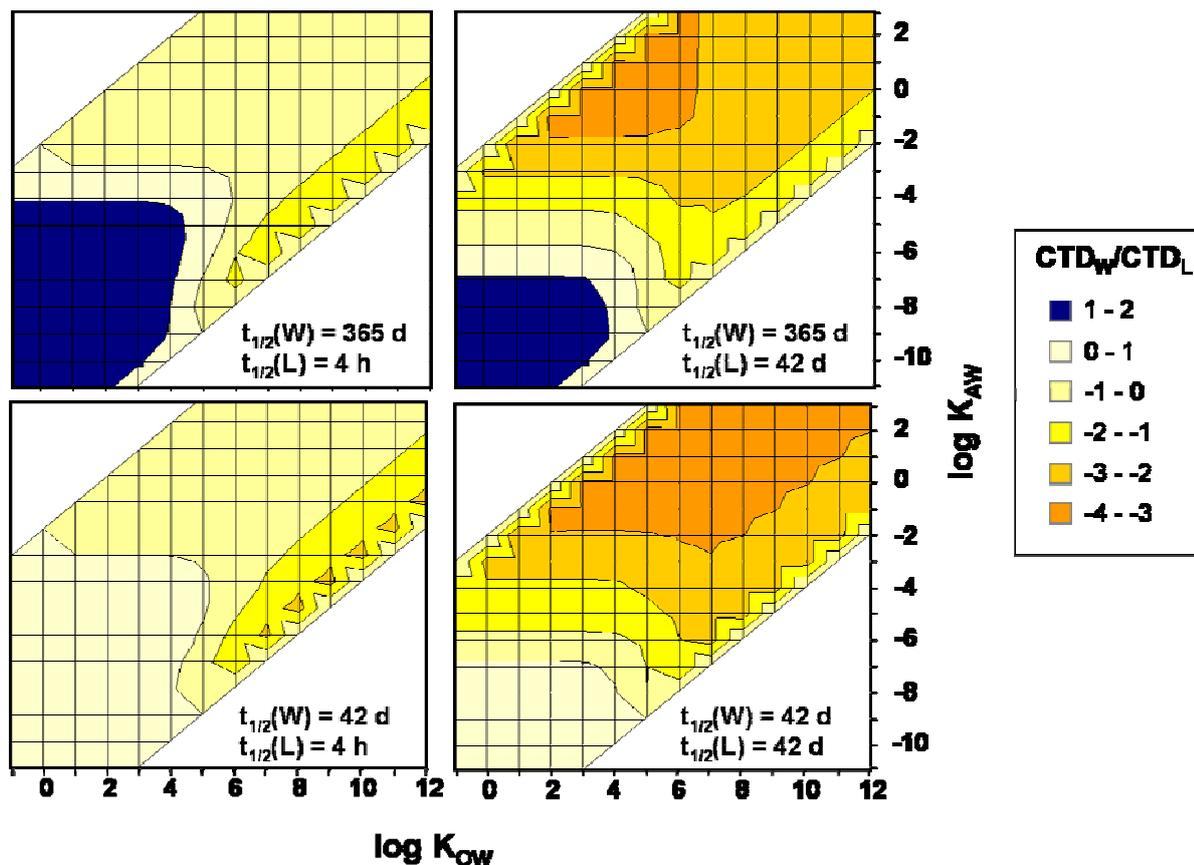


Abb. 1: Expositionslandkarten der Simulation hypothetischer Substanzen mit dem Umweltmodell ELPOS. In Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten zwischen Octanol und Wasser ($\log K_{OW}$) sowie Luft und Wasser ($\log K_{AW}$) bzw. der Halbwertszeiten in Luft ($t_{1/2}(L)$) und Wasser ($t_{1/2}(L)$) verschiebt sich der Bereich der Substanzen, bei denen die CTD im Wasser (CTDW) diejenige in der Luft (CTDL) dominiert ($CTDW/CTDL > 1$, blau).

Literatur

- [1] UNEP (2001): Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. online: <http://chm.pops.int>
- [2] Matthies M, Klasmeier J, Beyer A, Ehling C (2009): Assessing persistence and long-range transport potential of current-use pesticides. Environ Sci Technol 43:9223-9229
- [3] Beyer A, Matthies M (2002): Criteria for Atmospheric Long-range Transport Potential and Persistence of Pesticides and Industrial Chemicals. Bericht 7/02 des Umweltbundesamtes, E. Schmidt-Verlag, Berlin. ISBN 3-503-06685-3
- [4] Beyer A, Mackay D, Matthies M, Wania F, Webster E (2000): Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. Environ Sci Technol 34:699-703
- [5] Wegmann F, Cavin L, MacLeod M, Scheringer M, Hungerbühler K (2009): The OECD software tool for screening chemicals for persistence and long-range transport potential. Environ Modell Softw 24:228-237
- [6] Archer C L, Jacobson M Z (2005): Evaluation of global wind power. J Geophys Res 110:1-20
- [7] REACH (2006): Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH). Amtsblatt der Europäischen Union L396 (<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:396:0001:0851:DE:PDF>)
- [8] Klasmeier J, Matthies M, Fenner K, Scheringer M, Stroebe M, Le Gall A-C, MacLeod M, McKone T E, van de Meent D, Wania F (2006): Application of multimedia models for screening assessment of long-range transport potential and overall persistence. Environ Sci Technol 40: 53-60
- [9] Matthies M, Klasmeier J (2008): Multimediale Modellierung zur Identifizierung von persistenten Stoffen mit Ferntransportpotential. Mitt. Umweltchem. Ökotox. 14: 37-44
- [10] Butt C M, Mabury S A, Kwan M, Wang X, Muir, D C G (2008): Spatial trends of perfluoroalkyl compounds in ringed seals (*Phoca hispida*) from the Canadian Arctic. Environ Toxicol Chem 27:542-553

Ergänzende Information:

ELPOS (Environmental Long-range Transport and Persistence of Organic Substances) ist unter www.usf.uos.de/usf/arbeitsgruppen/ASW/ELPOS.de.html kostenfrei erhältlich.