TUNGT NEDBRYTBARE ORGANISKE MILJØGIFTER (POP): TRENDER OG NIVÅER I LUFT FRA ZEPPELIN-STASJONEN (NY- ÅLESUND, SVALBARD)

Roland Kallenborn, april 2006

Norsk institutt for luftforkning (NILU)
NO-2027 Kjeller og 9296 Tromsø

INNHOLD

1. Innledning 2
2. Polyklorerte bifenyler – PCB 2
   2.1 Måleresultater 2
   2.2 Trender 3
   2.3 Virkninger av trender 4
3. DDT-gruppen 5
   3.1 Måleresultater 5
   3.2 Trender 5
   3.2 Årsaker til trender 6
   3.3 Virkninger av trender 6
4. Heksaklorbenzen - HCB 7
   4.1 Trender 7
   4.2 Årsaker til trender 7
   4.3 Virkninger av trender 7
5. Heksaklorsykloheksan - HCH 8
   5.1 Trender 8
   5.3 Virkninger av trender 10
6. Klordan 10
   6.1 Trender 11
   6.3 Virkninger av trender 12
   7. Litteratur 13

1. Innledning

På oppdrag fra Statens forurensningstilsyn (SFT) har NILU siden 1993 analysert og tolket ukentlige luftprøver for innholdet av utvalgte persistente (tungt nedbrytbare) organiske miljøgifter fra Zeppelin luftmålestasjon ved Ny-Ålesund på Svalbard. Resultatene er rapportert til Arctic Monitoring and Assement Programme (AMAP). Stoffene som inngår er vist i tabell 1.

Tabell 1: Persistente organiske forurensninger (POP) analysert i luftprøver fra Zeppelinstasjonen (Ny-Ålesund, Svalbard)

Polyklorerte bifenyler (PCB)	**Klorerte pesticider (sprøytemidler)**	**Industrielle biprodukter**
Kongener: 18, 28, 31, 33, 37, 47, 52, 60, 66, 74, 99, 101, 105, 114, 118, 122, 123, 128, 138, 141, 149, 153, 156, 157, 167, 170, 180, 183, 187, 189, 194, 206, 209.	**Heksaklorsykloheksaner**: α- og γ-HCH, **klordaner**: *trans*-/ *cis*-klordan, *trans*-/ *cis*-nonaklor **Diklordifenyltriklorethan (DDT)**: *o,p'*- , *p,p'*- DDT, -DDD, -DDE	Hexaklorbenzen (HCB).

Som grunnlag for denne analysen ble det brukt data rapportert i perioden 1993-2004. I tillegg ble det brukt en trendstudie gjennomført for Statens Forurensningstilsyn (SFT) i 2004 (Berg et al. 2004a) og en sammenfattende publikasjon (Berg et al. 2004b) samt flere presentasjoner på nasjonale og internasjonale konferanser.

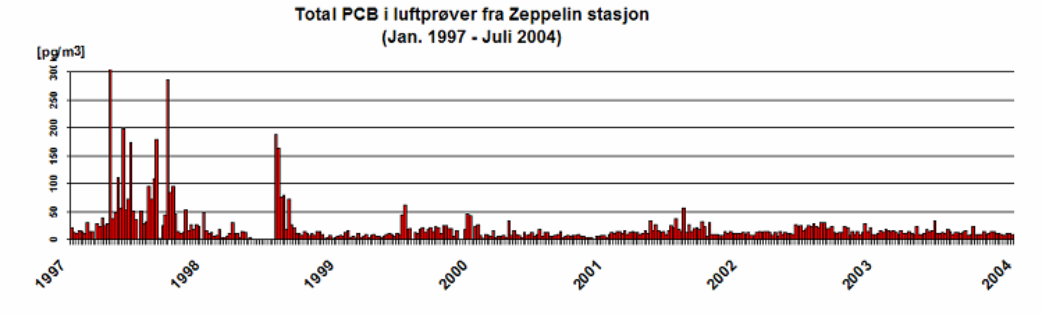
Zeppelinstasjonen har en viktig rolle i AMAPs atmosfæreovervåking. Derfor blir også resultatene sammenlignet med data fra andre AMAP-stasjoner for å finne indikasjoner på geografiske trender i Arktis.

2. Polyklorerte bifenyler – PCB

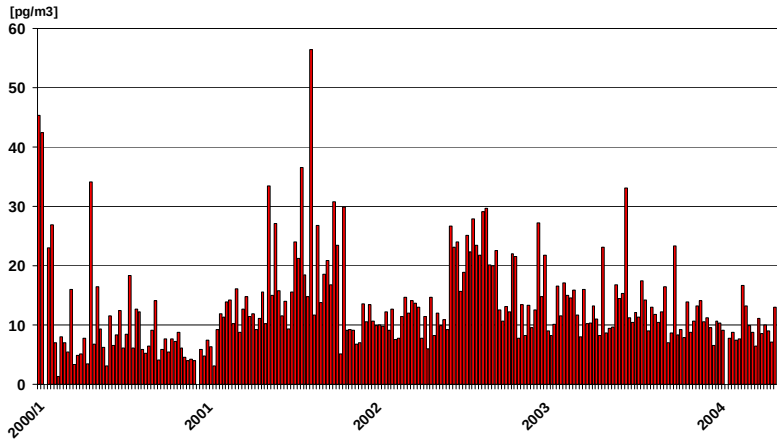
Polyklorerte bifenyler (PCB) har blitt brukt som industrikjemikalier også i Norge siden 1940-tallet helt til de ble forbudt i Europa tidlig på 1980-tallet. Global produksjon av PCB har blitt estimert til ca. 1.3 mill. tonn i 2001. PCB består av 209 enkeltkomponenter (kongenere) som skiller seg ved posisjon og antall kloratomer på bifenylstrukturen. PCB er svært stabilt og når arktiske strøk med hav- og luftstrømmer.

