

# **Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen**

## **Tropospheric Ozone Variations in Polar Regions**

---

**Silke Wessel**

**Ber. Polarforsch. 224 (1997)  
ISSN 0176 - 5027**

Silke Wessel

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung  
Forschungsstelle Potsdam, Telegraphenberg A43  
D-14473 Potsdam, Bundesrepublik Deutschland

Die vorliegende Arbeit wurde im September 1996 dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie)  
der Universität Bremen als Dissertation vorgelegt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>5</b>
<b>Summary</b>	<b>9</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>2. Theorie</b>	<b>17</b>
2.1 Klimatologische Charakterisierung der Polarregionen . . . . .	17
2.1.1 Klimatologie der Arktis . . . . .	17
2.1.2 Klimatologie der Antarktis . . . . .	20
2.2 Chemische Charakterisierung der arktischen und antarktischen Troposphäre . . . . .	22
2.2.1 Theorie der Aerosole . . . . .	22
2.2.2 Chemische Zusammensetzung der arktischen und antarktischen Troposphäre . . . . .	26
2.3 Klimatologie des arktischen und antarktischen troposphärischen Ozons . . . . .	28
2.3.1 Klimatologie des arktischen troposphärischen Ozons . . . . .	28
2.3.2 Klimatologie des antarktischen troposphärischen Ozons . . . . .	31
2.4 Chemie des troposphärischen Ozons in Polargebieten . . . . .	36
2.4.1 Quellen und Senken des troposphärischen Ozons . . . . .	36
2.5 Besonderheiten des starken Ozonabbaus in Polarregionen . . . . .	39
<b>3. Meßorte und Meßdaten</b>	<b>45</b>
3.1 Meßorte . . . . .	45
3.2 Meßkampagnen und Datenmaterial . . . . .	47
<b>4. Meßverfahren</b>	<b>51</b>
4.1 Ozonmessungen in der Troposphäre . . . . .	51

4.1.1	Messungen der vertikalen Ozonverteilung in der Troposphäre . . . . .	51
4.1.2	Messung des Bodenozens mit einem Daisibi-Ozonalysator . . . . .	53
4.1.3	Messung des Bodenozens nach einem naßchemischen Verfahren . . . . .	55
4.2	Messung der Größenverteilung, der Konzentration und der chemischen Zusammensetzung von Aerosolen in der Troposphäre . . . . .	57
4.2.1	Messung der Größenverteilung und der Teilchenkonzentration von Aerosolen . . . . .	57
4.2.2	Aerosolsammlung auf Filtern . . . . .	59
4.3	Messung von Wasserstoffperoxid in der Troposphäre . . . . .	66
4.4	Meteorologische Messungen an der Koldewey-Station und der Neumayer-Station . . . . .	70
4.5	Trajektorien . . . . .	70
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>73</b>
5.1	Definition troposphärischer Ozonminima in Polarregionen . . . . .	73
5.2	Zeitliche und räumliche Charakterisierung troposphärischer Ozonminima in der Arktis und Antarktis . . . . .	76
5.2.1	Systematik der troposphärischen Ozonminima . . . . .	76
5.2.2	Zeitliche Charakterisierung der troposphärischen Ozonminima . . . . .	79
5.2.3	Räumliche Charakterisierung troposphärischer Ozonminima . . . . .	82
5.3	Beschreibung der dynamischen Prozesse während der troposphärischen Ozonminima in der Arktis und in der Antarktis . . . . .	87
5.3.1	Fallstudie: Beschreibung dynamischer Prozesse während troposphärischer Ozonminima in der Arktis . . . . .	87
5.3.2	Gesamtanalyse troposphärischer Ozonminima in der Arktis . . . . .	90
5.3.3	Fallstudie: Beschreibung dynamischer Prozesse während troposphärischer Ozonminima in der Antarktis . . . . .	94
5.3.4	Gesamtanalyse troposphärischer Ozonminima in der Antarktis . . . . .	97
5.3.5	Zusammenfassung der dynamischen Analyse troposphärischer Ozonminima . . . . .	105
5.4	Analyse chemischer Komponenten während troposphärischer Ozonminima in der Arktis . . . . .	106
5.4.1	Größenverteilung der Aerosole während der Meßkampagnen 1994 und 1995 . . . . .	106
5.4.2	Aerosolkonzentration während der Meßkampagnen 1994 und 1995 . . . . .	107
5.4.3	Chemische Zusammensetzung der Aerosole während der Meßkampagnen 1994 und 1995 . . . . .	108
5.4.4	Korrelation der chemischen Zusammensetzung der Aerosole mit der Größenverteilung der Aerosole . . . . .	110

5.4.5 Wasserstoffperoxidkonzentrationen während der Meßkampagnen 1994 und 1995 .....	112
5.4.6 Vergleich der Aerosol- und Bodenozonkonzentrationen .....	113
5.4.7 Vergleich der Konzentration ionischer Aerosolkomponenten mit den Bodenozonkonzentrationen .....	115
5.4.8 Vergleich der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentrationen mit den Bodenozonkonzentrationen .....	116
5.4.9 Zusammenfassung der chemischen Analyse troposphärischer Ozonminima .....	117
<b>6. Diskussion</b>	<b>119</b>
6.1 Hypothese zum Ablauf des troposphärischen Ozonabbaus .....	131
<b>7. Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>A. Ozonsondenaufstiege während der troposphärischen Ozonminima in der Arktis</b>	<b>153</b>
<b>B. Ozonsondenaufstiege während der troposphärischen Ozonminima in der Antarktis</b>	<b>163</b>
<b>C. Beschreibung der Transportwege während troposphärischer Ozonminima in der Arktis</b>	<b>167</b>
<b>D. Eiskarten während der troposphärischen Ozonminima in der Arktis</b>	<b>173</b>
<b>E. Ozonsondenaufstiege während mariner Luftmassentransporte in der Arktis</b>	<b>177</b>
<b>F. Beschreibung des Transportmodells</b>	<b>185</b>
<b>Danksagung</b>	



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine umfangreiche Analyse zur Beschreibung der chemischen und dynamischen Prozesse während troposphärischer Ozonminima in der Arktis und Antarktis durchgeführt. Ziel war es, die Quellregion des Ozonabbaus sowie den auslösenden ozonabbauenden Mechanismus zu benennen, die Effizienz heterogener Reaktionen zur Regenerierung nichtreaktiver Bromverbindungen während des Ozonabbaus zu ermitteln und den Transport der ozonarmen Luftmassen zum Meßort zu untersuchen.

Um dieser Aufgabenstellung gerecht zu werden, wurden folgende Parameter ausgewählt: Es erfolgte erstens die Messung des zeitlichen Verlaufs der Bodenozonkonzentrationen sowie das vertikale Verhalten der Ozonkonzentrationen während der Ozonminima. Dieses Datenmaterial wurde für eine Systematisierung der troposphärischen Ozonminima in beiden Polarregionen herangezogen und bildete weiterhin die Grundlage für weitere Untersuchungen der Minima in Bezug auf die verbliebenen Parameter. Die Messung der chemischen Zusammensetzung der Aerosole war in Bezug auf Seesalz-Bromid als Quelle der ozonzerstörenden Bromatome und im Hinblick auf den Einfluß anthropogener Sulfat-Aerosole auf den Ozonabbau von Interesse. Die Analyse der Größenverteilung und Konzentration der Aerosole ist für die Ermittlung der durch Aerosole für heterogene Reaktionen zur Verfügung stehenden Oberfläche von Bedeutung. Informationen über die Oxidationskapazität der ozonarmen Luftmassen liefert die Messung der Wasserstoffperoxidkonzentrationen in der Gasphase. Für eine Analyse der Luftmassenbewegung wurde das vertikale und horizontale Verhalten der meteorologischen Parameter Temperatur, relative Feuchte, Windrichtung und Windgeschwindigkeit sowie Wetterkarten und Trajektorien herangezogen.

Für die Messung dieser Komponenten wurden in Ny-Ålesund, Spitzbergen, 1994 und 1995 zwei Meßkampagnen während des polaren Frühlings und Frühsommers im Zeitraum März bis Juni durchgeführt. Neben den regulären Ozonsondenaufstiegen der Kol-

dewey-Station wurden während der Ozonminima verstärkt Ozonsonden gestartet. Kontinuierliche Bodenozonmessungen standen sowohl 1994 als auch 1995 zu Verfügung. Weiterhin erfolgte die Messung der Teilchendichte sowie der Größenverteilung von Aerosolen mit Hilfe eines optischen Partikelzählers (LAS-X). Adsorption auf Teflon- und Zellulose-Filtern mit anschließender Analyse per Ionenchromatographie lieferte Informationen über die chemische Zusammensetzung der Aerosole, besonders im Hinblick auf den Bromid- und Sulfatgehalt. Ein Wasserstoffperoxid-Analysator stand für die Untersuchung von  $H_2O_2$  in der Gasphase sowie in Schnee- und Regenproben zur Verfügung. Die Luftmassen wurden mittels meteorologischer Daten sowie durch Rückwärtstrajektorien charakterisiert.

Für die Analysen der antarktischen Ozonminima in den Jahren 1992 und 1993 wurde sowohl für die japanische Syowa Station als auch für die deutsche Neumayer-Station vorhandenes Datenmaterial zur Auswertung herangezogen. Es standen für beide Stationen kontinuierliche Messungen der Bodenozonkonzentrationen zur Verfügung. An der Neumayer-Station konnte weiterhin die vertikale Verteilung der Ozonkonzentrationen an Hand der regulären Sondierungen beobachtet werden. Wetterkarten der südlichen Hemisphäre sowie Trajektorien, gerechnet für die Neumayer-Station, gaben Auskunft über die Herkunft von Luftmassen.

Als Ergebnis der Analysen wurde gefunden, daß in beiden Polarregionen in Ny-Ålesund, an der Neumayer-Station und an der Syowa Station, ein sporadisches Auftreten troposphärischer Ozonminima während des polaren Frühlings beobachtet werden konnte. In der Antarktis konnten Ozonminima während der Polarnacht, als Folge eines Transportes der ozonarmen Luftmassen aus Regionen mit Sonneneinstrahlung zum Meßort, registriert werden. Anthropogener Einfluß auf den troposphärischen Ozonabbau kann in der Arktis und in der Antarktis ausgeschlossen werden, da troposphärische Ozonminima in beiden Regionen in einer anthropogen unbelasteten Atmosphäre registriert wurden. Die räumliche Ausdehnung der ozonarmen Luftmassen liegt horizontal bei durchschnittlich 800 km bis 1400 km, vertikal bei 600 m bis 1200 m. Eine freie Inversion bildet prinzipiell die obere Grenze der ozonarmen Schicht zur freien Troposphäre. Innerhalb dieser Schicht weist eine stabile Schichtung auf eine geringe Durchmischung hin. Quellgebiete der ozonarmen Luftmassen sind die Regionen mit Sonneneinstrahlung der eisbedeckten polaren Ozeane in der Arktis und Antarktis. Von dort werden sie zum Meßort transportiert. Eine Besonderheit des Verhaltens ozonarmer Luftmassen konnte in der Antarktis beobachtet werden. An der Neumayer-Station wurde in zwei Ozonsondenaufstiegen in Bodennähe kontinentaler Einfluß durch katabatische Winde registriert, was zu einer Hebung der ozonarmen Luftmasse führte. Das Ozonminimum ist in diesen Fällen erst in etwa 500 m Höhe meßbar.

Während der Frühjahrskampagnen in Ny-Ålesund konnten Informationen über die che-



mische Zusammensetzung der ozonarmen Luftmassen sowie über das Verhalten der Aerosole im arktischen Frühling gewonnen werden: Partikuläre Bromverbindungen, gemessen über die Adsorption auf Filtermaterialien, zeigen maximale Konzentrationen während der Ozonminima. Diese Antikorrelation ist ein Hinweis auf einen photochemischen Abbau von Ozon unter der Beteiligung von reaktiven Bromatomen, wie es bereits von Barrie et al. (1988) postuliert wurde. Niedrige Aerosolkonzentrationen im Akkumulations Mode während der Ozonabnahmen deuten auf reine, nicht anthropogen belastete Luftmassen hin, da Aerosole in diesem Größenbereich hauptsächlich aus anthropogenen Sulfat-Aerosolen bestehen, wie die chemische Analyse der Aerosole zeigte. Die Effizienz heterogener Reaktionen zur Regenerierung nichtreaktiver Bromverbindungen an der durch Aerosole potentiell zur Verfügung stehenden Oberfläche ist auf Grund der niedrigen Aerosolkonzentrationen fraglich. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen Wasserstoffperoxid in der Gasphase und Ozon konnte nicht registriert werden.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Hypothese entwickelt, um den Ozonabbau in der Arktis und in der Antarktis in Bezug auf die Quelle der reaktiven, ozonzerstörenden Bromverbindungen, den chemischen Reaktionsmechanismus der Ozonzerstörung und den Transport der ozonarmen Luftmassen zum Meßort zu beschreiben. Diese Hypothese beinhaltet vier Aussagen

- 1) Akkumulation von Seesalz-Aerosolen auf der Schneeoberfläche, in der Region zwischen der Sommer- und Winter-Eisgrenze der Polarregionen, während des polaren Winters.
- 2) Freisetzung des akkumulierten Seesalz-Bromids durch Oxidation von Wasserstoffperoxid bei Sonnenaufgang: Wasserstoffperoxid gelangt durch Niederschlagsereignisse in die Schneeoberfläche. In der wässrigen Umgebung der Schneeoberfläche ist es in der Lage Bromid zu molekularem Brom zu oxidieren, welches in die Gasphase übertritt.
- 3) Photolyse des molekularen Broms zu reaktiven Bromatomen und Reaktion mit Ozon.
- 4) Transport der ozonarmen Luftmasse zum Meßort.

Basierend auf diesen vier Prozessen wurde eine Modellrechnung erstellt. Das Ergebnis dieser Modellrechnungen ist, daß bei der Freisetzung des Bromids durch den postulierten Mechanismus das in der Schneeoberfläche akkumulierte Bromid der limitierende Faktor ist. Es kann jedoch in beiden Polarregionen ausreichend Bromid freigesetzt werden, so daß ein Ozonabbau in dem Maße, wie er beobachtet wurde, erklärt werden kann, wenn günstige meteorologische Bedingungen eine Akkumulation des Broms in der Luftmasse ermöglichen. Weiterhin können die ozonarmen Luftmassen einige tausend Kilometer transportiert werden, bevor sie sich durch Durchmischung mit der umgebenden ozonrei-

chere Luft regenerieren. Es konnten potentielle Quellregionen für den troposphärischen Ozonabbau benannt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es durch die umfangreiche Analyse der dynamischen und chemischen Prozesse während der troposphärischen Ozonminima gelungen ist, ein Modell zur Beschreibung des photochemischen Ozonabbaus in polaren Regionen zu entwickeln. Die Beobachtbarkeit der Ozonminima ist demzufolge limitiert durch die sporadisch auftretenden Niederschlagsereignisse und dem Transport aus potentiell zur Verfügung stehenden Quellregionen zum Meßort. Ein wichtiges Ergebnis für weitere Untersuchungen der antarktischen Ozonminima ist der Einfluß kontinentaler, katabatischer Winde, welche zu einer Hebung der ozonarmen Luftmassen führen. Für die vollständige Erfassung dieser Minima sind hochaufgelöste Vertikalmessungen der Ozonkonzentrationen notwendig.

## Summary

An extensive analysis for the description of chemical and dynamical processes during tropospheric ozone minima in the Arctic and Antarctic was carried out in this work. One main task was the analysis of the source regions of tropospheric ozone destruction and the following transport of ozone depleted air masses to the measuring site. Furtheron the ozone destruction mechanism itself should be examined as well as the efficiency of heterogeneous reactions for the regeneration of non-reactive bromine compounds, which seems to be necessary because bromine may be the key component in the destruction of tropospheric ozone in polar regions.

The following parameters were chosen to tackle these problems. First the horizontal and vertical behaviour of tropospheric ozone during the ozone minima were measured. With these data the ozone minima in both polar regions were systematized. Additionally, these data are the basis for all investigations of tropospheric ozone minima with respect to other parameters like aerosols, hydrogenperoxide and meteorological components. The chemical composition of aerosols was analysed in order to get information on bromide from sea-salt aerosols and on sulphate aerosols. Bromide from sea-salt aerosols may be the source of ozone destroying bromine compounds. It is important also to know the role of anthropogenic sulphate aerosols on the ozone destruction. To determine the surface of aerosols which is available for heterogeneous chemical reactions, the aerosol number concentrations and the size distribution had to be analysed. Hydrogenperoxide measurements in the gasphase were used to investigate the oxidation capacity of ozone depleted air masses. The horizontal and vertical behaviour of temperature, relative humidity, wind direction and wind speed as well as weather charts and trajectories were used to examine the transport of the ozone poor air masses.

In 1994 and 1995 two measuring campaigns were carried out during polar spring and summer (March to June) in Ny-Ålesund, Spitzbergen, in order to measure all parameters listed above. Beside the regular starts of ozone sondes at the Koldewey-Station intensive

ozone soundings were carried out during the ozone minima. For both years, 1994 and 1995, continuous surface ozone data are available. Number concentrations and the size distribution of aerosols were measured by means of an optical particle counter (LAS-X). Adsorption of aerosols on teflon and cellulose filters and later analysis by ionchromatography gave information on the chemical composition of aerosols, specially with respect to bromide and sulphate. For the investigations of hydrogenperoxide in the gasphase as well as in rain and snow samples, a hydrogenperoxide analyser was used. The characterisation of air masses was done by interpreting the meteorological data and trajectories. Existing data were used for the analysis of Antarctic tropospheric ozone minima in 1992 and 1993 at the Japanese Syowa Station and the German Neumayer-Station. Continuous surface ozone data are available for both stations whereas the vertical behaviour of ozone could be investigated by ozone soundings at the Neumayer-Station. Weather charts of the southern hemisphere and trajectories, calculated for the Neumayer-Station, gave informations on the origin of air masses.

In both polar regions at all three stations, at Ny-Ålesund, the Neumayer-Station and the Syowa Station, ozone minima could be observed sporadically during polar springtime. At the Antarctic stations it was also possible to observe ozone minima already during the polar night, due to transport of ozone depleted air parcels from sunlight regions to the measuring site. Anthropogenic influence on the ozone destruction can be ruled out, because in both polar regions ozone minima were detected in an unpolluted environment. The horizontal extension of the ozone depleted air masses was on average 800 km to 1400 km, the vertical extension on average 600 m to 1200 m. Generally a capping inversion defined the upper limit of the vertical extension of the ozone depleted layer. Within this layer there is only marginal mixing, because of a stable stratification. The source regions of these air masses are located in sunlight regions of the marine, ice-covered polar oceans of the Arctic and Antarctic, from where they are transported to the measuring sites. One interesting phenomenon could be observed at the Antarctic Neumayer-Station. Because of continental katabatic winds, the ozone poor air masses coming from the marine, ice-covered ocean were lifted up. As a result the ozone minimum can only be measured above 500 m which can be seen in two ozone soundings in September 1993.

During the spring campaigns 1994 and 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen, information on the chemical composition of ozone depleted air parcels as well as on the behaviour of aerosols during polar spring are available. Particular bromine compounds, measured by adsorption on filters, showed highest concentrations during the ozone minima. This anticorrelation supports a photochemical destruction mechanism of ozone by molecular bromine as it was postulated by Barrie et al. (1988). On the other hand low aerosol concentrations in the accumulation mode during the ozone depletion events refer to clean, unpolluted air masses. Aerosols in the accumulation mode mainly consist of anthropogenic sulphate ae-

rosols as is shown by comparison of the number concentrations, the size distributions and the chemical composition of aerosols. This means the efficiency of heterogeneous reactions on aerosol surfaces in this size range for the regeneration of non-reactive bromine compounds is questionable, due to the small available surface area. Further there was no obvious significant correlation between hydrogenperoxide and ozone concentrations.

Based on these results an ozone depletion scenario was developed in order to describe the tropospheric ozone depletion in the Arctic and Antarctic with respect to the source of reactive, ozone destroying bromine compounds, the chemical mechanism of ozone destruction as well as the transport of air masses to the measuring site. This hypothesis comprises four statements

- 1) Sea-salt aerosols can be accumulated on the snow surface during polar winter in the region between the boundaries of summer and winter sea-ice.
- 2) The accumulated sea-salt bromide can be liberated by oxidation with hydrogenperoxide after polar sunrise: Hydrogenperoxide can also be accumulated on the snow surface through precipitation, this means snow and rain. Inside the liquid layer of the snow surface hydrogenperoxide is capable to oxidize bromide to molecular bromine which is then liberated to the gasphase.
- 3) Molecular bromine will be photolysed forming reactive bromine atoms which react with ozone and initiate a catalytic ozone destruction.
- 4) The ozone depleted air parcel is transported to the measuring site.

Based on these four steps a model calculation was established. As a result of these calculations one can see, that when considering the postulated mechanism, the accumulated bromide on the snow surface must be the limiting factor of this reaction. But, nevertheless, in both polar regions sufficient bromine can be liberated by this mechanism to explain the observed ozone depletion events if favourable meteorological conditions support an accumulation of bromide inside the boundary layer. Additionally the ozone poor air masses can be transported several thousand kilometres until regeneration through mixing with the surrounding ozone rich air occurs. This way it was possible to identify potential source regions for the tropospheric ozone depletion.

Summing up it can be said, that by means of a detailed analysis of the chemical and dynamical processes during tropospheric ozone minima, it was possible to establish an ozone depletion scenario which describes the photochemical ozone destruction in polar regions. From this it can be seen that the observation of ozone minima is limited by pre-

precipitation, which occurs irregularly, and the transport from the potential source regions to the measuring site. Another important observation for further investigations of Antarctic ozone minima is the influence of continental katabatic winds which leads to elevated ozone depleted air masses. To analyse these ozone depletion events in detail, high-resolution measurements of the vertical distribution of tropospheric ozone are necessary.

## 1. Einleitung

Ozon ist eines der wichtigsten Spurengase in der Troposphäre, da es deren chemische Zusammensetzung kontrolliert. Durch die Biosphäre und durch zivilisatorische Einflüsse werden beachtliche Mengen an Spurengasen in die Atmosphäre eingebracht. Die Folge wäre eine rasche Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Luft, wenn nicht Selbstreinigungsprozesse der Atmosphäre dies verhindern würden. Die eingebrachten Komponenten werden durch Photooxidation in wasserlösliche Substanzen umgewandelt und können durch Auswaschprozesse aus der Luft entfernt werden. Auslöser dieser Photooxidation ist das OH-Radikal, welches in einer durch UV-Strahlung initiierten Reaktion zwischen Ozon und Wasser gebildet wird. Auf diese Weise wird die zentrale Rolle des Ozons in der Troposphäre deutlich.

Die Bildung von Ozon erfolgt primär in der Stratosphäre, von wo aus es durch Austauschprozesse in die Troposphäre gelangt. In der Troposphäre kann es außerdem über Prozesse entstehen, an denen hauptsächlich anthropogene Stickstoffverbindungen und sowohl natürliche als auch anthropogene Kohlenwasserstoffe beteiligt sind. Der Ozonabbau verläuft überwiegend über die Photolyse und Deposition von Ozon.

Eine regionale und globale Änderung dieser Photooxidantien und damit der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre hat Auswirkungen auf die Umwelt, da Ozon zum Beispiel als Treibhausgas klimawirksam sein kann oder durch seine Giftigkeit für Lebewesen von unmittelbarer Bedeutung ist. Um diese Auswirkungen abschätzen zu können ist es erforderlich, die wesentlichen chemischen Prozesse und Transportvorgänge, welche die Spurengasverteilung in der Atmosphäre beeinflussen, zu verstehen. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, sich zunächst mit Prozessen in unbelasteten oder wenig belasteten Gebieten zu befassen, um das Verhalten von Spurenstoffen in einer natürlichen Umgebung zu erforschen, bevor man sich komplexeren Vorgängen in belasteten Regionen widmet. Die Polarregionen Arktis und Antarktis stellen weitgehend unbelastete Gebiete dar, welche sich für solche Analysen anbieten. An den Stationen des Alfred-

Wegener-Instituts für Polar- und Meeresforschung (AWI) stehen für entsprechende Untersuchungen langjährige Datenreihen der vertikalen Verteilung des atmosphärischen Ozons in der Arktis und Antarktis durch Ballonsondierungen zur Verfügung, von denen der troposphärische Teil genutzt werden kann. In der Antarktis wird weiterhin kontinuierlich bodennahes Ozon gemessen.

In der Arktis, wie zum Beispiel in Alert, Kanada (82°N, 62°W), oder Barrow, Alaska (71°N, 156°W), zeigen Messungen der bodennahen Ozonkonzentration starke Variationen während des arktischen Frühlings, in deren Verlauf die Konzentrationen innerhalb weniger Stunden zeitweise bis zur Nachweisgrenze abfallen können (Barrie et al., 1988, Bottenheim et al., 1990). Diese extremen Abnahmen der Bodenozonkonzentrationen, sogenannte troposphärische Ozonminima, wurden erstmals 1985 in Alert, Kanada (82° N, 62 °W) beobachtet (Barrie et al., 1988). Kontinuierliche Bodenozonmessungen, die seit 1992 vom National Institute of Polar Research (NIPR), Tokyo, Japan, in Ny-Ålesund, Spitzbergen (79°N, 12°O), durchgeführt werden, zeigen ebenfalls diese starken Abnahmen. Mehrere Studien weisen darauf hin, daß die Ozonminima mit einem Anstieg an auf Filtern angereicherten anorganischen Bromverbindungen gekoppelt sind (z.B. Barrie et al., 1988). Obwohl dieser Zusammenhang noch nicht vollständig verstanden ist, wird ein photochemischer, katalytischer Reaktionszyklus unter Einbezug reaktiver Bromatome für den Ozonabbau verantwortlich gemacht. Unklarheit herrscht insbesondere über den Ursprung der reaktiven Bromatome. Als Quellen für Bromatome kämen zum einen Bromoform, ein Abgabeprodukt von Algen, oder Bromid aus Seesalz-Aerosolen in Frage (Barrie et al., 1988, Finlayson Pitts et al., 1990). Weiterhin müssen neben primären Bromquellen heterogene Reaktionen zur Regenerierung nichtreaktiver Bromverbindungen beteiligt sein, um einen Ozonabbau in dem beobachteten Maße zu erklären. Diese heterogenen Reaktionen können an Aerosolen ablaufen (Fan und Jacob, 1992), sind aber auch an Eis- und Schneeoberflächen möglich (Hanson und Ravishankara, 1993). Der Einfluß anthropogener Komponenten wie z.B. von Stickstoffoxiden, in Zusammenhang mit der Freisetzung von Bromid aus Seesalz-Aerosolen (Finlayson-Pitts et al., 1990), und Sulfat-Aerosolen, als potentielle Oberfläche für heterogene Reaktionen (Fan und Jacob, 1992), ist ebenfalls noch nicht vollständig aufgeklärt.

Neben dem photochemischen Ozonabbau sind weiterhin die dynamischen Prozesse, welche die ozonarmen Luftmassen beeinflussen, von Interesse. Erste Messungen zeigen eine vertikale Ausdehnung der ozonarmen Luftmassen bis auf eine Höhe von 300 m bis 400 m (Anlauf et al., 1994). Eine freie Inversion bildet typischerweise eine obere Grenze dieser Schicht zur freien Troposphäre (Anlauf et al., 1994). Analysen der Luftmassenbewegung zeigen einen Transport der ozonarmen Luft aus der zentralen Arktis über eisbedeckte Gebiete zum Meßort (Anlauf et al., 1994). Um die Quellregionen der ozonarmen Luftmassen näher spezifizieren zu können, ist der Transportweg, den diese Luftmassen zurücklegen können, ohne durch Durchmischung mit der umgebenden ozonreicheren Luft regeneriert



zu werden, von Bedeutung. Vergleichbare Untersuchungen sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

Eine weitere offene Frage ist, ob die in der Arktis beobachteten troposphärischen Ozonminima ebenfalls in der Antarktis zu beobachten sind. Beobachtungen der Bodenozonekonzentrationen an der japanischen Antarktis-Station Syowa (69°S, 39°O) deuten an, daß dort ebenfalls vergleichbare Ozonabnahmen auftreten (Murayama et al., 1992). Ein Vergleich der Variation troposphärischer Ozonkonzentrationen in beiden Polarregionen ist insbesondere im Hinblick auf die im Gegensatz zur antarktischen Troposphäre in der Arktis vorhandene anthropogene Beeinflussung von Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den dynamischen und chemischen Prozessen, die den troposphärischen Ozonabbau in polaren Regionen auslösen bzw. beeinflussen. Es wurden folgende Schwerpunkte bei der Untersuchung der Ozonminima gesetzt:

- \* Systematisierung des horizontalen und vertikalen Verhaltens der Ozonkonzentrationen während der Ozonminima.
- \* Identifikation der Quelle reaktiver, für den Ozonabbau verantwortlicher, Bromverbindungen.
- \* Abschätzung der Beteiligung von Aerosolen an heterogenen Reaktionen zur Regenerierung nichtreaktiver Bromverbindungen.
- \* Analyse des Transportverhaltens der ozonarmen Luftmassen.

Um dieser Aufgabenstellung gerecht zu werden, wurden folgende Parameter zur Auswertung herangezogen:

Neben kontinuierlichen Bodenozonemessungen soll das vertikale Verhalten der Ozonkonzentrationen während eines Ozonminimums durch Ozonsondierungen charakterisiert werden.

Im Hinblick auf die Quelle reaktiver Bromverbindungen und den Einfluß anthropogener Sulfat-Aerosole wird die chemische Zusammensetzung der Aerosole bestimmt sowie deren Größenverteilung und Konzentration gemessen, um die potentiell für heterogene Reaktionen zur Verfügung stehende Oberfläche zu ermitteln.

Die Analyse von Wasserstoffperoxid wurde ausgewählt, um die Auswirkungen von extrem niedrigen Ozonkonzentrationen, wie sie während der Ozonminima beobachtet wurden, auf die Oxidationskapazität von Luftmassen zu analysieren. Wasserstoffperoxid ist ein Folgeprodukt der Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch OH-Radikale, welche wiederum durch Photolyse von Ozon entstehen. Auf diese Weise sind die Wasserstoffper-

oxidkonzentrationen eng mit der Konzentration des Ozons verknüpft.

Das Transportverhalten der ozonarmen Luftmassen wird über die Analyse der meteorologischen Parameter Temperatur, relative Feuchte, Windrichtung und Windgeschwindigkeit sowie über den Verlauf von Trajektorien charakterisiert.

In Ny-Ålesund, Spitzbergen, wurden umfangreiche Messungen aller aufgeführten Parameter zur Untersuchung troposphärischer Ozonvariationen, basierend auf zwei Meßkampagnen 1994 und 1995, durchgeführt. Die Kampagnen fanden in den Monaten März bis Juni, dem arktischen Frühling, statt. Für eine Studie der antarktischen Ozonminima ist eine dynamische Analyse, basierend auf dem horizontalen und vertikalen Verlauf der troposphärischen Ozonkonzentrationen, dem Verhalten meteorologischer Parameter und dem Verlauf von Trajektorien, vorgesehen. Hierfür wird vorhandenes Datenmaterial der antarktischen deutschen Neumayer-Station (78°S, 8°W) und der antarktischen japanischen Syowa Station herangezogen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Analyse chemischer und dynamischer Prozesse während troposphärischer Ozonminima in der Arktis und der Antarktis. Aus den Ergebnissen dieser Analysen soll ein Modell entwickelt werden, das zum einen den photochemischen Ozonabbau in polaren Regionen bezüglich der Quelle ozonzerstörender Substanzen und zum anderen den Transport der ozonarmen Luftmassen zum Meßort beschreibt.

Im folgenden 2. Kapitel dieser Arbeit wird zunächst der theoretische Hintergrund diskutiert, der für das Verständnis dieser Arbeit relevant ist. Im Anschluß daran erfolgt in Kapitel 3 und 4 eine Charakterisierung der Meßorte sowie eine Beschreibung der Meßinstrumente. Die Ergebnisse der Auswertung dieses Datenmaterials sind in Kapitel 5 beschrieben. Eine Diskussion und Interpretation der Ergebnisse schließt sich in Kapitel 6 an.

## **2. Theorie**

In diesem Kapitel wird der theoretische Hintergrund für die Untersuchung troposphärischer Ozonvariationen bereitgestellt. Hierzu werden zunächst die klimatologischen Eigenheiten der Arktis und Antarktis herausgearbeitet (Abschnitt 2.1). Die chemische Charakterisierung der arktischen und antarktischen Troposphäre erfolgt mit Schwerpunkt auf dem Verhalten und der Zusammensetzung troposphärischer Aerosole, da diese einen Indikator für anthropogen und natürlich beeinflusste Regionen darstellen (Abschnitt 2.2). Aus diesem Grund werden zunächst in Kapitel 2.2.1 kurz die für diese Arbeit wichtigen theoretischen Grundzüge in Bezug auf die Größenverteilung und Zusammensetzung der Aerosole behandelt. Es schließt sich die chemische Charakterisierung der Polarregionen in Kapitel 2.2.2 an. Das typische Verhalten des troposphärischen Ozons im Jahresgang und die Prozesse, die diesen Jahresgang beeinflussen, werden in Abschnitt 2.3 erläutert. Auf diese Weise kommt man in Abschnitt 2.4 zu den Reaktionsmechanismen, welche die troposphärische Ozonbildung, bzw. -zerstörung, bewirken. Es werden zunächst die allgemeinen Bildungs- und Zerstörungsmechanismen des Ozons beschrieben, bevor im letzten Kapitel (2.5) die speziellen Mechanismen, welche die troposphärischen Ozonvariationen in den Polarregionen beeinflussen, aufgeführt werden.

### **2.1 Klimatologische Charakterisierung der Polarregionen**

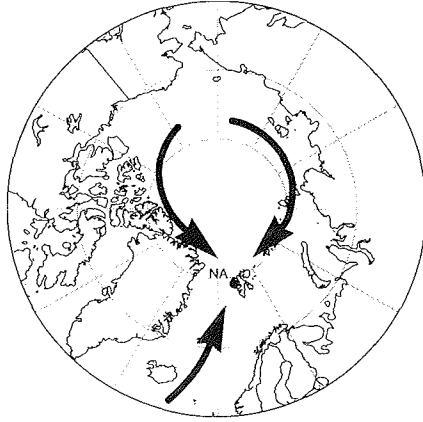
#### **2.1.1 Klimatologie der Arktis**

Die Arktis besteht aus einem fast ganzjährig eisbedeckten Ozean, umgeben von industrialisierten Kontinenten. Einen großen Einfluß auf das Verhalten der arktischen Troposphäre im Jahresgang übt der Wechsel von Polarnacht und Polartag aus. In Ny-Ålesund, Spitzbergen, herrscht vom 13. November bis zum 31. Januar vollständige Dunkelheit. In der Zeit vom 19. Februar bis zum 25. Oktober ist die Sonne oberhalb des Horizonts, Polartag

ist vom 17. April bis 27. August.

Eine wichtige Rolle beim Transport der Luftmassen zwischen mittleren Breiten und der Arktis spielt die Polarfront. Deren Bildung erfolgt an der Grenze zwischen den beiden Hauptluftmassen Tropikluft und Polarluft. Die Frontenbildung erfolgt am wirksamsten in einem sogenannten Deformationsfeld (Vieredruckfeld), welches sich aus der kreuzweisen Anordnung von zwei Zyklonen und zwei Antizyklonen zusammensetzt. Im Nordatlantik wären dies das Islandtief, das Grönlandhoch, ein Tief vor der Küste Nordamerikas sowie das Azorenhoch. Die Luftmassen werden längs der Deformationsachse dicht aneinander geführt und bilden auf diese Weise die Front. Ähnlich erfolgt die Entstehung einer pazifischen Polarfront. Da das Druckfeld nicht überall so beschaffen ist, daß eine Front entstehen kann, ist die Polarfront nicht als geschlossener Ring um die Arktis zu betrachten. Besonders über den Kontinenten, im Bereich der Hochdruckzellen, ist auf Grund der Strömungsverhältnisse eine Ausbildung nicht immer möglich. Die mittlere Lage der Polarfront ändert sich mit den Jahreszeiten. Im Winter liegt sie weiter südlich als im Sommer und ist auf Grund der stärkeren zonalen Temperaturdifferenzen besser ausgebildet. Demzufolge liegen die Kontinente während der Wintermonate nördlich der mittleren Lage der Polarfront (Liljequist und Cehak, 1984, Malberg, 1985). Anthropogen beeinflusste Luftmassen können auf diese Weise in Richtung Arktis transportiert werden. Im Sommer ist die Front dagegen soweit nach Norden verschoben, daß die industrialisierten Kontinente südlich liegen. Der Transport von Luftmassen aus mittleren Breiten in die Arktis in der unteren Troposphäre ist aus diesem Grund vermindert (Barrie, 1993).

Die Zirkulation in der Arktis hängt von der Lage der Hoch- und Tiefdrucksysteme ab. Die Wintermonate zeichnen sich im langjährigen Mittel durch zwei Antizyklonen über Sibirien und Kanada aus, welche durch einen Hochdruckrücken über dem Polarmeer verbunden sind. Im Nordatlantik befindet sich weiterhin das Islandtief und im Nordpazifik das Aleutentief (Vowinckel und Orvig, 1970, Barrie, 1993). Bedingt durch diese Anordnung der Systeme ergibt sich eine Hauptströmung der Luftmassen von Mittel- und West-Sibirien zum Pol und von dort sowohl südwärts, Richtung Grönland/Spitzbergen, als auch Richtung Westen, zum Kanadischen Archipel (Vowinckel und Orvig, 1970). Über das Islandtief kann atlantische Luft von Süden in Richtung der zentralen Arktis transportiert werden. Im Sommer entwickelt sich ein Tiefdruckgebiet über dem Pol, mit schwachen Hochdruckzellen an der Peripherie der Arktis (Vowinckel und Orvig, 1970). Insgesamt sind die Systeme so abgeschwächt, daß der Transport aus mittleren Breiten reduziert wird (Barrie, 1993). Aus diesem Zirkulationsmuster heraus bildet sich eine Hauptströmungsrichtung von der zentralen Arktis in Richtung der eurasischen Küste, mit Anströmung aus Nord-Osten sowie von der zentralen Arktis in Richtung der grönländischen Küste, mit einer starken Nord-West-Komponente. In den Übergangsjahreszeiten Frühling und Herbst formiert sich ein Hoch in der zentralen Arktis. Die Folge ist eine Hauptströmung entlang der eurasischen Küste nach Spitzbergen.



**Abbildung 2.1** Transportwege der Luftmassen nach Spitzbergen.

Die Transportwege nach Spitzbergen sind schematisch in Abb. 2.1 dargestellt.

Die vertikale Struktur der Troposphäre zeichnet sich durch Temperaturinversionen aus. In den polaren Gebieten sind Inversionen fast permanent während des gesamten Jahres zu beobachten. Es wird dabei zwischen Bodeninversionen und Höheninversionen unterschieden. Bodeninversionen entstehen hauptsächlich (etwa zu 80%) im Winter, wohingegen im Zeitraum Mai bis September freie Inversionen häufiger sind (Vowinckel und Orvig, 1970). Bodeninversionen bilden sich innerhalb einer schmalen Schicht direkt über dem Erdboden durch starke Strahlungsverluste an der Oberfläche aus. Höheninversionen oder freie Inversionen sind in einigen hundert Metern Höhe zu beobachten und entstehen hauptsächlich durch Vertikalbewegungen. Absinkende Luft wird aus höheren Schichten zum Erdboden transportiert und dabei adiabatisch erwärmt. Auf diese Weise bildet sich mit der Zeit eine neutrale Schichtung aus. An der oberen Grenze der Schicht entstehen gewöhnlich Temperaturinversionen, welche durch ihre starke Stabilität als Sperrschicht für Vertikalbewegungen wirken (Liljequist und Cehak, 1984). Ein Maß für die Stabilität der Luftschichten ist die potentielle Temperatur. Sie berechnet sich nach der Formel

$$(G1) \quad \theta = T \times \left[ \frac{1000}{p} \right]^{0,286}$$

$\theta$  = potentielle Temperatur [K]

$p$  = Druck [hPa]

$T$  = Temperatur [K]

(Roedel, 1992) und ist definitionsgemäß die Temperatur, die ein abgeschlossenes Luftpaket mit der absoluten Temperatur ( $T$ ) und dem Druck ( $p$ ) annehmen würde, wenn es trockenadiabatisch, d.h. ohne Kondensationsprozesse und ohne Wärmeaustausch mit der

Umgebung, auf den Standarddruck 1000 hPa überführt werden würde. Bei stabiler Schichtung nimmt die potentielle Temperatur mit der Höhe zu, bei neutraler bleibt sie konstant und bei labiler nimmt sie ab (Liljequist und Cehak, 1984). Da der Temperaturverlauf innerhalb der untersten Schicht der Troposphäre bei niedrigen Temperaturen, wie sie in den Polarregionen gegeben sind, annähernd einer Trockenadiabaten folgt, kann der Einfluß durch Kondensationsprozesse, entsprechend einer feuchtadiabatischen Temperaturänderung, vernachlässigt werden (Liljequist und Cehak, 1984). Im folgenden ist bei Verwendung der Begriffe stabil, labil und neutral immer die trockenadiabatische Temperaturänderung zugrunde gelegt.

Die Meereisbedeckung des arktischen Ozeans hat ihr Maximum während der Wintermonate mit  $6,3 \times 10^6 \text{ km}^2$ . Das Minimum liegt im August/September mit  $3,8 \times 10^6 \text{ km}^2$  (Parkinson et al., 1987).

Der Niederschlag ist im polaren Bereich generell niedrig und weist eine starke räumliche Variabilität auf. Im Jahresmittel findet man 150 mm bis 500 mm Niederschlag im Bereich von der zentralen Arktis bis zu den Randgebieten (Barrie, 1993). Der höchste Niederschlag fällt dabei im Sommer unter dem verstärkten Einfluß von Zyklonentätigkeit. Im Herbst und im Winter kann außerdem die Bildung von Eiskristallen beobachtet werden, wenn Feuchtigkeit über dem kalten arktischen Ozean kondensiert (Polarschnee). Die Deposition durch Eiskristalle trägt jedoch wenig zum gesamten Niederschlag bei (Vowinckel und Orvig, 1970).

### **2.1.2 Klimatologie der Antarktis**

Die Antarktis besteht aus einem schneebedeckten Kontinent umgeben von im Winter eisbedeckten Ozeanen. Einen Einfluß auf das Klima üben die astronomischen Bedingungen aus. In der Zeit vom 19. Mai bis 27. Juli herrscht in den Küstenregionen der Antarktis Polarnacht, während im Zeitraum 19. November bis 24. Januar 24 Stunden Sonneneinstrahlung das Wettergeschehen beeinflussen (Schwerdtfeger, 1984).

Ähnlich wie in der Arktis bildet sich auf der Südhalbkugel eine Front an der Grenze zwischen Tropikluft und polaren Luftmassen, in der Region der Westwindzone, im Zusammenspiel mit einer starken zyklonalen Aktivität aus (Shaw, 1988). Die geographische Lage der Front wird zusätzlich durch die Position des stratosphärischen Wirbels beeinflusst (Shaw, 1988). Die Westwindzone befindet sich im Winter etwa zwischen  $40^\circ\text{S}$  und  $60^\circ\text{S}$ , im Sommer zwischen  $50^\circ\text{S}$  und  $60^\circ\text{S}$  und ist durch starke zirkumpolare Winde ausgezeichnet (Schwerdtfeger, 1984). Im Gegensatz zur Arktis, wo während des polaren Winters die Kontinente nördlich der Polarfront liegen, liegt die antarktische Polarfront im Winter sowie im Sommer immer südlich der Kontinente mittlerer Breiten.