2.1 Måleresultater

Ved Zeppelinstasjonen er PCB alltid å finne i luftprøver med en minimumskonsentrasjon på rundt 5-15 pg/m^3 for sum 33 PCB (figur 1a og 1b).



Figur 1a: Sum PCB (33 kongenere) i Zeppelin luft fra 1997 – 2004.



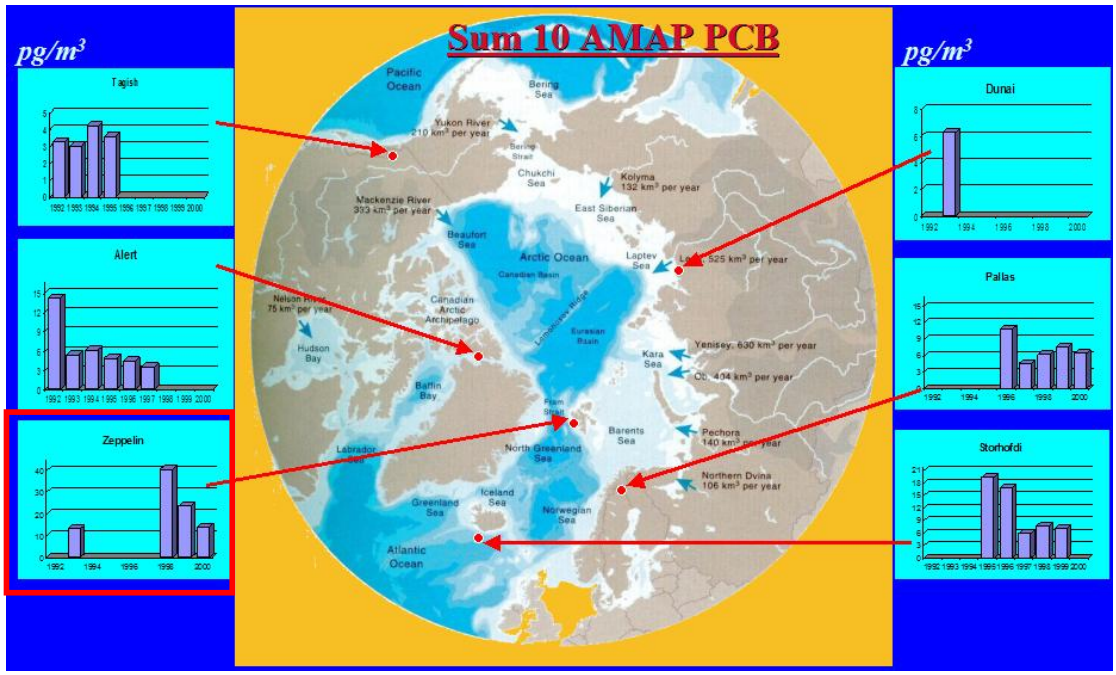
Figur 1b: Sum PCB (33 kongenere) i Zeppelin luft fra Des. 1999 – Des. 2004

I perioden 1995 –1998 ble mange prøver forurenset av PCB som fremdeles fantes i lysrør ved målestasjonen (Figur 1a). Etter at den nye Zeppelinstasjonen ble tatt i bruk sent i 1999 kunne måleprogrammet fortsette uten forurensningsproblemer. Derfor blir kun PCB-data fra luftprøver i perioden 2000 – 2004 brukt for etterfølgende tolkninger (Figur 1b).

PCB-konsentrasjonene fra 2000 – 2004 tyder på at det finnes en årstidsavhengig PCB-fordeling i luftmassene over Svalbard som trolig skyldes avdamping fra havoverflaten i sommermånedene. Økte PCB-konsentrasjoner har vært spesielt synlig i årene 2001 – 2002, mens i 2003 ble ingen tydelig PCB-topp observert i sommermånedene (figur 1b).

2.2 Trender

For å illustrere mulige tidstrender, ble årsmiddelverdiene sammenlignet med hverandre fra de ulike arktiske målestasjoner (figur 2).



Figur 2: Årsmedian-konsentrasjoner av AMAP 10 PCB i seks arktiske luftmålestasjoner i perioden 1993 – 2000, modifisert etter deWit et al. 2004.

Stasjoner: Tagish (CAN), 1992 – 1995; Alert (CAN), 1992 – 1997; Zeppelin (NOR, med rødt rammet) 1998-2000; Dunai (RUS), kun 1993; Pallas (FIN), 1995-2000; Storhofdi (ISL), 1994-1995.

PCB konsentrasjonene fra Zeppelinstasjonen er høyest av alle PCB målinger fra arktiske målestasjoner og ligger i samme konsentrasjonsområde som PCB fra Storhofdi (Island), som ligger lengre sør og er lokalisert nærmere potensielle kildeområder. For den kanadiske stasjonen Alert er det i mellomtiden rapportert en nedadgående trend for PCB i luft. En slik negativ trend kan imidlertid ikke bekreftes for PCB på Zeppelinstasjonen (Berg et al. 2004, Kallenborn pers. informasjon), også når man inkluderer verdiene inntil 2004.