Die antarktischen Küstenstationen, die deutsche Neumayer-Station und die japanische

Syowa Station, befinden sich ganzjährig im Übergangsbereich zwischen dem kontinentalen Hochdrucksystem und marinen Tiefdruckgebieten. Der kontinentale Einfluß macht sich durch vom Pol nach Norden abfließende katabatische Winde bemerkbar. Die Winde werden durch die Corioliskräfte nach Osten abgelenkt und passieren so die beiden Stationen aus Richtung Süd-Ost bis Ost. Luftmassen mit Quellregionen über dem antarktischen Plateau werden als kontinentale Antarktisluft bezeichnet (Pfaff, 1993). Advektion von feuchter, mariner Luft ist dagegen mit Zyklonen gekoppelt (Wagenbach, 1995). Die Ursprungsgebiete dieser sogenannten marinen Polarluft liegen über dem antarktischen, eisfreien Ozean (Pfaff, 1993). Im Winter kann zusätzlich die Bildung mariner Antarktisluft beobachtet werden, welche sich über dem ca. 15 Breitengrade umfassenden eisbedeckten Gürtel vor der Küste der Antarktis formiert (Belitz, 1989). Innerhalb der Quellregionen von mariner Polarluft und mariner Antarktisluft, der Westwindzone, entspricht die Zyklonenbewegung einem nach Osten gerichteten Transport (Belitz, 1989). Im Winter ist in dieser Region eine erhöhte Zyklonenaktivität zu beobachten (Wagenbach, 1995). An den Meßorten hat man, bedingt durch die Zirkulation innerhalb der Zyklonen, vorherrschend Nordost- bis Ost-Winde beim Antransport mariner Luftmassen. Hier ist hinzuzufügen, daß die Umströmungsrichtung von Zyklonen auf der Südhemisphäre im Uhrzeigersinn, auf der Nordhemisphäre dagegen entgegen dem Uhrzeigersinn verläuft.

Es findet jedoch nicht nur horizontaler, sondern auch vertikaler Transport statt. In diesem Zusammenhang sind die Temperaturinversionen von großer Bedeutung. Die untere Troposphäre in der Antarktis ist durch ganzjährig auftretende Temperaturinversionen charakterisiert. Besonders ausgeprägt sind die Inversionen, bedingt durch die Abkühlung der Schneeoberfläche durch langwellige Strahlungsverluste, im Südwinter (Wagenbach, 1995). Die Inversionshöhe erreicht zum Teil eine vertikale Ausdehnung bis zu 2 km (Wamser und Gube-Lenhardt, 1989). Höheninversionen, wie sie für die Arktis beschrieben wurden, zeigen ebenfalls ein häufiges Auftreten.

Die Meereisbedeckung in der Antarktis erreicht im September ihr Maximum mit etwa  $22 \times 10^6 \text{ km}^2$ . Die nördliche Eisgrenze liegt in diesem Zeitraum zwischen  $60^\circ\text{S}$  und  $65^\circ\text{S}$ . Das Minimum der Eisbedeckung tritt im März mit  $4 \times 10^6 \text{ km}^2$  auf. Während der Sommermonate sind die angrenzenden Ozeane Atlantik, Pazifik und Indischer Ozean zum größten Teil eisfrei (Schwerdtfeger, 1984).

Messungen des Niederschlags sind auf Grund starker Winde und Schneedrift in der Antarktis sehr schwierig durchzuführen und dementsprechend ungenau. Neben Schnee und Regen ist der Niederschlag von Eiskristallen bei wolkenlosem Himmel ebenfalls zu berücksichtigen (Schwerdtfeger, 1984). Liljequist und Cehak (1984) geben ein Jahresmittel für den Niederschlag, für die antarktische Küstenregion bis etwa  $60^\circ\text{S}$ , von 125 mm bis 500 mm an.

Nachdem die Polarregionen im Hinblick auf ihre klimatologischen Eigenschaften be-

schrieben wurden, erfolgt nun eine Charakterisierung im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung der polaren Troposphäre. Hierzu wird in erster Linie das Verhalten und die chemische Zusammensetzung der Aerosole als Tracer für anthropogenen und natürlichen Einfluß herangezogen. Aus diesem Grund werden zunächst die hier wichtigsten Grundlagen der Größenverteilung sowie die chemische Zusammensetzung der Aerosole kurz dargestellt, bevor eine chemische Charakterisierung der Polarregionen erfolgt.

## 2.2 Chemische Charakterisierung der arktischen und antarktischen Troposphäre

### 2.2.1 Theorie der Aerosole

Aerosole sind definiert als feste oder flüssige Partikel in der Atmosphäre. Der Durchmesser dieser Partikel variiert zwischen  $0.002 \mu\text{m}$  und  $10 \mu\text{m}$ , wobei der untere Bereich fließend in die molekularen Größenordnungen übergeht. Die obere Grenze ist durch die kurze Lebensdauer, bedingt durch rasches Sedimentieren der großen Aerosole, gegeben (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986). Bei der Definition des Durchmessers bzw. der Radien von Aerosolen wird näherungsweise eine sphärische Form angenommen. Das heißt, die aerodynamischen oder optischen Eigenschaften werden so behandelt, als wenn es sich um sphärische Partikel handeln würde (Hinds, 1982). Ausgehend von den Durchmessern werden Aerosole nach Whitby (1973) in drei Größenklassen eingeteilt:

Nukleations Mode oder Aitken-Kerne	$< 0.08 \mu\text{m}$	Durchmesser
Akkumulations Mode	$0.08 - 1 \mu\text{m}$	Durchmesser
Coarse Mode	$> 1 \mu\text{m}$	Durchmesser

Der Nukleations Mode wird überwiegend durch homogene Nukleation gebildet. Unter homogener Nukleation versteht man die Bildung neuer Partikel durch Kondensation aus der Gasphase heraus. Koagulation oder Kondensation führen zum Akkumulations Mode. Bei der Koagulation bilden sich durch Kollision der Aerosole neue größere Partikel, während die Kondensation als Prozeß bezeichnet wird, bei dem Substanzen aus der Gasphase heraus auf bereits vorhandenen, artfremden Partikeln aufkondensieren. Partikel im Coarse Mode entstehen durch mechanischen Einfluß, wie z.B. durch Erosion von Gesteinen.

#### *Größenverteilung der Aerosole*

Über die Messung der Teilchendichteverteilung ist es möglich, andere Eigenschaften des



Aerosols wie die Volumendichte-, die Massendichte- und die Oberflächendichteverteilung zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird die gemessene Verteilung annähernd durch möglichst einfache mathematische Funktionen beschrieben. Eine der häufigsten Methoden ist die Verwendung der Log-Normal-Verteilung (G2), da diese gut zu handhaben ist (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986). Besitzt diese Funktion Maxima, so werden sie als Moden bezeichnet. Diese Moden bilden sich durch unterschiedliche Herkunft, chemische Eigenschaften und Sedimentationsprozesse der Aerosole aus. Eine trimodale Verteilung entspricht einem Nukleations Mode, einem Akkumulations Mode und einem Coarse Mode. In der Praxis können jedoch meßtechnisch bedingt nie mehr als zwei Moden gleichzeitig beobachtet werden.

$$(G2) \quad \frac{dN}{d \ln D} = \{N' (2\pi)^{1/2} \ln \sigma\} \exp \{-(\ln D - \ln D_g)^2 / 2(\ln \sigma)^2\}$$

N	= Anzahl der Teilchen pro Größenintervall
N'	= Totale Anzahl an Teilchen
$\sigma$	= Geometrische Standardabweichung
$D_g$	= Geometrischer mittlerer Teilchendurchmesser
D	= Teilchendurchmesser

Aus der Log-Normal-Verteilung (G2) kann auf diese Weise die Teilchengrößenverteilung mit  $f(\ln D) = \frac{dN}{d \ln D}$  dargestellt werden. Die Oberflächen- und Massenverteilung sind jedoch auch von Interesse, besonders wenn man Reaktionen von gasförmigen Substanzen an Oberflächen betrachtet. Aus der Teilchenverteilung ergibt sich unter der Annahme sphärischer Partikel die Massenverteilung:

$$(G3) \quad \frac{dM}{d \ln D} = \frac{1}{6} \pi D^3 \rho \frac{dN}{d \ln D}$$

sowie die Verteilung der Oberfläche:

$$(G4) \quad \frac{dA}{d \ln D} = \pi D^2 \frac{dN}{d \ln D}$$

M	= Masse der Aerosole
A	= Fläche der Aerosole
$\rho$	= Dichte der Aerosole

#### *Quellen der Aerosole in polaren Gebieten*

Die polaren Gebiete Arktis und Antarktis stellen noch durch anthropogene Emissionen re-

lativ unbelastete Gebiete dar, was sich in den Aerosoleigenschaften widerspiegelt.

In der Nordhemisphäre ist die Arktis besonders im Sommer von den angrenzenden industrialisierten Regionen durch die nordwärts verlagerte Polarfront abgeschnitten. Erst zum Winter hin verlagert sich die Front südwärts und schließt die nördlichen Regionen der angrenzenden Kontinente mit ein. Belastete Luftmassen können auf diese Weise nach Norden dringen und die atmosphärische Zusammensetzung beeinflussen. Die vier Hauptquellen für Aerosole in der Arktis sind die angrenzenden Kontinente Ostasien, Nord-Ost-Amerika, Eurasien sowie der arktische Ozean. Quellen der antarktischen Aerosole sind hauptsächlich die umgebenden Ozeane Südatlantik, Südpazifik und der südliche Indische Ozean.

#### *Mineralische Aerosole*

Die Kontinente liefern mineralische Aerosole im Größenbereich von 0.1-5 µm. Aerosole in diesem Größenbereich können über weite Strecken transportiert werden. Quellen dieser mineralischen Aerosole sind mechanische Verwitterung von Gesteinen sowie Zerstörung durch chemische Modifikation. Auf diese Weise bilden sich aus dem Krustenmaterial der Erde Tonminerale, Quarzsand, Karbonate und Staubpartikel. Sie gelangen durch Windkraft in die Atmosphäre. Hauptbestandteil der kontinentalen Aerosole sind die Wüsten-Aerosole.

#### *Seesalz-Aerosole*

Das Aerosolspektrum ist durch den Einfluß des Ozeans charakterisiert. Seesalz-Aerosole gelangen als sogenannte Film-Tropfen und Jet-Tropfen in die Atmosphäre. Bei ausreichend hohen Windgeschwindigkeiten bilden sich beide in den Schaumkronen der sich brechenden Wellen. Die Tropfen entstehen durch Zerplatzen von Luftblasen beim Erreichen der Wasseroberfläche. Jet-Tropfen werden durch freiwerdende kinetische Energie in Form einer Tropfenfontäne aus dem Wasser herausgeschleudert. Die kinetische Energie entsteht aus der, beim Zerplatzen der Luftblasen freiwerdenden, Oberflächenenergie. Sie enthalten Wasser aus der direkten Umgebung der Blase und sind somit nur zum Teil mit organischem Material angereichert. Anders ist es bei den Film-Tropfen. Sie entstehen beim Zerplatzen an der Phasengrenze Tropfen-Mikroschicht der Meeresoberfläche. Da sich in der Mikroschicht oberflächenaktives, organisches Material anreichert, wird dieses von den Film-Tropfen mitgerissen. Der Salzgehalt ist bei Film- und Jet-Tropfen annähernd gleich. Jet-Tropfen sind wesentlich größer als Film-Tropfen. Ihre Größe beträgt ca. 15% der ursprünglichen Blase (Warneck, 1988).

### *Sulfat-Aerosole*

Sulfat-Aerosole spielen ebenfalls eine wichtige Rolle in der polaren Troposphäre. Sie besitzen sowohl natürliche als auch anthropogene Quellen. Die Verbrennung fossiler Brennstoffe stellt die Hauptquelle anthropogener Sulfat-Aerosole dar. Bei diesem Prozeß wird der Schwefel zu mindestens 90% in Form von Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) in die Atmosphäre eingebracht (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986). SO<sub>2</sub> kann entweder durch OH-Radikale oder durch Flüssigphasenoxidation bei Anwesenheit von Aerosolen, Nebel, Wolken und Regen zu Schwefelsäure oxidiert werden (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986). Anschließend homogene Nukleation und Kondensation an Aerosolen, wie z.B. Seesalz-Aerosolen, führen zur Bildung von Schwefelsäure-Aerosolen bzw. schwefelsäurehaltigen Aerosolen. Aus anthropogenen Quellen der belasteten Gebiete der Nordhemisphäre erfolgt der Transport vorwiegend im Winter in den Norden. Dort sind die Schwefelsäuretröpfchen ein wichtiger Bestandteil des 'Arctic Haze'.

Die Quellen der natürlichen Emissionen aus Wasser, Boden und Vegetation stellen hauptsächlich reduzierte Schwefelkomponenten wie Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S), Dimethylsulfid (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>), Carbonylsulfid (COS) und Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>) dar (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986). Dimethylsulfid (DMS) liefert in marinen Regionen den Hauptteil der natürlichen Schwefelverbindungen. DMS wird von Algen produziert und gelangt auf diesem Weg in die Atmosphäre, wo es über verschiedene chemische Zwischenstufen, zum größten Teil durch OH-Radikale, zu Schwefelsäure oxidiert wird.

Sind diese Aerosole in die Atmosphäre gelangt, stellt sich relativ schnell ein Gleichgewicht bezüglich des Feuchtegehaltes mit der Umgebung ein. Die vertikale Verteilung ist bis zur Wolkengrenze relativ homogen.

Die charakteristischen Radien dieser Aerosole sind nach Koepke (1994) bei 0% relativer Feuchte:

Seesalz Nukleations Mode	0.027 µm
Seesalz Akkumulations Mode	0.209 µm
Seesalz Coarse Mode	1.7500 µm
Mineralischer Staub Nukleations Mode	0.070 µm
Mineralischer Staub Akkumulations Mode	0.390 µm
Mineralischer Staub Coarse Mode	1.900 µm
Schwefelsäure-Aerosole	0.070 µm

### *Senken von Aerosolen*

Die Entfernung der Aerosole aus der Troposphäre erfolgt nach drei Mechanismen: Koagulation, nasse Deposition und Sedimentation. Die Hauptsenke des Nukleations Mode

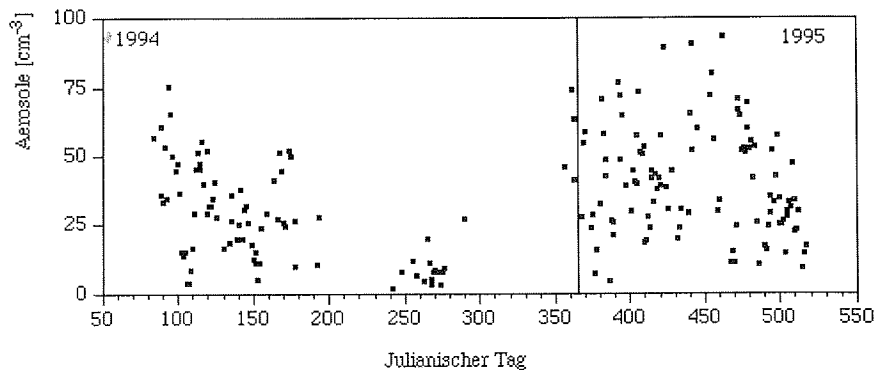
ist die Entfernung aus der Atmosphäre durch Koagulation zu größeren Teilchen. Die Lebensdauer der Teilchen ist durch diesen Prozeß auf etwa 1-2 Tage begrenzt (Roedel, 1992). Die Verweilzeit von Aerosolen im Akkumulations Mode, hauptsächlich bedingt durch nasse Deposition, beträgt bis zu 10 Tagen in der Atmosphäre (Roedel, 1992). Die Lebensdauer der Aerosole im Coarse Mode ist vergleichbar mit der im Nukleations Mode. Die Entfernung ist jedoch hauptsächlich durch Sedimentation bestimmt (Roedel, 1992).

### **2.2.2 Chemische Zusammensetzung der arktischen und antarktischen Troposphäre**

Die chemische Zusammensetzung der antarktischen und arktischen Troposphäre ist sehr unterschiedlich. Die arktische Troposphäre ist durch die umgebenden Kontinente wesentlich stärker anthropogen beeinflusst als die antarktische. Hauptindikator für anthropogenen Einfluß in der Arktis ist der sogenannte 'Arctic Haze'. Der 'Arctic Haze' wurde erstmals um 1950 als Dunst-Schicht in der Troposphäre registriert. Hauptbestandteil dieser Schicht ist Schwefel in Form von Sulfat-Aerosolen, welche als Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) überwiegend vom eurasischen Kontinent in die Arktis transportiert werden (Shaw, 1995). Das Maximum des 'Arctic Haze' liegt im Spätwinter bis Anfang Frühling, das Minimum im Sommer und Herbst. Durch die mittlere Lage der Polarfront im Winter können anthropogen belastete Luftmassen in die zentrale Arktis transportiert werden und sich dort während der Polarnacht akkumulieren. Begünstigt wird diese Akkumulation durch komplette Dunkelheit während der Polarnacht, eine stabil geschichtete Atmosphäre und somit geringe vertikale Turbulenz und verminderte Deposition der Aerosole durch geringen Niederschlag (Shaw, 1995). Die Größenverteilung der 'Arctic Haze'- Bestandteile ist charakteristisch für den Akkumulations Mode der Aerosole, d.h. für den Durchmesserbereich zwischen  $0,08 \mu\text{m}$  und  $1 \mu\text{m}$ . Etwa 62% dieser Partikel bestehen aus anthropogenen Sulfat-Aerosolen (Staebler et al., 1994). Der Jahresgang der Aerosole im Akkumulations Mode für Ny-Ålesund ist in Abb. 2.2 an Hand von Tagesmitteln dargestellt.

Die Abbildung zeigt deutlich ein Maximum der Aerosole im März/April 1994 und von Januar bis März 1995, entsprechend dem Auftreten des 'Arctic Haze' sowie ein Minimum im September 1994.

Weitere Hauptbestandteile des arktischen Aerosols sind Seesalz-Aerosole, mit einem Maximum im Dezember, und photochemische Komponenten wie Bromid und Sulfat aus natürlichen biologischen Quellen, mit Maximum im arktischen Frühling (Barrie und Barrie, 1990). Bromid wird aus halogenierten Kohlenwasserstoffen, produziert von Algen, gebildet. Biogenes Sulfat entsteht überwiegend durch Oxidation von Dimethylsulfid (DMS), welches ebenfalls von Algen an die Atmosphäre abgegeben wird.



**Abbildung 2.2** Tagesmittel der Aerosolkonzentrationen im Akkumulations Mode gemessen in Ny-Ålesund, Spitzbergen, von März 1994 bis Mai 1995.

Die vierte Komponente arktischer Aerosole stellen die Wüsten-Aerosole dar, die vom asiatischen und afrikanischen Kontinent über Fern-Transport in die Arktis gelangen (Barrie und Barrie, 1990).

Neben den Aerosolen spielen Stickstoffoxide eine wichtige Rolle in der arktischen Troposphäre. Sie stellen ebenfalls einen Indikator für anthropogenen Einfluß dar. Hauptkomponente der Gesamtstickstoffoxid-Verbindungen ( $\text{NO}_y$ ) ist das Peroxyacetylnitrat (PAN) mit maximalen Konzentrationen im Winter und einem Sommerminimum. Bedingt durch Fern-Transport aus mittleren Breiten ist ein weiteres Maximum der Stickstoffoxide im arktischen Frühling zu beobachten (Barrie, 1993).

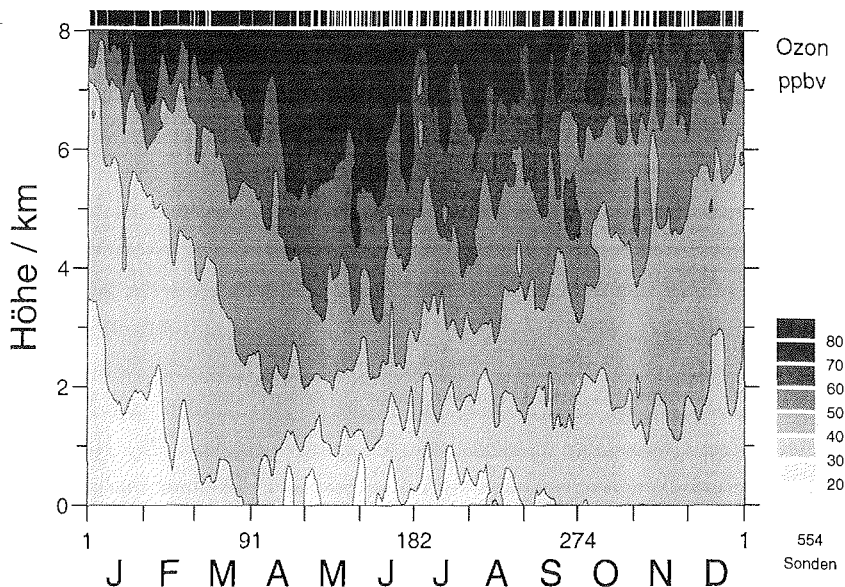
Im Gegensatz zur Arktis weist die Südhemisphäre eine geringere Industrialisierung auf. Bedingt durch die Land-Meer-Verteilung ist außerdem die Distanz zwischen dem antarktischen Kontinent und Landmassen in niedrigeren Breiten sehr groß. Die Südspitze von Amerika, Feuerland, liegt zum Beispiel etwa 3800 km von der antarktischen Küste entfernt. Aus diesen Gründen und einer verminderten meridionalen Zirkulation durch die Westwindzone, welche als aktive Barriere für Transport von Norden nach Süden wirkt, ist die antarktische Troposphäre nicht anthropogen belastet (Shaw, 1979). Hauptbestandteil der troposphärischen Aerosole stellen Sulfat-Aerosole mit einer marinen, biologischen Quelle (DMS) dar. Sie machen etwa 83% der Gesamt-Aerosole aus und zeigen ein Maximum im Sommer. Seesalz-Aerosole besitzen einen Anteil von etwa 7% mit einem Maximum im antarktischen Winter bis Frühling. Einen geringen Beitrag leisten kontinentale Aerosole aus gemäßigten Breiten mit etwa 4% und extraterrestrische Quellen mit 6% (Shaw, 1979).

In diesem Abschnitt erfolgte eine chemische Charakterisierung der polaren Troposphäre im Hinblick auf deren anthropogene und natürliche Zusammensetzung. Im folgenden Kapitel wird das Verhalten des troposphärischen Ozons in der Arktis und der Antarktis dargestellt.

## 2.3 Klimatologie des arktischen und antarktischen troposphärischen Ozons

### 2.3.1 Klimatologie des arktischen troposphärischen Ozons

Die Höhen-Zeit-Schnitte des mittleren Jahresganges des troposphärischen Ozons in Ny-Ålesund, Spitzbergen, in 0-8 km Höhe, dargestellt in Mischungsverhältnissen, sind in Abb. 2.3, gemittelt über die Jahre 1992 bis 1996, gezeigt. Innerhalb der verschiedenen Höhenbereiche untere Troposphäre (0-2 km), mittlere Troposphäre (2-6 km) und obere Troposphäre (> 7 km) wird der Jahresgang des Ozons durch unterschiedliche Prozesse beeinflusst. In der unteren Troposphäre ist das Verhalten des Ozons durch hohe Konzentrationen im Zeitraum Oktober bis April, mit einem Maximum von März bis Anfang April, gefolgt von einem Minimum im Sommer (Juni bis August), gekennzeichnet. In 2 bis 4 Kilometern Höhe, entsprechend der mittleren Troposphäre, verschiebt sich das Frühjahrsmaximum zum Sommer und tritt in etwa 4 km Höhe im Mai/Juni auf. Das jährliche Minimum in der mittleren Troposphäre ist im Winter zu beobachten. In der oberen Troposphäre kann ein ähnlicher Verlauf der Ozonkonzentrationen wie in der mittleren registriert werden, mit einem Maximum im Frühling und einem Minimum im Winter.



**Abbildung 2.3** Jahresgang des troposphärischen Ozons (0-8 km Höhe) in Ny-Ålesund, Spitzbergen, gemittelt über die Jahre 1992 bis 1996. Die Ozonkonzentrationen sind farbcodiert in Ozonmischungsverhältnissen dargestellt. Jeder Ozonsondenaufstieg ist durch eine schwarze Linie am oberen Rand der Graphik markiert.

Aus diesem unterschiedlichen Verhalten der Ozonkonzentrationen ergeben sich geringe vertikale Gradienten im Winter und Frühling sowie starke vertikale Gradienten im Sommer.

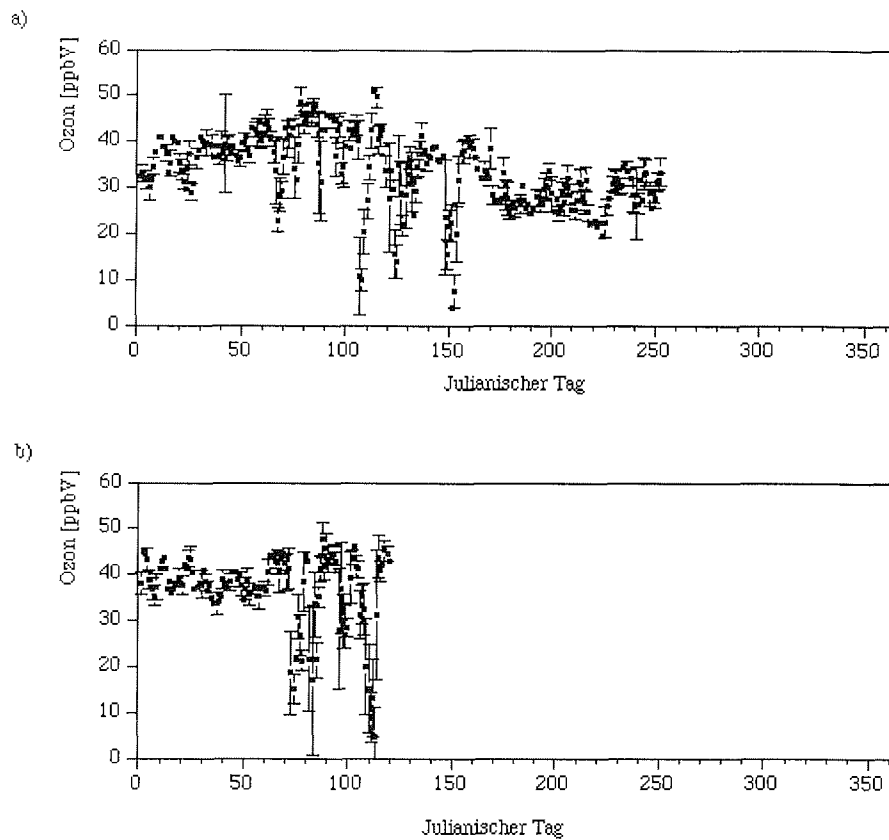
Der Verlauf der bodennahen Ozonkonzentrationen ist an Hand der Tagesmittelwerte für 1994 und 1995 in Abb. 2.4 dargestellt. In der unteren Troposphäre treten im Frühjahr hohe Ozonwerte mit einem Maximum im März 1994 ( $40 \pm 6$  ppbV) auf. Minimale Konzentrationen sind im Juli 1994 ( $27 \pm 2$  ppbV) gemessen worden. Das in den Höhen-Zeitschnitten beobachtete Wintermaximum in der unteren Troposphäre kann in den Bodenwerten, auf Grund der nur begrenzt zur Verfügung stehenden Daten, nicht analysiert werden.

Über das ganze Jahr 1994 gemittelt beträgt die tägliche Variationsbreite des bodennahen Ozons  $\pm 2$  ppbV. 1995 konnte nur über die ersten Jahreshälfte gemittelt werden. Hier betrug die Variationsbreite  $\pm 3$  ppbV. Diese Größenordnung ist repräsentativ für die Winter-Monate, Sommer- und Herbst-Monate. Die täglichen Variationen dagegen sind im Frühling bis Frühsommer, mit Standardabweichungen 1994 bis zu  $\pm 12$  ppbV (28.8.94, JT 148) und 1995 bis zu  $\pm 16$  ppbV (24.3.95, JT 83), wesentlich ausgeprägter, wie in Abb. 2.4 zu sehen ist. Im Zeitraum dieser starken Variationen sinken die Bodenozonekonzentrationen zum Teil bis zur Nachweisgrenze ab. Ausgeprägte Maxima der Ozonkonzentrationen konnten dagegen nicht registriert werden.

Der Haupteinfluß auf die Ozonkonzentrationen in der unteren Troposphäre ist anthropogener Art. Das beobachtete Frühjahrsmaximum im bodennahen Ozon ist konform mit den bei Sonnenaufgang in der Arktis einsetzenden photochemischen Reaktionen. Während der Wintermonate, bei Abwesenheit solarer Einstrahlung, werden diese Reaktionen unterbunden. Dementsprechend ist die Konzentration photochemisch reaktiver Komponenten beim Übergang von der Polarnacht zum Polartag sehr hoch. Ozonproduktion, katalysiert durch die Anwesenheit anthropogener Stickstoffverbindungen, wird auf diese Weise möglich. Weiterhin ist der Zeitraum Winter bis Frühling durch Fern-Transport-Ereignisse aus mittleren Breiten geprägt. Begünstigt durch eine in der Polarnacht nach Süden verschobene Polarfront (vergleiche Abschnitt 2.1.1) können anthropogen belastete Luftmassen, angereichert mit  $O_3$ -Vorläufern wie  $NO_x$  und Kohlenwasserstoffen, in die Arktis gelangen (Taalas et al., 1992). Wenn die Luftmasse dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, erfolgt photochemische Ozonproduktion.

Während der Sommermonate ist die Polarfront nach Norden verschoben (vergleiche Abschnitt 2.1.1) und übt eine blockierende Wirkung auf den Transport aus niedrigeren Breiten aus. Auf diese Weise repräsentieren die Ozonmischungsverhältnisse in diesem Zeitraum in Ny-Ålesund Hintergrundkonzentrationen, hauptsächlich beeinflusst durch marine, ozonärmere Luft, was durch Trajektorienanalysen verifiziert werden kann.

Innerhalb der freien Troposphäre kann ein Fern-Transport von anthropogen belasteten Luftmassen aus mittleren Breiten die Photochemie im arktischen Sommer modifizieren und zu den beobachteten erhöhten Ozonkonzentrationen in der freien Troposphäre führen (Weller und Schrems, 1996, Gregory et al., 1992).



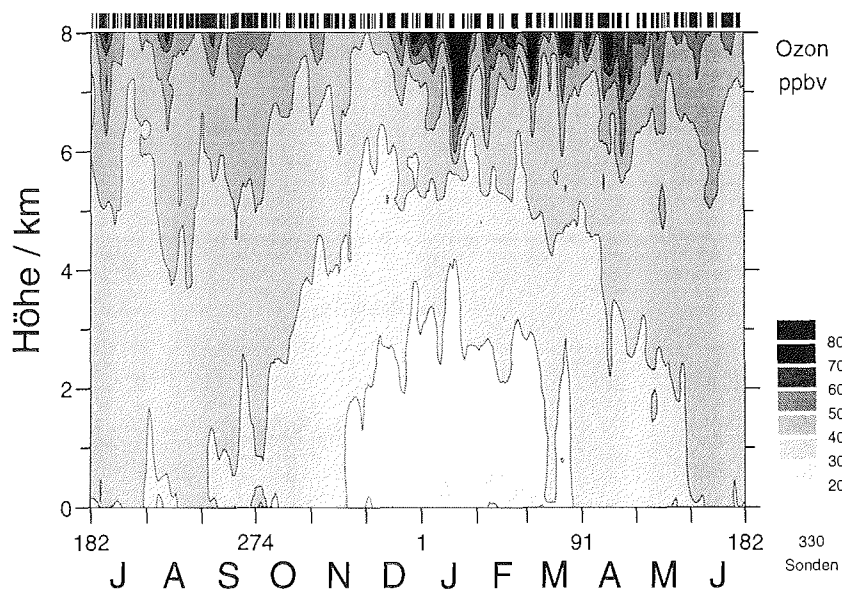
**Abbildung 2.4** Verlauf der bodennahen Ozonkonzentrationen für a) 1994 und b) 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen, dargestellt in Tagesmittelwerten mit Standardabweichung.

Direkter stratosphärischer Einfluß macht sich hauptsächlich in der oberen Troposphäre bemerkbar. Abwärts gerichteter Transport aus der Stratosphäre in die Troposphäre während der Übergangsperioden Frühjahr und Herbst kann zu den in diesem Zeitraum beobachteten jährlichen Ozonmaxima beitragen (Gruzdev und Sitnov, 1993). Indirekter Einfluß erfolgt durch Transport aus Regionen wo stratosphärisches Ozon durch Absinkbewegungen in die Troposphäre gelangt zum Meßort. Messungen von Beryllium, einem Tracer für stratosphärische Luftmassen, zeigen, daß zum einen stratosphärisches Ozon auf diese Weise zu den erhöhten Sommerkonzentrationen von Ozon in der mittleren Troposphäre in der Arktis beitragen kann (Dibb et al., 1992), zum anderen auch das Frühjahrsmaximum in der unteren Troposphäre beeinflusst (Dibb et al., 1994).



### 2.3.2 Klimatologie des antarktischen troposphärischen Ozons

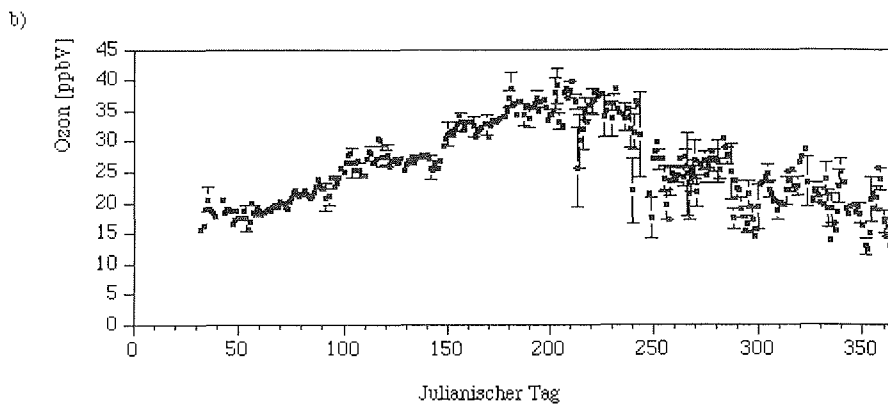
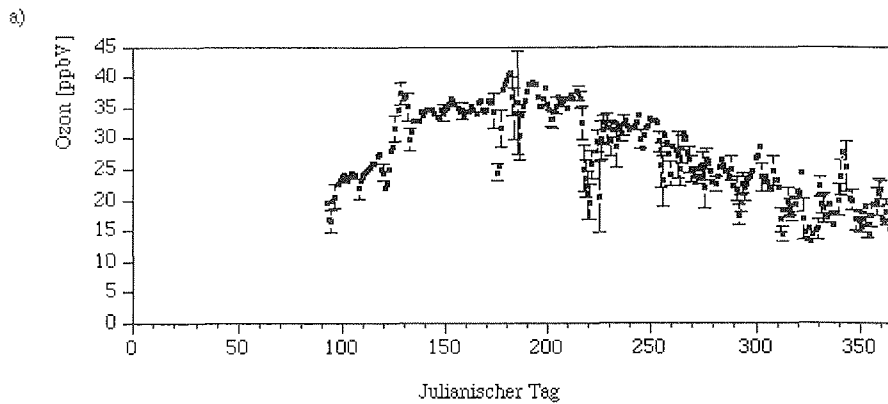
Der Höhen-Zeitschnitt des mittleren Jahresganges des troposphärischen Ozons an der Neumayer-Station, Antarktis, ist in Abb. 2.5 für 0-8 km Höhe, gemittelt über die Jahre 1992-1996, analog zu Abbildung 2.3 dargestellt. Innerhalb der unteren Troposphäre, in 0 bis 2 km Höhe, weist der Konzentrationsverlauf des Ozons einen Jahresgang mit einem Maximum im antarktischen Winter und einem Minimum im antarktischen Sommer auf. Dieses am Boden beobachtete Verhalten setzt sich innerhalb der mittleren Troposphäre bis zu einer Höhe von etwa 6 km fort. Oberhalb von 6 km ist dieser Jahresgang nicht mehr zu identifizieren, da dieser Höhenabschnitt durch die Stratosphäre beeinflusst wird. Dieser Einfluß ist an den unregelmäßig auftretenden, hohen Ozonkonzentrationen erkennbar. In der unteren Troposphäre beginnt die Ozonabnahme im Frühjahr und breitet sich von dort bis Ende November bis in 6 km Höhe aus. Der umgekehrte Effekt ist im antarktischen Herbst (März-Mai) zu beobachten. In dieser Zeit beginnt die Ozonzunahme in 6 km Höhe und entwickelt sich bis Mai Richtung Bodennähe. Das Verhalten des troposphärischen Ozons in den unterschiedlichen Höhenbereichen spiegelt sich ebenfalls in den vertikalen Gradienten der Ozonkonzentrationen der einzelnen Monate wider. Im Winter ist eine homogene vertikale Verteilung des Ozons in der

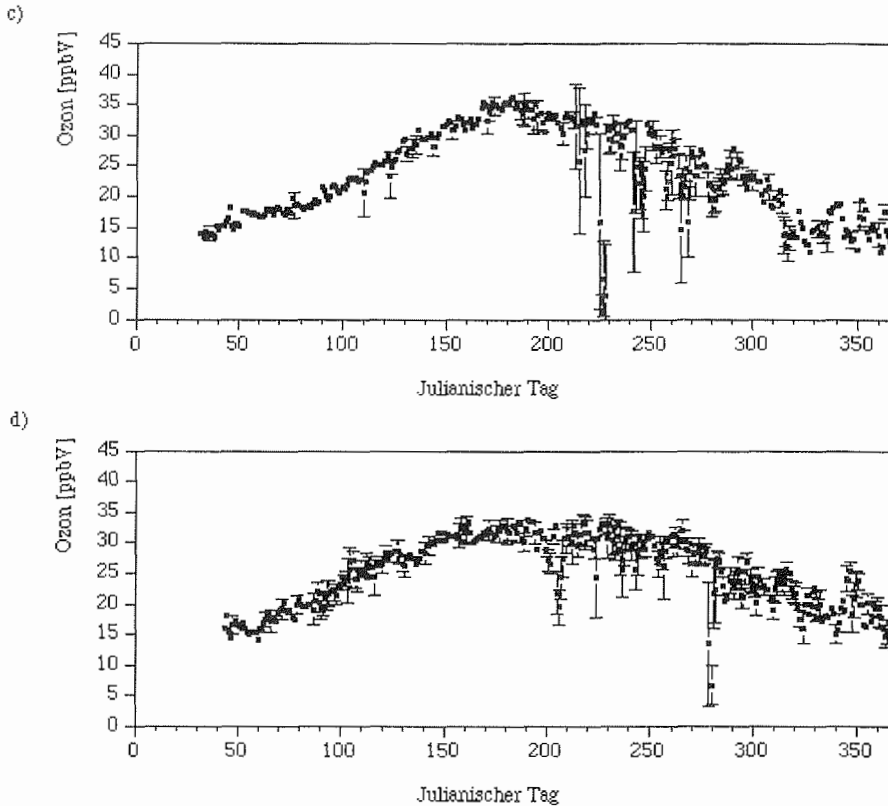


**Abbildung 2.5** Jahresgang des troposphärischen Ozons (0-8 km Höhe) an der Neumayer-Station, gemittelt über die Jahre 1992 bis 1996. Die Ozonkonzentrationen sind farbcodiert als Ozonmischungsverhältnisse dargestellt. Jede Ozonsonde ist durch eine schwarze Markierung am oberen Rand der Graphik gekennzeichnet.

gesamten Troposphäre und dementsprechend ein schwach ausgeprägter vertikaler Gradient zu beobachten. Die Sommermonate sind dagegen durch stärkere vertikale Ozongradienten, bedingt durch die geringen Konzentrationen in der unteren Troposphäre, geprägt. Der Jahresgang der bodennahen Ozonkonzentrationen ist für die Jahre 1992 und 1993 an der Neumayer-Station und der Syowa Station in Abb. 2.6 an Hand der Tagesmittelwerte gezeigt.

Übereinstimmend mit den Beobachtungen aus den Ozonsondendaten der unteren Troposphäre sind ein Maximum der Konzentrationen im antarktischen Winter und ein Minimum der Konzentrationen im antarktischen Sommer zu beobachten. An der Neumayer-Station können höchste Konzentrationen mit Werten von 36 ppbV (1992:  $36 \pm 2$  ppbV, 1993:  $36 \pm 2$  ppbV) im Juli 1992 und 1993, entsprechend einem Maximum im Südwinter, beobachtet werden. Etwas ausgeprägter und etwa einen Monat früher treten die höchsten Konzentrationen des Jahres, mit  $38 \pm 2$  ppbV im Juni 1992 und  $31 \pm 1$  ppbV im Juni 1993, an der japanischen Station Syowa auf.





**Abbildung 2.6** Jahresgang der bodennahen Ozonkonzentrationen dargestellt in Stundenmitteln mit Standardabweichung, a) 1992 an der Neumayer-Station, b) 1993 an der Neumayer-Station, c) 1992 an der Syowa Station, d) 1993 an der Syowa Station.

Da im Januar 1993 an beiden Stationen Datenausfälle vorliegen, kann das jährliche Minimum nur schwer datiert werden. Die niedrigsten Werte an der Neumayer-Station sind im Sommer 1992/1993 mit  $18 \pm 1$  ppbV zu beobachten. An der japanischen Station wird der niedrigste Wert dagegen bereits im Dezember 1992 mit  $15 \pm 2$  ppbV erreicht. Insgesamt erstrecken sich die minimalen Ozonkonzentrationen an beiden Meßorten über vier Monate, von November 1992 bis Februar 1993. Maximale Ozonkonzentrationen werden von Juni bis Juli 1992 (Neumayer, Syowa) sowie von Juni bis August 1993 (Neumayer) bzw. Juni bis September 1993 (Syowa) nachgewiesen. Die Dauer der Wintermaxima variiert entsprechend zwischen 2 und 4 Monaten. Im Winter konnten im Vergleich zum Sommer doppelt so hohe Werte registriert werden.

Die täglichen Variationen der Ozonkonzentrationen, gemittelt über das ganze Jahr, sind sehr gering, wie den Standardabweichungen in Abbildung 2.6 zu entnehmen ist. Sie liegen an der Neumayer-Station bei  $\pm 1,1$  ppbV (1992 und 1993) und an der Syowa Station

bei  $\pm 1,2$  ppbV (1992) und  $\pm 1,4$  ppbV (1993). In der Zeit von Juli bis Oktober treten größere Schwankungen, mit maximal  $\pm 8,4$  ppbV am 3.7.92 (JT 185) und  $\pm 6,9$  ppbV am 1.9.93 (JT 244) an der Neumayer-Station sowie  $\pm 10,1$  ppbV am 5.10.93 (JT 279) und  $\pm 14,3$  ppbV am 12.8.93 (JT 225) an der Syowa Station, auf. Die maximalen Standardabweichungen sind an der Syowa Station ausgeprägter als an der Neumayer-Station. Löst man diese Periode durch das Heranziehen von Stundenmitteln zeitlich höher auf, so werden starke Konzentrationsabnahmen, an der Syowa Station zum Teil bis zur Detektionsgrenze, sichtbar. Die im gleichen Zeitraum registrierten Ozonmaxima sind nicht so ausgeprägt wie die entsprechenden Ozonabnahmen.

Das für die Antarktis beschriebene Verhalten des troposphärischen Ozons entspricht einem, auch von anderen Autoren verifizierten, typischen Jahresgang der Ozonkonzentrationen an Küstenstationen der Antarktis (Wyputta, 1994, Murayama et al., 1992).

Im Winter ist der meridionale Transport aus mittleren Breiten in die Antarktis durch die Polarfront unterdrückt. Diese Abkopplung von den mittleren Breiten zeigt sich im Vergleich der Bodenozondaten der Syowa Station mit den Daten der Südpol-Station ( $90^{\circ}\text{S}$ ,  $25^{\circ}\text{W}$ ) und der Station auf Cape Grim ( $41^{\circ}\text{S}$ ,  $145^{\circ}\text{O}$ ) (Murayama et al., 1992). Während der Wintermonate ist die Differenz der Bodenozonkonzentrationen zwischen der Südpol-Station und der Syowa Station sehr gering, während die Syowa Station im gleichen Zeitraum höhere Ozonmischungsverhältnisse aufweist als Cape Grim. Für die maximalen Ozonkonzentrationen im Winter könnte nach Shaw (1988) die Stratosphäre als Ozonquelle durch vertikalen Abwärtstransport verantwortlich sein. Dieser Austausch kann durch Schwerewellen angeregt werden (Shaw, 1988). Eine andere Überlegung wäre ein Eintrag von Ozon durch den Transport ozonreicher Luft aus mittleren Breiten Richtung Pol innerhalb der mittleren Troposphäre (Murayama et al., 1992). Am Pol sinken die Luftmassen ab, um am Boden in Richtung Norden auszufließen (Ito, 1989). Diese Theorie kann durch Beobachtungen von Winkler et al. (1992) bestätigt werden. Sie fanden eine sehr gute Übereinstimmung der Ozonvariationen mit den für Radon gefundenen Perioden. Die Beobachtung deutet darauf hin, daß gleiche großskalige Transportprozesse das Verhalten der beiden Spurenstoffe beeinflussen, da beide unterschiedliche Quellen und Senken aufweisen. Radonhaltige kontinentale Luft kann in mittleren Breiten durch vertikalen Austausch in die freie Troposphäre gelangen und über den oben beschriebenen Transportweg Richtung Pol transportiert werden. Während dieser Zeit erfolgt durch Eintrag aus der Stratosphäre eine Anreicherung mit Ozon. Über der Antarktis sinken diese Luftmassen ab und strömen am Boden Richtung Norden aus. Die vertikale Verteilung der Ozonmischungsverhältnisse an der Neumayer-Station weist im Winter nur sehr schwache Gradienten auf. Verantwortlich dafür könnte nach Ito (1989) und Gruzdev und Sitnov (1993) eine für den Winter typische, ausgeprägte, vertikale Zirkulation sein.