2.3 Virkninger av trender

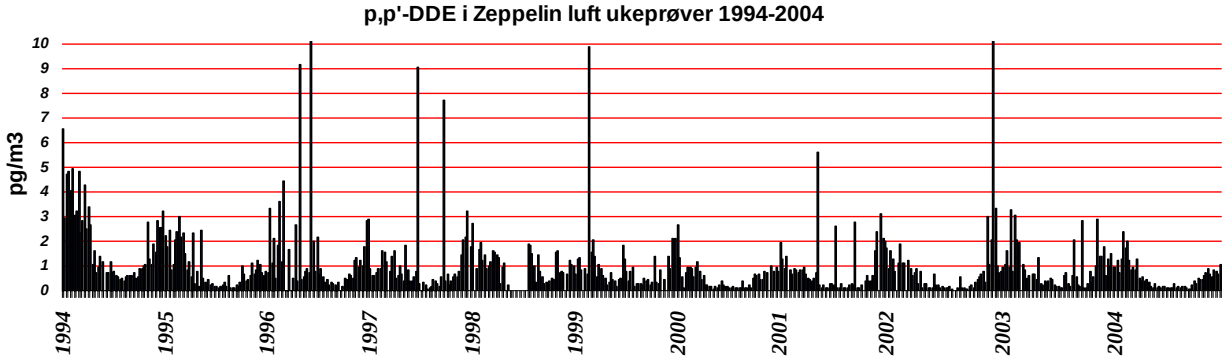
I den siste AMAP-rapporten om miljøgifter i Arktis (deWit et al. 2004), ble det igjen bekreftet at PCB er en av stoffgruppene med svært høye nivåene i arktiske strøk. Konsentrasjoner funnet i polarmåke (*Larus hyperboreus*) på Bjørnøya, polarrev (*Alopex lagopus*) og isbjørn (*Ursus maritimus*) fra Svalbard, viser at nivåene er slik at toksiske effekter på reproduksjon og immunforsvar kan forventes å påvirke individer, men trolig også bestander. PCB som opphopes gjennom den arktiske næringskjeden har opprinnelsen sin i langtransport fra industriområdene og remobilisering/ avdamping fra tidligere deponering i sediment og vannsøylen. Derfor er det også i dag, mer enn 20 år etter at PCB ble forbudt, fremdeles nødvendig med en kontinuerlig overvåking på Zeppelinstasjonen (Ny-Ålesund).

3. DDT-gruppen

Diklordifenyltrikloretan (DDT) ble forbudt å bruke som insektbekjempelsesmiddel allerede tidlig på 1970 tallet etter det ble påvist at spesielt hovednedbrytningsproduktet *p,p'*-DDE var hovedårsaken til eggskallfortynning hos mange rovfugler i Vest-Europa og Skandinavia. Selv om det er gått mer enn 30 år siden DDT ble forbudt på det europeiske og amerikanske markedet, er forsatt mange ferske kilder identifisert spesielt knyttet til storskalabekjempelse av malariamygg (*Anopheles* spec.) i Asia og Afrika. DDT og dets nedbrytningsprodukter transporteres via hav- og luftstrømmene til arktiske strøk hvor de anrikes i næringskjeden.

3.1 Måleresultater

Høyeste konsentrasjoner i luft fra Zeppelinstasjonen finnes for *p,p'*-DDE (figur 3).

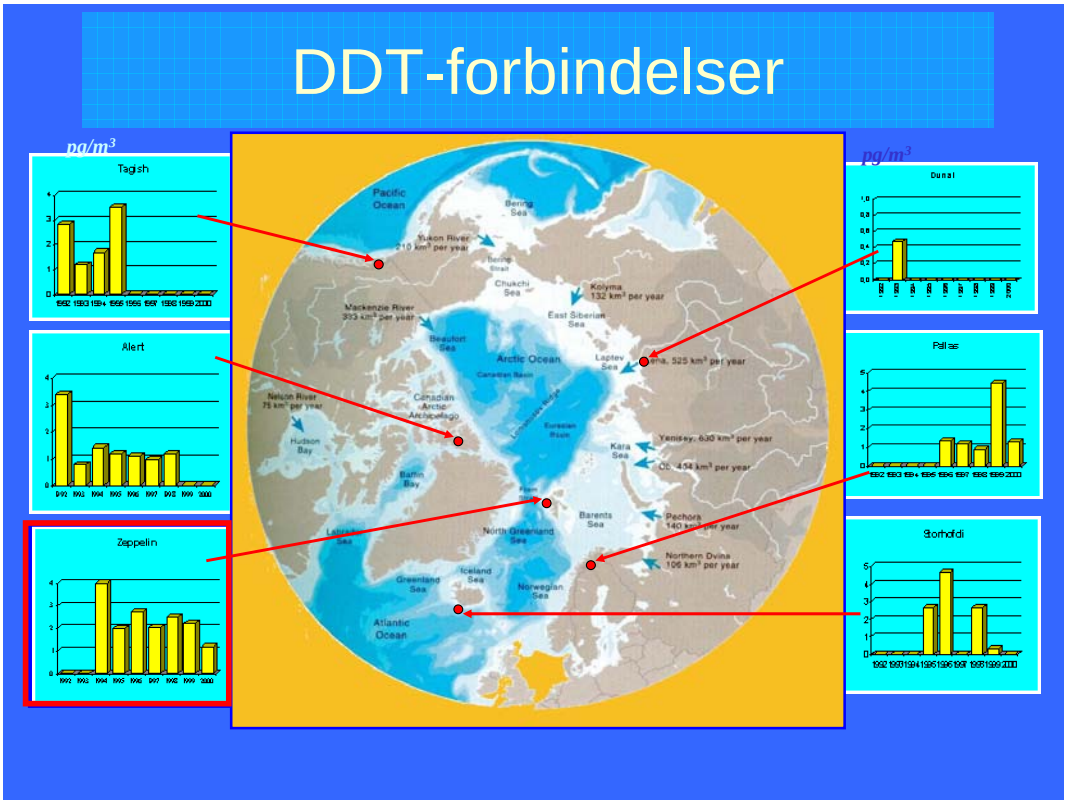


Figur 3: *p,p'*-diklordifenyldikloreten *(p,p'*-DDE) i ukentlige luftprøver fra Zeppelinstasjonen i perioden 1994 – 2004.