Im Sommer sind niedrige Ozonkonzentrationen zu beobachten, da durch eine abge-

schwächte Polarfront ein meridionaler Transport aus mittleren Breiten Richtung Süden dominiert. Mit diesem Transport mariner Luftmassen ist das Sommerminimum an den Küstenstationen gekoppelt (Murayama et al., 1992). Einen weiteren Hinweis auf erhöhten Transport aus mittleren Breiten liefern die Messungen der Mangankonzentrationen an der Neumayer-Station von Wagenbach et al. (1988). Mangan, welches einen terrigenen Ursprung besitzt, zeigt maximale Konzentrationen während der Sommermonate und minimale während der Wintermonate. Obwohl im gleichen Zeitraum der Troposphären-Stratosphären-Austausch sein Maximum erreicht (Murayama et al., 1992, Wagenbach et al., 1988), überwiegt der Meridional-Transport und es ist eine Abnahme der Ozonkonzentrationen in der unteren Troposphäre zu beobachten. Diese Beobachtungen sind vergleichbar mit dem in der Arktis beobachteten Sommerminimum, wobei sich das antarktische Minimum, im Gegensatz zum arktischen, bis in 6 km Höhe ausdehnt. Weiterhin spielt die zunehmende solare Einstrahlung vom Winter zum Sommer, bzw. die abnehmende Einstrahlung vom Sommer zum Winter, eine Rolle, da Ozon durch photochemische Reaktionen abgebaut wird (Murayama et al., 1992) (vergleiche 2.4.1). In diesem Zusammenhang wurde auch die erhöhte Einstrahlung im UV-Bereich durch die Ozonreduktion in der Stratosphäre untersucht (Schnell et al., 1991). Neben einer erhöhten meridionalen Zirkulation seit Anfang der 80er Jahre, die vermutlich durch eine Anomalie der Meeresoberflächentemperaturen hervorgerufen wurde, beobachteten sie eine erhöhte Ozonerstörung am Boden durch ansteigende solare Einstrahlung, bedingt durch den stratosphärische Ozonabbau.

Wechselnde dynamische Bedingungen beeinflussen die Übergangsjahreszeiten Frühling und Herbst. Die 1992 und 1993 in dieser Periode registrierten täglichen Variationen der Ozonkonzentrationen an der Syowa Station und der Neumayer-Station sind konform mit einer Intensivierung der Zyklonenaktivität in der Zeit vom Frühling zum Sommer, wodurch eine stärkere Variation der Bodenozonekonzentrationen bewirkt wird. Ähnliches kann, in abgeschwächter Form, im Herbst und Winter beobachtet werden (Wyputta, 1994). Äquivalente Beobachtungen fanden an der russischen Küstenstation Mirny statt. Gleichzeitig mit den Ozonvariationen gemessene ausgeprägte Druckschwankungen an der Meßstation bestätigten ebenfalls meteorologische Ursachen für die Ozonvariabilitäten (Gruzdev und Yelkhov, 1992).

In beiden Polarregionen konnte während des polaren Frühlings eine starke Variabilität des bodennahen Ozons beobachtet werden, in deren Zusammenhang ausgeprägte Ozonabnahmen innerhalb weniger Stunden auf Konzentrationen zum Teil bis zur Detektionsgrenze beobachtet werden konnten. Diese starken Ozonabnahmen können durch die bisher beschriebenen Prozesse nicht erklärt werden. Die detaillierte Analyse dieser beobachteten Ozonabnahmen ist Gegenstand dieser Arbeit und wird in den folgenden Kapiteln diskutiert.

Im nächsten Abschnitt sollen die grundlegenden chemischen und dynamischen Mechanismen, die troposphärisches Ozon in Polarregionen beeinflussen, beschrieben werden.

## 2.4 Chemie des troposphärischen Ozons in Polargebieten

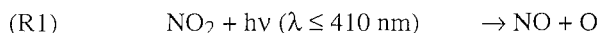
### 2.4.1 Quellen und Senken des troposphärischen Ozons

#### *Quellen*

Für troposphärisches Ozon existieren zwei Hauptquellen:

Stratosphärisches Ozon kann durch Absinkbewegungen in die Troposphäre eingetragen werden. Ozon wird in der Stratosphäre nach dem Chapman-Zyklus durch Photolyse von Sauerstoffmolekülen und Rekombination der entstandenen Sauerstoffatome mit O<sub>2</sub>-Molekülen gebildet. Neben dem stratosphärischen Eintrag findet in der Troposphäre eine photochemische Ozonproduktion unter Beteiligung von anthropogenen Stickstoffoxiden (NO<sub>2</sub>, NO = NO<sub>x</sub>) statt. Quellen von Stickstoffoxiden sind Verbrennungsvorgänge von Kraftwerken und Kraftfahrzeugen sowie Biomasseverbrennung.

Ozon entsteht über die Photolyse von NO<sub>2</sub>



Das gebildete Ozon kann wiederum mit Stickstoffoxid (NO) reagieren



Auf diese Weise entsteht ein photostationärer Zustand zwischen NO, O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> (Graedel und Crutzen, 1994). Läuft die Oxidation von NO jedoch über einen anderen Reaktionsweg ab, so entsteht eine Ozonquelle. Als Oxidantien des Stickstoffoxids können HO<sub>2</sub> und organische Peroxide dienen.



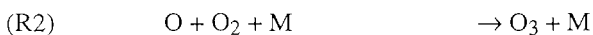
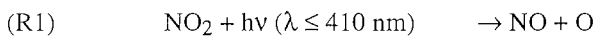
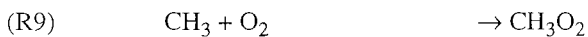
Das bei der Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO entstandene OH-Radikal kann durch Reaktion mit Kohlenmonoxid (CO), welches durch Verbrennung fossiler Brennstoffe oder durch Oxidation von Methan in die Atmosphäre gelangt, erneut in ein HO<sub>2</sub>-Radikal überführt werden.



Insgesamt ergibt sich aus diesem Reaktionszyklus eine Netto-Ozonproduktion (Logan, 1985):



Ein ähnlicher Mechanismus läuft bei Reaktion von organischen Peroxiden, wie zum Beispiel Methylperoxid ( $\text{CH}_3\text{O}_2$ ), mit NO ab (Crutzen, 1973, Chameides und Walker, 1973). Methylperoxid entsteht durch Oxidation von Methan durch Hydroxylradikale.



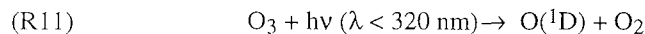
$\text{CH}_3\text{O}$  kann durch Reaktion mit Sauerstoff und Stickstoffoxid wieder ein OH-Radikal zurückbilden, das wiederum das nächste Methanmolekül oxidieren kann.

Die Effizienz der Ozonbildung bei Anwesenheit von Stickstoffoxiden ist abhängig von einer Schwellenkonzentration für NOx. Ein ozonbildender Prozeß tritt ein, wenn das Volumenmischungsverhältnis von NO zu O<sub>3</sub> 1:4000 übersteigt, d.h. bei etwa 5-10 pptV NO (Graedel und Crutzen, 1994). Da in der Arktis zum Teil Konzentrationen in dieser Größenordnung gemessen wurden (Jaffe, 1993) sind diese Prozesse als Quellen für troposphärisches Ozon in der polaren Atmosphäre nicht zu vernachlässigen. Bei niedrigen NOx-Konzentrationen, wie z.B. in marinen Luftmassen, reagiert das HO<sub>2</sub> mit Ozon und Methan wird durch OH-Radikale und Peroxidradikale zu Formaldehyd oxidiert. Insgesamt ist eine Ozonerstörung zu beobachten (Röth, 1994).

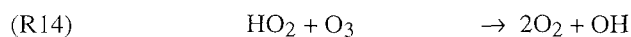
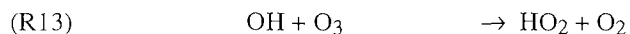
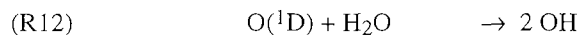
### *Senken*

Verlustprozesse von Ozon in der Troposphäre stellen die Deposition von Ozon sowie der Abbau durch Photolyse dar. Die Depositionsgeschwindigkeit von Ozon über Schnee beträgt nach Barrie et al. (1988) 0,0006 m/s, entsprechend etwa 1,5 ppbV/Tag bei einer angenommenen Schichthöhe von 1000 m und einer Anfangskonzentration von 30 ppbV. Ozonabbau durch Photolyse ist in tropischen Regionen nach folgendem Reaktionszyklus R11-R16 beobachtet worden (Singh et al., 1996).

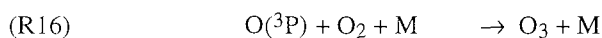
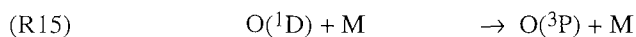
Ausgangsreaktion ist die Photolyse von Ozon:



Das reaktive Sauerstoffatom kann entweder mit Wasser reagieren und so eine Ozonzerstörung bewirken

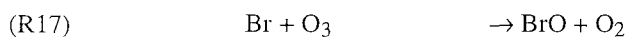


oder es geht unter Energieabgabe an einen Stoßpartner M (= O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>) in den Grundzustand O(<sup>3</sup>P) über und rekombiniert zu Ozon.



Wie aus den Reaktionsgleichungen ersichtlich ist, ist die Effizienz des Ozonabbaus abhängig von der Sonneneinstrahlung sowie vom Feuchtegehalt der Luft. Bei niedriger Feuchte rücken Reaktion (R15) und (R16) immer mehr in den Vordergrund (Weller et al., 1996). Dementsprechend sind die günstigsten Voraussetzungen für diesen Prozeß in den Tropen gegeben. Die Abbauraten von Ozon durch die in Gleichung R11-R16 beschriebenen Reaktionen betragen nach Singh et al. (1996) 2,3 ppbV / Tag.

1985 wurden in der Arktis erstmals von Barrie et al. (1988) starke Bodenozonabnahmen während des polaren Frühlings beobachtet, in deren Verlauf die Ozonkonzentrationen innerhalb weniger Stunden bis zur Nachweisgrenze absanken. Gleichzeitig mit den Ozonabnahmen konnte ein Anstieg an partikulären Bromverbindungen (auf Filtern adsorbierte Bromkomponenten) nachgewiesen werden. Vergleichbares wurde bisher weder in gemäßigten Breiten (Feister, 1996) noch in tropischen Regionen (Singh et al., 1996) beobachtet. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Verlustprozesse von Ozon reichen nicht aus, um die in der Arktis registrierten Ozonabnahmen zu erklären. Basierend auf der beobachteten Antikorrelation von Ozon und partikulärem Brom wurde von Barrie et al. (1988) ein photochemischer Reaktionsmechanismus unter Einbezug reaktiver Bromatome für den Ozonverlust nach



postuliert. Der aktuelle Stand, der zur Zeit diskutierten Reaktionsmechanismen sowie der

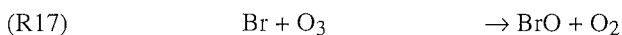


dynamischen Prozesse für den Abbau des troposphärischen Ozons in der arktischen Atmosphäre, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

## 2.5 Besonderheiten des starken Ozonabbaus in Polarregionen

Wie bereits in Abschnitt 2.4.1 aufgeführt wurde, beobachteten Barrie et al. (1988) 1985 erstmals während des polaren Frühlings, bei beginnendem Polartag, starke Abnahmen des bodennahen Ozons in der arktischen Troposphäre. Diese Ozonabnahmen, sogenannte troposphärische Ozonminima, führen innerhalb weniger Stunden zu Ozonkonzentrationen unterhalb der Detektionsgrenze der Meßgeräte. Die Ozonminima sind innerhalb der untersten Kilometer der Troposphäre zu beobachten, wie Untersuchungen von Ozonsonden an Fesselballonen zeigten (Anlauf et al., 1994). Eine freie Inversion bildet die Grenze zwischen der ozonarmen Schicht und der freien Troposphäre. Innerhalb der ozonarmen Schicht konnte ein neutraler Gradient der potentiellen Temperatur registriert werden (Anlauf et al., 1994). Weiterhin sind Ozonabnahmen mit Luftmassen assoziiert, welche bereits einige Zeit über dem eisbedeckten arktischen Ozean zirkuliert sind (Hopper und Hart, 1994).

Basierend auf der beobachteten Antikorrelation zwischen Ozon und partikulärem Brom (z.B. Barrie et al., 1988), wird atomares Brom als Schlüsselkomponente für den photochemischen Ozonabbau nach (R17) angesehen (Barrie et al., 1988). Die Geschwindigkeitskonstante ( $k$ ) der Reaktion beträgt  $7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Barrie et al., 1988).

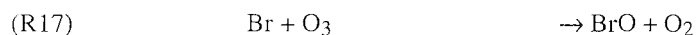
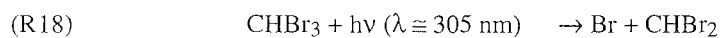


Brom kann biogenen Ursprungs sein (Emission von Algen) (Barrie et al., 1988) oder aber in Form von Seesalz-Aerosolen in die Atmosphäre eingebracht werden (Finlayson-Pitts et al., 1990). Modellsimulationen des Ozonabbaus zeigen, daß neben diesen primären Quellen katalytische Gasphasenreaktionen und heterogene Reaktionen beteiligt sein müssen, um kontinuierlich atomares Brom für den Ozonabbau zu produzieren und diesen so zu intensivieren (McConnell et al., 1992, Fan und Jacob, 1992).

### *Biogener Ursprung von Brom*

Barrie et al. (1988) schlugen einen Reaktionsmechanismus mit Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ) als Hauptquelle für atomares Brom vor. Bromoform wird von marinen Makroalgen (Barrie et al., 1988) sowie von Eisalgen (Sturges et al., 1992) produziert und in die Atmosphäre abgegeben. Die Photolyse des Bromoforms in der Gasphase nach (R18) führt zur Bildung von atomarem Brom, welches mit Ozon zu Bromoxid reagieren und es auf diese Weise

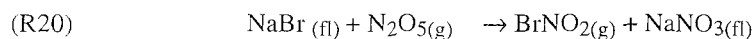
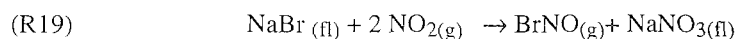
abbauen kann (R17). Die Photolyserate (J) beträgt  $1,4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  (Moortgat et al., 1993).



Der postulierte Reaktionszyklus findet vollständig in der Gasphase statt. Messungen von Bromoform in der Gasphase (Yokouchi et al., 1994) zeigen, daß die Konzentrationen in der Arktis während der Ozonminima maximal etwa 3 pptV erreichen. Unter diesen Bedingungen ist ein Ozonabbau in dem Maße, wie er beobachtet wurde (z.B. Barrie et al., 1988) schwer zu erklären. Weiterhin ist die Photolyserate nach Moortgat et al. (1993) zu gering, um effizient Bromatome für den Ozonabbau zur Verfügung zu stellen.

#### *Mariner Ursprung von Brom*

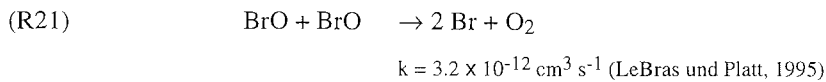
Finlayson-Pitts et al. (1990) zogen Natriumbromid aus Seesalz-Aerosolen als Quelle für Brom in Erwägung. Nach ihrem Reaktionsmechanismus kann durch heterogene Reaktion von Natriumbromid (NaBr) mit Stickstoffoxiden, wie Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) und Distickstoffpentoxid ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), Brom freigesetzt werden:



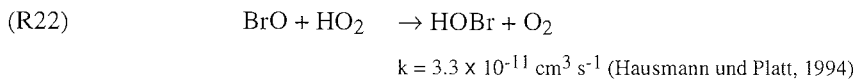
Die Photolyse von Nitrosylbromid und Nitrylbromid führt zur Bildung von atomarem Brom, welches nach Reaktion (R17) mit Ozon reagieren kann. Reaktion (R19) ist zum einen für Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  kleiner als 50 pptV zu langsam, um als Quelle für Bromatome zu dienen, zum anderen ist die Produktion von Nitrosylbromid bei Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  größer als 50 pptV zu gering, um für den Ozonabbau relevant zu sein. Nach den experimentellen Ergebnissen von Finlayson-Pitts et al. (1990) ist demzufolge nur die Bildungsrate von  $\text{BrNO}_2$  effizient genug (R20). Ist  $\text{N}_2\text{O}_5$  involviert, so muß die Reaktion während der Polarnacht erfolgen, da Distickstoffpentoxid sofort photolysiert, wenn es solarer Einstrahlung ausgesetzt wird. Unter diesen Voraussetzungen ist ein Ozonabbau auf Ozonkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze innerhalb von einigen Tagen bis Wochen möglich (Finlayson-Pitts et al., 1990).

#### *Katalytische Regeneration von Bromkomponenten in der Gasphase*

Über einen katalytischen Reaktionszyklus kann das, durch Reaktion zwischen Brom und Ozon nach Reaktion (R17) erzeugte, Bromoxid ( $\text{BrO}$ ) durch Selbstreaktion

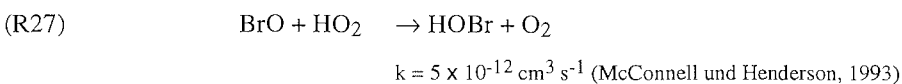
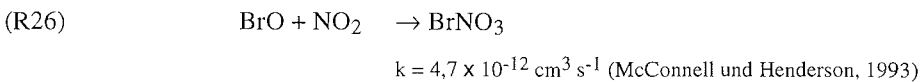
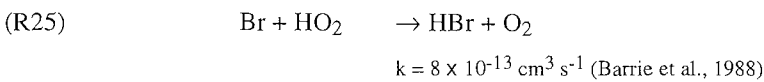
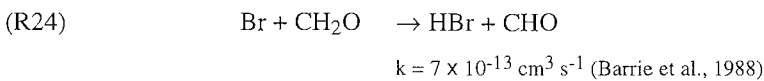


oder durch Reaktion mit Peroxidradikalen (Barrie et al., 1988, Hausmann und Platt, 1994)



in atomares Brom umgewandelt werden. Auf diese Weise steht es erneut für den Ozonabbau zur Verfügung.

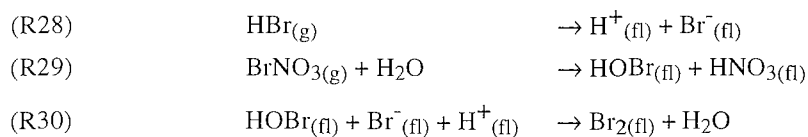
Der gesamte Abbauzyklus kann durch Anwesenheit von Aldehyden, wie Formaldehyd ( $\text{CH}_2\text{O}$ ),  $\text{HO}_2$  und  $\text{NO}_2$  verlangsamt werden, da diese mit atomarem Brom, bzw.  $\text{BrO}$  reagieren und  $\text{HBr}$ ,  $\text{HOBr}$  und  $\text{BrNO}_3$  bilden (R24-R27).



Eine Regenerierung dieser Senkenprodukte, d.h. eine erneute Bildung von atomarem Brom aus  $\text{HBr}$ ,  $\text{HOBr}$  und  $\text{BrNO}_3$ , kann durch katalytische heterogene Reaktionen erfolgen.

#### *Katalytische, heterogene Regenerierung von Bromkomponenten an Aerosolen*

Fan und Jacob (1992) führten Untersuchungen zur Regenerierung der Reservoirspezies  $\text{HBr}$ ,  $\text{HOBr}$  und  $\text{BrNO}_3$  durch, um auf diese Weise den photochemischen Ozonabbau zu beschleunigen. Nach ihren Messungen scheinen heterogene Reaktionen an sauren Aerosolen, wie z. B. Schwefelsäure-Aerosolen, eine wichtige Rolle zu spielen (R28-R30).

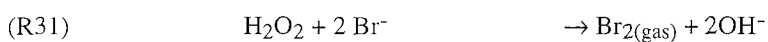


Die Reaktionen sind limitiert durch die Aufnahme von HBr, HOBr und BrNO<sub>3</sub> an den Aerosol-Oberflächen, die Sticking-Koeffizienten ( $\alpha$ ) sind jedoch relativ hoch (Fan und Jacob, 1992):

$$\begin{array}{l}
\alpha = 0,01 \text{ für HOBr und BrNO}_3 \\
\alpha = 0,3 \text{ für HBr}
\end{array}$$

Bezieht man den beschriebenen Mechanismus in den photolytischen Ozonabbau mit ein, so kann, nach Modellrechnungen von Fan und Jacob (1992), eine Ozonerstörung innerhalb von 1 bis 5 Tagen stattfinden.

Ein ähnlicher Mechanismus zur Regenerierung von Bromverbindungen wurde von McConnell et al. (1992) vorgeschlagen: Oxidation von Bromid zu molekularem Brom durch Wasserstoffperoxid in der wässrigen Phase von Aerosolen.



Von Bedeutung für die Analyse troposphärischer Ozonminima sind, wie dieser Abschnitt zeigt, somit zum einen die Quellregionen und das Transportverhalten der ozonarmen Luftmasse sowie deren vertikale Ausdehnung, zum anderen der photochemische Ozonabbau unter Beteiligung von atomarem Brom. Als primäre Quelle für Bromatome steht in erster Linie Seesalz-Bromid zur Diskussion. Weiterhin kommt nach Modellrechnungen (McConnell und Henderson, 1993) den katalytischen, heterogenen Reaktionszyklen eine wichtige Rolle zu, um kontinuierlich atomares Brom für den Ozonabbau zur Verfügung zu stellen.

Nach diesen Überlegungen wurden die Parameter zur Analyse troposphärischer Ozonminima im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt. Eine Luftmassenanalyse während der Ozonabnahmen soll Aufschluß über die Quellregionen und das Transportverhalten der ozonarmen Luftmassen liefern. Weiterhin wird die vertikale Ausdehnung dieser ozonarmen Schichten bestimmt. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolen erfolgt mit Schwerpunkt auf den Gehalt an Bromid, als primäre Quelle von atomarem Brom, und Sulfat, im Hinblick auf heterogene Reaktionen an Sulfat-Aerosolen. Die Größenverteilung und die Teilchenkonzentration von Aerosolen soll besonders in Bezug auf die zur Verfügung stehende Oberfläche für heterogene Reaktionen analysiert werden. Wasserstoffperoxid in der Gasphase ist zur Untersuchung der Oxidationskapazität

der polaren Atmosphäre relevant. In der wässrigen Phase kommt  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidant von Bromid eine Rolle bei der Regeneration von Bromverbindungen zu (McConnell et al., 1992). Aus diesem Grund wurde die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration in der Gasphase und in Niederschlägen bestimmt.

Die Ozonminima in der Arktis sollen im Hinblick auf alle aufgeführten Parameter analysiert werden. Für die Antarktis muß zunächst geklärt werden, ob es vergleichbare Ozonabnahmen gibt. Ist dies der Fall, so werden diese einer Analyse der dynamischen Parameter, d.h. Luftmassenherkunft und -transport sowie vertikale Ausdehnung der ozonarmen Luftmasse, unterzogen. Im folgenden Kapitel werden zunächst die Meßorte beschrieben, an denen die Untersuchungen stattfanden. Eine Auflistung aller Messungen und verwendeten Datenmaterialien soll einen ersten Überblick liefern. Im Anschluß daran werden die einzelnen Meßverfahren, die zur Bestimmung der aufgeführten Parameter dienen, beschrieben.



### 3. Meßorte und Meßdaten

#### 3.1 Meßorte

Arktis: Ny-Ålesund, Spitzbergen

Ny-Ålesund ( $79^{\circ}$  N,  $12^{\circ}$  O) liegt am Kongsfjord, im Nordwesten von Spitzbergen. Der Kongsfjord erstreckt sich von Südosten Richtung Nordwesten und mündet dort in die Grönlandsee. Nordöstlich und südwestlich ist Ny-Ålesund von Bergen umgeben. Bedingt durch diese Topographie ergibt sich eine Kanalisation der bodennahen Winde, so daß die bevorzugte Windrichtung in Ny-Ålesund entweder Südost oder Nordwest ist.

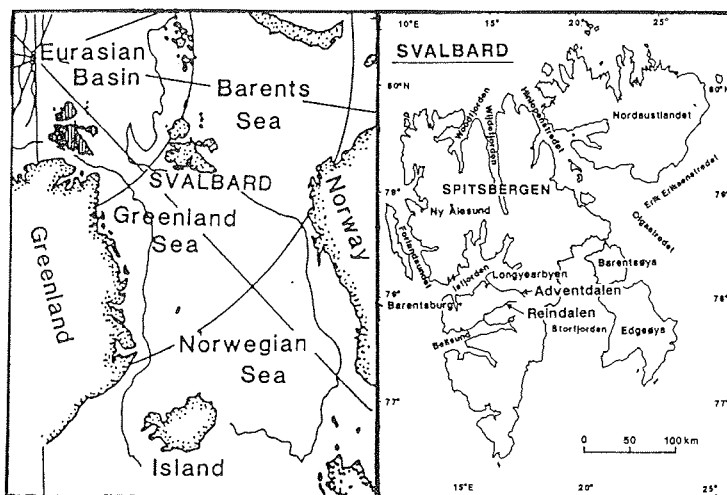


Abbildung 3.1 Meßort Ny-Ålesund, Spitzbergen (Tatsumi, 1990).

Lokale anthropogene Belastung ist vom Dieselgenerator des örtlichen Kraftwerkes, durch Müllverbrennung und durch den Flug- und Autoverkehr in Ny-Ålesund zu erwarten. Insgesamt drei Meßstationen in Ny-Ålesund sind im Rahmen dieser Arbeit von Interesse. Die deutsche Koldewey-Station befindet sich innerhalb des Ortes etwa 11 m über NN. Die japanische Station Rabben liegt am Flugplatz von Ny-Ålesund, 2 km nordöstlich des Ortes, etwa 40 m über NN. Eine weitere Station in Ny-Ålesund, auf deren Daten in dieser Arbeit Bezug genommen wird, ist die Zeppelin-Station des Norsk Institutt for Luftforskning (NILU). Dieses Observatorium befindet sich in 474 m Höhe über NN auf dem Zeppelinberg, etwa 2 km in südlicher Richtung von der Siedlung entfernt.

*Antarktis: Neumayer-Station*

Die deutsche Neumayer-Station liegt bei 70° S und 8° W im nordöstlichen Bereich der Weddellsee auf dem Ekström - Schelfeis ca. 5 Kilometer von der Atkabucht entfernt. Da sich die Station auf dem Schelfeis befindet (42 m über NN), ist die umgebende Oberfläche flach und schneebedeckt, mit einer leichten Steigung Richtung Süden. Die bevorzugte Windrichtung liegt im Bereich 70° - 110° . Ein zweites Maximum tritt bei Windrichtungen zwischen 220 ° und 250° auf (Wyputta, 1994).

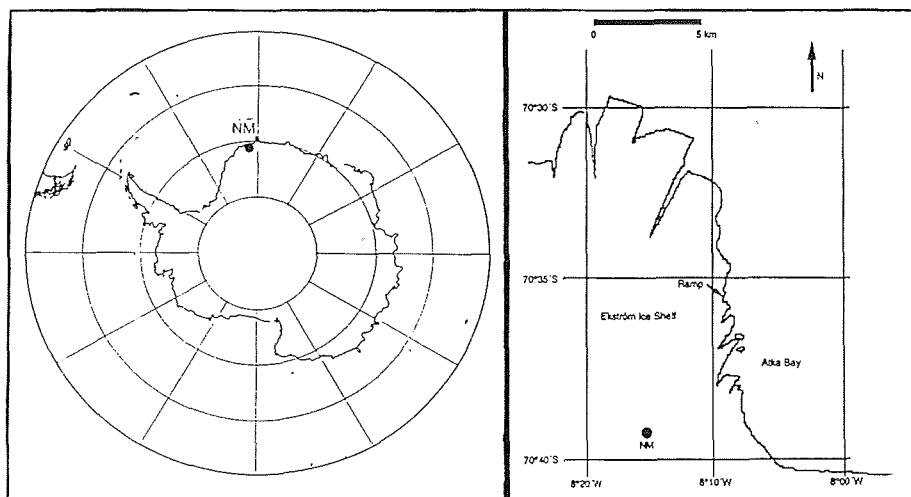


Abbildung 3.2 Meßort Neumayer-Station (NM), Antarktis (König-Langlo und Herber, 1996).



### *Antarktis: Syowa Station*

Die japanische Syowa Station liegt bei 69° S und 39° O in der Lützw - Holm Bay auf East Ongul Island, 14,5 m über NN. Die Entfernung zum antarktischen Kontinent beträgt etwa 4 km. Die Oberfläche der Insel besteht aus unbewachsenem Gestein, welches, außer während der Sommermonate, von Schnee bedeckt ist (Murayama et al., 1992). Die Hauptwindrichtung an der Syowa Station ist Nord-Ost (67%). Süd oder Süd-Süd-Ost Winde treten vermehrt im Winter auf. Diese besitzen die charakteristischen Eigenschaften von katabatischen Winden, sind jedoch nicht so ausgeprägt auf Grund der Lage vor der antarktischen Küste (Morita und Murakoshi, 1960).

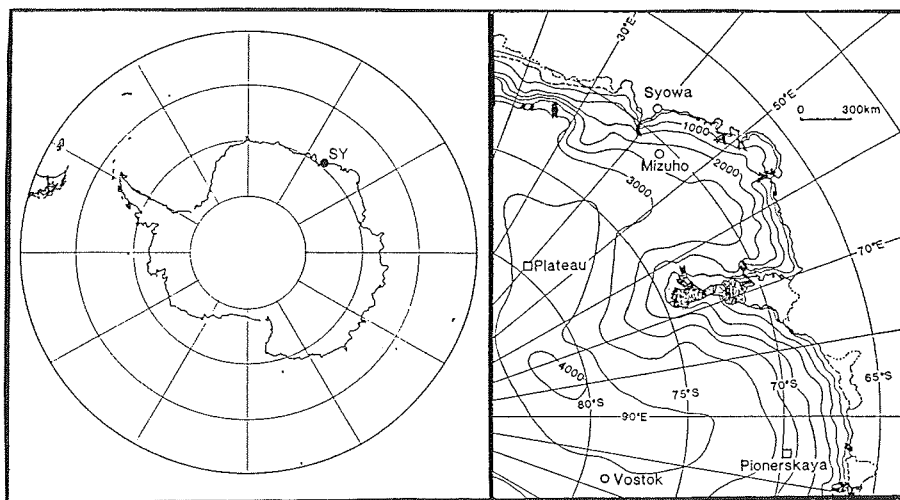


Abbildung 3.3 Meßort Syowa Station (SY), Antarktis (Kawaguchi et al., 1982).

## 3.2 Meßkampagnen und Datenmaterial

### *Feldexpeditionen in die Arktis*

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen für die Arktis wurden 1994 und 1995 im Rahmen von zwei Frühjahrskampagnen vom Alfred-Wegener-Institut Potsdam in Ny-Ålesund, Spitzbergen, durchgeführt. 1994 fanden die Messungen in der Zeit vom 15. März bis 12. Mai statt, 1995 etwa einen Monat später, vom 12. April bis 11. Juni. Zusätzlich waren die Untersuchungen 1995 in die parallel durchgeführte ARCTOC (Arctic Tropospheric Ozone Chemistry) - Kampagne eingebunden.

### *Datenmaterial*

An der Koldewey-Station in Ny-Ålesund, Spitzbergen, werden täglich um 11 UTC Radiosonden zur Messung der vertikalen Verteilung von Temperatur, Feuchte, Windrichtung und Windgeschwindigkeit gestartet und 1 mal pro Woche Ozonsondenstarts durchgeführt. Während der Kampagnen zur Untersuchung des troposphärischen als auch des stratosphärischen Ozons erhöhte sich die Anzahl der Ozonsondierungen auf 1-2 mal täglich. Weiterhin standen kontinuierliche Bodenmessungen der meteorologischen Station von Temperatur, Feuchte, Windgeschwindigkeit, Windrichtung und Druck zur Verfügung.

In der japanischen Station Rabben wurde ein optischer Partikelzähler sowie während der beiden Meßkampagnen ein Wasserstoffperoxid-Analysator und zwei Low-Volume-Pumpen für die Adsorption von Aerosolen auf Filtern installiert. Der optische Partikelzähler führte kontinuierlich Messungen der Größenverteilung und Konzentration von bodennahen Aerosolen in der Zeit vom 24.3.1994 bis 31.5.1995 durch. Um eine Beschädigung des optischen Systems durch Feuchtigkeit zu verhindern, konnte der Partikelzähler bei Niederschlagsereignissen nicht in Betrieb genommen werden. Der Wasserstoffperoxidanalysator operierte während der Kampagnen in der Zeit vom 24.3.1994 - 10.5.1994 und vom 19.4.1995 - 11.6.1995. Einen vergleichbaren Zeitraum überdecken die Filtermessungen vom 23.3.1994 - 10.5.1994 und vom 20.4.1995 - 25.5.1995. Zusätzlich standen Bodenzonozonaten von Dr. S. Aoki, Universität Sendai, Japan, zur Verfügung. Bodenzon wurde kontinuierlich mit Hilfe eines Daisibi-Ozonanalysators gemessen.

Europäische Wetterkarten des Deutschen Wetterdienstes (DWD), veröffentlicht im Amtsblatt des DWD, Offenbach (1994 (Vol. 19) und 1995 (Vol. 20)), für 12 UTC und Bodendruck sowie 5-Tage-Rückwärtstrajektorien, berechnet vom DWD für Ny-Ålesund, Spitzbergen (Ankunft 12 UTC), wurden zur Analyse der meteorologischen Situation herangezogen.

An der Neumayer-Station werden im Routinebetrieb täglich Radiosonden gestartet (10 UTC) und 1 mal pro Woche Ozonsondenstarts (10 UTC) durchgeführt. Ein naßchemischer Bodenzonanalysator zur Bestimmung der Ozonkonzentrationen ist in einem Observatorium in der Nähe der Station untergebracht. Für die Analysen in dieser Arbeit wurde das jüngste zur Verfügung stehende Datenmaterial herangezogen, welches dem Zeitraum März 1992 bis Dezember 1993 entspricht. Größere Datenausfälle sind im gesamten Januar 1993 zu verzeichnen. Die Daten wurden von Dr. P. Winkler, DWD Hohenpeissenberg, für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Weiterhin standen kontinuierliche Messungen der meteorologischen Station zur Verfügung. 5-Tage-Rückwärtstrajektorien, berechnet vom DWD für die Neumayer-Station (Ankunft 12 UTC), konnten für die Analyse der meteorologischen Situation verwendet werden.

An der Syowa Station wurde ebenfalls kontinuierlich Bodenzon mit Hilfe eines Daisibi-Ozonalysators registriert. In Übereinstimmung mit den für die Neumayer-Station ausgewählten Datenreihen wurde auch hier der Zeitraum vom Februar 1992 bis Dezember 1993 zur Analyse herangezogen. Datenausfälle liegen in der Zeit vom 1.1. - 12.2.1993 vor. Die Daten wurden von Dr. S. Aoki, Universität Sendai, Japan, für die Analyse in dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.

Wetterkarten der Südhemisphäre, veröffentlicht durch die Japan Meteorological Agency (JMA), Tokyo, (00 und 12 UTC, Bodendruck) liefern sowohl für die Syowa Station als auch für die Neumayer-Station Informationen über die meteorologische Situation.

Sämtliche Zeitangaben werden in dieser Arbeit in UT (Universal Time) angegeben. Für das Datum werden der Julianische Tag und der Kalendertag angegeben. Die Umrechnung erfolgt nach:

<u>Kalenderdatum</u>	<u>Julianisches Datum</u>
00 00 UT, 1. Januar	01,00
02 00 UT, 1. Februar	32,08
04 00 UT, 1. März	60,16
06 00 UT, 1. April	91,25
08 00 UT, 1. Mai	121,33
10 00 UT, 1. Juni	152,42
12 00 UT, 1. Juli	182,50
14 00 UT, 1. August	213,58
16 00 UT, 1. September	244,66
18 00 UT, 1. Oktober	274,75
20 00 UT, 1. November	305,83
22 00 UT, 1. Dezember	335,92

Eine Auflistung des gesamten, in dieser Arbeit verwendeten, Datenmaterials ist in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Komponente	Meßprinzip	Meßort	Zeitraum	Auflösung	Quelle
vertikales Ozon	ECC-Sonde	Koldewey-Station	Routinebetrieb	1 / Woche bis 2 / täglich	AWI / eigene Messungen
vertikales Ozon	ECC-Sonde	Neumayer-Station	Routinebetrieb	1 / Woche	AWI

Komponente	Meßprinzip	Meßort	Zeitraum	Auflösung	Quelle
Bodenozon	UV-Spektrometer	Japanische Station Rabben	Routinebetrieb	Stundenmittel	Dr. S. Aoki, Universität Sendai, Japan
Bodenozon	Naßchemisches Verfahren	Neumayer-Station	Routinebetrieb	Stundenmittel	Dr. P. Winkler, DWD Hohenpeissenberg
Chemische Zusammensetzung der Aerosole	Adsorption auf Teflon- und Zellosefiltern	Japanische Station Rabben	23.3.94-10.5.94 20.4.95-25.5.95	12 h - Mittel	AWI
Größenverteilung und Konzentration von Aerosolen	Optischer Partikelzähler	Japanische Station Rabben	24.3.94-31.5.95	Stundenmittel	AWI / eigene Messungen
Wasserstoffperoxid	Fluoreszenz-Detektion	Japanische Station Rabben	24.3.94-10.5.94 19.4.95-11.6.95	Stundenmittel	AWI / eigene Messungen
vertikale Verteilung von Temperatur, Feuchte und Wind	Aerologische Sonden	Koldewey-Station	Routinebetrieb	1 / Tag	AWI
vertikale Verteilung von Temperatur, Feuchte und Wind	Aerologische Sonden	Neumayer-Station	Routinebetrieb	1 / Tag	AWI
Meteorologische Bodenmessungen	Meteorologischer Mast	Koldewey-Station	Routinebetrieb	Stundenmittel	AWI
Meteorologische Bodenmessungen	Meteorologischer Mast	Neumayer-Station	Routinebetrieb	Stundenmittel	AWI
Trajektorien	Modell	Koldewey-Station	Routinebetrieb	1 / Tag	DWD
Trajektorien	Modell	Neumayer-Station	Routinebetrieb	1 / Tag	DWD
Wetterkarten	Modell	Nordhemisphäre	Routinebetrieb	1 / Tag	DWD
Wetterkarten	Modell	Südhemisphäre	Routinebetrieb	2 / Tag	JMA

**Tabelle 3.1** Auflistung des gesamten, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Datenmaterials, für die Meßorte Ny-Ålesund, Neumayer-Station und Syowa Station.

## 4. Meßverfahren

### 4.1 Ozonmessungen in der Troposphäre

#### 4.1.1 Messungen der vertikalen Ozonverteilung in der Troposphäre

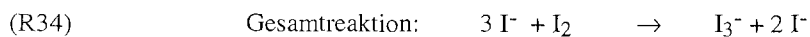
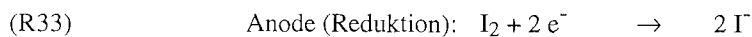
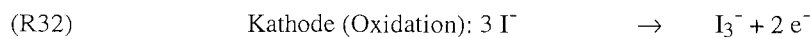
##### *Meßsystem*

Für die Untersuchung der vertikalen Ozonverteilung wurden ECC-Sonden (Electrochemical Concentration Cell), kombiniert mit modifizierten RS 80 Radiosonden der Firma Vaisala, mit Totex TA 1200 Ballonen gestartet. Die Vorbereitung der Ozonsonden erfolgt nach Anleitung von Komhyr (1986). Für die Sondierungen wurden Latexballone TA 1200 der Firma Totex verwendet. Sie besitzen ein Leergewicht von 1200 g. Mit einem Sonden-gewicht von ca. 1100 g ergibt sich eine durchschnittliche Aufstiegsgeschwindigkeit von 5 m/s. Als Vorbehandlung der Ballone erfolgt eine Erwärmung über etwa 5 Stunden im Trockenschrank bei 50°C. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Ausdehnung der Latexhülle während des Fluges gewährleistet. Zur Datenübertragung als auch zur Messung der meteorologischen Daten Druck, Temperatur, Feuchte, Windgeschwindigkeit und Windrichtung wird eine Radiosonde vom Typ RS80-15NE der Firma Vaisala verwendet. Das DigiCORA-Empfangssystem (Typ MW 11) speichert die Daten im 20 s Intervall auf zwei Disketten. Für den Empfang der Telemetriesignale wird eine UHF Antenne (omnidirektionale Antenne) verwendet. Omega-Navigationssignale werden über eine VLF Vertikalantenne empfangen.

##### *Meßprinzip*

Das Meßprinzip der Ozonsonde beruht auf einer Redox-Reaktion zwischen Kaliumiodid (KI) und Ozon in einer elektrochemischen Zelle. Die Potentialdifferenz zwischen Anode

und Kathode wird durch unterschiedlich konzentrierte Kaliumiodid (KI)-Lösungen hervorgerufen. Anoden- und Kathodenraum sind über eine Ionenbrücke aus Asbestfasern verbunden. Beide Elektroden bestehen aus Platin. Als Kathodenlösung wird eine 0,1-molare KI-Lösung verwendet, die Anodenlösung besteht aus einer 8-molaren gesättigten KI-Lösung. Natriumhydrogenphosphat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) und Dinatriumhydrogenphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) dienen als Puffer, um einen konstanten pH-Wert von 7 in der Lösung zu halten (Lilischkis, 1993). Die Reaktionen in beiden Halbzellen können durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung erhält man für dieses System die interne elektromotorische Kraft (EMK)

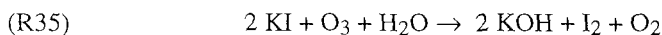
$$(G5) \quad EMK = \frac{-(0,059)}{2} \times \left[ \frac{(a_1) \times I_3^-}{(a_4) \times I_2} \times \frac{(a_3)^2 \times I^-}{(a_2)^3 \times I^-} \right]$$

$a_1, a_2 =$  Aktivitäten der Ionen im Anodenraum  
 $a_3, a_4 =$  Aktivitäten der Ionen im Kathodenraum

Die Aktivitäten können im folgenden näherungsweise durch die Konzentrationen [c] der Ionen ersetzt werden. Im Gleichgewicht gilt:

$$(G6) \quad \frac{(c_1) \times I_3^-}{(c_4) \times I_2} \times \frac{(c_3)^2 \times I^-}{(c_2)^3 \times I^-} = 1$$

Durch Einbringen eines Oxidationsmittels wie Ozon wird dieses Gleichgewicht gestört, da Iodid-Ionen zu Iod oxidiert werden:



Die Folge ist eine positive elektromotorische Kraft. Jedes Ozonmolekül bewirkt einen Strom von zwei Elektronen (Vaisala, 1991). Der Ozonpartialdruck in mPa ergibt sich unter Anwendung des idealen Gasgesetzes aus dem gemessenen Zellstrom  $I$  [ $\mu\text{m}$ ] abzüglich des Hintergrundstromes  $I_{BG}$ , der Temperatur an der Sonde  $T$  [K], der Pumpzeit für 100 ml Probevolumen  $t$  [s] und dem Pumpenkorrekturfaktor  $C$  (G7) (Komhyr, 1986).

$$(G7) \quad p(O_3) = 4,307 \times 10^{-4} \times (I - I_{BG}) \times T \times t \times C$$

### *Querempfindlichkeiten*

Querempfindlichkeiten bei der Messung der Ozonkonzentrationen bestehen zu Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und zu Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>). SO<sub>2</sub> führt zu einer Unterbewertung der Ozonkonzentration um ca. -0,93 ppbV O<sub>3</sub> pro 1 ppbV SO<sub>2</sub>, während NO<sub>2</sub> zu einer leichten Überbewertung der Ozonkonzentration um ca. 0,057 ppbV O<sub>3</sub> pro 1 ppbV NO<sub>2</sub> führt (Grabbe, 1995). Da die SO<sub>2</sub>- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Polargebieten jedoch im pptV-Bereich liegen (Jaffe, 1993, Barrie et al., 1989), können die auf diese Weise entstehenden Fehler vernachlässigt werden.

### *Meßgenauigkeit*

Die Meßgenauigkeit wird durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst. Bei der Vorbereitung der Sonden können Änderungen in Volumen und Konzentration der eingesetzten Lösungen zu Fehlern in der Ozonkonzentration führen. Eine unvollständige Bedeckung der Elektrodenoberfläche kann ebenfalls zu Meßungenauigkeiten führen. Ein kritischer Punkt ist die Stöchiometrie der ablaufenden Reaktion, über die zur Zeit noch Unklarheit herrscht. Mit abnehmendem Außendruck muß eine abnehmende Leistung der Sondenpumpe berücksichtigt werden. Dies macht sich jedoch erst in Höhen ab ca. 20 km bemerkbar (Lilischkis, 1993) und ist in der Troposphäre zu vernachlässigen. Insgesamt wird von Vaisala (1991) eine Meßgenauigkeit kleiner als 5% angegeben.

Mit einer Aufstiegsgeschwindigkeit von 5 m/s und einer Zeitkonstante von 20 s für die Übertragung der Daten wird eine Höhenauflösung von ungefähr 100 m erreicht.

#### **4.1.2 Messung des Bodenozone mit einem Daisibi-Ozonanalysator**

Der an der japanischen Station in Ny-Ålesund, Spitzbergen, eingesetzte Ozonanalysator des National Institute of Polar Research (NIPR) als auch der an der Syowa Station in der Antarktis eingesetzte Ozonmonitor (ebenfalls NIPR) sind Daisibi-Ozonmeßinstrumente. Das Prinzip dieses Meßverfahrens beruht auf UV-Absorption. Als Strahlungsquelle dient eine Quecksilberdampflampe mit einer Linienstrahlung bei 257,4 nm. Diese Wellenlänge liegt nahe dem Maximum der Hartley-Banden, wodurch eine hohe Nachweisempfindlichkeit erreicht wird. Desweiteren liegt in diesem Bereich keine nennenswerte Absorption anderer, die Messung störender, Spurengase (Sonnemann, 1992).

Die Ozonmeßinstrumente werden 1 mal pro Jahr geeicht. Diese Eichung erfolgt im Na-

tional Institute of Environmental Studies (NIES) in Tsukuba, Japan. Als Referenzgerät zur Kalibrierung der Ozonmeßinstrumente dient ein Ozonanalysator mit einer ein Meter langen optischen Zelle. Die Ozonmessung in dieser Zelle erfolgt ebenfalls durch Absorption von UV-Licht. Die Präzision liegt bei 0,1 ppbV. Definierte Ozonkonzentrationen werden durch Gasphasentitration mit Stickstoffoxid hergestellt.

### *Kalibrierungsvorgang*

#### 1) Bestimmung der Flüsse

Der Gasstrom der reinen Luft wird mit einem externen Flußmesser ermittelt und auf 10 l/min eingestellt. Dieser Gasstrom ist ausreichend, um später vier zu kalibrierende Ozonmeßgeräte mit je 2,5 l/min zu versorgen. Der Stickstoffoxid-Standardgas Strom wird auf 0,02 l/min (20 ccpm) geregelt.

#### 2) Kalibrierung des NO<sub>x</sub>-Analysators

Zur Kalibrierung des NO<sub>x</sub>-Analysators wird Stickstoffoxid (NO)- Standardgas der Konzentration 169 ppbV mit ozonhaltiger Luft in der Reaktionskammer der Kalibrierungseinheit vermischt. NO und O<sub>3</sub> reagieren nach folgender Reaktionsgleichung zu Stickstoffdioxid:



Wie aus der Reaktionsgleichung ersichtlich ist, entspricht die gemessene NO<sub>2</sub>-Konzentration der eingesetzten Ozonkonzentration. Nach erfolgter Bestimmung der NO<sub>2</sub>-Konzentration durch den NO<sub>x</sub>-Analysator wird der NO-Gasstrom abgestellt, so daß für das Ozon keine Reaktionspartner mehr zur Verfügung stehen. Dieses definierte Ozon-Luft-Gasgemisch kann mit Hilfe des Referenz-Ozonanalysators auf seine Ozonkonzentration hin untersucht werden. Die gemessene Ozonkonzentration sollte mit der am NO<sub>x</sub>-Analysator bestimmten NO<sub>2</sub>-Konzentration übereinstimmen. Gegebenfalls muß die Prozedur wiederholt werden, solange bis der NO<sub>x</sub>-Analysator identische Werte ( $\pm 1$ ppbV) gegenüber dem Ozonreferenzgerät liefert. Ist dies der Fall, kann der Chemolumineszenz-Detektor zur weiteren Eichung der Ozonmeßgeräte verwendet werden. Ein lineares Verhalten zwischen den Konzentrationen 0 ppbV und 169 ppbV O<sub>3</sub> ist gewährleistet.

#### 3) Kalibrierung der Ozonmeßgeräte

Nach der Kalibrierung des NO<sub>x</sub>-Analysators können die Ozonkonzentrationen mit Zwischenschritten für die Konzentrationen 0 ppbV, 50 ppbV, 100 ppbV, 150 ppbV und 169 ppbV kalibriert werden. Für diese Prozedur wird die Kalibrierungseinheit über den NO<sub>x</sub>-Analysator auf die entsprechenden O<sub>3</sub>-Konzentrationen geeicht. Dieser eingestellte



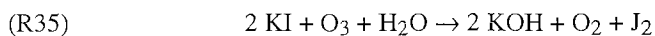
Wert wird mit der Konzentration an den zu kalibrierenden Ozonmeßgeräten verglichen und die Ozonmeßgeräte dementsprechend neu eingestellt.

#### Präzision

Das untere Detektionslimit der Ozonmeßgeräte liegt bei 1 ppbV, die Detektionsgrenze bei 200 ppbV. Vom Hersteller ist eine Genauigkeit von 10% des Vollausschlages, d.h. <2 ppbV angegeben. Erfahrungen bei den Kalibrierungen zeigen jedoch eine Genauigkeit von 1 ppbV.

### 4.1.3 Messung des Bodenozens nach einem naßchemischen Verfahren

Seit 1982 wird Bodenozen an der Neumayer-Station mit Hilfe eines naßchemischen Verfahrens gemessen. Das Meßprinzip beruht auf dem Verfahren der Brewer-Mast-Sonde und ist ähnlich dem für die ECC-Ozonsonden beschriebenen Meßverfahren. Eine Plattingitterkathode und eine Silberanode sind in einem 'Sprudler' angebracht und werden mit einer wässrigen neutralen Kaliumiodid-Lösung umspült. Die Neutralität der Lösung wird durch zwei Phosphatpuffer gewährleistet. Die Lösung im 'Sprudler' des Ozonanalysators wird kontinuierlich durch frische Meßflüssigkeit ausgetauscht. Um die auftretende Polarisationsspannung von 0,41 Volt zu kompensieren, muß eine entsprechende Gegenspannung angelegt werden, so daß kein Strom fließen kann. Wird Ozon in die Lösung eingebracht, läuft folgender Oxidationsprozeß ab (Attmannsbacher, 1971):



gefolgt von einer Reduktion der Iodmoleküle am Plattingitter:



Auf diese Weise fließt pro Ozonmolekül ein Strom von zwei Elektronen. Die Berechnung des Partialdruckes von Ozon erfolgt ähnlich zu Gleichung (G7) (Attmannsbacher, 1971):

$$(G8) \quad p(\text{O}_3) = 4,3 \times 10^{-4} \times I \times t \times \frac{T_i^2}{T_a}$$

$T_i$  = Temperatur am Ozonanalysator [K]  
 $T_a$  = Außentemperatur [K]

Der Temperaturfaktor ist insbesondere in der Antarktis nicht zu vernachlässigen, da große

Differenzen zwischen der Raumtemperatur des Observatoriums und der Außentemperatur vorhanden sind. Die Korrektur erfolgt automatisch während der Messung. Die Daten werden sowohl auf einen Schreiber gegeben als auch digital (15 min Mittelwert) aufgezeichnet.

Die tägliche Wartung des Gerätes beinhaltet die Entsorgung der verbrauchten Lösung und Einfüllen neuer Meßflüssigkeit sowie eine Kontrolle auf eventuell vorhandene Luftblasen im Schlauchsystem. Eine Eichung erfolgt einmal pro Monat. Für die Eichung wird zum einen Nullluft durch Leiten des Gasstroms über das Silikagel eines ausgeschalteten Ozongenerators erzeugt. Die gemessene Ozonkonzentration sollte etwa 0 ppbV betragen. Zum anderen wird mit Hilfe des Ozongenerators über 1,5 Stunden Luft mit einer Ozonkonzentration von etwa 50 ppbV für die Eichung produziert.

Der Meßbereich des Ozonanalysators beträgt 0-100 ppbV mit einer Meßgenauigkeit von 1-3%.

#### *Datenvalidierung*

Aus den digitalisierten Rohdaten (15 min Mittelwerte) wurden zunächst Stundenmittel gebildet. Mit Hilfe der per Schreiber aufgezeichneten Daten und der Protokolle erfolgte anschließend eine Validierung der Stundenmittel. Eine Korrektur der Daten erfolgte bei

- \* Datenausfall durch die monatlichen Routineeichungen
- \* Abnahme der Ozonkonzentrationen durch Lösungsmittelausfall
- \* Eintritt von Luft in das System
- \* Unregelmäßigkeiten beim Durchfluß durch die Lösungsmittelpumpe
- \* kleineren Störungen des Gerätes und Störungen durch Einfluß aus der Umgebung des Gerätes.

## 4.2 Messung der Größenverteilung, der Konzentration und der chemischen Zusammensetzung von Aerosolen in der Troposphäre

### 4.2.1 Messung der Größenverteilung und der Teilchenkonzentration von Aerosolen

#### *Laser-Aerosol-Spektrometer (LAS-X)*

Die Bestimmung der Größenverteilung und der Konzentration von Aerosolen erfolgte durch ein Laser-Aerosol-Spektrometer (LAS-X-CRT, Particle Measuring Systems Inc.). Das Meßprinzip beruht auf Lichtstreuung einzelner Teilchen. Der Laser-Strahl wird beim Durchqueren einer optischen Zelle durch Absorption und Streuung an den Aerosolen geschwächt. Die Intensität der Strahlung, welche den Detektor erreicht, kann durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben werden.

$$(G9) \quad I = I_0 \times e^{-(\epsilon L)}$$

I = Intensität des einkommenden Strahls

I<sub>0</sub> = Intensität des austretenden Strahls

ε = Extinktionskoeffizient

L = Weglänge des Lichtes

Der Extinktionskoeffizient setzt sich aus den verschiedenen Absorptions- und Streuquerschnitten (σ) der Wechselwirkungen zwischen Licht, Partikeln und Gasen zusammen.

$$(G10)$$

$$\epsilon = \sigma (\text{Absorption}_{\text{Partikel}}) + \sigma (\text{Streuung}_{\text{Partikel}}) + \sigma (\text{Absorption}_{\text{Gas}}) + \sigma (\text{Streuung}_{\text{Gas}})$$

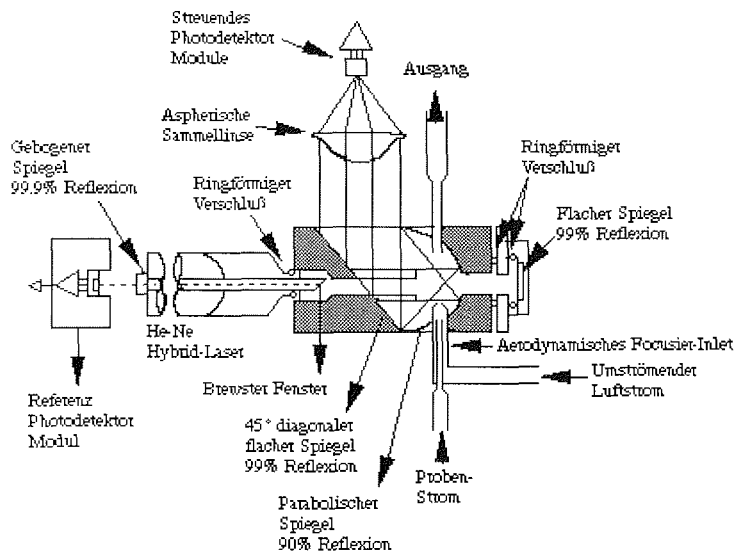
Die Art der Streuung ist abhängig von der Wellenlänge des Lichtes und vom Durchmesser des streuenden Aerosols. Für Partikeldurchmesser die sehr viel kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind, ergibt sich die Rayleigh Streuung. Diese Streuung ist wellenlängenabhängig. Ist der Durchmesser des Aerosols wesentlich größer als die Wellenlänge, so ist die Wellenlänge bei der Beschreibung der Streuung nicht von Bedeutung. Der wichtigste Bereich liegt bei nahezu gleicher Größe von Durchmesser und Wellenlänge. Diese Art der Streuung wird als Mie-Streuung bezeichnet und ist für Aerosole mit  $0.03 \mu\text{m} < D < 10 \mu\text{m}$  von Interesse. Die Intensität des gestreuten Lichtes ergibt sich wie folgt (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986):

$$(G11) \quad I = I_0 \lambda^2 (i_1 + i_2) / 8\pi^2 R^2$$

$i_1 + i_2$  = Mie-Intensitätsparameter; Funktionen von Brechungsindex, Größenparameter und Streuwinkel

Aus der Gleichung ist zu entnehmen, daß die Lichtschwächung vom Radius des Aerosols abhängt. Diese Eigenschaft hat man sich bei der optischen Messung der Größenverteilung der Aerosole zunutze gemacht. Die Intensität des gestreuten Lichtes ist somit ein direktes Maß für die Partikelgröße.

Der schematische Aufbau des optischen Partikelzählers ist in Abb. 4.1 dargestellt.



**Abbildung 4.1** Schematischer Aufbau des Laser-Aerosol-Spektrometers (LAS-X) (Particle Measuring Systems Inc.).

Wie in Abb. 4.1 zu sehen ist, dient ein Helium-Neon-Laser der Wellenlänge 632,8 nm als Lichtquelle. Der Aerosolstrom wird kontinuierlich durch eine Meßkammer geleitet, in der die Teilchen dem Laser-Strahl ausgesetzt sind. Das gestreute Licht wird durch reflektierende Spiegel auf einen Photodetektor fokussiert und dort in elektrische Impulse transformiert. Die Anzahl der Impulse ist proportional zur Teilchenkonzentration, während die Intensität eine Funktion der Aerosolgröße ist (Willeke und Baron, 1993). Ein Vergleich der Signale mit einem Referenzsignal gibt die Kanalzuordnung, entsprechend der Teilchengröße. Zur weiteren Datenanalyse werden die Daten auf einen Computer geleitet. Die Aerosole können in einem Größenbereich von 0,09-3  $\mu\text{m}$  Durchmesser, aufgeteilt in 15 Kanälen, gemessen werden. Die Genauigkeit der Kanalzuordnung beträgt  $\pm 1/4$  Kanal. Als untere Meßgrenze gilt allgemein eine Konzentration von weniger als 1 Teilchen pro Liter, entsprechend 0,001 Partikel pro  $\text{cm}^3$  (Willeke und Baron, 1993). Als obere Meßgrenze wird vom Hersteller 2500  $\text{cm}^{-3}$ , mit einem Fehler von 10%, angegeben. Während der Messungen wurde die Teilchenkonzentration in jedem Kanal über 10 Minuten aufintegriert. Die Probenflußrate betrug 2,1  $\text{cm}^3/\text{Sekunde}$ . Das Gerät wird einmal pro Jahr von der Herstellerfirma mit Latex-Partikeln im Größenbereich 0,173-0,993  $\mu\text{m}$  geeicht.

### *Meßaufbau*

Das Laser-Aerosol-Spektrometer (LAS-X) wurde in einem Labor der japanischen Station Rabben installiert. Als Ansaugschlauch diente ein ca. 5 m langer Teflonschlauch mit einem Innendurchmesser von 2 mm. Der Schlauch wurde vom Innenraum durch ein Fenster auf das Dach der Station verlegt und dort, entsprechend etwa 3 m über dem Boden, befestigt.

### *Datenvalidierung*

Im ersten Schritt der Datenauswertung erfolgte eine Umrechnung der über 10 Minuten gemittelten Rohdaten in Partikel pro  $\text{cm}^3$ . Eine Korrektur dieser Daten im Hinblick auf lokale Beeinflussung, z.B. wenn der Flugverkehr von Ny-Ålesund direkten Einfluß auf die Messungen zeigte, schloß sich an. Zur weiteren Auswertung erfolgte eine Mittelung der Meßwerte, je nach Fragestellung, über Stunden oder Tage.

### *Fehlerdiskussion*

Die Schlaucheffizienz des Teflonansaugeschlauches wurde durch Laborexperimente, d.h. abwechselnde Messung mit und ohne Schlauch, bestimmt. Dabei zeigte sich ein Konzentrationsverlust von im Mittel 73% für Aerosole im Durchmesserbereich von 0,09-1,25  $\mu\text{m}$ . Aerosole größer als 1,25  $\mu\text{m}$  zeigten eine so hohe Verlustrate, daß eine Auswertung der Daten nicht sinnvoll erschien. Die Konzentrationen im meßbaren Größenbereich wurden um den Faktor 3,7, entsprechend einem Verlust von 73%, korrigiert. Die Verluste der Aerosole sind zum größten Teil durch elektrostatische Aufladung des Teflonschlauches (Willeke und Baron, 1993) zu erklären.

#### **4.2.2 Aerosolsammlung auf Filtern**

Im Rahmen der Frühjahrskampagnen 1994 und 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen, wurden Aerosole auf Filtern angereichert, um später durch Mitarbeiter des Instituts für Umweltphysik der Universität Heidelberg per Ionenchromatographie auf ihre Komponenten hin untersucht zu werden.

### *Probennahme*

1994 erfolgte die Probennahme der Aerosole auf Teflonfiltern der Fa. Millipore. Die Filter besaßen einen Durchmesser von 47 mm und eine Porenweite von 1  $\mu\text{m}$ . Die Pumpen-

leistung betrug im Mittel 2,5 m<sup>3</sup>/Stunde. Die Probennahme verlief kontinuierlich während der gesamten Kampagne. Alle 12 Stunden wurden die Filter gewechselt, so daß die Besaugungsdauer stets von etwa 6 Uhr UTC bis etwa 18 Uhr UTC und von etwa 18 Uhr UTC bis etwa 6 Uhr UTC dauerte. 1995 erfolgte die Probennahme der Aerosole auf Zellulosefiltern der Fa. Whatman und im letzten Abschnitt der Kampagne parallel auf Teflonfiltern (vergleiche 1994). Die Filter hatten ebenfalls einen Durchmesser von 47 mm. Die Pumpenleistung betrug im Mittel 3,3 m<sup>3</sup>/Stunde. Im Gegensatz zu 1994 wurde die Besaugung, in Abstimmung mit einem anderen Meßprogramm, nur tagsüber von morgens etwa 6 Uhr UTC bis abends etwa 18 Uhr UTC, somit über 12 Stunden, durchgeführt. Die Auswahl der Teflonfilter im Rahmen der Kampagne 1994 erfolgte durch Vergleich der eigenen Meßziele mit bereits in der Literatur beschriebenen Meßmethoden (Bottenheim et al., 1990) und zusätzlich in Abstimmung mit einem weiteren Meßprogramm des AWI Bremerhaven zur Untersuchung von Dimethylsulfid in der Atmosphäre. Da sich die Teflonfilter als nicht ausreichend effizient bei der Probennahme speziell von Bromkomponenten erwiesen, entschied man sich 1995, in Absprache mit weiteren Messungen im Rahmen der ARCTOC-Kampagne, für Zellulosefilter. Eine Vorbehandlung der Filter vor den Kampagnen 1994 und 1995 sowie die Aufbereitung der Filter nach erfolgter Beprobung wurde von Mitarbeitern des AWI Bremerhaven durchgeführt. Zur Vorbehandlung wurden die Filter mit Isopropanol und Wasser gereinigt, zur Aufbereitung nach der Probennahme in 20 ml entionisiertem Wasser im Ultraschallbad extrahiert.

#### *Analyse der Aerosolfilter durch Ionenchromatographie*

Die chemische Zusammensetzung der Aerosole auf den beprobten Filtern konnte mittels Ionenchromatographie bestimmt werden. Die ionenchromatographische Analyse wurde von Mitarbeitern der Universität Heidelberg und des AWI Bremerhaven durchgeführt. Das Prinzip der Ionenchromatographie beruht auf der Trennung von ionischen Komponenten, befindlich in einer mobilen Phase (Eluent), durch unterschiedliche Affinität zu einer stationären Phase, der sogenannten Trennsäule. Die unterschiedliche Affinität der Einzelkomponenten zur stationären Phase ist durch die verschiedenen chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften der Komponenten gegeben (Minikin, 1989). Die Registrierung der Ionen am Ende der Trennsäule erfolgt durch einen Leitfähigkeitsdetektor. Die Analyse der Filterproben wurde nach einem Routinemeßverfahren des Instituts für Umweltphysik der Universität Heidelberg, beschrieben von Minikin (1989), durchgeführt. Die Analysenbedingungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet, Minikin (1989).

a)

Vorsäule	Dionex HPIC-AG 4A
Trennsäule	Dionex HPIC-AS 4A
Suppressorsystem	Dionex AMMS-1
Detektoren	Biotronik BT 0330 / Sykam S3110
Eluent	2.0 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0.7 mM NaHCO <sub>3</sub>
Eluentfluß	2 ml/min
Eluentrückdruck	60 bar
Regenerens	12,5 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Suppressor-Fluß	3-4 ml/min
Probenvolumen	25 oder 50 µl
Dokumentation	Schreiber
Auswertung	PC-Programm

b)

Vorsäule	Dionex HPIC-CG 3
Trennsäule	Dionex HPIC-CS 3
Suppressorsystem	Dionex CMMS-1
Detektoren	Biotronik BT 0330 / Sykam S3110
Eluent	50 mM HNO <sub>3</sub>
Eluentfluß	1 ml/min
Eluentrückdruck	60 bar
Regenerens	40 mM Tetramethyl-Ammonium-hydroxid (TMAOH)
Suppressor-Fluß	6 ml/min
Probenvolumen	25 oder 50 µl
Dokumentation	Schreiber
Auswertung	PC-Programm

**Tabelle 4.1** Analysebedingungen der a) Anionenanalyse, b) Kationenanalyse.

### Auswertung der Filterdaten

Im ersten Schritt der Datenauswertung der Aerosolfilter wurde das Besaugungsvolumen im Hinblick auf die Temperatur und den Druck während der Probennahme auf Standardbedingungen normiert (1013 hPa, 273K).

$$(G12) \quad V_{korr} = \frac{P}{T} \times V \times \frac{T_{st}}{P_{st}}$$

$V_{korr}$  = Korrigiertes Volumen unter Standardbedingungen  
 $P$  = Aktueller Luftdruck  
 $T$  = Temperatur am Ansaugschlauch  
 $V$  = Besaugungsvolumen  
 $T_{st}$  = Standardtemperatur 273 K  
 $P_{st}$  = Standarddruck, 1013 hPa

Nach erfolgter Normierung des Besaugungsvolumens konnten die Rohdaten, angegeben in ppmM, in Konzentrationen [ng/m<sup>3</sup>] umgerechnet werden:

$$(G13) \quad C_{Luft} = 1000 \times \frac{(C_{fl} \times m_{fl})}{V}$$

$C_{Luft}$  = Konzentration der Komponente in ng / m<sup>3</sup>  
 $C_{fl}$  = Mischungsverhältnis der Komponente in ppmM  
 $m_{fl}$  = Extraktionsvolumen (20 ml)  
 $V$  = Korrigiertes Besaugungsvolumen

1995 wurde aus den hintereinandergeschalteten Zellulosefiltern A und B die Filtereffizienz  $\varepsilon$  nach folgender Formel bestimmt (Minikin, 1989):

$$(G14) \quad \varepsilon = 1 - (m_b - m_a)$$

$m_a$  = Konzentration des Ions auf Filter A  
 $m_b$  = Konzentration des Ions auf Filter B

Wenn jeder der beiden hintereinandergeschalteten Filter prozentual die gleiche Menge an Aerosolen aus dem durchströmenden Luftvolumen herausfiltert, beschreibt die Filter-Effizienz  $\varepsilon$  das Vermögen der Filter, Aerosole aus der Luft zurückzuhalten. Eine einfache Addition der Konzentrationen auf beiden Filtern würde somit zu einer Unterschätzung der Konzentrationen der einzelnen Filter führen. Eine Effizienz von 1 würde bedeuten, daß alle Aerosole einer Komponente durch den ersten Filter zurückgehalten werden, so daß auf dem nachgeschalteten Filter die Konzentration gleich Null ist.

Die reale Konzentration wird über folgende Gleichung bestimmt (Minikin, 1989):



$$(G15) \quad M = \frac{1}{\varepsilon \times (2 - \varepsilon)} \times (m_b - m_a)$$

M = Reale Konzentration der Komponente

Die mittleren Filter-Effizienzen für den A- und den B-Filter, bezogen auf die Ionen Sulfat, Bromid und Chlorid sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Komponente	A-Filter	B-Filter
Sulfat	0,77 ± 0,19	0,84 ± 0,16
Bromid	0,97 ± 0,10	0,97 ± 0,10
Chlorid	0,54 ± 0,36	0,62 ± 0,37

**Tabelle 4.2** Filtereffizienz in Bezug auf die Ionen Sulfat, Bromid und Chlorid.

Die Filter-Effizienzen für Chlorid sind im Vergleich zu Sulfat und Bromid sehr niedrig, mit einer hohen Standardabweichung. Diese geringe Effizienz liegt jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit nicht an der Effizienz des Filters, sondern an dem Verlust von Chlorid durch chemische Reaktionen auf dem ersten Filter bei Anwesenheit von Schwefelsäure (Barrie et al., 1994). Das durch diese Reaktionen entstehende HCl oder Cl<sub>2</sub> wird vom Filter wieder freigelassen und gelangt auf diese Weise mit dem Luftstrom auf den nachgeschalteten Filter. Aus diesem Grund kann für Chlorid die Berechnung der realen Konzentration nicht nach der oben beschriebenen Formel erfolgen, da auf diese Weise die Konzentration überschätzt wird. Statt dessen wird die Bildung des arithmetischen Mittelwertes zur Berechnung herangezogen.

1994 erfolgte die Berechnung der Gesamt-Ionenkonzentration durch Verwendung des arithmetischen Mittelwertes.

#### *Bestimmung der Anreicherungsfaktoren von Sulfat und Bromid gegenüber Seesalz*

Der nicht-Seesalz-(nss)-Anteil von Sulfat und Bromid im Aerosol kann über das SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup> bzw. Br<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> -Verhältnis im Seewasser nach folgender Formel bestimmt werden

$$(G16) \quad [nss - X] = [X] - [Cl^-] \times \left( \frac{[X]}{[Cl^-]} \right)_{Ocean}$$

[X] = Konzentration von Sulfat / Bromid in ng/m<sup>3</sup>

[Cl<sup>-</sup>] = Konzentration von Chlorid in ng/m<sup>3</sup>

Das Verhältnis von Sulfat zu Chlorid im Meerwasser beträgt 0,14, das von Bromid zu Chlorid 0,0034 (Kriews, 1992).

Nach der gleichen Formel läßt sich ebenfalls der biogene Sulfat-Anteil (nss-bio) aus der nss-Sulfat Konzentration bestimmen. Zur Berechnung wird das Verhältnis von Methansulfonsäure (MSA)- Konzentrationen (Kleefeld, 1996) zu nss-Sulfat herangezogen. Das Verhältnis MSA/nss-Sulfat beträgt 0,34 (Lehrer, 1995).

### *Meßaufbau*

Der Geräteaufbau bestand aus einem etwa 5 m langen Teflonansaugschlauch mit einem Außendurchmesser von 1/4", verbunden mit einem Filterhalter aus Teflon, in dem die zu beprobenden Filter befestigt wurden und einer nachgeschalteten Ansaugpumpe. Der Ansaugschlauch wurde durch ein Fenster vom Innenraum nach außen auf das Dach verlegt und dort befestigt. Während beider Kampagnen erfolgte eine Doppelprobennahme, d.h. der beschriebene Geräteaufbau war insgesamt zweimal vorhanden. 1994 wurde je ein Filter pro Probe besaugt, während 1995 je zwei Filter, im folgenden als A-Filter und B-Filter (nachgeschalteter Filter) bezeichnet, hintereinander geschaltet wurden.

### *Datenvalidierung*

Aus den Konzentrationen der einzelnen Komponenten 1994 und 1995 wurden die Werte, welche unterhalb der Nachweisgrenze liegen, herausgenommen. Als Nachweisgrenze gilt die Konzentration des kleinsten Standards, welcher bei der Ionenchromatographie-Analyse verwendet worden ist. Dies sind für Bromid 20 ng, für Chlorid 200 ng, für Natrium 100 ng und für Sulfat 400 ng.

Während der Meßkampagnen erfolgte in regelmäßigen Abständen die Probennahme von Blankfiltern. Diese wurden für ca. eine Stunde in den Filterhalter eingesetzt, ohne daß Luft durchströmte. Sowohl 1994 als auch 1995 ist die Streuung dieser Blankwerte sehr groß, so daß auf eine Korrektur auf der Grundlage dieser Daten verzichtet wurde. Weiterhin wurden Filter, die aus analytischen Gründen nicht zu verwerten sind, herausgenommen. Dies gilt auch, wenn die Qualität der Filter durch triftige Gründe, wie z.B. ein sehr hoher Feuchtegehalt auf dem Filter bei der Probennahme, angezweifelt werden kann.

Prinzipiell weisen die einzelnen Filter der Doppelproben hohe Abweichungen zwischen 16% und 45% voneinander auf. Bei Abweichungen von mehr als einem Faktor 10 zwischen den einzelnen Doppelproben wurden unrealistische Werte entfernt. Verursacht werden könnten diese hohen Abweichungen unter anderem durch eine elektrostatische Aufladung der Teflonansaugschläuche, wodurch ein hoher, schwer abzuschätzender Verlust der Komponenten an den Wänden hervorgerufen werden kann (Willeke und Baron, 1993).

Ein direkter Vergleich zwischen beiden Filtertypen, Teflonfilter und Zellulosefilter, ist im letzten Abschnitt der 95er Meßkampagne gegeben, wo je ein Zellulosefilter und ein Teflonfilter während einer Doppelprobennahme besaugt wurden. Hierbei zeigte sich, daß die Differenzen für Sulfat im Bereich der Meßungenauigkeiten liegen und somit zu vernachlässigen sind. Größere Unterschiede wiesen allerdings Bromid und Chlorid auf, die prinzipiell niedrigere Konzentrationen auf den Teflonfiltern zeigten. Grund hierfür ist vermutlich der bereits beschriebene Verlust der Komponenten durch die Anwesenheit von Schwefelsäure, welcher auf den Teflonfiltern wesentlich größer ist.

Durch Adsorption auf Teflonfiltern können partikuläre Bromverbindungen nachgewiesen werden. Zellulosefilter halten nach Fan und Jacob (1992) hauptsächlich HBr, BrNO<sub>3</sub> und Br und unter Umständen BrO und HOBr zurück. Ein Vergleich der gemessenen Konzentrationen an partikulärem Brom während der Ozonminima zwischen Ny-Ålesund und Alert, ist in Tabelle 4.3 aufgeführt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die in dieser Arbeit präsentierten Bromid-Konzentrationen um einen Faktor 2 (1995) sowie Faktor 15-20 (1994) niedriger als vergleichbare Daten in Alert 1988 (Bottenheim et al., 1990).

Station	Filtermaterial	Probennahme	Konzentration von Bromid [ng/m <sup>3</sup> ]	Referenz
Ny-Ålesund '94	Teflon	Low-Vol-Pumpen	1,3-2,4	eigene Daten
Ny-Ålesund '95	Zellulose	Low-Vol-Pumpen	8-19	eigene Daten
Ny-Ålesund '95	Zellulose	High-Vol-Pumpen	53-120	Lehrer, 1995
Alert '88	Teflon	Low-Vol-Pumpen	19-54	Bottenheim et al., 1990
Alert '92	Teflon-KOH-Aktivkohle	Low-Vol-Pumpen	120	Li et al., 1994

**Tabelle 4.3** Vergleich der Bromid-Konzentrationen während der Ozonminima für verschiedene arktische Stationen (Angaben in ng/m<sup>3</sup>).

Die Differenz zwischen den verschiedenen Daten während der ARCTOC-Kampagne 1995 in Ny-Ålesund, das heißt der Messung auf dem Zeppelinberg (Lehrer, 1995) und der japanischen Station mit 40 m über NN, beträgt etwa Faktor 6. Die Daten vom Zeppelinberg (Lehrer, 1995) sind vergleichbar mit den gemessenen Bromid-Konzentrationen während des Polar Sunrise Experiments 1992 in Alert (Li et al., 1994). Mögliche Ursache für diesen großen Unterschied zu den Daten dieser Arbeit, besonders in Ny-Ålesund am gleichen Meßort, könnten unterschiedliche Meßsysteme, insbesondere unterschiedliche Ansaugvorrichtungen, sein. Weiterhin sind insbesondere die Filtereffizienzen während der

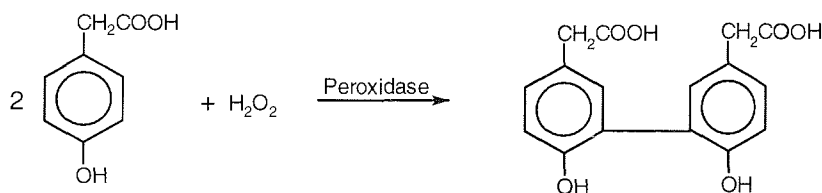
Meßkampagne 1994 sehr gering (vergleiche Tabelle 4.2) Der relative Verlauf zwischen den Daten der Meßstation auf dem Zeppelinberg (Lehrer, 1995) und den Bromid-Konzentrationen gemessen an der japanischen Station stimmt jedoch recht gut überein.

### 4.3 Messung von Wasserstoffperoxid in der Troposphäre

*Meßprinzip des Wasserstoffperoxidanalysators (AL 1002; Aero-Laser GmbH)*

Das Meßprinzip der Peroxid-Bestimmung beruht auf einer enzymatischen Reaktion zwischen Peroxiden und p-Hydroxy-Phenyl-Essigsäure (PAH) in wässriger Phase. Als Enzym wird Meerrettich-Peroxidase verwendet (R36). Die Peroxide werden durch eine Pufferlösung (Auswaschlösung) aus der Gasphase ausgewaschen und in die flüssige Phase überführt. Das in Reaktion (R36) entstehende fluoreszierende Dimer kann mit Hilfe einer Cadmium-Lampe bei 326 nm angeregt werden.

(R36)



Die Fluoreszenz wird im Bereich 400-420 nm detektiert. Diese Reaktion ist sensitiv für alle Peroxide. Um die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration zu bestimmen liegt ein Zwei-Kanal-System vor. Im ersten Kanal wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  selektiv durch das Enzym Katalase zerstört, so daß nur die organischen Peroxide detektiert werden können. Im zweiten Kanal erfolgt die Messung der Gesamt-Peroxide. Die Differenz der gemessenen Konzentrationen ergibt die Wasserstoffperoxid-Konzentration.

#### *Experimenteller Ablauf*

Für die Messung wurden folgende Lösungen angefertigt:

Auswaschlösung:  $5 \times 10^{-3}$  molare Kaliumhydrogenphthalat-Lösung (KHP), mit Natronlauge (NaOH) auf pH 6 gebracht.

Proben-Konditionierungs-

Reagenz: 0,02 molare KHP-Lösung, mit NaOH auf pH 6 gebracht, Dinatrium-EDTA, Formaldehyd.

Proben-Konditionierungs-

Reagenz mit Katalase: 0,02 molare KHP-Lösung, mit NaOH auf pH 6 gebracht, Dinatrium-EDTA, Formaldehyd, Katalase.

Fluoreszenz-Reagenz: 0,085 molare KHP, mit NaOH auf pH 6 gebracht, PAH, Meerrettich-Peroxidase.

0,1 molare Natronlauge

Die beschriebenen Lösungen müssen etwa alle drei Tage erneuert werden.

### *Ablauf der Messung*

Der Proben-Gasstrom und die Auswaschlösung werden gemeinsam durch eine Glasspirale geleitet. Die Flußrate des Gasstroms beträgt 2 l/min, die Auswaschlösung besitzt einen Durchsatz von 0,42 ml/min. Am Ende der Glasspirale wird der Luftstrom über eine Pumpe aus dem System abgezogen. Etwa 0,3 ml/min Gas verbleiben im Lösungsstrom. Auf diese Weise wird eine Vermischung der Lösung entlang des Transportweges verhindert und eine hohe zeitliche Auflösung von etwa 20 s erreicht (Lazrus et al., 1986). Es erfolgt zeitversetzt zunächst die Zugabe der Fluoreszenz-Lösung sowie die Einmischung der Natronlauge. Durch eine Pumpe werden die Gasbläschen vor Eintritt in den Fluoreszenz-Detektor aus dem Lösungsstrom entfernt. Die von einem Photomultiplier registrierten Signale werden an einen Analogschreiber weitergeleitet, wobei die Peroxidkonzentration der Fluoreszenz-Intensität direkt proportional ist. Beide Signale des Zwei-Kanal-Systems werden simultan produziert. Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Ablaufes ist in Lazrus et al. (1986) gegeben.

Peroxide können ebenfalls in wässriger Lösung analysiert werden. Bei dieser Prozedur wird der Luftstrom über einen internen Filter, bestehend aus Palladium-beschichteten Kügelchen, geleitet. Auf diese Weise werden die gasförmigen Peroxide zerstört und beeinflussen nicht die Messung der Peroxide in wässriger Lösung.

### *Eichung*

Eine automatische Eichung durch das Instrument wird etwa alle drei Tage nach einem Lösungswechsel, zusammen mit der Bestimmung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerstörungseffizienz der Katalase, durchgeführt. Geeicht wurde jeweils mit einer  $10^{-6}$ -molaren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Standardlösung. Zusätzlich erfolgte 2-3 mal täglich eine manuelle Eichung mit einer  $10^{-7}$ -molaren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Standardlösung. Die Wasserstoffperoxid-Konzentration der  $10^{-2}$ -molaren Stammlösung wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Die  $H_2O_2$ -Konzentration in der wässrigen Lösung läßt sich nach folgender Gleichung nach Lazrus et al. (1986) in die entsprechende  $H_2O_2$ -Konzentration in der Gasphase umrechnen:

$$(G17) \quad [H_2O_2]_{Luft} = 0,0224 \times [H_2O_2]_{Wasser} \times \frac{F_L}{F_G} = 0,1 \times [H_2O_2]_{Wasser}$$

$F_L$  = Flußrate der Auswaschlösung = 0,42 ml/min  
 $F_G$  = Flußrate des Luftstromes = 2 l/min  
 $[H_2O_2]_{Wasser}$  =  $H_2O_2$ -Konzentration in der wässrigen Phase in  $\mu\text{m/l}$   
 $[H_2O_2]_{Luft}$  =  $H_2O_2$ -Konzentration in der Gasphase in pptV

#### Meßbereich-Meßfehler

Meßbereich: 0-10 ppbV  
 Detektionsgrenze: 50 pptV  
 Zeitliche Auflösung: 20 s  
 Meßgenauigkeit: Entspricht dem dreifachen Wert des Signalrauschens:  
 $H_2O_2$ :  $\pm 90$  pptV      Gesamt-Peroxid:  $\pm 180$  pptV

Das Instrument ist mit den angegebenen Flußraten und den Dimensionen der Glasspiralen für eine 100%ige quantitative Überführung des gasförmigen Wasserstoffperoxids in die wässrige Phase optimiert worden. Die Effizienz der Überführung der gasförmigen, organischen Peroxide in die flüssige Phase liegt aus diesen Gründen zwischen 60% und 100%. Das heißt, eine exakte Konzentrationsbestimmung der organischen Peroxide kann mit diesem Gerät nicht erfolgen.

#### Auswertung

Das Wasserstoffperoxid-Mischungsverhältnis wird aus der Differenz der Konzentrationen von Gesamt-Peroxiden und organischen Peroxiden nach folgendem Auswerte-Algorithmus nach Claiborn und Aneja (1991) bestimmt:

$$(G18) \quad [H_2O_2] = \frac{\alpha_o^K \times (S_p - S_c)}{(\alpha_o^K - \alpha_o)}$$

$S_p$  = Total-Peroxidsignal  
 $S_c$  = Organische Peroxide mit dem Rest  $H_2O_2$   
 $K$  =  $0.07 = k_i/k_0$  = Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Katalase mit organischen Peroxiden und  $H_2O_2$   
 $\alpha_o$  = Restanteil an  $H_2O_2$  nach der Reaktion mit der Katalase, das entspricht  $(1-\beta)$ , wobei  $\beta$  = Katalaseeffizienz ist.

Zusätzlich muß eine Korrektur in Bezug auf die Schlaucheffizienz, die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerstörungs-Effizienz der Katalase und der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zerstörungs-Effizienz des Palladium-Filters durchgeführt werden.

#### *Datenkorrektur*

Während der Meßkampagne 1994 konnte aus meßtechnischen Schwierigkeiten die Konzentration der organischen Peroxide nicht exakt bestimmt werden. Um dennoch die Wasserstoffperoxid-Konzentration berechnen zu können, wurde der mittlere prozentuale Anteil der organischen Peroxide am Gesamtperoxid mit Hilfe der Meßdaten 1995 bestimmt. Da sich dieser Anteil mit  $41 \pm 7\%$  als einigermaßen konstant erwies, wurde dieser mittlere prozentuale Anteil der organischen Peroxide pauschal von der Gesamt-Peroxid-Konzentration der Meßreihe 1994 subtrahiert und auf diese Weise die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration bestimmt.

#### *Meßaufbau*

Der Wasserstoffperoxid-Analysator wurde in einem Labor der japanischen Station Rabben installiert. Als Ansaugschlauch diente ein etwa 5 m langer Teflonschlauch mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Der Schlauch wurde vom Innenraum durch ein Fenster auf das Dach der Station geleitet und dort, entsprechend ca. 3 m über dem Boden, befestigt.

#### *Schneeprobennahme*

Die Schnee- und Regenprobennahme erfolgte in 9 m Höhe auf dem Dach einer Meßstation in Ny-Ålesund. Hierzu wurde ein PE-Trichter (Durchmesser 35 cm) an einer 1 l -PE-Flasche befestigt. Die Probenflasche wurde während der Probennahme mit Alu-Folie abgedunkelt. Ein Wechsel der Probenflaschen erfolgte nach jedem Niederschlagsereignis, wobei der Trichter vor jedem Wechsel mit destilliertem Wasser gereinigt wurde. Die Schneeproben wurden über Nacht im Kühlschrank aufgetaut und am darauffolgenden Tag analysiert, während die Regenproben direkt nach der Probennahme untersucht werden konnten.