Gjennomssnittsverdiene for *p,p'*-diklordifenyldikloreten *(p,p'*-DDE) ligger mellom 1 og 2 pg/m^3. For alle andre DDT forbindelser som *o,p'*-DDE, *o,p'*-, *p,p'*-DDT og *o,p'*-, *p,p'*-DDD er de forventede konsentrasjonsområdet mellom 0.1 – 0.5 pg/m^3.
p,p'-DDE viser tydelig et årstidsavhengig mønster i konsentrasjonsfordelingen. Høyeste verdier finnes ofte i vinterhalvåret, mens konsentrasjonene om sommeren er lavere. Dette indikerer at mikrobiell nedbrytning i sekundærkilder i vann og luft i sommerhalvåret kan være en viktig faktor som fører til økt nedbrytning av *p,p'*-DDE. Et liknende årstidsavhengig konsentrasjonsmønster kan ikke påvises for andre DDT-forbindelser.

3.2 Trender

Nivåene av alle DDT-relaterte forbindelser ligger betydelig under PCB-nivåene.
Konsentrasjonene av DDT-forbindelser i arktisk luft er generelt svært lave - mellom 0.5 – 4 pg/m^3 sum-konsentrasjon, hvorav *p,p'*-DDE står for ca. 80% (figur 4). Derfor er det vanskelig å påvise signifikante geografiske trender for DDT'ene. I løpet av 1970-tallet har luftkonsentrasjonene for DDT-forbindelser blitt merkbart lavere i luft fra Zeppelinstasjonen. Første målinger fra tidlig på 1980-tallet ligger ca. 2-3 ganger høyere enn dagens verdier, men trenden er ikke signifikant.



Figur 4: DDT-relatert forurensing i Arktisk luft fra AMAP luft overvåkingsstasjonene.

Også for DDT er nivåene fra Zeppelinstasjonen blant de høyeste som er målt i arktisk luft, og ligger på samme nivå som rapportert fra Storhofdi på Island (2-3 pg/m^3). I prøver fra Canada (Alert, utenom 1992), Finland (Pallas: utenom 1999) og Russland (Dunai) har man funnet lave verdier på rundt 1 pg/m^3.

3.2 Årsaker til trender

Siden 1970-tallet har man sett funnet en klar reduksjon av DDT verdier i luft siden primærkildene fra Vest-Europa og USA har blitt borte. Siden midten av 1980-tallet er verdiene mer eller mindre konstante og varierer mellom 1-2 pg/m^3 på Zeppelinstasjonen og andre steder (Sum DDT årsmiddelverdier).

3.3 Virkninger av trender

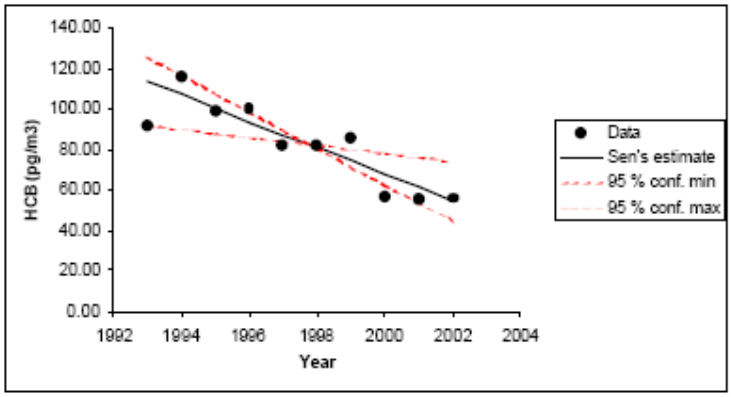
Selv om DDT-verdiene også fra Zeppelinstasjon er lave i en global sammenheng, fører denne lavkonsentrerte men kontinuerlige tilførselen av DDT-forbindelser til en betydelig opphoping i den arktiske næringskjeden. Det vises i høye konsentrasjoner funnet i isbjørn og polarmåke fra Svalbard og Bjørnøya (deWit et al. 2004)

4. Heksaklorbenzen - HCB

Heksaklorbenzen (HCB) er en forbindelse som tidligere ble brukt som fungicid (soppmiddel). Tilstedeværelsen i miljøet skyldes hovedsakelig industrielle utslipp som biprodukt fra ulike typer kjemisk produksjon.

4.1 Trender

Nivåene av HCB i dag ligger vanligvis mellom 20 og 40 pg/m^3 luft. Denne konsentrasjonen kan betraktes som en global bakgrunnskonsentrasjon som kan måles uansett hvor i verden prøven tas. Basert på en statistisk trendanalyse (Berg et al. 2004), ble det funnet at HCB har en tydelig nedgående tendens siden starten av målingene i 1992 (figur 5).



Figur 5: Tidstrender for HCB (heksaklorbenzen) i luft på Ny-Ålesund. I tillegg til datapunkter (svarte prikker) viser figuren også Sens trendestimat (heltrukket linje) samt linjene for ± 95% konfidensintervall (brutte linjer), Data etter Berg et al. 2004.

Liknende trender som har blitt påvist i luft fra Zeppelinstasjonen har også blitt funnet for andre AMAP stasjoner som Alert (Canada), Storhofdi (Island) og Pallas (Finland). For alle stasjoner i Arktis er det funnet en betraktelig reduksjon av HCB fra ca 80-100 pg/m^3 til ca. 40 pg/m^3 i dag. Dette skyldes stort sett reduksjon av utslipp fra kjemisk produksjon.

4.2 Årsaker til trender

Hovedkilden for HCB har forandret seg i løpet av de siste tiårene. Produksjonsprosessen av mange kjemiske produkter som plastikk etc. har blitt mer miljøvennlige. I tillegg har filterteknikken for å fjerne skadelige stoffer fra avgasser blitt betydelig forbedret. Dermed er en viktig kilde for HCB blitt betydelig redusert. I dag slippes HCB stort sett ut fra sekundærkilder som sediment og vannoverflater i arktiske strøk som permanent avdamper små menger av slike stoffer som tidligere var bundet i vannsøylen eller sediment/ jord.

4.3 Virkninger av trender

Nivåene av HCB i luft er betydelig høyere enn rapportert for PCB, men HCB er mye mindre giftig enn PCB-forbindelsene. HCB er en svært mobil organisk forbindelse som transporteres stort sett i gassfasen på grunn av høy flyktighet. Ved en akutt høy dose med eksponering for HCB, kan det oppstå betydelige helseeffekter inkludert

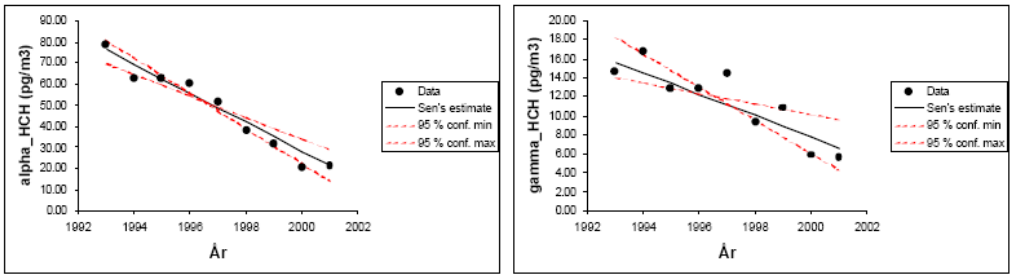
leverskade og utslett på huden. Men konsentrasjonene som er funnet i arktisk miljø er alt for lave til å kunne føre til slike effekter. Det finnes fortsatt svært lite kunnskap om langtids- og lavdoseeksponering. Dette gjelder alle klororganiske forbindelser inkludert HCB (de Wit et al. 2004).

5. Heksaklorsykloheksan - HCH

Heksaklosykloheksanisomerene (α– og γ-HCH) er de forbindelsene som dominerer i luftprøver fra Zeppelinstasjonen. Begge er hovedkomponenter i en teknisk blanding som ble brukt som insekticid (insektmiddel) fra 1940-tallet til begynnelsen av 1980-tallet. Deretter ble bruken av den tekniske blandingen forbudt; kun γ–HCH ble brukt som insekticid i ren form (> 95% = Lindan) internasjonalt.

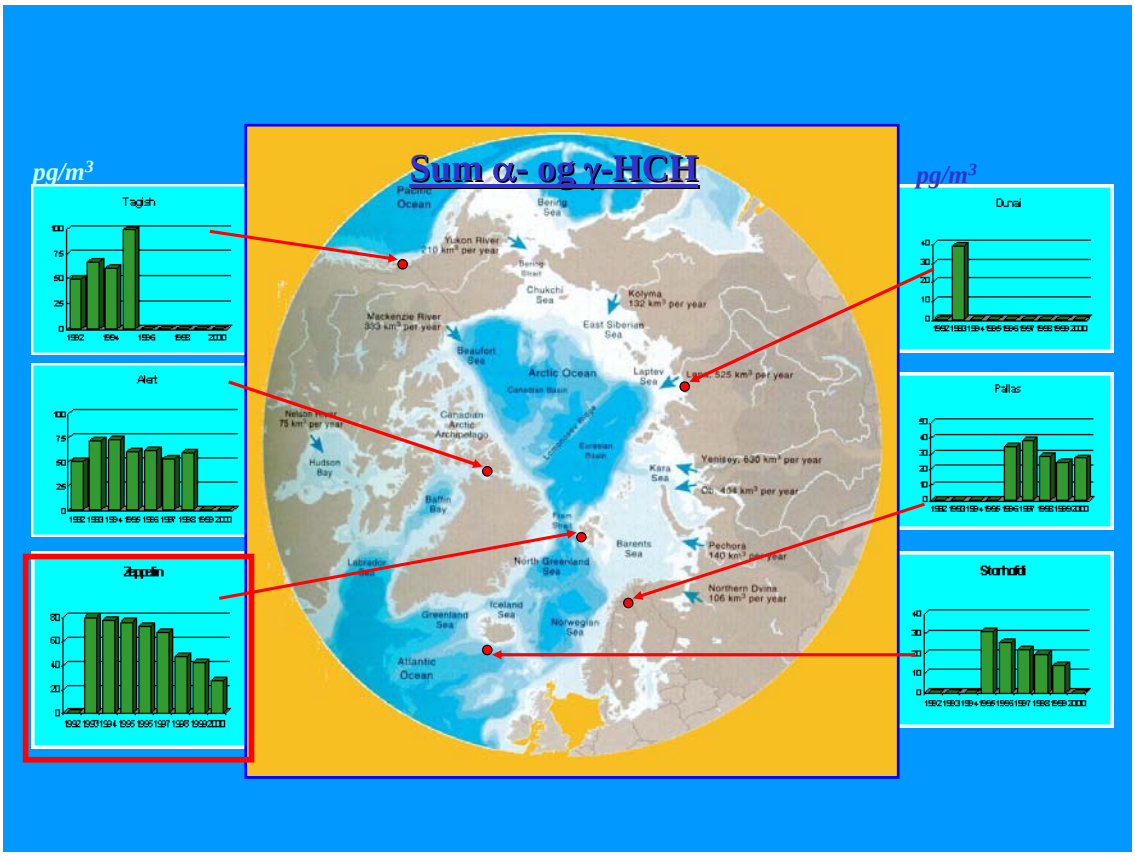
5.1 Trender

Internasjonale reguleringer og begrensning i sprøyting med HCH er et godt eksempel på at slike tiltak gjenspeiles også i langtidsovervåking i arktiske strøk. På Zeppelinstasjonen er det funnet en tydelig nedgående trend for α-HCH, mens kun en svak nedgående trend har blitt vist for γ-HCH som ble brukt i lindan (figur 6).