#### 4.4 Meteorologische Messungen an der Koldewey-Station und der Neumayer-Station

Für diese Arbeit stehen sowohl die Routine-Messungen als auch die regelmäßig gestarteten Radiosonden der meteorologischen Stationen Koldewey und Neumayer zur Verfügung. Die Daten der Sensoren des meteorologischen Mastes der Koldewey-Station und der Neumayer-Station beinhalten die Temperaturmessung in 2 m und 10 m Höhe durch zwei Platin-Meßfühler (PT100), mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , und die Messung der relativen Feuchte in 2 m Höhe durch zwei Haar-Hygrometer, mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$ . Zwei Schalenkreuzanemometer in 2 m und 10 m Höhe liefern Windrichtung (DD) und Windgeschwindigkeit (FF), mit einer Genauigkeit von  $\pm 2$  deg (DD) und  $\pm 0,15$  m/s (FF), ab einer Anlaufgeschwindigkeit von 0,3 m/s. Der Bodendruck wird durch zwei DigiQuarz Systeme gemessen (Genauigkeit 0,1 hPa). Für eine Reduktion des Bodendruckes auf das mittlere Meeresniveau wurde eine Höhe von 11 m über NN für den Standort des Gerätes an der Koldewey-Station und von 42 m über NN für den Standort des Gerätes an der Neumayer-Station ermittelt. Radiosonden (VAISALA RS80-15N) werden regelmäßig einmal pro Tag um 11 UTC (Koldewey) bzw. 10 UTC (Neumayer) gestartet. Sie liefern vertikale Profile des Luftdruckes, der Temperatur, der relativen Feuchte, der Windgeschwindigkeit und der Windrichtung. Die Helium-gefüllten Ballone (TOTEX 700 g) erreichen Aufstiegsgeschwindigkeiten von 5 m/s und Höhen zwischen 20 km und 35 km. Sämtliche beschriebenen Geräte sind Teil der BSRN- (Baseline Surface Radiation Network)-Station des AWI.

#### 4.5 Trajektorien

Trajektorien werden in dieser Arbeit als Hilfsmittel herangezogen, um die troposphärischen Ozonvariationen zu diskutieren. Trajektorien beschreiben den Weg, den eine Luftmasse im zeitlichen Ablauf einschlägt. Als Luftmasse werden größere Mengen Luft bezeichnet, die über längere Zeit in einem Bereich verweilen und hinsichtlich der Temperatur, der Feuchte, des Temperaturgradienten und dem Gehalt an Beimengungen ect. gleiche Eigenschaften aufweisen. Kombiniert man den Isobarenverlauf einer Wetterkarte mit direkten Windbeobachtungen, so kann das atmosphärische Strömungsfeld konstruiert werden. Führt man diese Kombination für eine laufende Folge von Wetterkarten durch, so ist es möglich, den Weg einer Luftmasse und somit eine Trajektorie zu konstruieren (Liljequist und Cehak, 1984). Mit den Eingangsdaten Windrichtung und Isobarenverlauf werden täglich im Routineverfahren 5-Tage-Rückwärtstrajektorien vom DWD (Deutscher Wetterdienst) mit einem globalen Modell basierend auf 3D-Windfeldern gerechnet. Aus den resultierenden Divergenzen und Konvergenzen des Windfeldes können



Absink- und Auftriebsbewegungen der Luft bestimmt werden. Auf diese Weise erhält man die vertikale Windgeschwindigkeit.

Die 5-Tage-Rückwärts-Trajektorien erreichen die Meßorte Ny-Ålesund und die Neumayer-Station jeweils um 12 UTC. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden die Trajektorien mit Endpunkten in den Höhen Bodendruck, 950 hPa, 850 hPa und 700 hPa verwendet.

Die Genauigkeit der Trajektorien über die letzten fünf Tage wird vom DWD mit 5% angegeben. Weiterhin kann das Modell keine Trajektorien nördlich von 86°N berechnen.

In diesem Kapitel wurden die Meßverfahren zur Bestimmung der vertikalen und horizontalen Verteilung der Ozonkonzentrationen, der Größenverteilung, der Konzentration und der chemischen Zusammensetzung von Aerosolen und der Wasserstoffperoxidkonzentrationen dargestellt. Außerdem erfolgte eine Beschreibung der für die Untersuchung der Luftmassenbewegungen benötigten meteorologischen Parameter sowie der verwendeten Trajektorien. Die Ergebnisse der Analysen dieser gemessenen Komponenten werden im folgenden Kapitel präsentiert.



## 5. Ergebnisse

In diesem Kapitel wird zunächst in Abschnitt 5.1 die in dieser Arbeit verwendete Definition eines troposphärischen Ozonminimums in der Arktis und Antarktis vorangestellt. Im nächsten Abschnitt 5.2 erfolgt eine zeitliche und räumliche Charakterisierung beobachteter Ozonminima in beiden Polarregionen. Eine ausführliche Beschreibung der dynamischen und chemischen Prozesse im Zeitraum troposphärischer Ozonminima in der Arktis und der Antarktis schließt sich in Abschnitt 5.3 und 5.4 an.

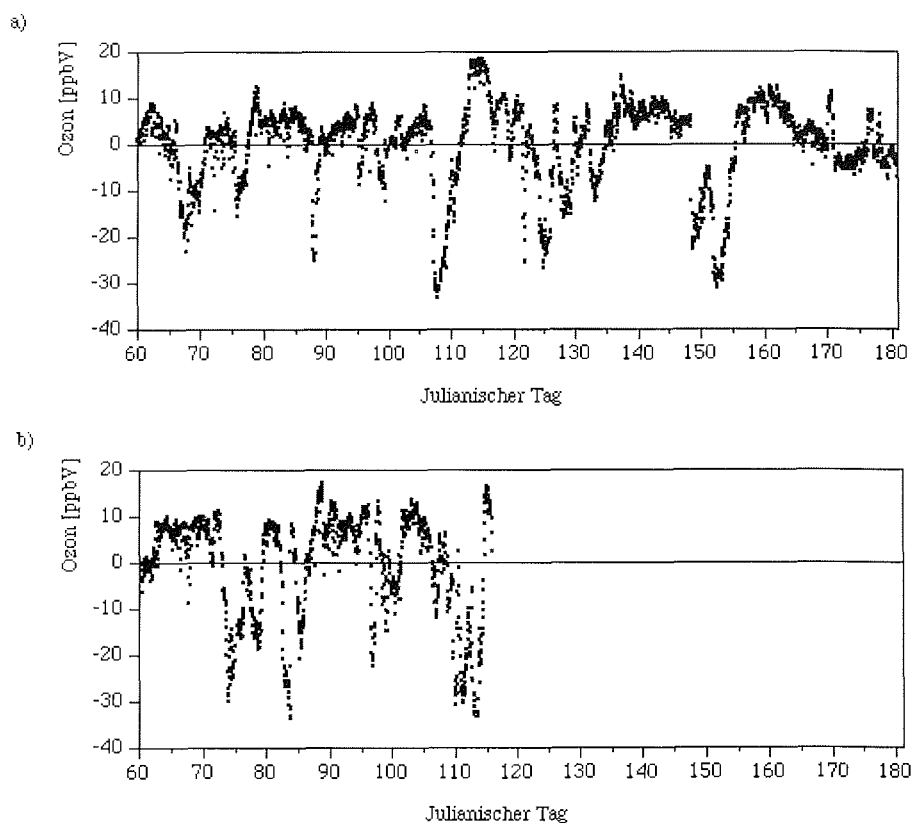
### 5.1 Definition troposphärischer Ozonminima in Polarregionen

Um ein troposphärisches Ozonminimum, abgekürzt TOMI, zu charakterisieren, wurden die Ozon-Stundenmittel 1994 und 1995 (Ny-Ålesund) und 1992 und 1993 (Neumayer-Station und Syowa Station) gleitend über ein Intervall von 30 Tagen gemittelt. Die Datenreihen werden auf diese Weise gefiltert, entsprechend einer Tiefpaßfilterung (Schönwiese, 1992). Die Differenz zwischen der geglätteten Zeitreihe und den einzelnen Stundenmitteln entspricht der Abweichung der Einzelmessungen vom mittleren Jahresgang (vergleiche Abb. 5.1, 5.2 und 5.3). Eine negative Abweichung bezeichnet einen Stundenmittelwert kleiner als der mittlere Jahresgang, eine positive Abweichung einen Stundenmittelwert größer als der mittlere Jahresgang.

Negative Abweichungen größer oder gleich 22 ppbV vom übergreifenden Mittel werden als TOMI in der Arktis definiert. Der Definition wurde die maximale Konzentrationsdifferenz zwischen dem jährlichen Maximum und dem jährlichen Minimum zugrunde gelegt.

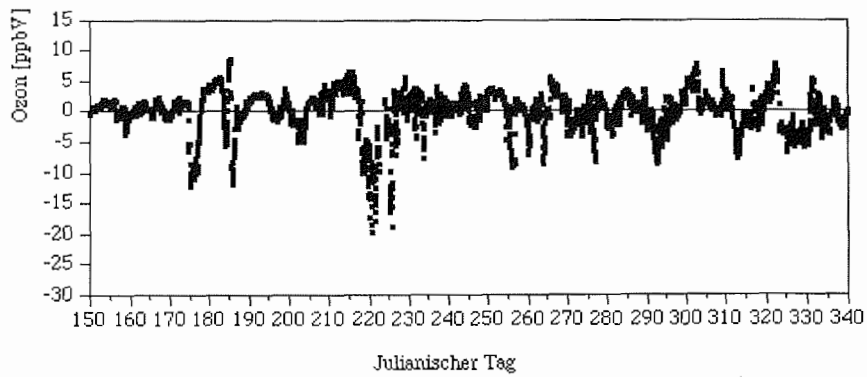
Ein troposphärisches Ozonminimum (TOMI) in der Antarktis definiert sich durch eine negative Abweichung vom mittleren Jahresgang von mehr als 10 ppbV über einen Zeitraum, der mehr als fünf Stunden überstreicht. Da die Ozonminima der Neumayer-Station

nicht so ausgeprägt sind wie in der Arktis, wurde die Differenz zwischen der mittleren Ozonkonzentration über die Monate Juli-Oktober und der Ozonkonzentration im jährlichen Minimum der Definition zugrunde gelegt.

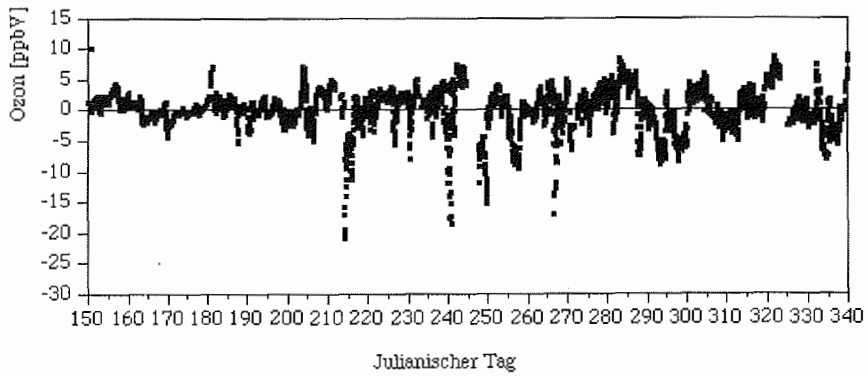


**Abbildung 5.1** Abweichungen der Stundenmittel der Bodenozonekonzentrationen vom mittleren Jahresgang für Ny-Ålesund, Spitzbergen, a) 1994 und b) 1995. Der mittlere Jahresgang entspricht einem übergreifenden Mittel der Bodenozonekonzentrationen über 30 Tage.

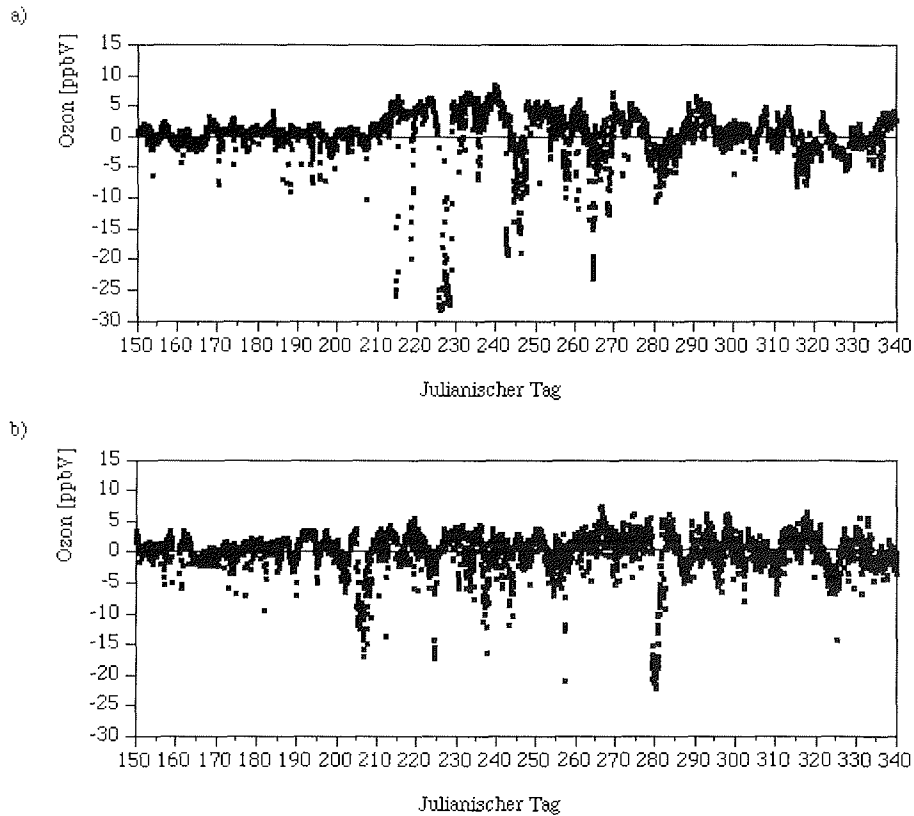
a)



b)



**Abbildung 5.2** Abweichungen der Stundenmittel der Bodenozonekonzentrationen vom mittleren Jahresgang für die Neumayer-Station, Antarktis, a) 1992 und b) 1993. Der mittlere Jahresgang entspricht einem übergreifenden Mittel der Bodenozonekonzentrationen über 30 Tage.



**Abbildung 5.3** Abweichungen der Stundenmittel der Bodenozonekonzentrationen vom mittleren Jahresgang für die Syowa Station, Antarktis, a) 1992 und b) 1993. Der mittlere Jahresgang entspricht einem übergreifenden Mittel der Bodenozonekonzentrationen über 30 Tage.

## 5.2 Zeitliche und räumliche Charakterisierung troposphärischer Ozonminima in der Arktis und Antarktis

### 5.2.1 Systematik der troposphärischen Ozonminima

Im folgenden Abschnitt werden zunächst für die Arktis, dann für die Antarktis, die Tage, an denen TOMI's registriert werden konnten, sowie deren zeitliche Dauer, die Ozonkonzentration im Minimum und die Abweichung vom mittleren Jahresgang beschrieben. Um einen Überblick zu bekommen, wird jeweils eine tabellarische Auflistung (Tabelle 5.1 und 5.2) vorangestellt.

Arktis Koldewey-Station

a) 1994

Start [julianischer Tag]	Ende [julianischer Tag]	Datum	Dauer [h]	Konzentra- tion im Mini- mum [ppbV]	Abweichung vom mittleren Jahresgang [ppbV]
66,00	68,29	7.-9.3.94	55	17	-23
87,17	88,38	28.-29.3.94	29	17	-25
106,42	110,17	16.-20.4.94	90	5	-36
121,33	122,08	1.-2.5.94	22	6	-25
123,83	126	3.-6.5.94	52	7	-27
148,42	151	28.-31.5.94	62	9	-22
151,25	155	31.5.-4.6.94	90	1	-31

b) 1995

Start [julianischer Tag]	Ende [julianischer Tag]	Datum	Dauer [h]	Konzentra- tion im Mini- mum [ppbV]	Abweichung vom mittleren Jahresgang [ppbV]
72,92	75	13.-16.3.95	85	6	-30
82,21	83,83	23.-24.3.95	39	2	-34
96,25	97,38	6.-7.4.95	27	12	-22
109,33	110,42	19.-20.4.95	26	3	-31
110,42	112,13	20.-22.4.95	41	3	-31
112,5	114,63	22.-24.4.95	51	0	-33

**Tabelle 5.1** Auflistung des Zeitpunktes, der Dauer, der Ozonkonzentration im absoluten Minimum und der Abweichung vom mittleren Jahresgang der TOMI's a) 1994, b) 1995 für Ny-Ålesund, Spitzbergen.

1994 konnten insgesamt 7 TOMI's mit Konzentrationen von 1 ppbV bis 17 ppbV im absoluten Minimum über 22 bis 90 Stunden registriert werden. Die Abweichungen vom mittleren Jahresgang betragen -27 ppbV bis -36 ppbV, mit im Mittel  $-27 \pm 4,6$  ppbV. 1995 konnten 6 TOMI's mit etwas niedrigeren Konzentrationen von 0 ppbV bis 12 ppbV im absoluten Minimum, verglichen mit 1994, über 26 bis 85 Stunden detektiert werden. Die Abweichungen vom mittleren Jahresgang liegen zwischen -22 ppbV und -34 ppbV mit im Mittel  $-30 \pm 3,9$  ppbV. Beide Jahre sind, was Anzahl, Dauer und Intensität der Ozonminima angeht, vergleichbar. 1994 verteilten sich die TOMI's über einen Zeitraum von Anfang März bis Anfang Juni, entsprechend über 4 Monate. 1995 wurden über 1,5 Monate, von Mitte März bis Ende April, Minima beobachtet.

*Antarktis Syowa Station*

a) 1992

Start [julianischer Tag]	Ende [julianischer Tag]	Datum	Dauer [h]	Konzentra- tion im Mini- mum [ppbV]	Abweichung vom mittleren Jahresgang [ppbV]
214,87	215,33	1.-2.8.92	11	3	-26
218,66	219,12	5.-6.8.92	11	8	-20
225,45	228,95	12.-15.8.92	85	n.d.	-28
242,29	243,16	29.-30.8.92	21	8	-19
245,33	246,29	1.-2.9.92	23	9	-19
264,20	265,12	20.-21.9.92	22	2	-23
268,16	269,37	24.-25.9.92	28	11	-12

n.d. = nicht detektierbar

b) 1993

Start [julianischer Tag]	Ende [julianischer Tag]	Datum	Dauer [h]	Konzentra- tion im Mini- mum [ppbV]	Abweichung vom mittleren Jahresgang [ppbV]
205,29	207,04	24.-26.7.93	42	13	-17
224,29	224,83	12.8.93	13	13	-16
279,25	281,66	6.-8.10.92	58	3	-22

*Antarktis Neumayer-Station*

c) 1992

Start [julianischer Tag]	Ende [julianischer Tag]	Datum	Dauer [h]	Konzentra- tion im Mini- mum [ppbV]	Abweichung vom mittleren Jahresgang [ppbV]
174,71	177,84	22.-25.6.92	75	23	-12
185,29	186,75	3.-4.7.92	35	24	-12
219,42	222,16	6.-9.8.92	54	12	-20
225,08	226,25	12.-13.8.92	28	12	-19



d) 1993

Start [julianischer Tag]	Ende [julianischer Tag]	Datum	Dauer [h]	Konzentra- tion im Mini- mum [ppbV]	Abweichung vom mittleren Jahresgang [ppbV]
214,04	215,00	2.-3.8.93	23	14	-21
239,83	241,17	27.-29.8.93	32	13	-18
249,08	250,08	6.-7.9.93	24	12	-15
266,13	268,00	23.-25.8.93	45	8	-17

**Tabelle 5.2** Auflistung des Zeitpunktes, der Dauer, der Ozonkonzentration im absoluten Minimum und der Abweichung vom mittleren Jahresgang der TOMI's 1992 und 1993 für die Syowa Station (a+b) und die Neumayer-Station (c+d), Antarktis.

1992 und 1993 konnten an der Syowa Station 7 bzw. 4 Ozonminima beobachtet werden. An der Neumayer-Station traten in beiden Jahren jeweils 4 TOMI's auf. Im Vergleich zur Neumayer-Station zeigten sich an der japanischen Station Syowa wesentlich niedrigere Ozonwerte. Im Extremfall lagen die Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze, wie am 12.-15.8.92 (JT 225-228). Dieses TOMI erstreckte sich über einen Zeitraum von drei Tagen. Die niedrigsten Konzentrationen an der Neumayer-Station dagegen betragen am 23.-25.9.93 (JT 266-268) 8 ppbV. Dieses Minimum wurde über eine Dauer von 45 Stunden detektiert. Demzufolge sind die Abweichungen der Stundenmittel vom mittleren Jahresgang an der Syowa Station mit  $-21 \pm 4,9$  ppbV (1992) und  $-18 \pm 2,6$  ppbV (1993) ausgeprägter als an der Neumayer-Station, mit Differenzen von im Mittel  $-16 \pm 3,8$  ppbV (1992) und  $-18 \pm 2,2$  ppbV (1993).

### 5.2.2 Zeitliche Charakterisierung der troposphärischen Ozonminima

Der zeitliche Konzentrationsverlauf der TOMI's kann an Hand der Stundenmittel charakterisiert werden. Es erfolgt eine Systematisierung des unterschiedlichen charakteristischen Verhaltens der Bodenozonekonzentrationen durch eine Einteilung in vier Kategorien:

- 1) Die erste Kategorie zeichnet sich durch eine zeitlich in der gleichen Größenordnung liegende, symmetrische Ab- und Zunahme der Ozonkonzentrationen im zeitlichen Verlauf der Minima aus. Ab- und Zunahme der Ozonkonzentrationen können sehr schnell, innerhalb von 1-7 Stunden erfolgen, können jedoch auch bis zu 30 Stunden in Anspruch nehmen. Der Verbleib im Konzentrationsminimum beträgt 1 bis 45 Stunden.

An folgenden Tagen wurde diese Art der Minima in der Arktis registriert: JT 66-68 (7.-9.3.94), 87-88 (28.-29.3.94), 121-122 (1.-2.5.94), 123-126 (3.-6.5.94) sowie 72-75 (13.-16.3.95), 96-97 (6.-7.4.95), 109-110 (19.-20.4.95) und 110-112 (20.-22.4.95).

In der Antarktis zeichnet sich diese Kategorie durch niedrigste Ozonwerte, mit Abnahmen zum Teil bis zum Detektionslimit, aus. Diese Art der Ozonminima wird lediglich an der japanischen Station Syowa beobachtet: JT 214-215 (1.-2.8.92), 218-219 (5.-6.8.92), 225-228 (12.-15.8.92), 242-243 (29.-30.8.92), 264-265 (20.-21.9.92), 224 (12.8.93).

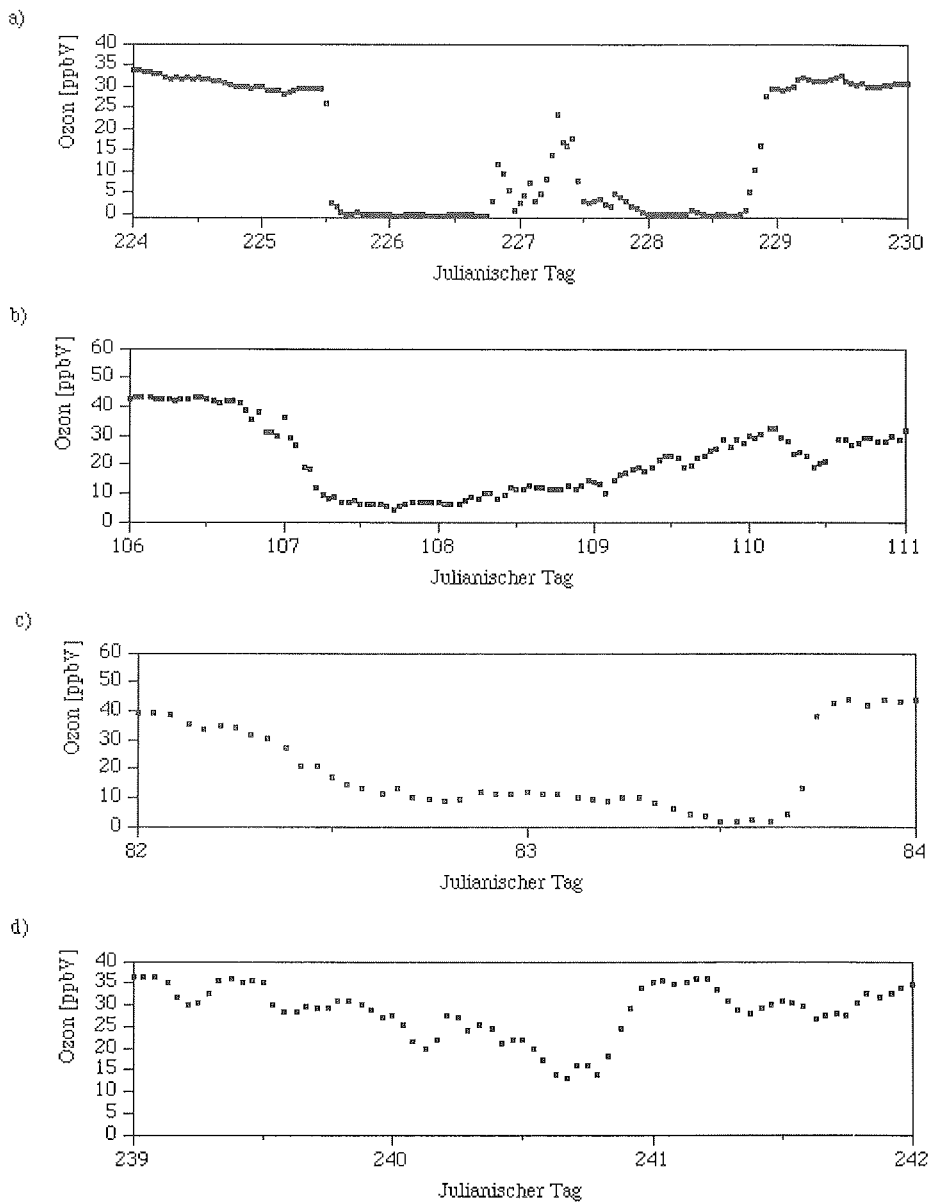
- 2) Die zweite Kategorie zeichnet sich durch eine schnelle Abnahme, gefolgt von einer allmählichen Zunahme, aus. Die Konzentrationsabnahme erstreckt sich über 2 bis 22 Stunden, die Zunahme dagegen über 12 bis 55 Stunden. Minimale Konzentrationen können über einen Zeitraum von 4 Stunden bis 2 Tagen registriert werden. In Ny-Ålesund konnte dieser Verlauf am JT 106-110 (16.-20.4.94), 148-151 (28.-31.5.94), 151-155 (31.5.-4.6.94) und am JT 112-114 (22.-24.4.95) beobachtet werden.

In der Antarktis trat diese Kategorie an der Neumayer-Station an den Tagen 174-177 (22.-25.6.92) und 185-186 (3.-4.7.92) und an den Tagen 214-215 (2.-3.8.93) und 266-268 (23.-25.8.93) auf. An der Syowa Station konnte sie am JT 268-269 (24.-25.9.92) und 279-281 (6.-8.10.93) registriert werden.

- 3) Die dritte Kategorie ist ähnlich der zweiten Kategorie, jedoch umgekehrt mit einer langsamen Abnahme der Ozonkonzentration bis zum Erreichen des absoluten Minimums, gefolgt von einem schnellen Anstieg auf normale Hintergrund-Konzentrationen. Die Abnahme nimmt 31 Stunden, der Verbleib im Minimum 4 Stunden und die erneute Ozonzunahme 5 Stunden in Anspruch. Diese Art des Konzentrationsverlaufes wird lediglich in der Arktis am JT 82-83 (23.-24.3.95) beobachtet.
- 4) In der vierten Kategorie ist kein systematischer Konzentrationsverlauf des Ozons erkennbar. Typisch sind mehrere weniger ausgeprägte, kurze Minima hintereinander. Dieses Verhalten kann nur in der Antarktis beobachtet werden (Neumayer-Station JT 219-222 (6.-9.8.92), 239-241 (27.-29.8.93), 249-250 (6.-7.9.93), 266-268 (23.-25.8.93); Syowa Station JT 205-207 (24.-26.7.93)).

Die erste Kategorie, der symmetrische Konzentrationsverlauf, ist insgesamt bei 14 TOMI's zu beobachten. Zehn Minima zeigen den charakteristischen Verlauf der Kategorie 2. Bei nur einem TOMI in der Arktis konnte die Kategorie 3, mit langsamen Anstieg und schneller Zunahme der Ozonkonzentrationen, registriert werden. Kategorie 4 ist typisch für die Antarktis und tritt bei fünf TOMI's auf. Der typische Verlauf für Kategorie 1 bis 4

ist in Abb. 5.4 für den JT 225-228 (12.-15.8.1992), Syowa Station, den JT 106-110 (16.-20.4.1994), Ny-Ålesund, den JT 82-83 (23.-24.3.1995), Ny-Ålesund, und den JT 239-241 (27.-29.8.1992), Neumayer-Station, dargestellt.



**Abbildung 5.4** Charakteristischer zeitlicher Verlauf der Bodenozonekonzentrationen in Stundenmitteln während der Ozonminima a) Kategorie 1, 11.-17.8.92 (JT 224-230), Syowa Station, b) Kategorie 2, 16.-21.4.94 (JT 106-111), Ny-Ålesund, c) Kategorie 3, 23.-25.3.95 (JT 82-84), Ny-Ålesund, d) Kategorie 4, 26-29.8.92 (JT 239-242), Neumayer-Station.

### 5.2.3 Räumliche Charakterisierung troposphärischer Ozonminima

#### *Räumliche, horizontale Ausdehnung der ozonarmen Luftmassen*

Über die zeitliche Dauer der Ereignisse und die mittlere Windgeschwindigkeit am Boden kann die Größe der ozonarmen Luftpakete in der Arktis und Antarktis abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Station	Jahr	Datum (julianischer Tag)	Dauer [h]	mittlere Windge- schwin- digkeit [m/s]	Ausdehnung der Luftmasse [km]
Ny-Ålesund	1994	7.3. (66)	55	4,1	810
Ny-Ålesund	1994	28.3.(87)	29	4,6	480
Ny-Ålesund	1994	16.4. (106)	90	2,8	900
Ny-Ålesund	1994	1.5. (121)	22	5,5	440
Ny-Ålesund	1994	3.5. (123)	52	3,2	600
Ny-Ålesund	1994	28.5. (148)	62	3,8	850
Ny-Ålesund	1994	30.5. (151)	90	4,3	1400
Ny-Ålesund	1995	13.3. (72)	85	5,6	1700
Ny-Ålesund	1995	23.3. (82)	39	5,5	770
Ny-Ålesund	1995	6.4. (96)	27	6,6	640
Ny-Ålesund	1995	19.4. (109)	26	3,7	340
Ny-Ålesund	1995	20.4. (110)	41	3,9	580
Ny-Ålesund	1995	22.4. (112)	51	5,2	950
Syowa	1992	1.8. (214)	11	4,9	190
Syowa	1992	5.8. (218)	11	20,7	820
Syowa	1992	12.8. (225)	85	5,5	1690
Syowa	1992	29.8 (242)	21	13,9	1050
Syowa	1992	1.9. (245)	23	3,6	300
Syowa	1992	20.9. (264)	22	3	230
Syowa	1992	24.9. (268)	28	7,9	790
Syowa	1993	23.7. (205)	42	7,5	1130
Syowa	1993	11.8. (224)	13	10,1	470

Station	Jahr	Datum (julianischer Tag)	Dauer [h]	mittlere Windge- schwin- digkeit [m/s]	Ausdehnung der Luftmasse [km]
Syowa	1993	5.10. (279)	58	8,5	1780
Neumayer	1992	22.6. (174)	75	11,7	3160
Neumayer	1992	3.7. (185)	35	11,4	1440
Neumayer	1992	6.8. (219)	54	6,4	1240
Neumayer	1992	12.8. (225)	28	12	1200
Neumayer	1993	1.8. (214)	23	10	830
Neumayer	1993	26.8. (239)	32	7	800
Neumayer	1993	5.8. (249)	24	6	518
Neumayer	1993	22.9. (266)	45	10,3	1670

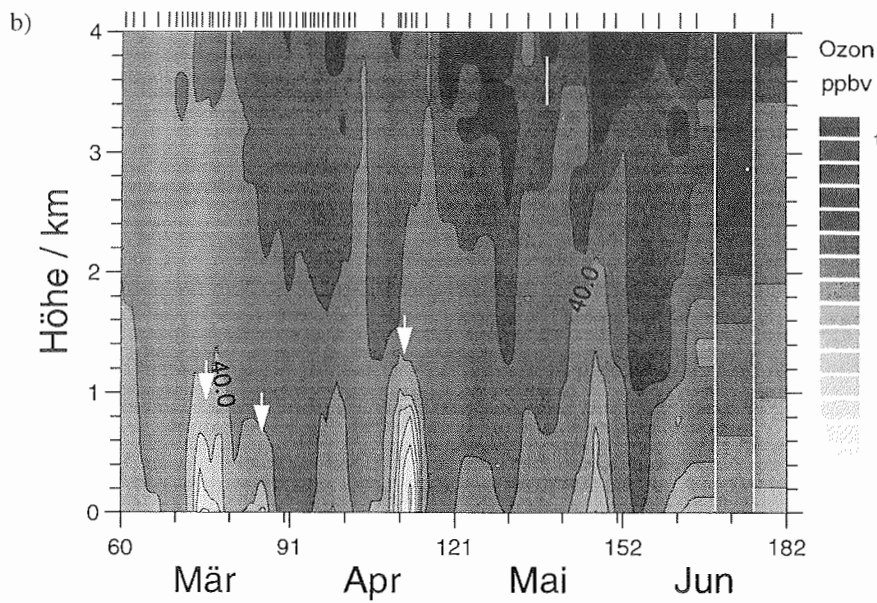
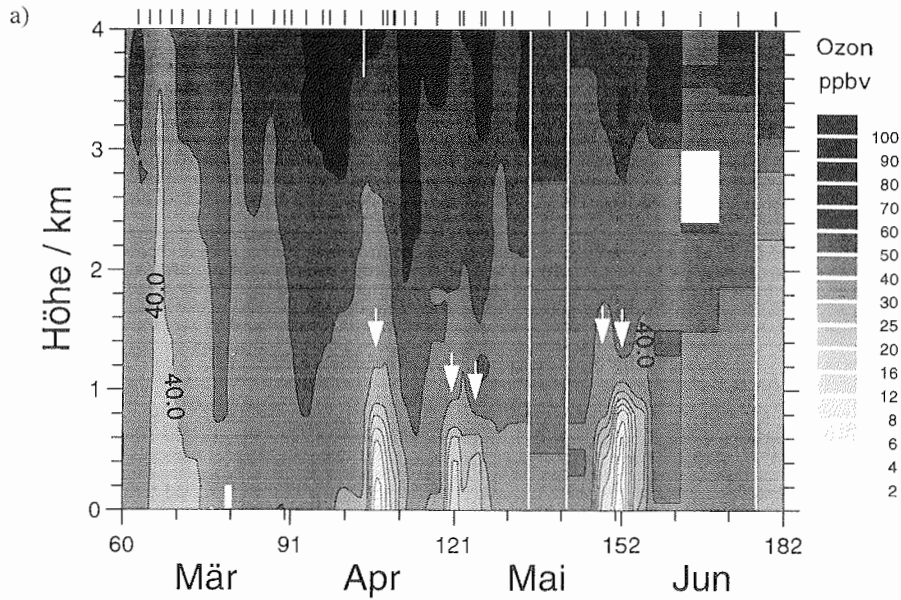
**Tabelle 5.3** Tabellarische Auflistung des Anfangszeitpunktes der TOMI und deren zeitliche Dauer, die mittlere Windgeschwindigkeit und die daraus berechnete Ausdehnung der ozonarmen Luftmassen, geordnet nach Stationen und Jahren.

Die mittlere Ausdehnung einer ozonarmen Luftmasse in Ny-Ålesund in den beiden Jahren 1994 und 1995 beträgt  $800 \pm 370$  km. An der Syowa Station liegt die mittlere Ausdehnung der ozonarmen Luftmassen 1992 und 1993 bei  $850 \pm 540$  km und an der Neumayer-Station bei  $1360 \pm 760$  km.

#### *Räumliche, vertikale Ausdehnung der ozonarmen Luftmassen*

Ozonsonden, gestartet während der troposphärischen Ozonminima, liefern Informationen über die vertikale Verteilung der Ozonkonzentrationen.

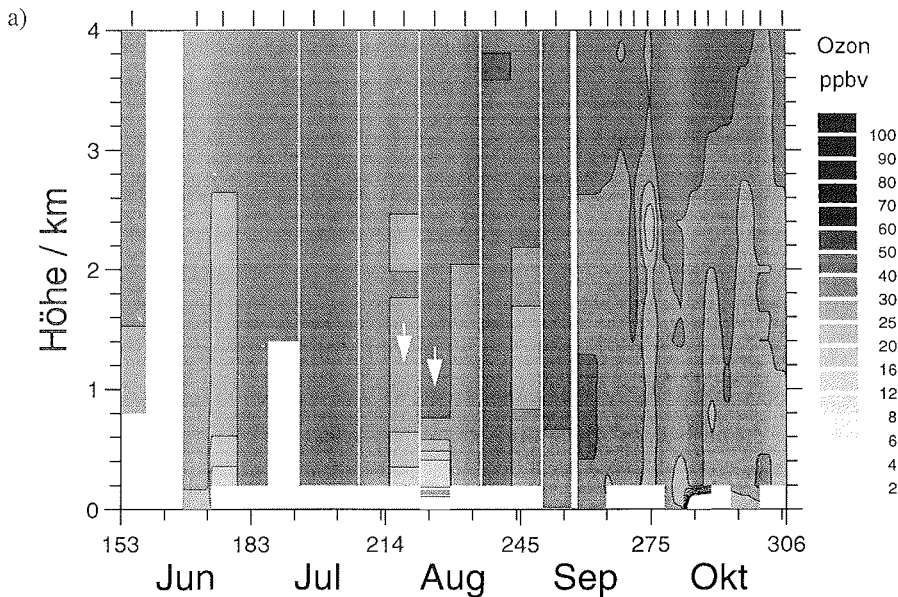
Für die Analyse der troposphärischen Ozonminima in Ny-Ålesund wurden je acht Sonden für 1994 und 1995 herangezogen. Dabei repräsentieren 1994 fünf und 1995 drei Sonden das Verhalten der Ozonkonzentrationen im absoluten Minimum des TOMI, die übrigen dagegen das Verhalten im Konzentrations-Anstieg bzw. -Abfall (vergleiche Anhang A). Eine Übersicht über die vertikale Ozonverteilung in Ny-Ålesund für die untere Troposphäre (0-4 km) im Zeitraum März bis Juni 1994 und 1995 gibt Abb. 5.5. Die Darstellung zeigt eine Begrenzung der troposphärischen Ozonminima auf die untersten 0,5 km bis 1 km. Eine detailliertere Analyse der einzelnen im absoluten Minimum der TOMI's gestarteten Sonden zeigt eine vertikale Ausdehnung zwischen 200 m und 1300 m, entsprechend einer mittleren Höhe von  $630 \pm 260$  m (vergleiche Anhang A).

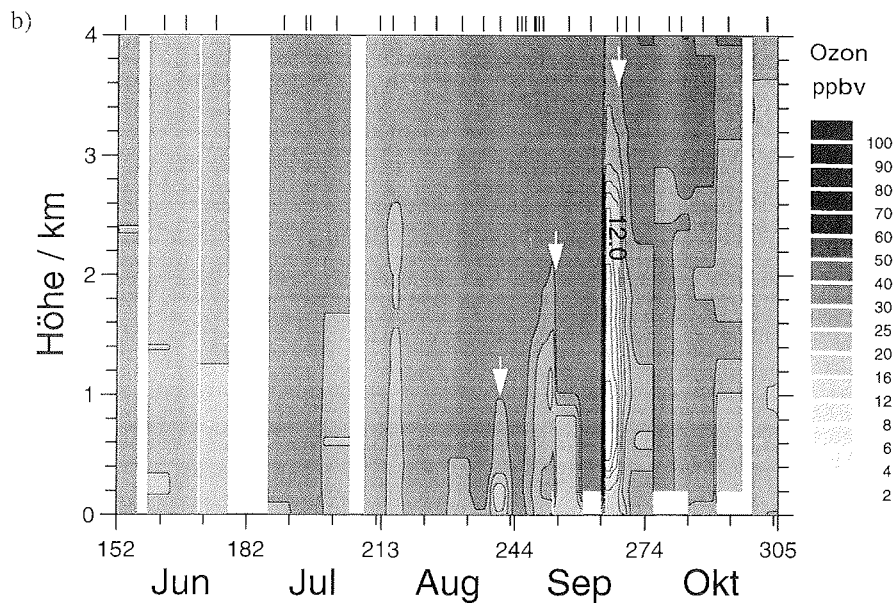


**Abbildung 5.5** Vertikale Verteilung der troposphärischen Ozonkonzentrationen in 0-4 km Höhe im Zeitraum März bis April a) 1994 und b) 1995, dargestellt in Mischungsverhältnissen. Die schwarzen Markierungen am oberen Rand entsprechen je einem Ozonsondenaufstieg. Die Pfeile markieren die Sonden, welche im absoluten Minimum der TOMI's gestartet wurden.

Um Informationen über die charakteristische vertikale Struktur der antarktischen TOMI's an der Neumayer-Station zu bekommen, wurden insgesamt 5 Ozonsondenaufstiege für 1992 und 1993 herausgesucht, die im Zeitraum der Ozonminima gestartet wurden (5.8.1992 (JT 218), 12.8.1992 (JT 225), 28.8.1993 (JT 240), 6.9.1993 (JT 249), 24.9.1993 (JT 267)). Eine Übersicht der vertikalen Verteilung ist in Abb. 5.6, analog zu Abb. 5.5, für die Zeiträume Juni bis Oktober 1992 und 1993 gegeben. Die Abbildung zeigt eine Begrenzung der Minima auf die untersten 400 m bis 3200 m. Die einzelnen Sondaufstiege liefern eine genauere Analyse der vertikalen Ausdehnung: sie liegt bei 403 m bis 3120 m, mit im Mittel  $1150 \pm 1050$  m (vergleiche Anhang B).

Diese erste Übersicht (Abb. 5.5 und 5.6) über die vertikale Verteilung der Ozonminima in beiden Polarregionen zeigt, daß die Struktur in der Arktis bei allen TOMI's ähnlich verläuft. In Bodennähe sind die niedrigsten Konzentrationen, mit zunächst leichtem Anstieg übergehend in eine starke Zunahme bis auf normale Hintergrundkonzentrationen, zu beobachten. Eine detaillierte Analyse des zeitlichen Verhaltens der vertikalen Ozonverteilung ist am 17.04.1994 (JT 107) möglich. Im Verlauf dieses Minimums wurden insgesamt drei Ozonsonden gestartet. In der Antarktis sind die TOMI's nicht so klar zu identifizieren, da nicht bewußt während der Minima Ozonsonden gestartet wurden. Die Ozonprofile repräsentieren entweder den Zeitraum während der Ozonabnahme, oder der Ozonzunahme, nie das Verhalten im absoluten Minimum.





**Abbildung 5.6** Vertikale Verteilung der Ozonkonzentrationen, dargestellt in Mischungsverhältnissen, in 0-4 km Höhe im Zeitraum Juni bis Oktober a) 1992 und b) 1993 an der Neumayer-Station, Antarktis. Die schwarzen Markierungen am oberen Rand entsprechen je einem Ozonsondenaufstieg. Ozonsonden, die während eines Ozonminimums gestartet wurden, sind mit einem schwarzen Pfeil markiert.

Am 24.09.1993 (JT 167) fällt ein besonders typischer vertikaler Verlauf, mit erhöhten Bodenozonekonzentrationen und einer ozonarmen Schicht in etwa 500 m bis 3200 m Höhe, auf. Ab 3200 m erfolgt eine starke Konzentrationszunahme auf normale Hintergrundkonzentrationen.

Im folgenden Abschnitt werden die arktischen und antarktischen Ozonminima im Hinblick auf ihre dynamischen Eigenschaften beschrieben. Dazu erfolgt, im Hinblick auf ihre horizontalen und vertikalen dynamischen Eigenschaften, zunächst eine detaillierte Einzelanalyse der beiden charakteristischen Ozonminima vom 17.04.1994 (JT 107) aus der Arktis und vom 24.09.1993 (JT 267) aus der Antarktis. Die verbliebenen TOMI's können an Hand dieser Fallbeispiele verglichen und eingeordnet werden.