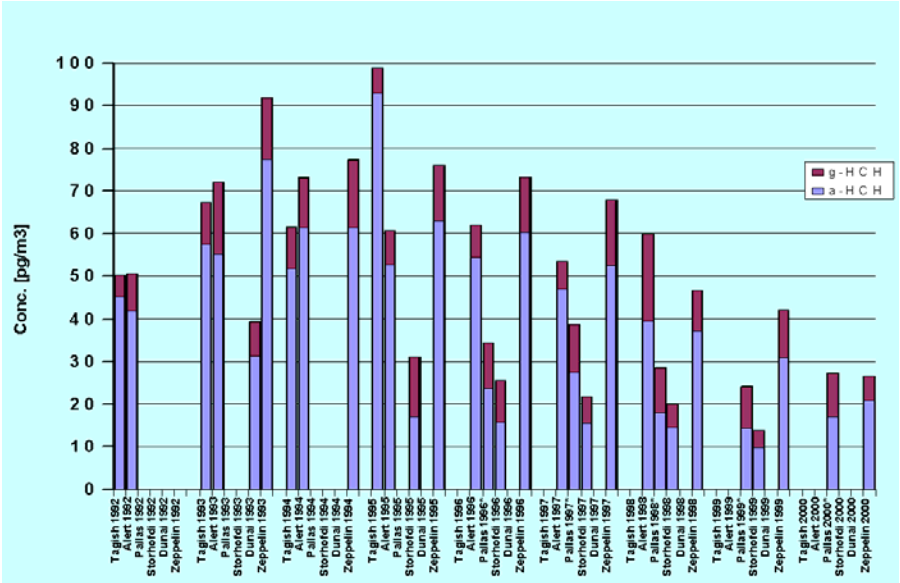


Figur 6: Tidstrender for α- og γ- HCH i luft fra Zeppelinstasjonen (Ny-Ålesund). I tillegg til datapunkter (årlige middelverdier, svarte dotter) viser figuren også Sens trendestimat (heltrukket linje) samt linjene for ± 95% konfidensintervall (brutte linjer).

Nedadgående trender spesielt for α-HCH har blitt rapportert og dokumentert for alle arktiske luftovervåkingsstasjoner (figur 7). Konsentrasjonene har minket fra rundt 80 pg/m^3 luft til ca 25 – 30 pg/m^3 sum HCH. Av dette er α-HCH fortsatt ca. 60-80% av sum HCH (= α- + γ-HCH) uansett prøvetakingssted, mens det relative bidraget av γ-HCH øker kontinuerlig i hvert fall for luft fra Zeppelinstasjonen (figur 8). Nivåene er høyere på de kandandiske stasjonene (50-60 pg/m^3) og Zeppelin (30 – 80 pg/m^3) sammenlignet med Finland (20-30 pg/m^3) og Island (10-20 pg/m^3).



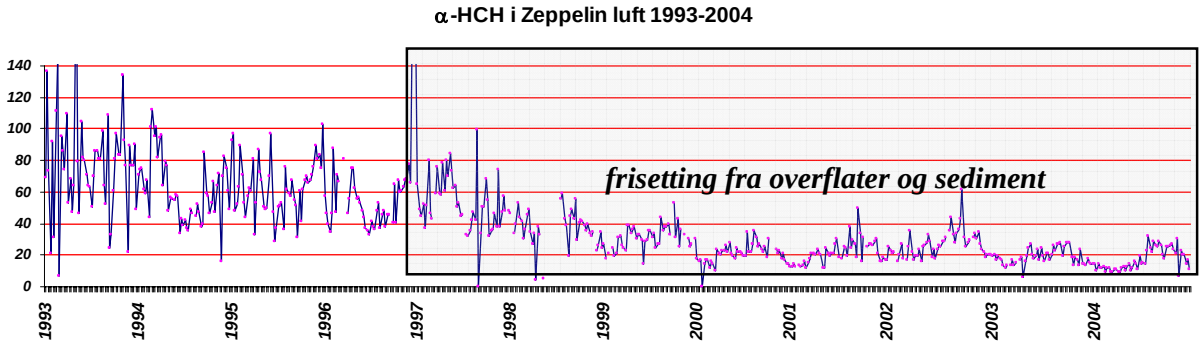
Figur 7: Sum heksaklorcycloheksan (α- og γ-HCH) årsmiddelverdier fra Arktiske Luftovervåkingsstasjoner (1992 – 2000).



Figur 8: α- og γ-HCH fordeling (årsmiddelverdier) for arktiske luftovervåkingsstasjoner (1992- 2000)

Selv om også andre stasjoner som Storhovdi og Pallas rapporterer signifikante nedgående trender for HCH, er trenden sterkest for Zeppelinstasjonen. Nivåene har gått ned fra nesten 100 pg/m^3 til i dag 30 pg/m^3 som årsmiddelverdi. Dette reflekterer

internasjonale tiltak for å redusere bruk av HCH i landbruk. Som en konsekvens av dette har det også blitt funnet en forandring i hovedkilden for HCH for arktisk luft. I dag ser man en tydelig årstidsavhengig konsentrasjonsfordeling for α-HCH i luft fra Zeppelinstasjonen (figur 9).



Figur 9: Konsentrasjonsfordeling av α-HCH (pg/m^3] i luftprøver fra Zeppelinstasjonen (1992 – 2004)

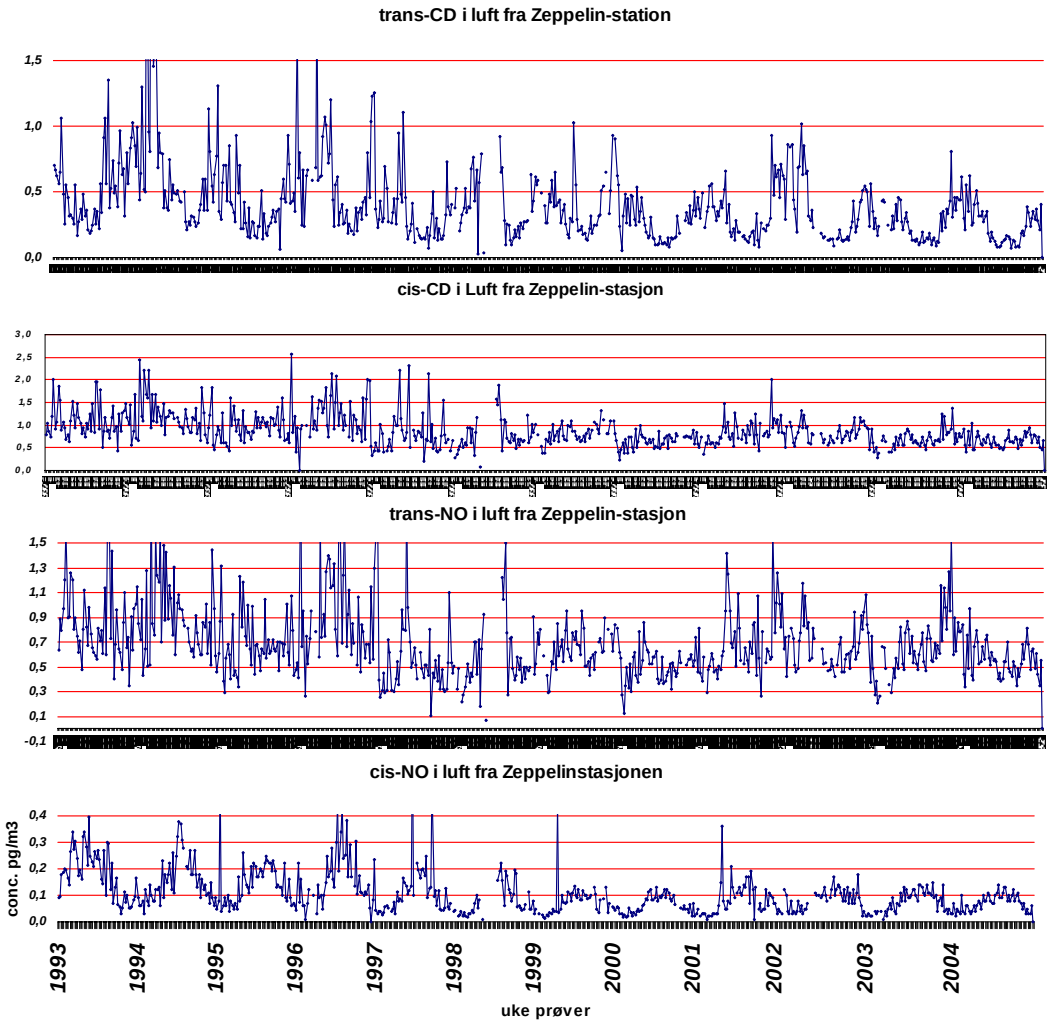
Mens ingen tydelig sesongvariasjoner fantes i perioden 1993 – 1997, er nivået for α-HCH betydelig redusert siden 1997. Samtidig finnes det signaler for økte konsentrasjoner i sommerhalvåret som tyder på en dominans av α-HCH som avdampes fra åpne havoverflater eller frigjøres fra sediment og jord (sekundærkilder).

5.3 Virkninger av trender

Denne trenden som er spesielt utpreget i luftovervåkingen på Zeppelinfjellet fører til at andelen av γ-HCH i sumfordelingen økes gradvis. Konsentrasjonsnivået av HCH er betydelig i luft, men potensialet for en uønsket effekt på naturlige prosesser i Arktis må betraktes som minimal siden akutt giftighet både for α- og γ-HCH er relativ lav. Det er derimot ingen tilfredsstillende kunnskap om langtidseffekter av lav-dose-eksponering for HCH-isomerene (de Wit et al. 2004).

6. Klordan

Klordaner er en gruppe syklodien-pesticider som har blitt brukt til insektbekjempelse stort sett i sub-tropiske strøk i USA, Mellomamerika og Asia. Klordaner finnes kun i svært lave konsentrasjoner i luftprøver fra Zeppelinfjellet. På Zeppelinstasjonen analyseres og kvantifiseres *cis- /trans*-klordan og *cis-/ trans*-nonaklor. Disse fire forbindelsene er hovedkomponentene (90%) i en teknisk blanding som består av 210 mulige isomerer. Klordanbruken i Europa har vært svært liten. Derfor antar man i dag at atmosfærisk langtransport av klordan stort sett kommer fra Amerika og Asia.