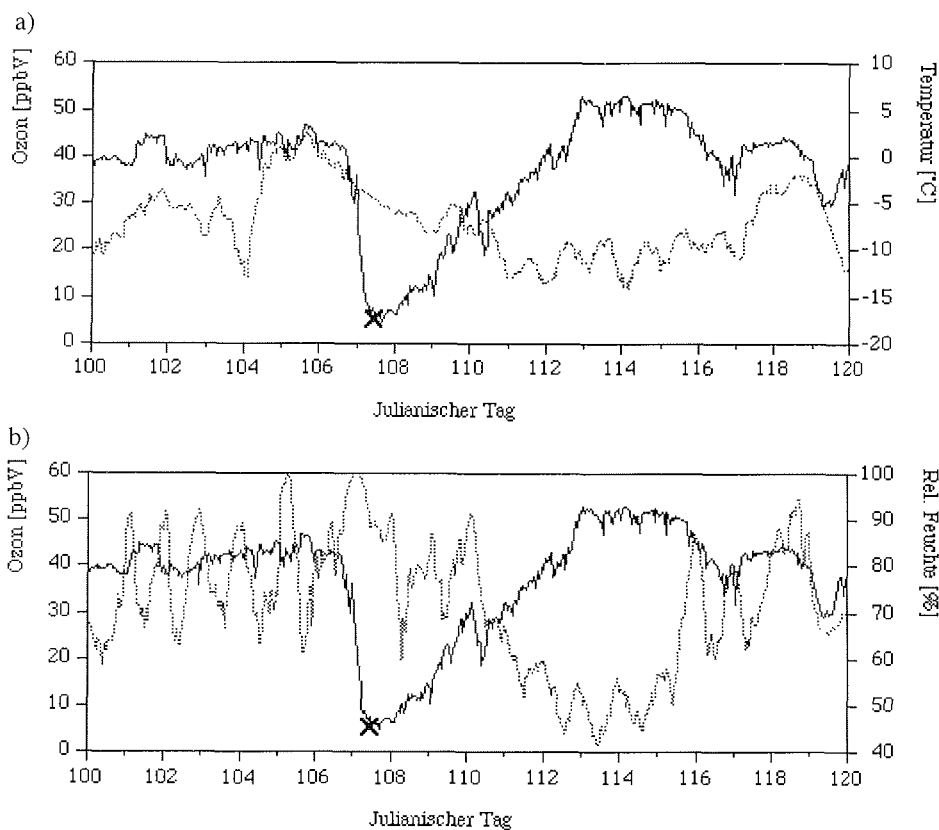


### 5.3 Beschreibung der dynamischen Prozesse während der troposphärischen Ozonminima in der Arktis und der Antarktis

#### 5.3.1 Fallstudie: Beschreibung dynamischer Prozesse während troposphärischer Ozonminima in der Arktis

Das Ozonminimum am 17.4.1994 (JT 107) stellt ein typisches Beispiel für ein in Ny-Ålesund beobachtetes TOMI dar. An Hand dieses Minimums soll sowohl das horizontale als auch das vertikale Verhalten in Bezug auf die meteorologischen Parameter Temperatur, relative Feuchte und Windgeschwindigkeit im Detail beschrieben werden. Zusätzlich liefert eine Beschreibung der Transportwege Informationen über den Ursprung der ozonarmen Luftmassen und deren Verhalten während des Transportes.

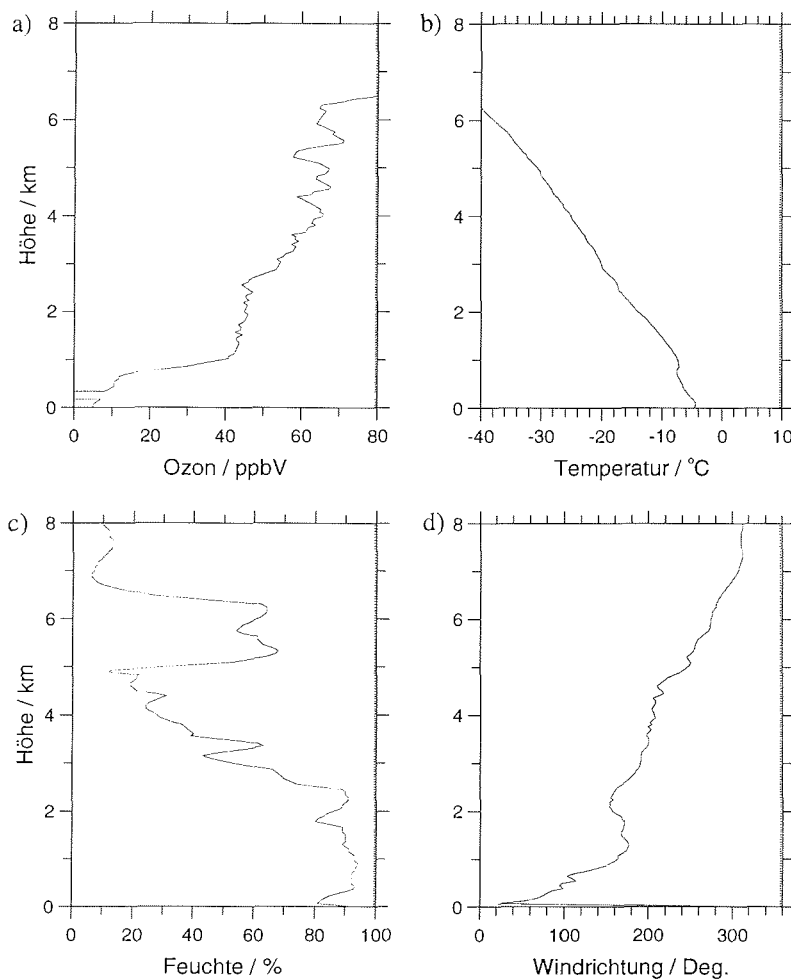
Das zeitliche Verhalten des Bodenzozons in Korrelation mit der Bodentemperatur und der relativen Bodenfeuchte ist in der folgenden Abbildung dargestellt (Abb. 5.7)



**Abbildung 5.7** Zeitlicher Verlauf der Bodenzozonkonzentrationen (durchgezogene Linie) und a) der Bodentemperatur, b) der relativen Feuchte (gestrichelte Linie) in Ny-Ålesund, Spitzbergen, vom 10.-20.4.94 (JT 100-120), dargestellt in Stundenmitteln. Die Bodenzozonkonzentration der Ozonsonde vom 17.4.94 (JT 107) ist in beiden Graphiken als Kreuz markiert.

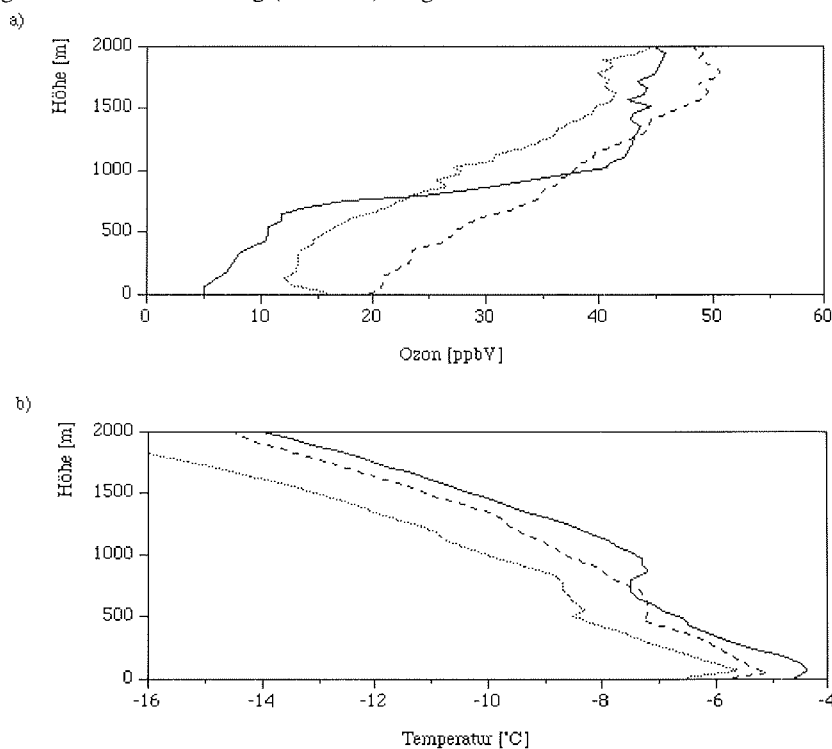
Während der Abnahme der Ozonkonzentrationen ist eine Temperaturabnahme von  $+3^{\circ}\text{C}$  auf  $-13^{\circ}\text{C}$  zu beobachten. Die relative Feuchte schwankt zwischen 60% und 100%, ist jedoch in der ersten Phase des TOMI mit  $>85\%$  sehr hoch, bevor sie in der Endphase auf etwa 40% abfällt. Die Temperatur unterliegt einem leichten Tagesgang mit niedrigen Werten in der Nacht und höheren am Tag. Dieses Verhalten wirkt sich auf die relative Feuchte aus.

Im absoluten Minimum der Ozonkonzentrationen am 17.4.94 um 11 UTC (107,46), erfolgte der Start einer Ozonsonde zur Untersuchung der vertikalen Struktur der ozonarmen Luftmasse. Die Bodenzonkonzentration der Ozonsonde ist in Abb. 5.7 eingetragen. Das entsprechende vertikale Ozonprofil ist in Abb. 5.8, zusammen mit den meteorologischen Parametern Temperatur, relative Feuchte und Windrichtung, dargestellt.



**Abbildung 5.8** Vertikales Profil von a) Ozonkonzentration, b) Temperatur, c) relative Feuchte und d) Windrichtung in 0-8 km Höhe für den Sondaufstieg am 17.4.94, 11 UTC (JT 107,46) in Ny-Ålesund, Spitzbergen.

Die ozonarme Schicht zeigt eine vertikale Ausdehnung bis in 750 m Höhe. Die Ozonkonzentrationen steigen von 5 ppbV am Boden auf 17 ppbV in 750 m Höhe mit einem Gradienten von 1,6 ppbV/100 m an. In 750 m Höhe nehmen die Ozonkonzentrationen von 17 ppbV auf 41 ppbV in 1050 m Höhe mit einem Gradienten von 7,8 ppbV/100 m zu. Das entsprechende Temperaturprofil zeigt eine freie Inversion in 750 m bis 950 m Höhe mit einem Gradienten von 0,1 K/100 m. Diese freie Inversion begrenzt die ozonarme Schicht gegenüber der freien Troposphäre. Innerhalb der ozonarmen Schicht weist die potentielle Temperatur einen positiven Gradienten von 0,5 K/100 m, entsprechend einer stabilen Schichtung, auf. Die vertikale Verteilung der relativen Feuchte zeigt unterhalb von 750 m eine mittlere Feuchte von  $89 \pm 4\%$  an. Eine markante Änderung der Werte beim Übergang von der ozonarmen Schicht in die freie Troposphäre, wie es im vertikalen Verlauf der Temperatur und des Ozons registriert werden konnte, ist hier nicht vorhanden. Die Windgeschwindigkeit zeigt ein Minimum in 400 m Höhe, mit 0,5 m/s und ist mit im Mittel  $1,5 \pm 1$  m/s innerhalb der ozonarmen Schicht sehr gering (vergleiche Anhang A). Die Windrichtung dreht von Norden ( $0^\circ$ ) am Boden auf Süden ( $180^\circ$ ) in 1300 m Höhe. An Hand der Aufstiege vom 17.4.94 (107), 18.4.94 (108) und 19.4.94 (109) kann das Ende dieses TOMI's dokumentiert werden. Ozon- und Temperaturprofile der drei Aufstiege sind in der Abbildung (Abb. 5.9) dargestellt.



**Abbildung 5.9** Vertikale Verteilung a) der Ozonkonzentrationen und b) der Temperatur in 0-2 km Höhe für Ny-Ålesund, Spitzbergen. Das Profil vom 17.4.94 (JT 107) entspricht der durchgezogenen Linie, das vom 18.4.94 (JT 108) der gepunkteten Linie und das vom 19.4.94 (JT 109) der gestrichelten Linie.

In der Zeit vom 17.4.94 (JT 107) bis 19.4.94 (JT 109) findet eine Regenerierung der Ozonkonzentrationen in dem Maße statt, daß die Werte in Bodennähe bis auf 20 ppbV ansteigen. Gleichzeitig mit der Abschwächung der Temperaturinversion (Abb. 5.9b) schwächt das Ozonminimum ab. Die schwächer werdende Inversion erlaubt einen zunehmenden vertikalen Austausch, wie in den Ozonprofilen (Abb. 5.9a) zu sehen ist. Positive Gradienten der potentiellen Temperatur weisen an allen Tagen auf eine stabile Schichtung hin.

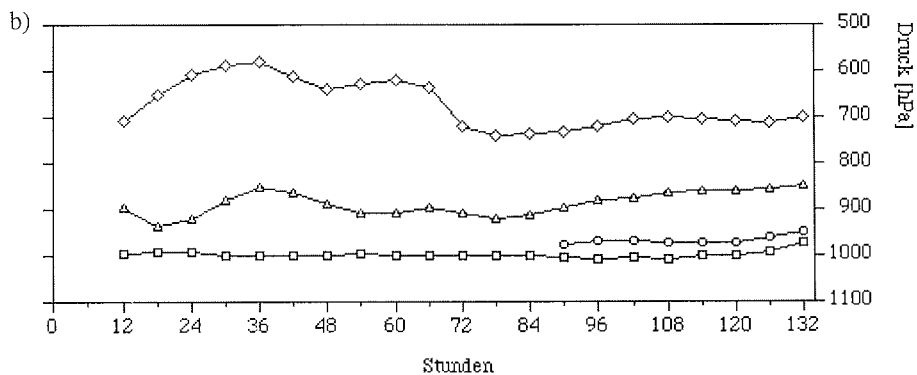
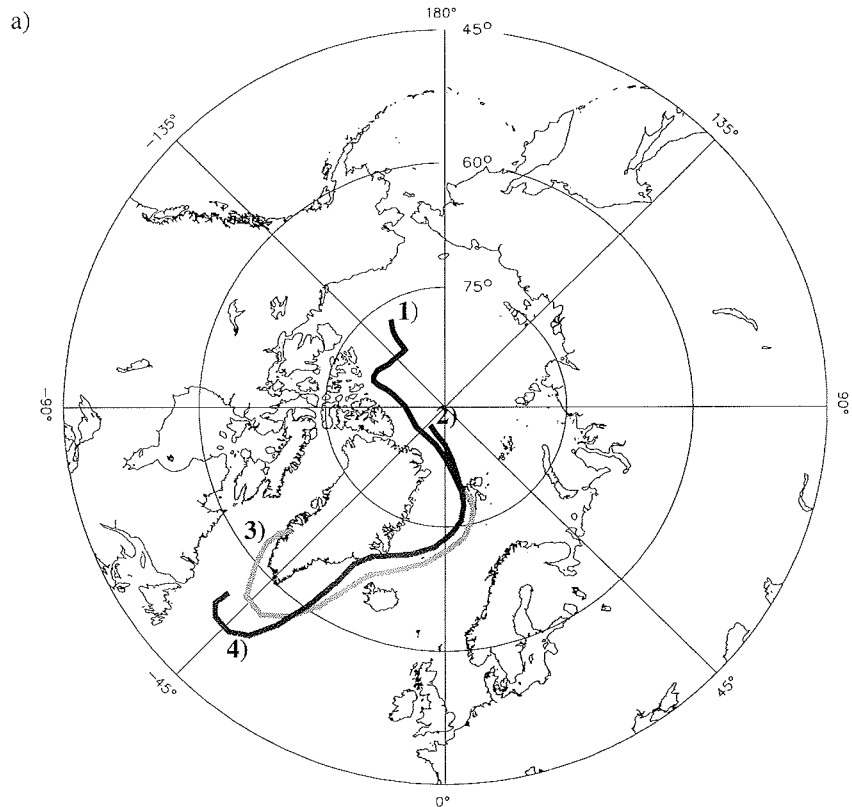
Die Herkunft der ozonarmen Luftmassen kann mit Hilfe von Trajektorien bis zu fünf Tage zurückverfolgt werden. Das horizontale und das vertikale Verhalten der ozonarmen Luftmasse am 17.4.94 (JT 107) ist in der Abbildung (Abb. 5.10) dargestellt.

Die Luftmassen im Bodendruckniveau und 950 hPa, entsprechend in der ozonarmen Schicht, zeigen ihren Ursprung im westlichen Teil der zentralen Arktis, mit Transport nördlich des Kanadischen Archipels und nördlich von Grönland in Richtung Spitzbergen. Es sind nur geringfügige vertikale Bewegungen zu verzeichnen, wie das vertikale Profil der Trajektorien in Abb. 5.10b) dokumentiert. Die Trajektorie mit Ankunft im Bodendruckniveau bewegt sich innerhalb der letzten fünf Tage durchgehend in Bodennähe. Die Luftmasse mit dem Ankunfts-niveau in 950 hPa ist lediglich zwei Tage zurückzuverfolgen, deutet aber innerhalb dieser Zeit ebenfalls keine ausgeprägten Vertikalbewegungen an. In Höhen ab 850 hPa erreichen Trajektorien von Süden, d.h. von der Südspitze Grönlands über das Europäische Nordmeer, den Meßort.

### 5.3.2 Gesamtanalyse troposphärischer Ozonminima in der Arktis

Ausgehend von diesem für Ny-Ålesund typischen Beispiel eines TOMI's kann für die Ozonminima am 5.5.94 (JT 153), 28.5.94 (JT 148), 1.6.94 (JT 152), 15.3.95 (JT 74), 23.3.95 (JT 82), 6.4.95 (JT 96), 20.4.95 (JT 110) sowie 21. und 23.4.95 (JT 111 und 113) grundsätzlich eine freie Inversion als obere Grenze der ozonarmen Schicht registriert werden. Ausnahme bildet der 1.5.94 (JT 121) bei dem lediglich eine isotherme Schicht vorhanden ist. Die freien Inversionen besitzen eine Mächtigkeit von 100 m bis 600 m mit im Mittel  $230 \pm 130$  m und einem mittleren Temperaturgradienten von  $0,6 \pm 0,4$  K/100 m. Gradienten der potentiellen Temperatur von im Mittel  $0,3 \pm 0,4$  K/100 m weisen auf eine stabile Schichtung innerhalb der ozonarmen Luftmassen hin. Ausnahme bildet das TOMI am 28.5.94 (JT 148) mit einem Gradienten von  $-0,74$  K/100 m, entsprechend einer labilen Schichtung. Der stärkste Gradient der potentiellen Temperatur ist am 1.5.94 (JT 121) mit  $0,86$  K/100 m zu beobachten.

Die Trajektorien am 17.4.94 (JT 107) beschreiben einen Transport aus dem Westteil der zentralen Arktis. Eine Gesamtanalyse der Bewegung ozonarmer Luftmassen zeigt, daß



**Abbildung 5.10** a) Trajektorie vom 17.4.94 (JT 107) für Ny-Ålesund, Spitzbergen. 1) entspricht dem Ankunfts-niveau auf Bodendruck, 2) dem Ankunfts-niveau in 950 hPa, 3) dem Ankunfts-niveau in 850 hPa und 4) dem Ankunfts-niveau in 700 hPa. b) Vertikalbewegung der Trajektorien über die letzten 120 Stunden vom 17.4.94 (JT 107) für Ny-Ålesund, Spitzbergen. Die Trajektorien starten bei 12 Stunden und kommen nach 120 Stunden (Endpunkt gleich 132 Stunden) am Meßort an. Die Quadrate entsprechen dem Ankunfts-niveau im Bodendruck, die Kreise dem Ankunfts-niveau in 950 hPa, die Dreiecke dem Ankunfts-niveau in 850 hPa und die Rauten dem Ankunfts-niveau in 700 hPa.

Ozonminima nicht nur aus dem westlichen Teil des arktischen Beckens herantransportiert werden, sondern auch aus dem östlichen. Sie werden generell am Rande der im jeweiligen Monat dominierenden meteorologischen Systeme, entsprechend der in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Zirkulation, aus der Ost- und West-Arktis nach Spitzbergen befördert. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Ereignisse findet sich im Anhang C. Diese Beobachtungen können durch die Trajektorien bestätigt werden. Sie weisen auf Quellregionen und Transportwege hauptsächlich aus dem östlichen und westlichen Teil des arktischen Beckens hin. Der östliche Teil schließt die Karasee und die nördliche Barentssee ein, der westliche Teil sowohl das Kanadische Archipel, die Baffin Bay und Davisstraße als auch die Lincoln-See nördlich von Grönland. Ausnahme bildet der 1.5.94 (JT 121) mit Transport über den grönländischen Kontinent und die Grönlandsee nach Spitzbergen. Diese Quellregionen und Transportwege liegen in Gebieten, in denen bereits Sonnenaufgang stattfand. Bei 84° N ist am 4. März Sonnenaufgang, ab 19. März ist in der gesamten zentralen Arktis die Sonne oberhalb des Horizonts. Einen Überblick über sämtliche Trajektorien im Bodendruckniveau, an den Tagen an denen TOMI's auftraten, ist in der Abbildung 5.11 dargestellt.

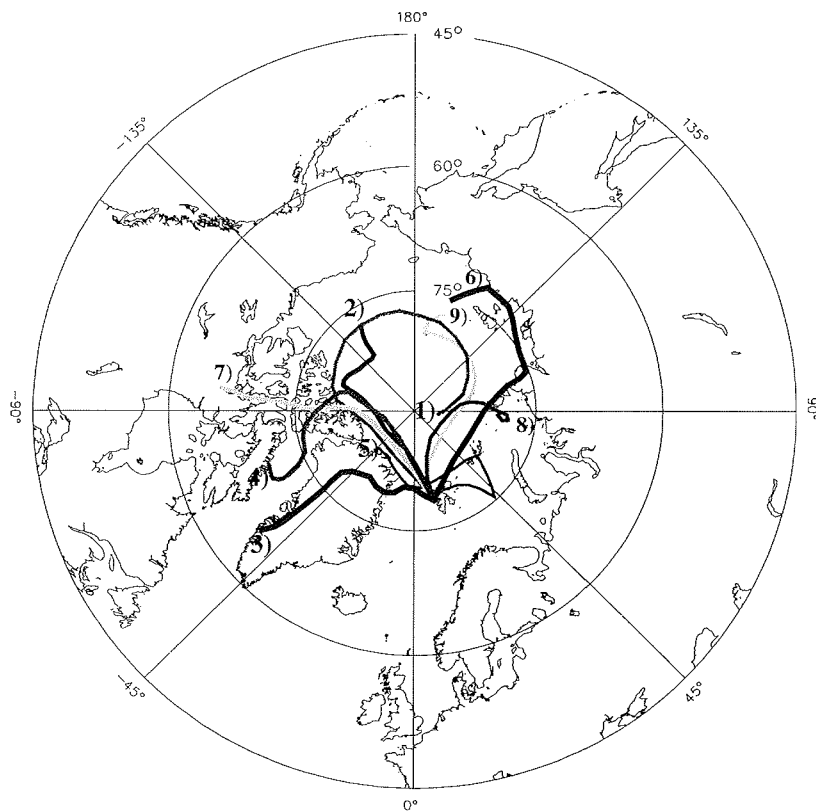
In den Monaten in denen troposphärische Ozonminima beobachtet wurden, ist die zentrale Arktis vollständig mit Eis bedeckt, wie aus Meereis-Karten (National Snow and Ice Data Center, Boulder, Colorado) hervorgeht (vergleiche Anhang D). Die Eisbedeckung der Gebiete, die von den ozonarmen Luftmassen überstrichen wurden, beträgt 80-100%. Über die Länge der Trajektorien innerhalb der letzten fünf Tage kann ein Transportweg zwischen 1500 km und 4000 km abgeschätzt werden.

Prinzipiell wurde während der TOMI's, wie bereits am 17.4.94 (JT 107) beschrieben, eine Temperaturabnahme um 5° C bis 20° C registriert. Die relative Feuchte ist bis auf zwei Ausnahmen (13.-16.3.95 (JT 72-75), 19.-24.4.95 (JT 109-114)) größer als 80%. Messungen der Windgeschwindigkeit ergaben Werte kleiner 8 m/sec.

#### *Weiterführende Analyse mariner Luftmassen*

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt festgestellt wurde, entspricht der Transport der ozonarmen Luftmassen dem allgemeinen Transportweg von Luftmassen aus der zentralen Arktis nach Spitzbergen. Dementsprechend gibt es in Bezug auf die Zirkulation ähnliche Luftmassen, die keine ozonarme Luft nach Spitzbergen bringen.

Eine weiterführende Trajektorienanalyse zeigt, daß im Zeitraum der Meßkampagnen 1994 an 22 Tagen und 1995 an 19 Tagen eine Advektion von Luft ohne Ozonreduktion aus der West- oder Ost-Arktis erfolgte. Für diese insgesamt 41 Trajektorien wurde ein Vergleich in Bezug auf die meteorologischen Parameter relative Feuchte und Temperatur mit den ozonarmen Luftmassen durchgeführt.



**Abbildung 5.11** Bodentrajektorien während der Ozonminima 1994 und 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen. 1) entspricht dem 8.3.94 (JT 67), 2) entspricht dem 17.4.94 (JT 107), 3) entspricht dem 1.5.94 (JT 121), 4) entspricht dem 15.3.95 (JT 74), 5) entspricht dem 24.3.95 (JT 83), 6) entspricht dem 6.4.95 (JT 96), 7) entspricht dem 20.4.95 (JT 110), 8) dem 21.4.95 (JT 111) und 9) dem 23.4.95 (JT 113).

Ähnliche meteorologische Bedingungen im Vergleich zu den ozonarmen Luftmassen, entsprechend niedrige Temperaturen und hohe Feuchtegehalte, sind an 15 Tagen registriert worden. An diesen Tagen konnte außerdem eine negative Abweichung der Ozonkonzentrationen vom mittleren Jahrgang um 6-12 ppbV beobachtet werden. Ein im Gegensatz zu ozonarmen Luftmassen niedriger Gehalt der relativen Feuchte (< 70%) trat an 17 Tagen in Verbindung mit marinen, arktischen Luftmassen auf. Die Ozonkonzentrationen zeigten in dieser Zeit kein charakteristisches Verhalten. Die verbliebenen neun Tage mit mariner Advektion zeigen keine besonderen Merkmale in Bezug auf die meteorologischen Parameter.

Zur weiterführenden Analyse dieser Ereignisse stehen 13 Ozonsonden zur Verfügung (vergleiche Anhang E). Um einen Vergleich des vertikalen Verhaltens von Ozon, Temperatur, Feuchte und Windgeschwindigkeit innerhalb der ozonarmen Luftmassen und ma-

runder, polarer Advektion ohne Ozonabnahmen vornehmen zu können, wurden die meteorologischen Parameter sowie die Ozonkonzentrationen über die unterste Schicht, begrenzt durch eine signifikante Änderung des Temperaturgradienten wie eine freie Inversion oder eine isotherme Schicht, gemittelt und verglichen. 6 Temperaturprofile wiesen freie Inversionen in 700 m bis 2500 m Höhe auf (7.4.94 (JT 97), 10.4.94 (JT 100), 27.4.94 (JT 117), 31.3.95 (JT 90), 3.4.95 (JT 93), 10.4.95 (JT 100)). Relative Feuchten unter 60% konnten in ebenfalls 6 Aufstiegen registriert werden (23.4.94 (JT 113), 30.3.95 (JT 89), 31.3.95 (JT 90), 17.4.95 (JT 107), 7.5.95 (JT 127), 28.5.95 (JT 148)). Eine Analyse der potentiellen Temperatur zeigte in allen Aufstiegen eine stabile Schichtung. Die Komponenten Temperatur und Windgeschwindigkeit wiesen keine auffallenden Abweichungen in ihren Mittelwerten gegenüber den Beobachtungen während der TOMI's auf. Zusammengefaßt können in 8 Aufstiegen charakteristische Unterschiede zwischen dem vertikalen Verhalten der Temperatur und der mittleren relativen Feuchte in ozonarmen Luftschichten und marinen, polaren Luftmassen ohne Ozonabbau beobachtet werden (23.4.94 (JT 113), 30.3.95 (JT 89), 31.3.95 (JT 90), 1.4.95 (JT 91), 4.4.95 (JT 94), 17.4.95 (JT 107), 7.5.95 (JT 127), 28.5.95 (JT 148)). In fünf Fällen sind keine charakteristischen Unterschiede in Bezug auf die meteorologischen Parameter offensichtlich (7.4.94 (JT 97), 10.4.94 (JT 100), 17.4.94 (JT 117), 3.4.95 (JT 93), 10.4.95 (JT 100)).

### **5.3.3 Fallstudie: Beschreibung dynamischer Prozesse während troposphärischer Ozonminima in der Antarktis**

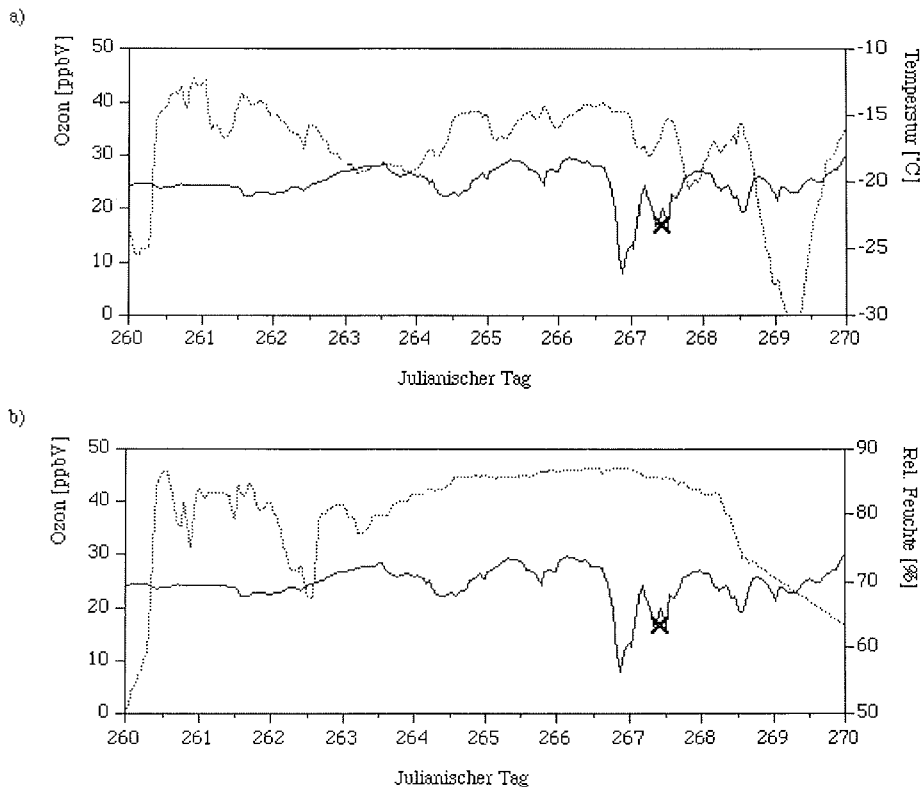
In der Antarktis sind mehrere charakteristische Fälle troposphärischer Ozonminima zu beobachten. Im folgenden Abschnitt soll zunächst in einer Fallstudie, analog zur Beschreibung der arktischen TOMI's, ein typisches Ozonminimum der Neumayer-Station im Detail beschrieben werden. Im Anschluß daran werden die verbliebenen Minima im Vergleich zu diesem TOMI besprochen.

Das Ozonminimum vom 23.-25.9.93 (JT 266-268) stellt ein typisches Beispiel für ein in der Antarktis an der Neumayer-Station beobachtetes TOMI dar. Ähnlich wie im vorangegangenen Abschnitt soll auch hier zunächst das zeitliche und das vertikale Verhalten der Ozonkonzentrationen im Zusammenhang mit den meteorologischen Parametern im Detail untersucht werden. Im Anschluß daran erfolgt eine Analyse der Bewegung der ozonarmen Luftmassen.

Das zeitliche Verhalten der Temperatur und der relativen Feuchte während des TOMI am 23.-25.9.93 (JT 266-268) ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

Ein klarer Zusammenhang zwischen Ozon, Temperatur und relativer Feuchte ist nicht erkennbar. Dennoch kann man sagen, daß bei einer Ozonabnahme die Temperatur, wenn auch zeitlich etwas verzögert, ebenfalls eine Abnahme zeigt, während die relative Feuchte



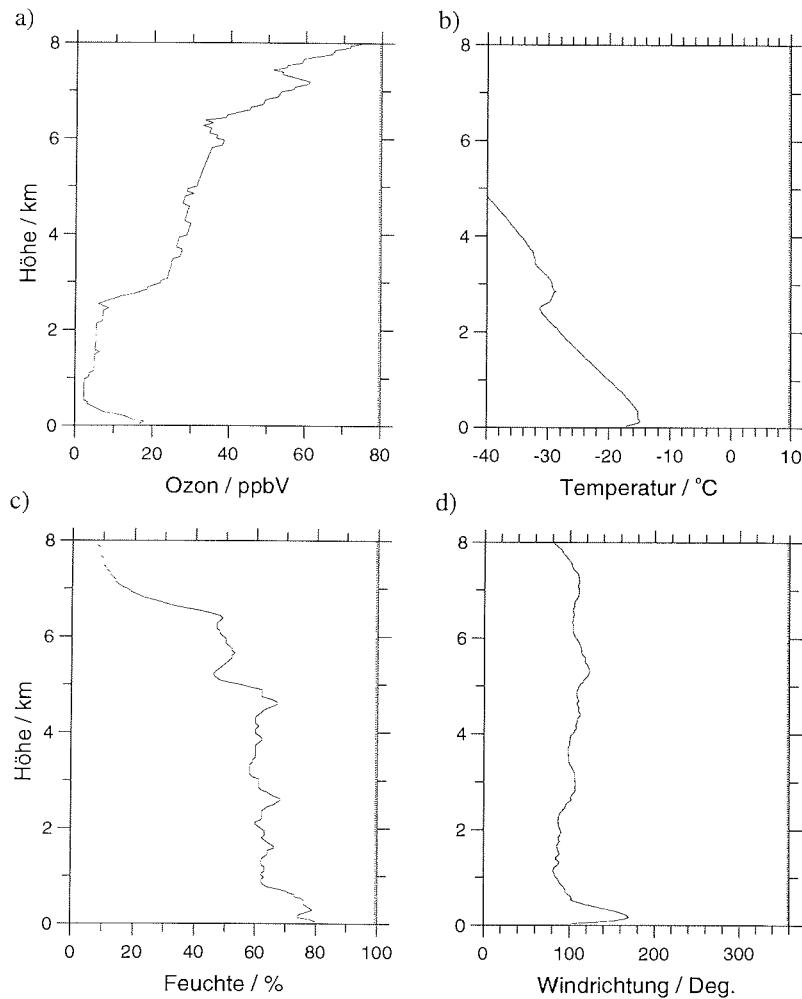


**Abbildung 5.12** Zeitlicher Verlauf der Bodenozonkonzentrationen (durchgezogene Linie) und a) der Bodentemperatur und b) der relativen Feuchte (gestrichelte Linie), dargestellt in Stundenmitteln für die Neumayer-Station, Antarktis, vom 17.-27.9.93 (JT 260-270). Die Bodenozonkonzentration der Ozonsonde vom 24.9.93 (JT 267) ist mit einem schwarzen Kreuz in den Graphiken markiert.

sehr hoch bei  $> 95\%$  liegt. Die im Verlauf dieses Minimums gestartete Ozonsonde liegt zeitlich in der Endphase des TOMI's. Zeitpunkt und Ozonkonzentration des Bodenwertes sind in Abb. 5.12 als Kreuz markiert.

Das vertikale Verhalten der Ozonkonzentrationen und der meteorologischen Parameter Temperatur, relative Feuchte und Windrichtung während des Ozonsondenaufstiegs vom 24.9.93, 9:30 UTC (267,39), ist in der nächsten Abbildung illustriert (Abb. 5.13).

Im Gegensatz zu dem für die Arktis diskutierten Ozonminimum sind die Ozonkonzentrationen am Boden mit 16 ppbV zunächst hoch, nehmen bis in 500 m Höhe auf 2 ppbV ab, um in 2600 m Höhe erneut wieder anzusteigen. In etwa 3200 m Höhe werden Hintergrundkonzentrationen der freien Troposphäre erreicht. Die Ozonkonzentration von 2 ppbV im Minimum in 500 m Höhe liegt in der gleichen Größenordnung wie die während der arktischen TOMI's registrierten Bodenozonwerte. Die vertikale Temperaturverteilung in 2600 m Höhe zeigt eine ausgeprägte freie Inversion über eine Schicht von 300 m mit einem Gradienten von 5,3 K/100 m.



**Abbildung 5.13** Vertikalprofile von 0-8 km Höhe der a) Ozonkonzentrationen, b) Temperatur, c) relativen Feuchte und d) Windrichtung des Ozonsondenaufstiegs vom 24.9.93, 9:30 UTC (JT 267,39) an der Neumayer-Station, Antarktis.

Innerhalb der ozonarmen Schicht weist die potentielle Temperatur mit einem Gradienten von  $0,2 \text{ K}/100\text{m}$  auf eine stabile Schichtung hin. Die Feuchte nimmt innerhalb der ozonarmen Schicht Werte um 60% an. Eine signifikante Änderung des Feuchteprofils, analog zum Temperatur- und Ozonprofil, an der oberen Grenze der ozonarmen Schicht, ist nicht offensichtlich. Die Windrichtung liegt in Bodennähe zunächst bei  $170^\circ$ , entsprechend Wind aus Süd-Süd-Ost. Ab etwa 200 m Höhe dreht der Wind kontinuierlich in Richtung Osten, um in 1000 m Höhe direkt aus Osten die Station zu passieren. Wetterkarten zeigen, daß die Neumayer-Station während des TOMI zwischen einer Zyklone östlich des Meßortes und einer Antizyklone im Süden liegt. Diese Beobachtungen weisen auf einen kata-

batischen Einfluß des kontinentalen Hochdruckgebietes in Bodennähe und einen marinen Einfluß der Zyklone ab etwa 200 m Höhe hin. Es findet eine Hebung der marinen Luft durch die kalte kontinentale Luft statt.

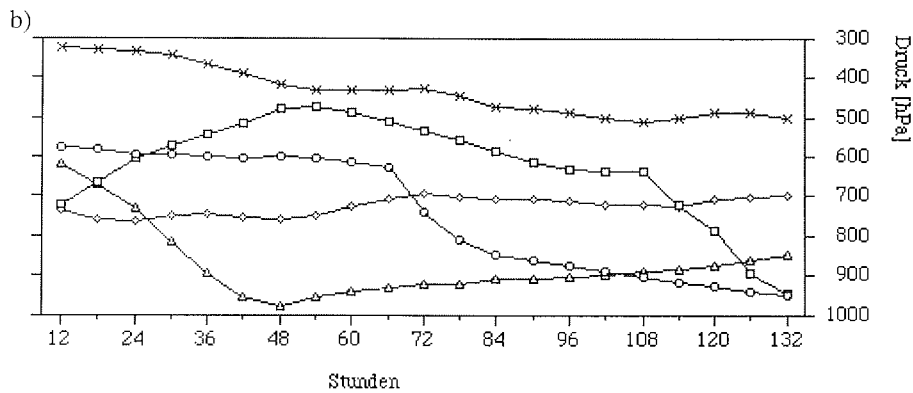
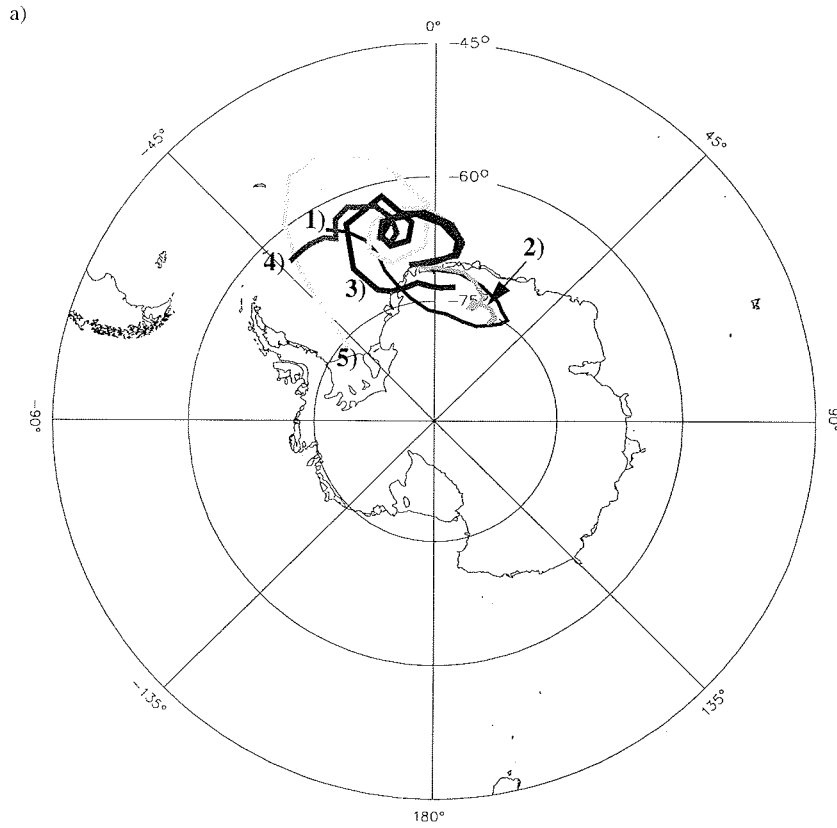
Trajektorien, berechnet für den 24.9.93 (JT 267), zur Analyse der Luftmassenherkunft, sind mit ihrem horizontalen und vertikalen Verlauf in Abbildung 5.14 dargestellt. Bis zu einer Höhe von 950 hPa Ankunfts-niveau zeigen die Luftmassen einen Transport aus Süd-Osten, also einem Transport vom Kontinent. Die Bewegung der Luftmassen über das antarktische Inlandeis, d.h. bei 80° S in einer Höhe von 3700 m (500 hPa), kann besonders in der Bodentrajektorie in Abb. 5.14b) verfolgt werden. Von einer Höhe in etwa 500 hPa sinkt diese Luftmasse innerhalb der letzten 18 Stunden, entsprechend dem katabatischen Abfluß Richtung Küste, auf das Bodendruckniveau ab. Erst die Trajektorie im Ankunfts-niveau 850 hPa erreicht die Station von Nord-Osten her, mit vorheriger Zirkulation im Süd-Atlantik. Die Vertikalbewegung dieser Luftmasse zeigt, daß vor 3,5 Tagen Bodenkontakt mit dem eisbedeckten Ozean nördlich der Station stattgefunden hat, bevor eine Hebung auf das 850 hPa-Niveau erfolgte. Diese Höhe entspricht der Schicht der ozonarmen Luftmasse.

#### **5.3.4 Gesamtanalyse troposphärischer Ozonminima in der Antarktis**

Die an den beiden Stationen beobachteten Ozonminima sind, wie es bereits am Beispiel des 24.9.93 (JT 267) für die Neumayer-Station beschrieben wurde, mit der Advektion durch polare Zyklonen aus marinen Breiten zum Meßort gekoppelt. Diese Korrelation stellt nur eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung dar, da marine Zyklonen ebenso in Verbindung mit normalen Ozonkonzentrationen auftreten.

Ausgehend von dieser allgemeinen meteorologischen Situation während der Minima soll im folgenden zunächst für die Syowa Station und im Anschluß daran für die Neumayer-Station eine meteorologische Analyse erfolgen. Eine Beschreibung der Bewegung ozonarmer Luftmassen an Hand von Trajektorien schließt sich an.

Die an der Syowa Station registrierten TOMI's befinden sich nach der Analyse der meteorologischen Karten entweder im Randbereich von Zyklonen (24.-25.9.1992 (JT 268-269)), in Sattelpunkten, das heißt zwischen zwei Antizyklonen und zwei Zyklonen (1.-2.8.92 (JT 214-215), 1.-2.9.92 (JT 245-246) und 12.8.93 (JT 224)) oder direkt im Kern von Tiefdruckgebieten (5.-6.8.92 (JT 218-219), 12.-15.8.92 (JT 225-228), 20.-21.9.92 (JT 264-265), 24.-26.7.93 (JT 205-207), 6.-8.10.93 (JT 279-281)). Zusätzlich sind die beiden stark ausgeprägten Minima am 12.-15.8.92 (JT 225-228) und am 6.-8.10.93 (JT 279-281) zu erwähnen. An diesen Tagen befindet sich die Station unter



**Abbildung 5.14** a) Verlauf der Trajektorien am 24.9.93 (JT 267) für die Neumayer-Station, Antarktis. 1) entspricht der Trajektorie im Ankunfts-niveau Bodendruck, 2) entspricht dem Ankunfts-niveau 950 hPa, 3) entspricht dem Ankunfts-niveau 850 hPa, 4) dem Ankunfts-niveau 700 hPa und 5) dem Ankunfts-niveau 500 hPa. b) Vertikalbewegung der Trajektorien über die letzten 120 Stunden vom 24.9.93 (JT 267) für die Neumayer-Station, Antarktis. Die Trajektorien starten bei 12 Stunden, der Endpunkt ist bei 132 Stunden erreicht. Die Quadrate entsprechen dem Ankunfts-niveau im Bodendruck, die Kreise dem Ankunfts-niveau in 950 hPa, die Dreiecke dem Ankunfts-niveau in 850 hPa, die Rauten dem Ankunfts-niveau in 700 hPa und die Kreuze dem Ankunfts-niveau in 500 hPa.

dem Einfluß von stationären Tiefdruckgebieten. Die horizontale Bewegung dieser Luftmassen ist dementsprechend sehr schwach.

Das Ende eines Ozonminimums kann durch das Auflösen der Zyklone, wie zum Beispiel am 24.-26.7.93 (JT 205-207) und am 6.-8.10.93 (JT 279-281), bewirkt werden. Eine Verlagerung der Zyklone, entsprechend seiner Zyklonenbahn nach Osten, bewirkt dagegen am 24.-25.9.92 (JT 268-269) ein Auflösen des Minimums am Meßort.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich für die Syowa Station keine eindeutige meteorologische Aussage für die Korrelation zwischen Zyklonen und Ozonminima treffen läßt.

Im Gegensatz zur Syowa Station, wo Minima in allen Bereichen der Zyklonen vorkommen, werden die ozonarmen Luftmassen, die die Neumayer-Station erreichen, innerhalb der Randbereiche von Zyklonen transportiert.

Zyklonen und Ozonminima können sowohl zeitgleich als auch zeitversetzt am Meßort eintreffen. Eine zeitgleiche Abnahme konnte an den Tagen 22.-25.6.92 (JT 174-177), 2.-3.8.93 (JT 214-215) und 27.-29.8.93 (JT 239-241) registriert werden. Zeitversetzt ist dagegen die Ankunft am 3.-4.7.1992 (JT 185-186), 6.-9.8.92 (JT 219-222), 12.-13.8.92 (JT 225-226), 6.-7.9.93 (JT 249-250) und 23.-25.9.93 (JT 266-268). Besonders deutlich kann dieses versetzte Eintreffen der Minima am 3.-4.7.1992 (JT 185-186) und am 23.-25.9.93 (JT 266-268) registriert werden. Zu diesen Zeitpunkten erreicht eine ausgeprägte Zyklone zwei bis drei Tage vor dem Ozonminimum die Station. In den folgenden Tagen bleibt der Meßort unter dem Einfluß dieses Tiefdruckgebietes. Beim Eintreffen der ozonarmen Luftmasse sind die Zyklonen gegenüber dem Ankunftstag stark geschwächt. Diese Analysen zeigen, daß sich die ozonarmen Luftmassen wie einzelne Luftpakete innerhalb der Zyklonen verhalten. Dies wird auch durch die Beobachtungen bestätigt, daß mehrere TOMI unter dem Einfluß einer Zyklone am 3.-4.7.1992 (JT 185-186), 27.-29.8.93 (239-241) und 23.-25.9.93 (JT 266-268) zum Meßort transportiert werden. Die Ozonminima wurden im Abstand von 1-12 Stunden direkt hintereinander detektiert. Im Gegensatz zu dem Auftreten mehrerer Minima innerhalb einer Zyklone kann an der Neumayer-Station ebenfalls ein gehäuftes Auftreten von TOMI's innerhalb kurzer Zeit, unter dem Einfluß verschiedener Tiefdruckgebiete, beobachtet werden. Dies führt zu dem weiter oben beschriebenen charakteristischen, unsystematischen Verlauf der Kategorie 3 (6.-9.8.92 (JT 219-222), 27.-29.8.93 (239-241)). Die Minima treten hier ebenfalls, wie bereits oben erwähnt, als abgeschlossene, im Konzentrationsverlauf symmetrische Luftpakete innerhalb der jeweiligen Zyklonen auf.

Die häufigste Ursache für das Ende eines Ozonminimums an der Neumayer-Station ist der Einfluß kontinentaler, antarktischer Luft, das heißt ein Verdrängen der ozonarmen Zyklone durch das antarktische Hochdrucksystem. (22.-25.6.92 (JT 174-177), 3.-4.7.92 (JT 185-186), 6.-9.8.92 (JT 219-222), 2.-3.8.93 (JT 214-215), 6.-7.9.93 (JT 249-250),

23.-25.8.93 (266-268)). Nur am 12.-13.8.92 (JT 225-226) wird das O<sub>3</sub>-Minimum durch Auflösen der Zyklone beendet.

Der Transport ozonarmer Luftmassen durch marine Zyklonen zur Neumayer-Station kann an Hand von Trajektorien, die für den 8.-9.8.92 (JT 221-222), den 28.8.93 (JT 240) sowie den 6.9.93 (JT 249) und, wie bereits im Detail besprochen, für den 24.9.93 (JT 267) zur Verfügung stehen, bestätigt werden. Bei der Analyse der Transportwege wurden zwei verschiedene Anströmungsrichtungen der Luftmassen beobachtet:

- \* Anströmung aus West bis Nord-West
- \* Anströmung aus Ost bis Nord-Ost

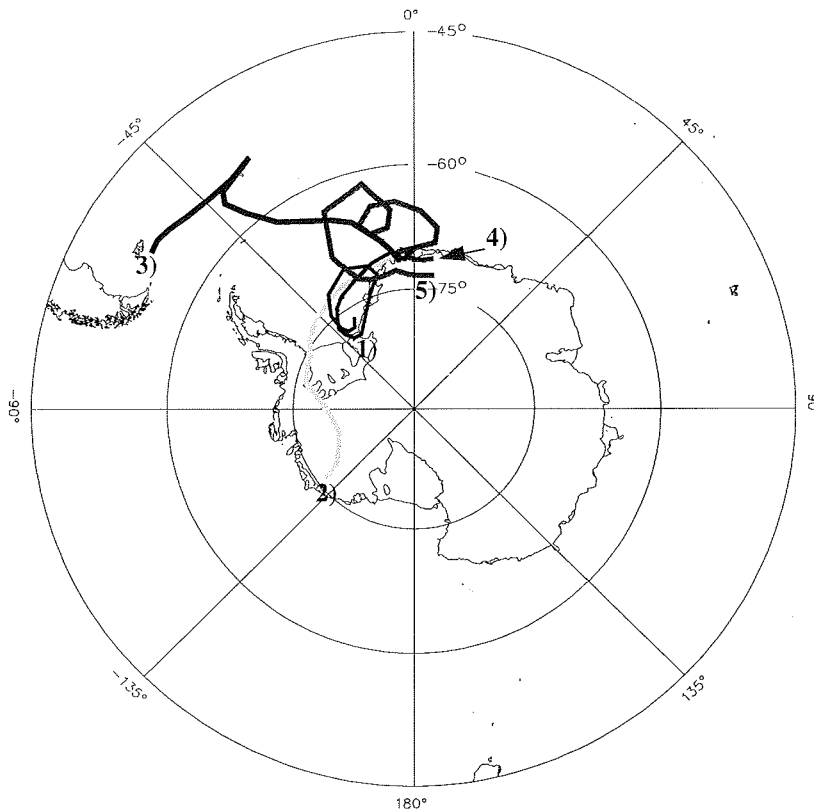
Einen Überblick über sämtliche Trajektorien an Tagen, an denen TOMI's beobachtet wurden, ist in Abb. 5.15 gegeben. Dargestellt sind Luftmassen mit dem Ankunfts-niveau 950 hPa. Nur für die Tage 6.9.93 (JT 249) und 24.9.93 (JT 267) wurde das Ankunfts-niveau 850 hPa gewählt, da sich diese Ozonminima erst ab 500 m Höhe ausbilden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß alle Luftmassen Kontakt mit marinen Gebieten hatten, aber auch zum Teil über kontinentale Regionen transportiert worden sind. Weiterhin hatte keine der 5-Tage-Rückwärts-Trajektorien ihren Ursprung nördlich von 60° S und somit in eisfreiem Gebiet bzw. an der Eiskante. Die Eiskante liegt im Zeitraum August bis Oktober im Durchschnitt zwischen 55°S und 60°S. Der Transportweg der Luftmassen innerhalb der letzten fünf Tage führt somit ausschließlich über schnee- und eisbedeckte Gebiete.

Nachdem die allgemeine Bewegung ozonarmer Luftmassen an Hand der Wetterkarten und Trajektorien dargestellt wurde, sollen nun die verbliebenen TOMI's besprochen werden. Diese Minima können in drei unterschiedliche Fälle eingeteilt werden. Der erste Fall beschreibt den Einfluß kontinentaler, katabatischer Winde auf die troposphärischen Ozonminima an der Neumayer-Station. Weiterhin konnte ein Minimum an der Neumayer-Station zu einem Zeitpunkt beobachtet werden, an dem an der Meßstation Polarnacht herrschte. Im letzten Fall wird der Transport ozonarmer Luftmassen zwischen den beiden Stationen untersucht.

#### *Kontinentaler Einfluß auf antarktische troposphärische Ozonminima*

Ein ähnliches vertikales Verhalten der Ozonkonzentrationen während eines TOMI's, wie es im Detail für den 24.9.93 (JT 267) beschrieben wurde, ist im Ozonprofil vom 6.9.93 (JT 249) zu beobachten (vergleiche Anhang B). Diese Ozonsonde wurde während der ersten Phase des Ozonminimums, d.h. während der Abnahme der Ozonkonzentrationen, gestartet. In Bodennähe zeigen die Ozonkonzentrationen mit 19,5 ppbV nur eine geringe

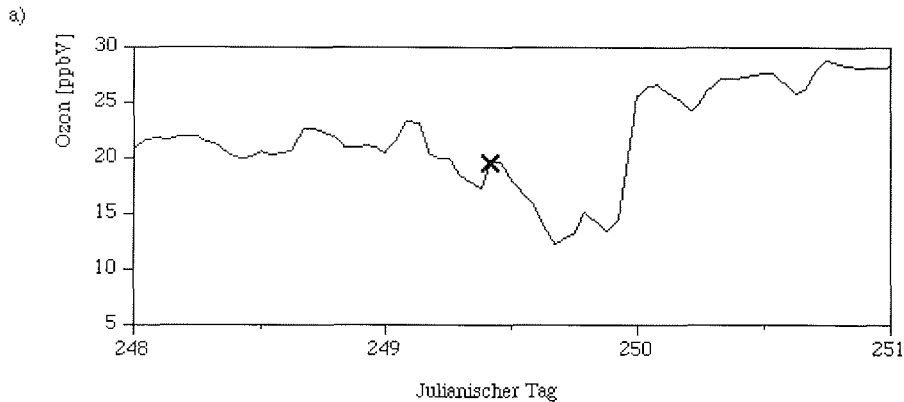


**Abbildung 5.15** Trajektorien während der Ozonminima 1992 und 1993 an der Neumayer-Station, Antarktis. 1) entspricht dem 8.8.92 (JT 221) mit Ankunfts-niveau 950 hPa, 2) entspricht dem 9.8.92 (JT 222) mit Ankunfts-niveau 950 hPa, 3) entspricht dem 28.8.93 (JT 240) mit Ankunfts-niveau 950 hPa, 4) entspricht dem 6.9.93 (JT 252) mit Ankunfts-niveau 850 hPa und 5) dem 24.9.93 (JT 267) mit Ankunfts-niveau 850 hPa.

Ozonabnahme, sie fallen jedoch innerhalb der untersten 500 m auf 14 ppbV ab. Sechs Stunden später werden am Boden 12 ppbV im absoluten Minimum des TOMI's erreicht, wie in Abb. 5.16 zu sehen ist.

Die ozonarme Schicht besitzt eine vertikale Ausdehnung von 800 m, d.h. in 1300 m Höhe werden erneut Hintergrundkonzentrationen erreicht. Der Wind kommt in Bodennähe aus Süden und dreht bis zum Erreichen der ozonarmen Schicht in 500 m Höhe auf Ost, bei gleichzeitiger Zunahme der Windgeschwindigkeit auf 12 m/s. Innerhalb der ozonreduzierten Schicht bleibt die Windrichtung Ost und die Windgeschwindigkeit zeigt eine abfallende Tendenz, während die Feuchte in der Größenordnung 65-75% liegt.

Auch während der Ozonsondierung am 28.8.93 (JT 240) nimmt die Ozonkonzentration vom Boden aus mit der Höhe ab, steigt jedoch nach Erreichen des Minimums sofort



**Abbildung 5.16** Zeitlicher Verlauf der Bodenozonekonzentrationen (Stundenmittel) vom 4.-10.9.93 (JT 248-251) an der Neumayer-Station, Antarktis. Der Bodenozonewert der Ozonsonde vom 6.9.93 (JT 249) ist mit einem schwarzen Kreuz markiert.

wieder an, so daß die vertikale Ausdehnung nur 1400 m beträgt. Die bodennahe Schicht hat einen sehr hohen Feuchtegehalt von 80-95%, wobei die Luftmassen aus Ost/Nord-Ost mit einer Geschwindigkeit von im Mittel 4,5 m/s kommen (vergleiche Anhang B).

Die beiden Ozonsonden am 5.8.1992 (JT 218) und am 12.8.1992 (JT 225) sind in der ersten Phase des Ozonminimums während der Ozonabnahme gestartet worden und zeigen, im Gegensatz zu dem bisher beschriebenen Verhalten antarktischer Ozonminima, einen vertikalen Verlauf ähnlich dem für die Arktis beschriebenen Verhalten (vergleiche Anhang B). Die Bodenkonzentrationen liegen bei 18,5 ppbV (5.8.1992 (JT 218)) und 14,5 ppbV (12.8.1992 (JT 225)). Die ozonarme Schicht erstreckt sich vom Boden bis in 350 m (5.8.1992 (JT 218)) bzw. 400 m (12.8.1992 (JT 225)) Höhe, mit geringen vertikalen Änderungen der Ozonkonzentrationen. Die relative Feuchte der ozonarmen Schichten liegt bei 75-85% mit Windgeschwindigkeiten zwischen 15 m/s und 20 m/s. Am 5.8.1992 (JT 218) ist die Windrichtung in der ozonarmen Schicht Ost, am 12.8.1992 (JT 225) dagegen Süd-West.

Allen Aufstiegen gemeinsam ist, daß die obere Grenze der ozonarmen Schicht durch eine ausgeprägte freie Inversion gebildet wird, wie es auch in der Arktis beobachtet wurde. Eine Ausnahme stellt der 28.8.993 (JT 240) dar mit einer Bodeninversion, die in ihrer vertikalen Ausdehnung die gesamte ozonarme Luftschicht einschließt. Innerhalb der ozonarmen Luftmassen weist der Gradient der potentiellen Temperatur auf eine stabile Schichtung (0,4-2,5 K/100 m) hin.

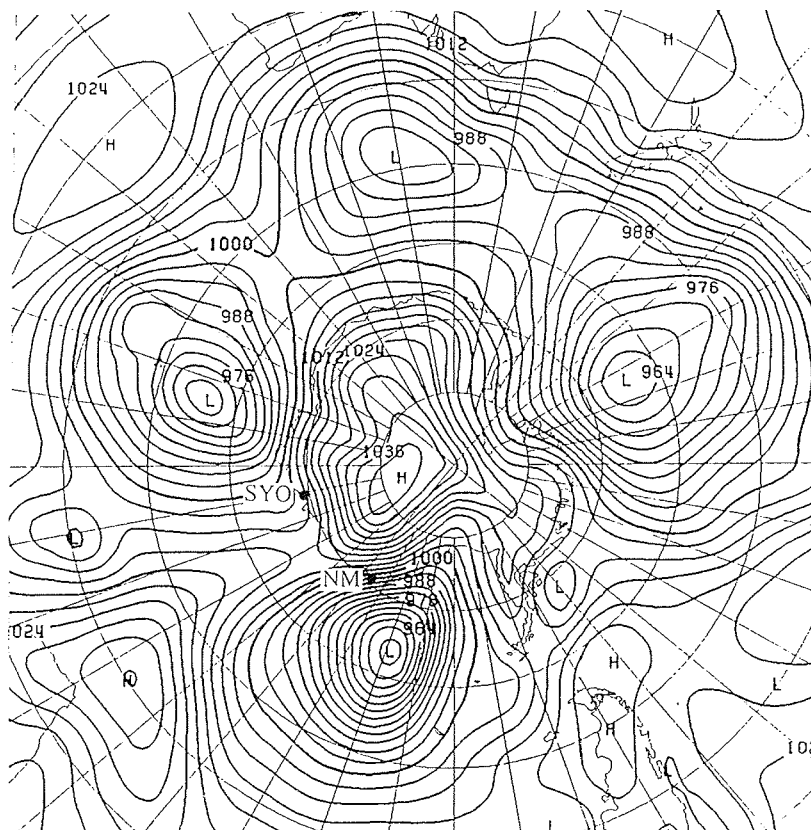
Vom typischen Ozonverlauf mit der Höhe unterscheiden sich somit die Aufstiege aus den Jahren 1992 und 1993. Im Jahr 1992 (5.8.92 (JT 218), 12.8.92 (JT 225)) beginnt die ozonarme Schicht direkt am Boden mit Luftmassen aus Osten bzw. Westen, während im Jahr



1993 (28.8.93 (JT 240), 6.9.93 (JT 249), 24.9.93 (JT 267)) die Ozonkonzentration erst mit Änderung der Windrichtung von Süden auf Osten in einigen hundert Metern Höhe ihr Minimum erreicht.

*Beobachtung troposphärischer Ozonminima in der Antarktis während der Polarnacht*

Im Zeitraum 1.-4.7.92 (JT 183-186) wird zweimal im Abstand von 12 Stunden ozonarme Luft durch eine ausgeprägte stationäre Zyklone zur Neumayer-Station transportiert (Abb. 5.17).



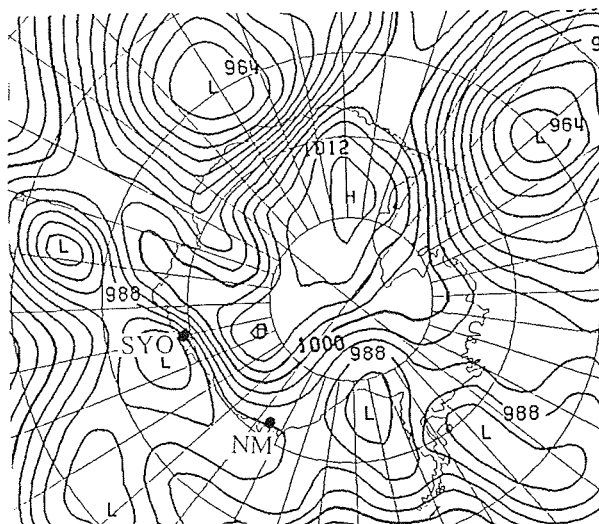
**Abbildung 5.17** Meteorologische Situation über der Antarktis am 2.7.1992 (JT 184), 0 UTC. NM=Neumayer-Station, SYO=Syowa Station.

Die erste Konzentrationsabnahme im Ozon ist mit -6 ppbV Abweichung vom mittleren Jahrgang nicht so ausgeprägt wie die zweite Abnahme mit -12 ppbV Differenz zum

mittleren Jahresgang. Laut Definition ist daher nur die zweite ozonarme Luftmasse als Ozonminimum zu bezeichnen. Die Zyklone besitzt eine Ausdehnung nach Norden bis etwa 50-60°S Breite. In diesem Bereich beträgt die mittlere Sonnenscheindauer etwa 8 Stunden. An der Neumayer-Station herrscht zu diesem Zeitpunkt Polarnacht.

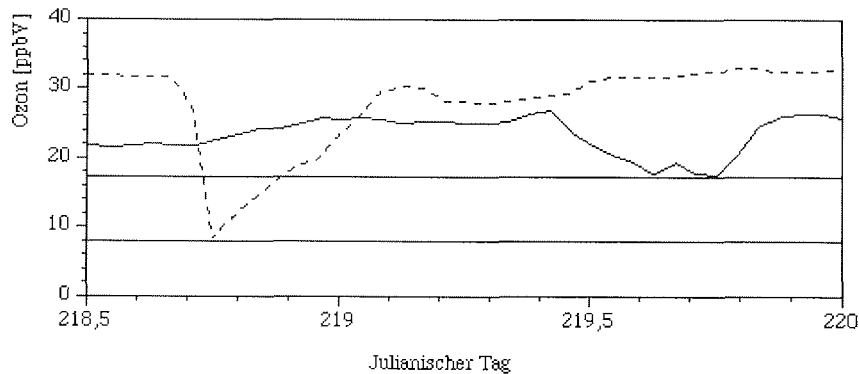
#### *Transport ozonarmer Luftmassen zwischen den Meßstationen*

Im Zeitraum 5.-6.8.92 (JT 218-219) liegt eine langgestreckte Zyklone mit ihrem östlichen und westlichen Ausläufer sowohl über der Syowa Station als auch über der Neumayer-Station (Abb. 5.18). Der Transport von Luftmassen erfolgt vermutlich parallel zum antarktischen Küstenrand von Ost nach West, entsprechend der Zirkulation innerhalb von Zyklonen.



**Abbildung 5.18** Meteorologische Situation über der Antarktis am 5.8.1992 (JT 218), 12 UTC. NM=Neumayer-Station, SYO=Syowa Station

Am 5.8.92 (JT 218) wird an der Syowa Station ein Ozonminimum mit Konzentrationen von 8 ppbV im absoluten Minimum beobachtet. Einen Tag später am 6.8.92 (JT 219), kann an der Neumayer-Station eine Abnahme der Ozonkonzentrationen auf 17,5 ppbV im absoluten Minimum registriert werden (Abb. 5.19).



**Abbildung 5.19** Konzentrationsverlauf des Bodenozens während des Minimums am 5.8.92 (JT 218) an der Syowa Station (gestrichelte Linie) und des Minimums am 6.8.92 (JT 219) an der Neumayer-Station (durchgezogene Linie).

Das TOMI am 6.8.92 (JT 219) ist eines von insgesamt 3 Ozonminima, die unter dem TOMI vom 6.-9.8.92 (JT 219-222) zusammengefaßt sind. Der Konzentrationsunterschied der ozonarmen Luftmassen an beiden Stationen beträgt 9,5 ppbV mit höheren Werten an der Neumayer-Station, der zeitlichen Abstand liegt bei 24 Stunden. Die Lage des Tiefdruckgebietes führt zu der Annahme, daß es sich in beiden Fällen um die gleiche Luftmasse handeln könnte, welche entlang der antarktischen Küste von der Syowa Station zur Neumayer-Station transportiert wurde.

### 5.3.5 Zusammenfassung der dynamischen Analyse troposphärischer Ozonminima

Der zeitliche Verlauf der Bodenozonkonzentrationen kann in beiden Polarregionen in insgesamt vier charakteristische Konzentrationsverläufe eingeteilt werden. Dabei sind zwei typische Kategorien, der symmetrische Konzentrationsverlauf sowie eine schnelle Abnahme und ein langsamer Anstieg der  $O_3$ -Konzentrationen, übereinstimmend in der Arktis und der Antarktis zu beobachten. Grundsätzlich sind während des Auftretens der Ozonminima eine Temperaturabnahme und hohe Gehalte der relativen Feuchte zu beobachten. Der vertikale Verlauf der Ozonkonzentrationen und der meteorologischen Parameter Temperatur und relative Feuchte sind ebenfalls in beiden Regionen ähnlich. Zusätzlich wurde in der Antarktis an der Neumayer-Station ein typisches Ozonprofil beobachtet, bei dem das Ozonminimum, bedingt durch kontinentalen, katabatischen Einfluß am Boden, erst ab 500 m Höhe gemessen werden konnte. Die obere Grenze einer ozonarmen Luftmasse wurde sowohl in der Arktis als auch in der Antarktis durch eine freie Inversion gebildet. Ein positiver Gradient der potentiellen Temperatur weist auf eine sta-

bile Schichtung hin. Der Ursprung der Luftmassen liegt in der Arktis im westlichen und östlichen Teil der zentralen Arktis. An der Neumayer-Station gelangen die ozonarmen Luftmassen vom südatlantischen Ozean zum Meßort. In beiden Polarregionen erfolgt der Transport über marine, eisbedeckte Gebiete. Weiterhin scheint solare Einstrahlung ein wichtiger Faktor für das Auftreten von TOMI's zu sein, da sie sowohl in der Arktis als auch in der Antarktis, bis auf zwei Ausnahmen an der Neumayer-Station, nur während des Polartages zu beobachten sind.

Nachdem in diesem Abschnitt die dynamischen Prozesse während troposphärischer Ozonminima beschrieben worden sind, werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse der Messung der Größenverteilung, der Konzentration und der Zusammensetzung der Aerosole sowie der Wasserstoffperoxidkonzentrationen der beiden Meßkampagnen in Ny-Ålesund, Spitzbergen, entsprechend einer chemischen Analyse der arktischen TOMI's, dargestellt

#### **5.4 Analyse chemischer Komponenten während troposphärischer Ozonminima in der Arktis**

In diesem Kapitel wird das grundsätzliche Verhalten von Aerosolen und Wasserstoffperoxid während der beiden Meßkampagnen 1994 und 1995 beschrieben und ihre Beziehung zum Bodenozone während der TOMI's genauer untersucht. Analysiert wird die Größenverteilung und Konzentration der Aerosole, deren chemische Zusammensetzung und die Konzentration von Wasserstoffperoxid in der Gasphase.

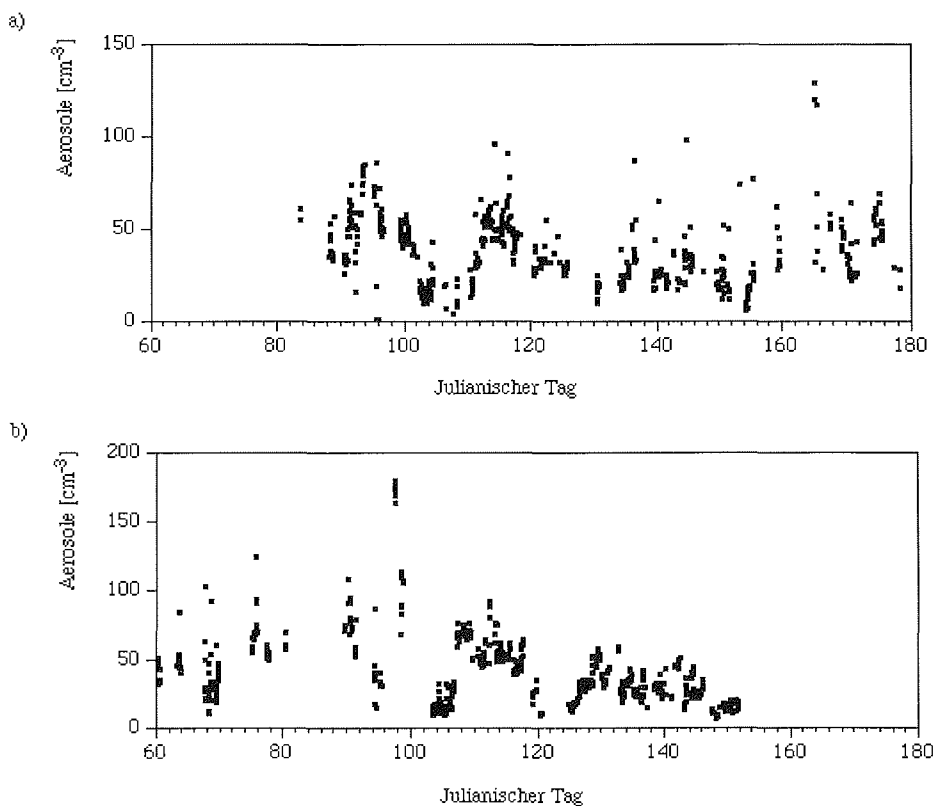
##### **5.4.1 Größenverteilung der Aerosole während der Meßkampagnen 1994 und 1995**

Um Informationen über die Größenverteilung der Aerosole im Zeitraum der beiden Meßkampagnen zu bekommen, wurde der geometrische Mittelwert für den Teilchendurchmesser aus den Stundenmitteln heraus bestimmt. Der geometrische Durchmesser wurde gewählt, da man für die Größenverteilung von Aerosolen eine Log-Normalverteilung annimmt (Hinds, 1982).

Sowohl 1994 als auch 1995 ist in der Zeit zwischen März und Juni nur eine leichte, im Rahmen der Meßgenauigkeit signifikante, Verlagerung des geometrischen Partikel-Durchmessers zu kleineren Werten hin erkennbar. Sie ändern sich 1994 von  $0,14 \pm 0,006 \mu\text{m}$  im März zu  $0,13 \pm 0,005 \mu\text{m}$  im Juni. Eine vergleichbare Abnahme deutet sich ebenfalls 1995 an, mit  $0,14 \pm 0,007 \mu\text{m}$  im März auf  $0,13 \pm 0,04 \mu\text{m}$  im Mai. Für Juni liegen keine Daten vor.

#### 5.4.2 Aerosolkonzentrationen während der Meßkampagnen 1994 und 1995

Für die Analyse der Aerosolkonzentrationen während der Meßkampagnen 1994 und 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen, wurden die Stundenmittel der Partikelkonzentrationen herangezogen. Die Gesamt-Konzentration im Akkumulations Mode (0.09-1  $\mu\text{m}$  Durchmesser) variierte 1994 zwischen  $0,6 \text{ cm}^{-3}$  und  $479 \text{ cm}^{-3}$ . Aus der Verteilung ergibt sich eine mittlere Teilchenkonzentration von  $136 \pm 69 \text{ cm}^{-3}$  für den Zeitraum JT 83 (24.3.94) bis JT 178 (27.6.94). 1995 traten Konzentrationen zwischen  $27 \text{ cm}^{-3}$  und  $462 \text{ cm}^{-3}$ , mit einem Mittelwert von  $140 \pm 77 \text{ cm}^{-3}$  im Zeitraum JT 60 (1.3.95) bis JT 151 (31.5.95) auf. 1994 wurde neben einem Konzentrationsmaximum im März ein weiterer Anstieg im Sommer (Juni) beobachtet (Abb. 5.20). Dieses zweite Maximum konnte 1995 auf Grund der vorzeitig abbrechenden Datenreihe nicht analysiert werden.



**Abbildung 5.20** Zeitlicher Verlauf der Aerosolkonzentrationen im Akkumulations Mode (Stundenmittel) während der Meßkampagnen a) 1994 und b) 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen.

### *Maxima und Minima der Aerosolkonzentrationen*

Als Maxima werden signifikante Abweichungen größer als der  $1\text{-}\sigma$ -Vertrauensbereich des Mittelwertes, entsprechend für 1994  $> 205 \text{ cm}^{-3}$  und für 1995  $> 217 \text{ cm}^{-3}$ , über einen Zeitraum von mehr als 2 Stunden definiert, um insbesondere 1994 einzelne Extremwerte durch lokale Kontamination auszunehmen.

1994 können maximale Teilchendichten an den Tagen 1.4.94 (JT 91), 3.4.94 (JT 93), 5.4.94 (JT 95), 6.4.94 (JT 96), 21.4.94 (JT 111) und 14.6.94 (JT 165) beobachtet werden (Abb. 5.20). Insgesamt zwölf Maxima traten 1995 an den Tagen 16.3.95 (JT 75), 21.3.95 (JT 80), 31.3.95 (JT 90), 8.4.95 (JT 98), 17.-19.4.95 (JT 107-109), 21.-23.4.95 (JT 111-113), 25.4.95 (JT 115) und 27.4.95 (JT 117) auf. Es ist zu bemerken, daß der Transportweg der Luftmassen am 31.3.95 (JT 90) den typischen Verlauf einer TOMI-Trajektorie nachzeichnet. Weiterhin treten am 19.4.95 (JT 109) Maxima nach bzw. vor einem Ozonminimum auf.

Ereignisse mit weniger als  $67 \text{ cm}^{-3}$  (1994) und  $63 \text{ cm}^{-3}$  (1995), entsprechend einer Abweichung größer als der  $1\text{-}\sigma$ -Vertrauensbereich des Mittelwertes, werden als Aerosolminima im Akkumulations Mode bezeichnet. 1994 sind extrem niedrige Konzentrationen an 14 Tagen (5.4.94 (JT 95), 12.-14.4.94 (JT 102-104), 17.-18.4.94 (JT 107-108), 20.4.94 (JT 110), 23.4.94 (JT 113), 19.5.94 (JT 139), 23.5.94 (JT 143), 29.-31.5.94 (JT 149-151), 3.6.94 (JT 154)), 1995 an 13 Tagen (9.3.95 (JT 68), 4.4.95 (JT 94), 13.-15.4.95 (JT 103-105), 30.4.95 (JT 120), 5.5.95 (JT 125), 17.5.95 (JT 137), 23.5.95 (JT 143), 27.-30.5.95 (JT 147-151)) zu beobachten (Abb. 5.20). 1994 fallen drei der registrierten Aerosolminima zeitlich mit troposphärischen Ozonminima zusammen (17.4.94 (JT 107), 30.5.94 (JT 151), 3.6.96 (JT 154)). 1995 weist die Luftmassenbewegung am 30.4.95 (JT 120) den charakteristischen Verlauf einer TOMI-Trajektorie auf. Ein zeitgleiches Auftreten der Aerosolminima zusammen mit Ozonminima, wie es 1994 beobachtet werden konnte, ist jedoch nicht erkennbar.

Eine Trajektorien-Analyse zeigt, daß die Luftmassen sowohl an Tagen mit Aerosolmaxima als auch an Tagen mit Aerosolminima ihren Ursprung in marinen Gebieten (zentrale Arktis und Grönlandsee/Europäisches Nordmeer) haben. Aus der Quellregion der Luftmassen läßt sich folglich nicht ableiten, ob maximale oder minimale Teilchendichten zu erwarten sind.

#### **5.4.3 Chemische Zusammensetzung der Aerosole während der Meßkampagnen 1994 und 1995**

Die chemische Zusammensetzung der Aerosole wurde sowohl 1994 als auch 1995 während der beiden Meßkampagnen im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Bodeno-

zon und ionischen Komponenten des Aerosols untersucht. In diesem Zusammenhang interessieren besonders Chlorid, Sulfat und Bromid. Chlorid ist eine typische Komponente zur Charakterisierung des Seesalz-Aerosols. Sulfat-Aerosole dagegen können aus verschiedenen Quellen stammen. Der in Seesalz gebundene Sulfat-Anteil ist nur in geringem Maße vorhanden, während das anthropogene Sulfat besonders im Übergang vom Winter zum Frühling, während des "Arctic Haze", dominiert (Heintzenberg und Leck, 1994). Zum Sommer hin, mit beginnendem Algenwachstum und somit der Produktion biogener Schwefelkomponenten wie Dimethylsulfid (DMS), welches in Sulfat umgewandelt werden kann, steigt der biogene Anteil des Sulfats an. Brom hat in der Arktis entweder marinen Ursprung durch Seesalz oder aber biogenen, durch Algen-Produktion von halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Bromoform. (Laternus, 1993)

#### *Mittlere Konzentrationen während der Meßkampagnen*

Daten für die chemische Zusammensetzung der Aerosole stehen für 1994 im Zeitraum 24.3.94 (JT 83) bis 30.4.94 (JT 130), 1995 dagegen, um einen Monat zum Sommer hin verschoben, vom 20.4.95 (JT 110) bis 9.6.95 (JT 160) zur Verfügung.

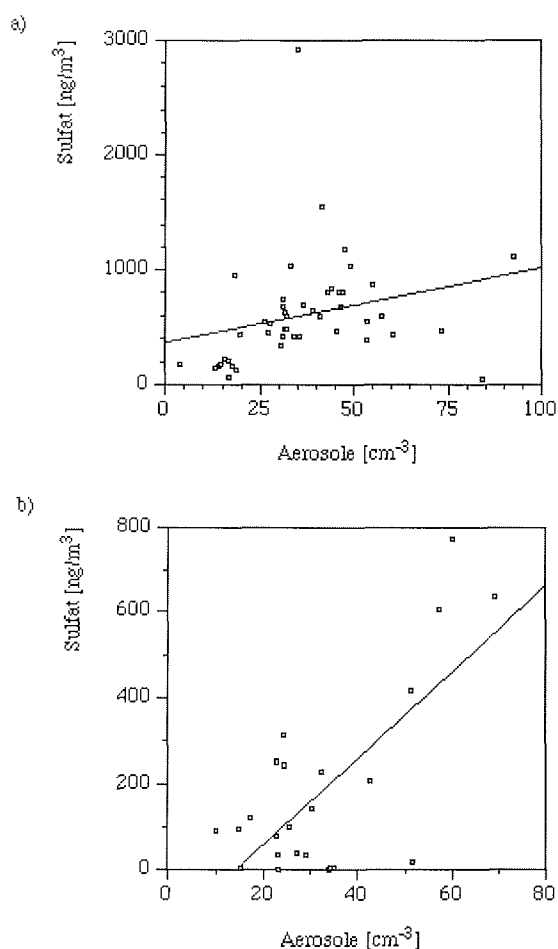
Die mittleren Konzentrationen der Seesalzkomponente Chlorid sind 1995 mit  $160 \pm 198 \text{ ng/m}^3$  knapp doppelt so hoch, wie im Jahr davor mit  $96 \pm 171 \text{ ng/m}^3$ . Gegenteilig zeigen sich die Werte für den anthropogenen Sulfat-Anteil. 1994 liegen sie mit  $613 \pm 470 \text{ ng/m}^3$  etwa 60% über den 95er Werten mit  $121 \pm 227 \text{ ng/m}^3$ . Der Konzentrationsverlauf der anthropogenen Sulfat-Aerosole ( $\text{nss-nbio-SO}_4^-$ ) läßt sich in zwei Perioden einteilen, eine Spätwinter- und eine Frühsommer-Periode. Während der ersten sind um 50% (1994) bis 75% (1995) höhere Konzentrationen gegenüber der zweiten registriert worden. Im Gegensatz dazu steigt der biogene Sulfat-Anteil ( $\text{nss-bio-SO}_4^-$ ) im Frühsommer im Vergleich zum Spätwinter um etwa 70% an. Die mittleren Konzentrationen von nss-bio-Sulfat liegen während der Meßkampagnen 1994 bei  $15 \pm 13 \text{ ng/m}^3$  sowie 1995 bei  $136 \pm 125 \text{ ng/m}^3$ .

#### *Luftmassenzuordnung*

Erhöhte Seesalz-Konzentrationen können im Zusammenhang mit Luftmassentransport aus eisfreien Gebieten der Barentssee (1994 und 1995), dem Europäischen Nordmeer (1995) und der Grönlandsee (1995) registriert werden. Anthropogene Sulfat-Konzentrationen sind in erhöhtem Maße beim Transport aus dem Ostteil der Arktis, hauptsächlich der Kara- und Barentssee, (1994 und 1995) zu beobachten. 1995 traten weiterhin erhöhte Konzentrationen, korreliert mit Luftmassen aus den Gebieten der Grönlandsee und dem Europäischen Nordmeer, auf. Die Trajektorienverläufe an Tagen erhöhter biogener Sulfat-Konzentrationen sind denen an Tagen mit anthropogenen Sulfat-Maxima ähnlich.

#### 5.4.4 Korrelation der chemischen Zusammensetzung der Aerosole mit der Größenverteilung der Aerosole

Eine Korrelation zwischen den chemischen Komponenten und der Größenverteilung des arktischen Aerosols ist sowohl für 1994 als auch für 1995 nur für die anthropogenen Sulfat-Aerosole gegeben. Diese zeigen den besten Zusammenhang mit Aerosolen im Akkumulations Mode. Die Korrelationskoeffizienten betragen  $r = 0,25$  (1994) und  $r = 0,71$  (1995) für den Zusammenhang zwischen dem Akkumulations Mode und anthropogenen Sulfat-Konzentrationen wie in Abb. 5.21 zu sehen ist.



**Abbildung 5.21** Korrelation zwischen der Konzentration der Aerosole im Akkumulations Mode und den Sulfat-Konzentrationen während der Meßkampagnen a) 1994 und b) 1995, in Ny-Ålesund, Spitzbergen.



Die berechneten Korrelationskoeffizienten sind mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% signifikant. Der mittlere Teilchendurchmesser der Sulfat-Aerosole liegt nach d'Almeida (1991) bei 0,14 µm, was dem Maximum der während der Kampagnen gemessenen Aerosolverteilung entspricht.

Auf diese Weise stehen zwei voneinander unabhängige Meßverfahren zur Analyse der Sulfatkonzentrationen zur Verfügung: die Messung der Aerosolverteilung mit einem optischen Partikelzähler und die Bestimmung von Sulfat über die chemische Zusammensetzung der Aerosole. Um beides vergleichen zu können, erfolgte eine Umrechnung der Teilchenverteilung in eine Massenverteilung, unter Annahme sphärischer Teilchen nach Gleichung (G19). Integration über den gesamten Radienbereich liefert die Gesamtmasse der Aerosole für ein Meßintervall.

$$(G19) \quad \frac{dM}{d\log R} = \frac{1}{6} \times \pi \times D^3 \times \rho \times \frac{dN}{d\log R}$$

N = Teilchendichte [cm<sup>-3</sup>]  
 D = Teilchendurchmesser [µm]  
 M = Masse der Teilchen [g×cm<sup>-3</sup>]  
 ρ = Dichte des Aerosole = 1,52 g × cm<sup>-3</sup>, entsprechend  
 der Dichte von Schwefelsäure-Aerosolen  
 (Staebler et al., 1994)

Der Zeitraum, in dem 1994 und 1995 sowohl Partikelkonzentrationen als auch Sulfat-Konzentrationen zur Verfügung stehen, umfaßt die Periode 20.4-10.5. (JT 110-130) 1994 und 1995. Dementsprechend wurden die Daten über diesen Zeitraum gemittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

	Sulfat [ng/m <sup>3</sup> ]	Aerosolmasse [ng/m <sup>3</sup> ]
1994	540 ± 235	1000 ± 300
1995	440 ± 230	900 ± 600

**Tabelle 5.4** Mittlere Masse der Sulfat-Aerosole und der Aerosole im Akkumulations Mode für 1994 und 1995 im Zeitraum 20.4-10.5. (JT 110-130).

Im Rahmen der großen Schwankungsbreite dieser Werte stimmen die Sulfat-Konzentrationen von der Größenordnung her gut mit der aus der Aerosolverteilung berechneten Konzentration der Teilchenmasse überein, wenn man davon ausgeht, daß der Anteil der Sulfat-Aerosole an der Gesamt-Teilchendichte etwa 62% beträgt (Staebler et al., 1994). Diese Verifizierung der Sulfat-Konzentrationen ist notwendig, da entsprechende Sul-

fat-Werte der Meßstation auf dem Zeppelinberg in Ny-Ålesund im gleichen Zeitraum 20.4.-10.5.95 (JT 110-130) um einen Faktor zwei höhere Konzentrationen von  $820 \pm 600 \text{ ng/m}^3$  zeigen (Lehrer, 1995). Dieser Unterschied ist signifikant und basiert nicht auf Meßunsicherheiten oder statistischen Fehlern. Ein ähnliches Verhalten beobachteten Heintzenberg und Leck (1994) während der Sommermonate bei einem Vergleich von Sulfat-Messungen in Ny-Ålesund auf dem Meeresniveau und auf dem Zeppelinberg. Ein möglicher Grund könnte die bessere Exposition der Bergstation gegenüber Fern-Transport sein.