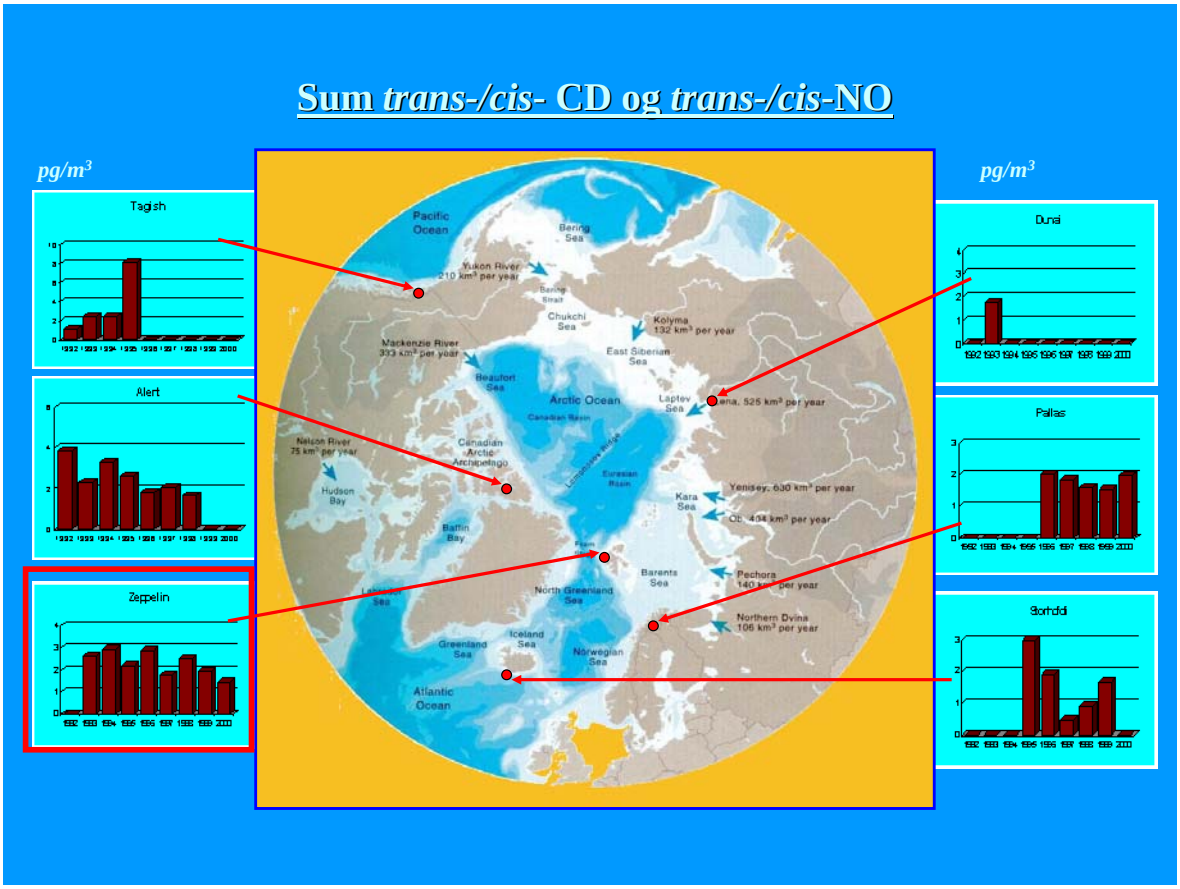


Figur 10: *trans-/ cis*-klordan (*trans- / cis*-CD) og *trans-/ cis*-nonaklor (*trans-/ cis*-NO) i luft fra Zeppelinfjellet (pg/m^3) i perioden 1993 – 2004.

6.1 Trender

Indikasjoner på fallende konsentrasjoner fra 1993 – 2004 er tydelig for *trans*–CD og *cis*-NO, men disse trendene er ikke signifikante (95% konfidens). C*is*-CD er hovedkomponenten i klordangruppen i luft fra Zeppelinstasjonen med et nivå som ligger uforandret på mellom 0.5 - 1.5 pg/m^3 gjennom hele måleperioden (figur 10). Klare årsavhengige fordelingsmønstre er funnet for *cis*-NO og *trans*-CD, hvorav *cis*-NO har høyere konsentrasjoner i sommerhalvåret, mens *cis*-CD er høyest om vinteren (figur 10). Dette tyder på at også for *cis*-NO er avdamping fra åpent hav og jord muligens hovedkilden i dag. Grunnen til det sesongavhengige konsentrasjonsmønsteret for *cis*-CD er ikke kjent ennå og må undersøkes nærmere.

Klordaner tilhører en viktig komponentgruppe for overvåking av miljøstabile klororganiske forbindelser i luft siden disse lett kan brukes til å spore kildene. Klordaner måles og kvantifiseres ved alle AMAP luftovervåkingsstasjoner i Arktis.



Figur 11: Sum klordan (pg/m^3) årsmiddelverdier fra arktiske luftovervåkingsstasjoner (1992 – 2000).

Det er relativt like nivåer av klordaner på alle stasjonene med typiske nivåer rundt 3 – 4 pg/m^3. Cis-klordan er den høyest konsentrerte isomeren for alle målestasjonene. For Alert er det rapportert en signifikant nedgående trend, mens for Zeppelin og de andre stasjonene kunne dette ikke bekreftes. Det antas at Alert har en betydelig andel av nordamerikanske kontinentale luftmasser som bidrar til forurensningsprofilen fordi stasjonen ligger betydelig nærmere denne kilden. Zeppelin og de andre stasjonene har sterk innflytelse fra europeiske og asiatiske luftmasser som bidrar til forurensningsprofilen.

6.3 Virkninger av trender

Nivåene av klordaner er svært lave og vanligvis nær deteksjonsgrensen for den standard analysemetoden. Ved en akutt høydose-eksponering med klordaner, kan det oppstå betydelige helseeffekter som leverskade og utslett på huden. Men konsentrasjonene som er funnet i arktisk miljø er alt for lave for å kunne føre til slike effekter. Det finnes fortsatt svært lite kunnskap om langtids- og lavdoseeksponering (de Wit et al. 2004).

7. Litteratur

Berg T., R. Kallenborn, S. Manø & H. Th. Uggerud (2004a) Tidstrender i atmosfæriske konsentrasjoner av tungmetaller og persistente organiske miljøgifter. *Statlig Program for Forurensningsovervåking, rapport 883/03*: pp. 24.

Berg T, R. Kallenborn & S. Manø (2004b) Temporal Trends in Atmospheric Heavy Metal and Organochlorine Concentrations at Zeppelin, Svalbard. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research, 36/3*: 283–290.

deWit C.A., A. T. Fisk. K.E. Hobbs and D.C.G. Muir, AMAP 2002: *Persistent Organic Pollutants in the Arctic*. AMAP Secretariat, Oslo, Norway, pp.309