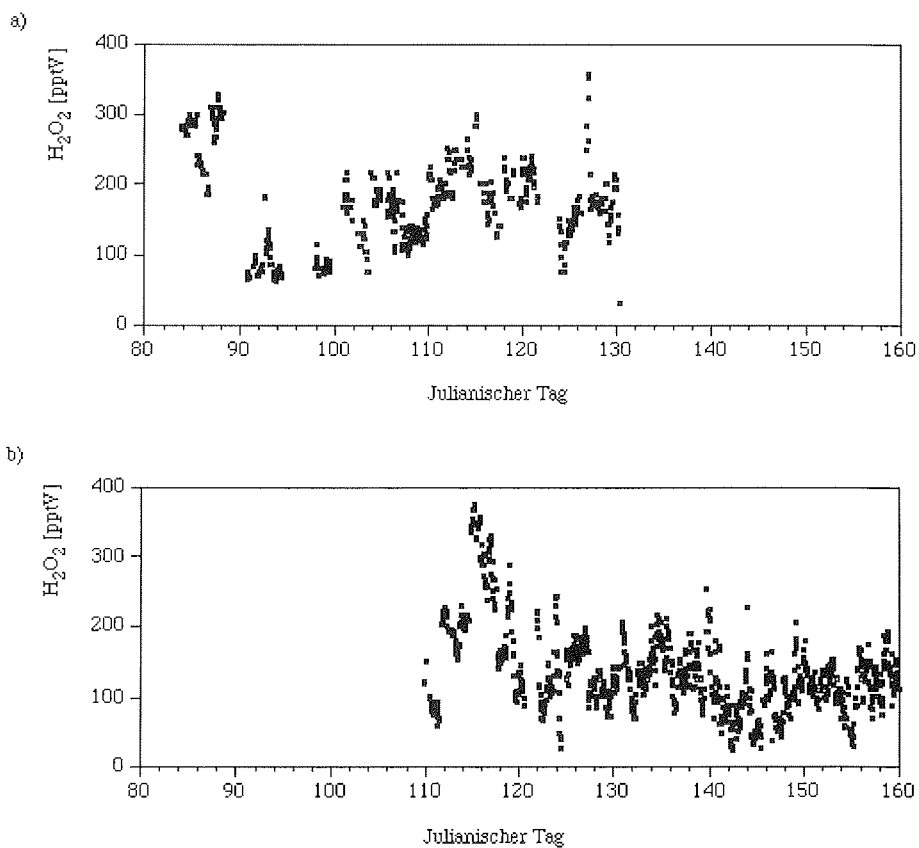
#### **5.4.5 Wasserstoffperoxidkonzentrationen während der Meßkampagnen 1994 und 1995**

Wasserstoffperoxidkonzentrationen liegen 1994 im Zeitraum 25.3.94 (JT 84) bis 10.5.94 (JT 130) sowie 1995 vom 20.4.95 (JT 110) bis 11.6.95 (JT 162) vor. Die ersten 10 Tage der Meßperiode 1995 (JT 110-120) geben lediglich Auskunft über die relativen Variationen der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen, da zu hohe Hintergrund-Werte der Auswaschlösung die Messung beeinflussen. Diese Konzentrationen wurden für den Vergleich des relativen zeitlichen Konzentrationsverlaufes mit den Ozonkonzentrationen herangezogen, aus der restlichen Auswertung jedoch herausgenommen.

Abb. 5.22 zeigt die Stundenmittelwerte der Wasserstoffperoxidkonzentrationen der beschriebenen Meßperioden. Die Konzentrationen schwanken 1994 zwischen 30 pptV und 497 pptV mit einem Mittelwert von  $175 \pm 65 \text{ pptV}$  (25.3.-10.5.94 (JT 84-130)). Insgesamt etwas niedriger liegen die Werte 1995 zwischen 23 pptV und 253 pptV, mit einem Mittelwert von  $121 \pm 41 \text{ pptV}$  (1.5.-11.6.95 (JT 121-162)). Ein Trend zu höheren oder niedrigeren Werten ist im Verlauf beider Meßkampagnen nicht erkennbar.

Der prozentuale Anteil an organischen Peroxiden am Gesamtperoxid macht 1995 im Mittel  $41 \pm 7\%$  aus. Da der Anteil an organischen Peroxiden 1994 nicht auswertbar ist, wurde die 1995 bestimmte mittlere Konzentration zur Auswertung der Wasserstoffperoxidaten 1994 herangezogen, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben.

Eine Analyse der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Daten im Hinblick auf die Niederschlagsereignisse zeigte keine eindeutige Korrelation. Zum Teil lassen sich jedoch niedrige Konzentrationen mit erhöhtem Niederschlag, hohe Konzentrationen dagegen mit niederschlagsfreien Tagen assoziieren.



**Abbildung 5.22** Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentrationen während der Meßkampagnen a) 1994 und b) 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen.

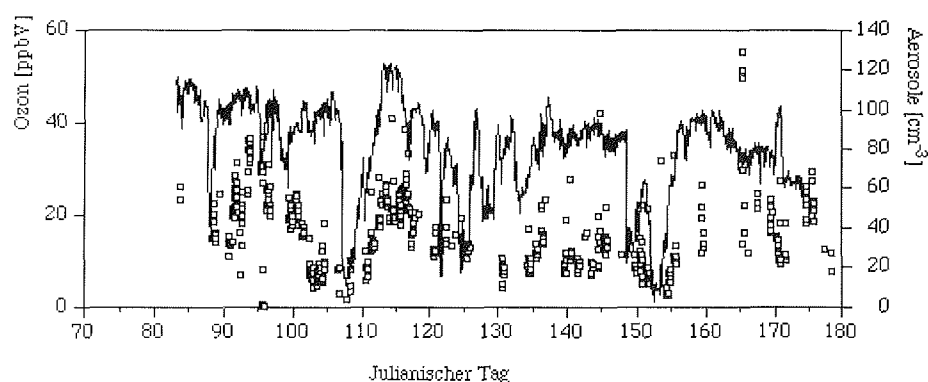
#### 5.4.6 Vergleich der Aerosol- und Bodenozonkonzentrationen

Vergleicht man die Partikel im Akkumulations Mode etwas detaillierter mit den Ozondaten, so zeigt sich eine stärkere Korrelation von Ozon mit den sehr kleinen Teilchen im Größenbereich von 0,09-0,2  $\mu\text{m}$  (1994) und 0,09-0,15  $\mu\text{m}$  (1995).

1994

Eine gute Korrelation zwischen den Ozonkonzentrationen und den Konzentrationen der Aerosole im Akkumulations Mode ist 1994 während des ersten und letzten Ozonminimums (17.4.94 (JT 107), 3.6.94 (JT 154)) gegeben (Abb 5.23). Die Aerosolkonzentrationen zeigen signifikante Abnahmen gegenüber der mittleren Konzentration von

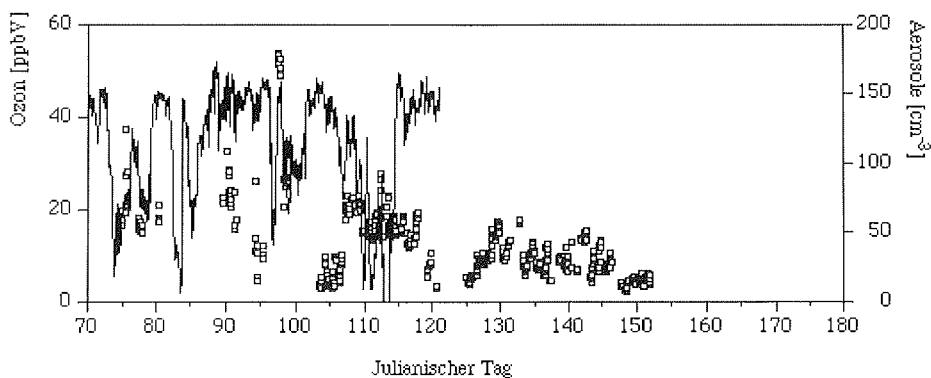
$136 \pm 69 \text{ cm}^{-3}$  auf  $15 \text{ cm}^{-3}$  respektive  $22 \text{ cm}^{-3}$ . Eine exakte Übereinstimmung der Konzentrationsverläufe im Ozon und in den Aerosolen ist jedoch nicht gegeben. Letztere zeigen bereits einige Tage vor dem Ozonminimum eine Konzentrationsabnahme und steigen erst ein bis zwei Tage nach dem TOMI wieder an. Zum Zeitpunkt der  $\text{O}_3$ -Minima am 1.5.94 (JT 121) und 5.5.94 (JT 125) ist nur eine leichte, relative Abnahme der Partikelkonzentrationen auf  $105 \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $90 \text{ cm}^{-3}$  zu verzeichnen. Ein Korrelationskoeffizient für die Korrelation zwischen den Aerosol- und Ozonkonzentrationen ist nur für die Partikeldurchmesser zwischen  $0,15 \mu\text{m}$  und  $0,2 \mu\text{m}$  mit  $+0,4$  gegeben.



**Abbildung 5.23** Zeitlicher Verlauf der Stundenmittel der Aerosolkonzentrationen im Akkumulations Mode (Quadrate) und der Bodenozonkonzentrationen (Linie) während der Meßkampagne 1994 in Ny-Ålesund, Spitzbergen.

1995

1995 stehen lediglich für die letzten drei  $\text{O}_3$ -Minima an den Tagen 20.-24.4.94 (JT 110-114) Aerosoldaten zur Verfügung. Während der übrigen Minima konnte das Spektrometer auf Grund ungünstiger Wetterbedingungen nicht in Betrieb genommen werden. Ausgeprägte Abnahmen in den Partikelkonzentrationen im Akkumulations Mode während dieser Ereignisse sind jedoch nicht offensichtlich. Es ist nur eine leichte, relative Abnahme am 21.4.95 (JT 111) bis auf  $161 \text{ cm}^{-3}$ , während des Minimums am 23.4.95 (JT 113) sogar eine Zunahme auf  $283 \text{ cm}^{-3}$ , zu beobachten (Abb. 5.24). Der Größenbereich  $0,09$ - $0,15 \mu\text{m}$  zeigt sowohl am 21.4.95 (JT 111), als auch am 23.4.95 (JT 113) eine leichte relative Abnahme auf  $60 \text{ cm}^{-3}$  bzw.  $53 \text{ cm}^{-3}$ . Gegenüber den Mittelwerten sowohl für den gesamten Akkumulations Mode als auch für den Größenbereich  $0,09$ - $0,15 \mu\text{m}$  sind diese Partikelabnahmen nicht signifikant. Im Gegensatz zu den Beobachtungen im Jahr zuvor fällt die zeitliche Änderung der Ozonkonzentrationen während der Ozonminima sehr gut mit der zeitlichen Veränderung der Aerosolkonzentrationen zusammen. Eine Korrelation wie 1994 ist nicht zu sehen.



**Abbildung 5.24** Zeitlicher Verlauf der Stundenmittel der Aerosolkonzentrationen im Akkumulations Mode(Quadrat) und der Bodenozonekonzentrationen (Linie) während der Meßkampagne 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen.

#### 5.4.7 Vergleich der Konzentration ionischer Aerosolkomponenten mit den Bodenozonekonzentrationen

Ein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Verlauf von Bodenozone und den einzelnen ionischen Aerosolkomponenten Chlorid, Sulfat und Bromid ist nur für Bromid offensichtlich. Besonders deutlich zeigt sich dieser Zusammenhang zwischen den Bromid- und Ozonkonzentrationen während der Ozonminima 1995. In dieser Zeit können maximale Bromidkonzentrationen von  $8 \text{ ng/m}^3$  (21.4.95 (JT 111)) bis zu  $19 \text{ ng/m}^3$  (23.4.95 (JT 113)) beobachtet werden (Abb. 5.25). Nicht so eindeutig ist dagegen die Anti-Korrelation während der Ozonminima 1994. Die Bromid-Werte liegen hier bei  $2,4 \text{ ng/m}^3$  zum Zeitpunkt des ersten ausgeprägten TOMI am 18.4.94 (JT 108), bei  $1,3 \text{ ng/m}^3$  am 1.5.94 (JT 121) und ebenso bei  $1,4 \text{ ng/m}^3$  am 4.5.94 (JT 124) (Abb. 5.25). Während des Ozonminimums am Anfang der Kampagne, am 29.3.94 (JT 88), liegen die Bromidkonzentrationen dagegen unterhalb der Nachweisgrenze.

Über die unter 4.2.2 aufgeführte Formel kann der nicht-Seesalzanteil von Bromid für die Ereignisse, bei denen troposphärische Ozonminima von Bromid-Peaks begleitet sind, berechnet werden. Demnach liegt der prozentuale Anteil von nss-Bromid 1994 zwischen 80% und 92%, und 1995 bei 98%. Er überwiegt somit bei weitem den Anteil von Bromid aus dem Seesalz.

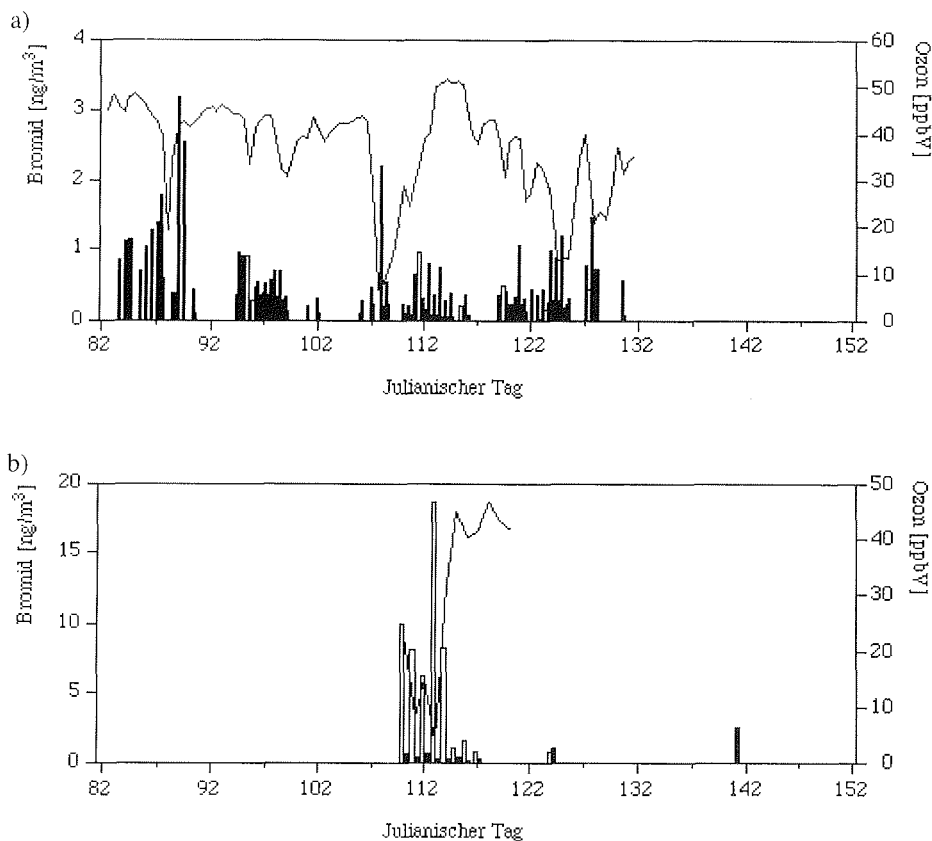


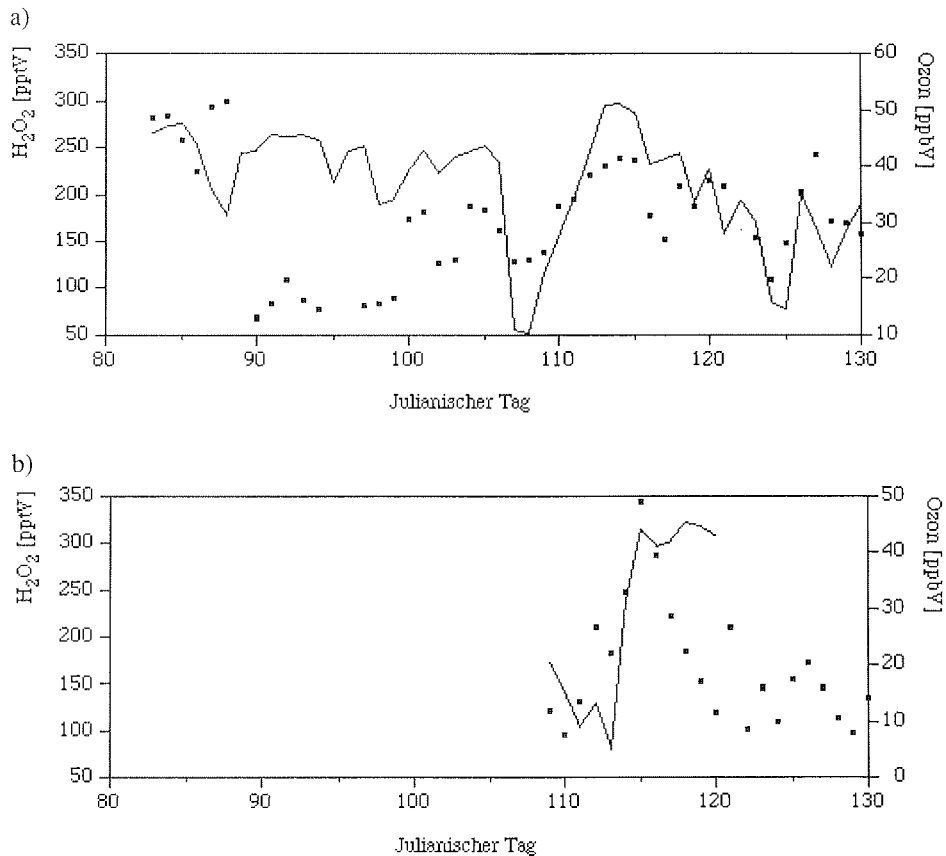
Abbildung 5.25 Zeitlicher Verlauf der Bodenozonkonzentrationen (Linie) und der Bromidkonzentrationen (Säulen) während der Meßkampagnen a) 1994 und b) 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen, dargestellt als 12-Stunden-Mittel. Weiße Säulen entsprechen nss-Bromid, schwarze Säulen ss-Bromid.

Eine Anti-Korrelation zwischen nss-Bromid- und Ozonkonzentrationen ist jedoch lediglich für den kurzen Zeitraum während der Meßperiode 1995 (20.-30.4.95 (JT 110-120)) berechenbar. Der Korrelationskoeffizient beträgt für diesen Fall  $r = -0,88$ .

#### 5.4.8 Vergleich der $H_2O_2$ -Konzentrationen mit den Bodenozonkonzentrationen

Wie in Abb. 5.26 zu sehen ist, ist eine eindeutige Korrelation zwischen den Wasserstoffperoxid-Konzentrationen und den Bodenozonwerten nicht gegeben.

Analysiert man die extremen Konzentrationsabnahmen von Ozon im Verlauf der Ozonminima, so kann eine leichte Abnahme der  $H_2O_2$ -Werte 1994, während des ausgeprägten Minimums am 17.-18.4.94 (JT 107-108) als auch am 5.5.94 (JT 125), beobachtet werden. Für 1995 ist kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar.



**Abbildung 5.26** Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffperoxidkonzentrationen (Punkte) und der Bodenozonkonzentrationen (Linie) während der Meßkampagnen a) 1994 und b) 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen, dargestellt als Stundenmittel.

#### 5.4.9 Zusammenfassung der chemischen Analyse troposphärischer Ozonminima

Die Aerosolkonzentrationen im Akkumulations Mode betragen während der Meßkampagnen im Mittel  $136 \pm 69 \text{ cm}^{-3}$  (1994) und  $140 \pm 77 \text{ cm}^{-3}$  (1995). Beobachtete Maxima und Minima dieser Aerosolkonzentrationen sind keiner spezifischen Quellregion zuzuordnen. Das Maximum der Größenverteilung der Partikelkonzentrationen liegt in beiden Jahren bei  $0,14 \mu\text{m}$  im Spätwinter und  $0,13 \mu\text{m}$  im Frühsommer. Der Hauptteil der Aerosole im Akkumulations Mode besteht aus Sulfat-Aerosolen. Dies bestätigte eine Korrelation der Partikelkonzentrationen im Akkumulations Mode mit den über Adsorption von Aerosolen auf Filtern bestimmten Sulfat-Konzentrationen sowie ein Vergleich der Massen dieser beiden Komponenten. Das Verhalten der Konzentration der Sulfat-Aerosole

läßt sich in zwei Perioden einteilen, eine Spätwinter- und eine Frühsommerperiode. Im Spätwinter dominiert der anthropogene Anteil, im Frühsommer dagegen der biogene Anteil von Sulfat. Die Wasserstoffperoxidkonzentrationen betragen im Mittel während der Meßkampagnen  $175 \pm 65$  pptV (1994) und  $121 \pm 41$  pptV. Der Anteil der organischen Peroxide am Gesamtperoxid konnte 1995 mit  $41 \pm 7\%$  bestimmt werden. Ein Vergleich der Bodenzonkonzentrationen mit den Aerosolkonzentrationen im Akkumulations Mode zeigt niedrige Aerosolkonzentrationen im Größenbereich  $0,09-0,2 \mu\text{m}$  (1994) und  $0,09-0,15 \mu\text{m}$  (1995) während der TOMI's. Gleichzeitig kann insbesondere 1995 ein Anstieg der Bromidkonzentrationen während der Ozonminima verzeichnet werden. Eine eindeutige Beziehung zu Wasserstoffperoxid scheint nicht zu bestehen.

In diesem Kapitel ist eine Beschreibung des zeitlichen und räumlichen Verhaltens der Ozonkonzentrationen während der Ozonminima, der Bewegung der ozonarmen Luftmassen sowie das Verhalten der Größenverteilung, Konzentration und Zusammensetzung troposphärischer Aerosole und der Wasserstoffperoxidkonzentrationen während troposphärischer Ozonminima durchgeführt worden. Eine Diskussion dieser Ergebnisse schließt sich in Kapitel 6 an.



## 6. Diskussion

Besonders starke Ozonabnahmen, definiert als Ozonminima, sind im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden. Bis zu diesem Zeitpunkt erfolgte keine genauere Untersuchung troposphärischer Ozonminima in der Antarktis. Demzufolge existiert kaum Literatur, die bei der Interpretation zum Vergleich herangezogen werden kann.

Wyputta (1994) stellte in ihrer Arbeit (S. 60, Abb. 33) Jahresgänge der Bodenozonkonzentrationen der Neumayer-Station basierend auf Stundenmitteln für die Jahre 1982 bis 1987 dar. In diesen Meßdaten sind in allen sechs Jahren während des Südwinters und Südfrühlings (Juni-Oktober) Ozonminima zu beobachten. Es erfolgte jedoch keine Diskussion dieser Minima, da dies nicht Gegenstand der Arbeit war. Aus ihren Graphiken ist zu entnehmen, daß die Ozonkonzentrationen während der troposphärischen Ozonminima bis auf 2-4 ppbV abnahmen. Die Häufigkeit der TOMI's schwankte zwischen 1 und 5 Ereignissen pro Jahr. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten troposphärischen Ozonminima der Neumayer-Station aus den Jahren 1992 und 1993 stimmen, was Zeitpunkt, Häufigkeit und Intensität der TOMI's betrifft, d.h. ein sporadisches Auftreten von je vier Ozonminima 1992 und 1993 mit minimalen Konzentrationen von 8-12 ppbV, gut mit den Meßdaten von Wyputta (1994) überein. Auch die hier gezeigten Bodenozonkonzentrationen der Syowa Station weisen ein vergleichbares, sporadisches Auftreten troposphärischer Ozonminima, mit sieben TOMI's 1992 und drei TOMI's 1993, auf. Auch an der amerikanischen Station McMurdo (77°S, 166°O) wurden Ozonkonzentrationen kleiner als 10 ppbV registriert, wie Ozonsondenaufstiege zeigen (Sturges et al., 1993). Informationen über das kontinuierliche Verhalten des Bodenozens sind nicht gegeben. Im Rahmen der Veröffentlichung von Sturges et al. (1993) wird das Phänomen der Ozonminima ebenfalls nur erwähnt. Kontinentale Meßstationen, wie die Amundsen-Scott-Station am Südpol, zeigen diese extremen Ozonreduktionen nicht (Schnell, 1991). Ozonminima sind dementsprechend bisher nur an Küstenstationen registriert worden (Murayama et al., 1992, Sturges et al., 1993).

In der Arktis sind Ozonminima bisher außer in Ny-Ålesund in Barrow (Alaska), 71°N, 156°W (Bottenheim et al., 1990), in Alert (Kanada), 82°N, 62°W (Anlauf et al., 1994) und Heiss-Insel (Franz-Josef-Land), 80° N, 57° O (Khattatov, 1996) beobachtet worden. In Alert tritt dieses Phänomen im arktischen Frühling, im März/April auf (Bottenheim et al., 1990, Anlauf et al., 1994). Auch Khattatov (1996) berichtet von starken Ozoneinbrüchen im März 1989, wobei über den April keine Aussage getroffen werden kann, da seine Meßkampagne lediglich bis Mitte März ausgelegt war. Wie die Daten der Kampagne 1994 in Ny-Ålesund deutlich zeigen (vergleiche Abschnitt 5.2), können, im Gegensatz zu den Beobachtungen in Alert und Heiss-Insel, TOMI's bis zum Frühsommer, d.h. von Anfang März bis Anfang Juni, nachgewiesen werden. Die Bodenzonkonzentrationen in Barrow zeigen ebenfalls die stärksten Schwankungen in diesen Monaten (Oltmans et al., 1989). Solberg et al. (1996) registrierten in einer statistischen Analyse der Ozondaten der Zeppelin-Station von 1989 bis 1993 in Ny-Ålesund, Spitzbergen, ein häufiges Auftreten der Minima Anfang Mai. Dies kann im Vergleich mit den Bodenzonmessungen an der japanischen Station in den Jahren 1994 und 1995 nicht so eindeutig bestätigt werden. 1994 war das Auftreten relativ gleichmäßig über die Monate März bis Juni verteilt, mit zwei Ereignissen im März, einem im April, zwei Anfang Mai und eines Ende Mai bis Anfang Juni. 1995 konnten dagegen jeweils drei Minima im März und im April registriert werden. Der Zeitraum den die Ozonminima überdecken liegt, übereinstimmend mit den Beobachtungen in Alert und Heiss-Insel (Anlauf et al., 1994, Khattatov, 1996), in Ny-Ålesund zwischen 1 und 4 Tagen.

Die arktischen TOMI's 1994 und 1995 fanden innerhalb eines in zwei Hinsichten als Übergangsperiode zu bezeichnenden Zeitraumes vom Frühling zum Sommer statt. In diesen Monaten erfolgte der Übergang erstens von der Polarnacht zum Polartag (Februar bis April) sowie zweitens von einer anthropogen belasteten Atmosphäre im März/April zu einer unbelasteten marinen Umgebung im Mai/Juni, wie eine Analyse der Sulfat-Aerosole in Abschnitt 5.4.4 zeigt. Im Vergleich mit anderen Meßorten weisen die hier dargestellten Aerosolkonzentrationen im Akkumulations Mode wesentlich geringere Konzentrationen auf. In Alert, Kanada, wurden während des Polar Sunrise Experiments 1992 Aerosolkonzentrationen im Akkumulations Mode von im Mittel  $280 \pm 166 \text{ cm}^{-3}$  registriert (Staebler et al., 1994). Dieser Unterschied ist vermutlich auf die im Vergleich zu Alert im wesentlichen marin beeinflusste Atmosphäre von Spitzbergen zurückzuführen, wie Trajektorien bestätigen. So zeigen Luftmassen an Tagen mit Aerosolmaxima ihren Ursprung in der Karasee, dem Nord-Atlantik und der zentralen Arktis. Nur in einem Falle 1994 (21.-25.4.94 (JT 111-115)) liegt die Quellregion in Sibirien. Alert dagegen weist einen Zusammenhang anthropogen belasteter Luftmassen mit direktem Transport vom eurasischen Kontinent nach Kanada über die zentrale Arktis auf. Geringer kontinentaler Einfluß in Spitzbergen wird ebenfalls durch die während der ARCTOC-Kampagne gewonnenen Ra-

don-Daten bestätigt. Sie liegen in der Größenordnung von 3-15 dpm m<sup>-3</sup> (Lorenzen-Schmidt, 1996), im Gegensatz zu Alert mit 50-150 dpm m<sup>-3</sup> (Hopper und Hart, 1994). Radon ist ein typischer Indikator für kontinentalen Einfluß.

Vor diesem Hintergrund können die Kampagnen 1994 und 1995 an Hand der biogenen und der anthropogenen Sulfat-Aerosole charakterisiert werden. 1994 dominierten während der gesamten Meßkampagne die anthropogenen Sulfat-Aerosole, Hauptbestandteile des 'Arctic Haze' (vergleiche Abschnitt 2.2), wie man an dem Verhältnis von anthropogenem Sulfat (nss-nbio-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) zu biogenem Sulfat (nss-bio-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) von 41 sieht (613 ng/m<sup>3</sup>: 15 ng/m<sup>3</sup>). Der biogene Anteil ist sehr gering, was Dimethylsulfidmessungen im gleichen Zeitraum in Ny-Ålesund bestätigen (Kleefeld und Schrems, 1995). Ein zweites Aerosolmaximum im Akkumulations Mode im Juni, das heißt nach Beendigung der Kampagne, deutet auf einen Anstieg von Sulfat durch biogene Produktion hin.

1995 ist eine Erhöhung an natürlichem Sulfat bereits im Mai zu beobachten. Aus diesem Grund kann die Meßkampagne 1995 in zwei Perioden eingeteilt werden:

- \* Der erste Zeitraum (20.4.-5.5.95 (JT 110-125)) ist durch anthropogenen Einfluß charakterisiert, wie das Verhältnis von nss-nbio-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> zu nss-bio-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> zeigt:

$$\frac{nss - nbio - SO_4^{2-}}{nss - bio - SO_4^{2-}} = \frac{380 \frac{ng}{m^3}}{44 \frac{ng}{m^3}} = 9,5$$

- \* Von Anfang Mai bis Anfang Juni (6.-10.5.95 (JT 126-130)) dominiert dagegen die biogene Komponente:

$$\frac{nss - nbio - SO_4^{2-}}{nss - bio - SO_4^{2-}} = \frac{56 \frac{ng}{m^3}}{234 \frac{ng}{m^3}} = 0,24$$

Die arktischen Ozonminima konnten somit vor dem Hintergrund einer sowohl anthropogen durch den 'Arctic Haze' beeinflussten als auch in einer durch biologische Produktion dominierten Atmosphäre beobachtet werden.

Da die antarktische Atmosphäre einer geringen anthropogenen Beeinflussung unterliegt (vergleiche Abschnitt 2.2), finden die antarktischen Ozonminima grundsätzlich vor dem Hintergrund einer biogen beeinflussten Atmosphäre statt.

### *Zeitliche und räumliche Ausdehnung ozonarmer Luftmassen*

Vertikale Ozon-Profile von Ozonsonden während der Ozonminima in Alert zeigen, daß die Ozonzerstörung auf die untersten 300 m bis 400 m beschränkt ist (Anlauf et al., 1994). Eine freie Inversion in 300-400 m bildet eine obere Grenze der ozonarmen Luftmasse zur freien Troposphäre (Anlauf et al., 1994). Diese Beobachtungen von Anlauf et al. (1994) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den hier beschriebenen Messungen, obwohl die vertikale Ausdehnung in Ny-Ålesund bis zu maximal 1300 m mit einer mittleren Höhe von  $630 \pm 270$  m, in der Antarktis sogar bis 3120 m mit im Mittel  $1150 \pm 1050$  m, reicht. Innerhalb der ozonarmen Schicht existiert eine stabile Schichtung, wie der Gradient der potentiellen Temperatur von 0,3-2,5 K/100 m zeigt. Die nach oben begrenzenden freien Inversionen zeigen in der Antarktis eine größere Intensität und Mächtigkeit. Vergleichbare Konzentrationsprofile von Ozon konnten auch an der Syowa Station registriert werden (Aoki, 1995).

Eine weitere Besonderheit, die bei der Analyse der troposphärischen Ozonminima an der Neumayer-Station beobachtet wurde, ist der Einfluß kontinentaler, katabatischer Winde. Als Station auf dem Schelfeis ist sie diesen Winden stärker ausgesetzt, als die auf einer Insel dem Kontinent vorgelagerte Syowa Station (Morita und Murakoshi, 1960). Besonders deutlich ist der katabatische Abfluß in der vertikalen Ozonverteilung während der beiden Ozonminima am 6.9.93 (JT 249) und am 24.9.93 (JT 267) zu sehen. Kontinentale Luftmassen schieben sich an diesen Tagen unter die marinen, ozonarmen Luftmassen und heben sie an. Die Folge ist, daß die Ozonminima erst ab etwa 500 m deutlich meßbar sind. Dieses Phänomen impliziert, daß Ozonminima durch Messung in Bodennähe an der Neumayer-Station nicht immer erfaßt werden können, da sich die ozonarme Schicht erst in einigen hundert Metern über dem Erdboden ausbildet. Dies ist vermutlich der Grund, warum die Intensität der Ozonminima an der Neumayer-Station in Bodennähe, im Vergleich zur Syowa Station und Ny-Ålesund, nicht so ausgeprägt ist.

Die mittlere horizontale Ausdehnung einer ozonarmen Luftmasse in Ny-Ålesund in den beiden Jahren 1994 und 1995 beträgt  $800 \pm 370$  km. An der Syowa Station liegt die mittlere Ausdehnung bei  $850 \pm 540$  km und an der Neumayer-Station bei  $1360 \pm 760$  km. Diese Größenordnung läßt sich gut mit der für troposphärische Ozonminima in Alert berechneten Ausdehnung von etwa 500 km vergleichen, welche nach dem gleichen Prinzip über die mittlere Windgeschwindigkeit und Dauer der TOMI's berechnet wurde (Hausmann und Platt, 1994). Bei dieser Berechnung handelt es sich um eine grobe Abschätzung, da keine Information darüber gegeben ist, ob sich die ozonarme Luftmasse mit ihrem Mittelpunkt über der Meßstation befindet oder ob die Messung am Rande des Ozonminimums erfolgte.

### *Ursprung der ozonarmen Luftmassen*

Bottenheim et al. (1990) registrierten, während des Polar Sunrise Experimentes 1988 in Alert, eine auffallend gute Korrelation zwischen den Bodenozonkonzentrationen und der Bodentemperatur während der Ozonminima. Ebenso berichten Solberg et al. (1996) für die Zeppelin-Station in Ny-Ålesund über eine Temperaturabnahme während der TOMI's. Den in dieser Arbeit dargestellten Meßdaten in der Arktis und Antarktis kann keine eindeutige Korrelation zwischen Ozon und der Bodentemperatur zugeschrieben werden. Prinzipiell erfolgt zwar eine relative Abnahme der Temperatur, der zeitliche Verlauf stimmt jedoch in den meisten Fällen nicht exakt mit den Ozonkonzentrationen überein. Diese Beobachtungen können durch die Messungen von Anlauf et al. (1994) während des Polar Sunrise Experiments 1992 in Alert bestätigt werden. Die Ursache könnte in der unterschiedlichen Beeinflussung von Temperatur und Ozon durch dynamische Prozesse liegen. Die beiden Komponenten scheinen verschieden schnell auf diese Prozesse zu reagieren. Von diesem Standpunkt aus erfolgt die Änderung des Ozons in den Randbereichen des Minimums, das heißt sowohl im Anstieg als auch während der Abnahme, vorwiegend auf Grund dynamischer anstatt chemischer Prozesse. Dieser Auffassung sind auch Solberg et al. (1996).

Das Auftreten niedriger Temperaturen, gekoppelt mit hohen relativen Feuchten in beiden Polarregionen, weist auf den Herantransport ozonarmer Luft durch polare, marine Luftmassen hin. In der Antarktis werden diese ozonarmen Luftmassen durch marine Zyklonen zu den Meßstationen transportiert, welche sich über dem eisbedeckten, antarktischen Ozean bilden. Diese Beobachtungen können durch die Analysen von Yurganov (1990) bestätigt werden. Er registrierte im September 1989, während einer Schiffsexpedition im Packeis der Weddell-See, sehr ausgeprägte Ozonminima mit Konzentrationen von 1 ppbV bis 2 ppbV im absoluten Minimum unter dem Einfluß eines Tiefdruckgebietes. Der Transport von ozonarmen Luftmassen durch Zyklonen zur Meßstation ist eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung: zum Beispiel konnte ein Transport ozonreicher Luftmassen durch Zyklonen zur Neumayer-Station in den Untersuchungen von Wyputta (1994) nachgewiesen werden. Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen ozonreichen Luftmassen und mariner Advektion konnte im Rahmen dieser Arbeit am 17.11.92 (JT 322) sowie am 30.8.93 (JT 242) an der Neumayer-Station registriert werden. Trajektorien weisen an diesen beiden Tagen auf Quellregionen im Südpazifik bzw. im Südatlantik hin. Parallel zu den ansteigenden Ozonkonzentrationen wurde eine Temperaturerhöhung beobachtet. Da nach Wyputta (1994) Zyklonen für den Transport ozonreicher Luft von Norden zur Antarktis verantwortlich sind, muß es sich, im Gegensatz zu kalten, polaren Zyklonen während der O<sub>3</sub>-Minima, in diesen Fällen um warme, subpolare Zyklonen handeln. Ähnliche Beobachtungen machte auch Yurganov (1990). Er analysierte den Durchzug einer Zyklone beim Auftreten eines Ozonminimums in der

Weddell-See. Im Warmsektor der Zyklone befanden sich, entsprechend Luft von gemäßigten Breiten, hohe Ozonkonzentrationen. Nach Durchzug einer Kaltfront sanken die Ozonkonzentrationen rapide ab. Die ozonarme Luftmasse befand sich demnach im Kaltsektor der Zyklone, entsprechend Luft aus polaren Breiten. Neben dieser Advektion ozonreicher Luft durch subpolare Zyklonen wird die Neumayer-Station und auch die Syowa Station, wie die meteorologischen Daten zeigen, wesentlich häufiger durch polare, marine Zyklonen frequentiert, als Ozonminima auftreten. Niedrige Ozonkonzentrationen sind dementsprechend nur in einzelnen Zyklonen zu beobachten.

In der Arktis liegen die Quellregionen ozonarmer Luftmassen im Ost- und West-Teil der zentralen Arktis, entsprechend der allgemeinen Zirkulation im Polargebiet, wie im Abschnitt 2.1.1 bereits beschrieben. Eiskarten des National Snow and Ice Data Center (Boulder, USA) zeigen, daß die Regionen alle vollständig von Eis bedeckt sind (vergleiche Anhang D). Die Karten besitzen eine Gitterauflösung von 25 km, so daß offene Meereisgebiete ab 600 km<sup>2</sup> registriert werden können. Ausnahme dieses generellen Zusammenhangs mit marinen polaren Luftmassen ist der 1.5.1994 (JT 121). Im Verlauf dieser Ozonabnahmen zeigen Trajektorien einen Transport aus Nordgrönland über die Grönlandsee nach Spitzbergen (vergleiche Abb. 5.11). Ein ähnliches Ereignis registrierten Hopper und Hart (1994) während des Polar Sunrise Experiments 1992 in Alert. Das in Alert beobachtete Ozonminimum wies eine erhöhte Variabilität im Gegensatz zu dem in Ny-Ålesund beobachteten auf, welches nur sehr schwach ausgeprägt war. Hopper und Hart (1994) schreiben die erhöhten Schwankungen einem stärkeren vertikalen Austausch mit der freien Troposphäre, bedingt durch die Topographie Grönlands, zu. Da ähnliches in Ny-Ålesund nicht zu beobachten war, erscheint es wahrscheinlicher, daß die Quellregion des Ozonabbaus innerhalb der eisbedeckten Grönlandsee westlich von Spitzbergen zu suchen ist. Die Vorgeschichte, der Transport über den grönländischen Kontinent, ist in diesem Fall offenbar belanglos.

Ozonminima sind grundsätzlich mit marinen, polaren Luftmassen korreliert. Umgekehrt sind jedoch marine, polare Luftmassen nicht notwendigerweise ozonarm, wie die Trajektorienanalysen in Abschnitt 5.3.2 zeigen. Untersuchungen des Luftmassentransportes während des Polar Sunrise Experiments 1992 in Alert können diese Beobachtungen bestätigen (Anlauf et al., 1994).

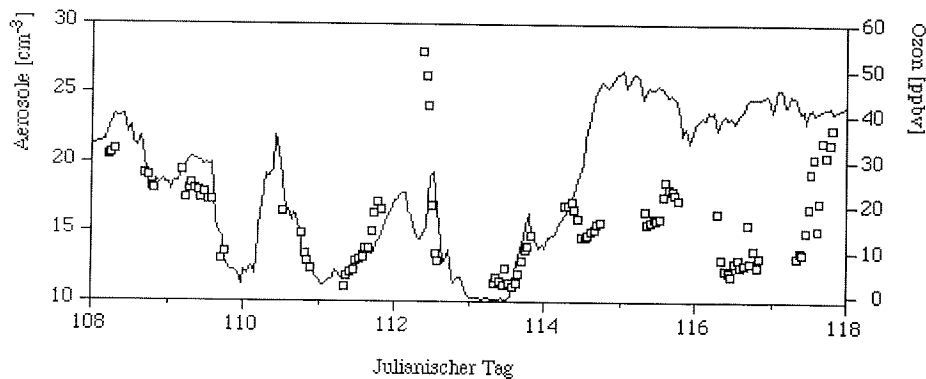
Vergleicht man die Jahreszeit, zu der troposphärische Ozonminima in der Arktis und Antarktis zu beobachten sind, so fällt auf, daß in der Antarktis, an der Neumayer-Station und der Syowa Station, bereits im Juni, d.h. während der Polarnacht, am 24.-26.7.93 (JT 205-207) an der Syowa Station sowie an den Tagen 22.-25.6.92 (JT 174-177) und 3.-4.7.92 (JT 185-186) an der Neumayer-Station, TOMI's registriert werden konnten. Da solare Einstrahlung eine Voraussetzung für einen photochemischen Ozonabbau darstellt, wie in Kapitel 2.5 beschrieben wurde, müssen die ozonarmen Luftmassen aus beleuchteten Regionen zu den Meßorten transportiert worden sein. Zu diesen Zeitpunkten herrscht ab

etwa 65°S, das heißt etwa 500 km nördlich der Stationen, Polartag. Dementsprechend muß die Quellregion der Ozonminima mindestens 500 km weiter nördlich vom Meßort entfernt sein. Vergleichbares konnte in der Arktis nicht registriert werden, da die Quellregionen der ozonarmen Luftmassen nördlicher liegen als der Meßort Ny-Ålesund. In der Nordhemisphäre ist die Sonne in der zentralen Arktis, nördlich von Ny-Ålesund (78 °N), erstmals am 19. Februar oberhalb des Horizonts. Ozonminima sind frühestens ab 6. März in Ny-Ålesund beobachtet worden.

Alle diskutierten Beobachtungen, das sporadische Auftreten der TOMI's in der Arktis und der Antarktis während des polaren Frühlings, d.h. bei einsetzendem Sonnenlicht, eine freie Inversion als obere Grenze der ozonarmen Luftmasse zur freien Troposphäre und Transport aus marinen, eisbedeckten Gebieten sind notwendige, aber nicht hinreichende Bedingungen. TOMI's können demzufolge nicht allein durch eine dynamische Analyse charakterisiert werden. Eine Diskussion der chemischen Analyse arktischer, troposphärischer Ozonminima, gefolgt von einer Modellstudie, welche chemische und dynamische Prozesse vereint, soll zeigen, ob das Phänomen durch die Kombination beider Prozesse erklärt werden kann.

#### *Zusammenhang zwischen troposphärischen Ozon- und Aerosolkonzentrationen*

Staebler et al. (1994) fanden sowohl eine Antikorrelation zwischen den Bodenozonkonzentrationen und der Konzentration von Aerosolen im Bereich größer als 0,2 µm Durchmesser als auch eine eindeutige Korrelation zwischen den Ozonkonzentrationen und der Konzentration von Aerosolen im Größenbereich zwischen 0,07 µm und 0,2 µm Durchmesser. Die erste Beobachtung kann durch die in dieser Arbeit vorgestellten Aerosolkonzentrationen der Meßkampagnen 1994 und 1995 in Ny-Ålesund nicht bestätigt werden. Eine gute Übereinstimmung zwischen Ozon- und Aerosolkonzentrationen herrscht dagegen bezüglich der Aerosole im Akkumulations Mode zwischen 0,09 und 0,2 µm. Besonders 1995 verlaufen die Teilchenkonzentrationen im Bereich 0,11-0,15 µm Durchmesser mit den Ozonmischungsverhältnissen während der TOMI's weitgehend synchron (Abb. 6.1). 1994 ist der Zusammenhang nicht so eindeutig. Hier können lediglich sehr geringe Partikelkonzentrationen im Akkumulations Mode von 15-22 cm<sup>-3</sup> während des Ozonminimums registriert werden (Wessel et al., 1996a) (vergleiche auch Abb. 5.23). Übereinstimmend mit den Untersuchungen in Alert (Staebler et al., 1994) kann folglich eine Abnahme der Aerosolkonzentrationen im unteren Akkumulations Mode nachgewiesen werden. Dieser Größenbereich besteht, wie in Kapitel 5.4.4 beschrieben, während der Meßkampagnen zu einem großen Teil aus anthropogenen Sulfat-Aerosolen.



**Abbildung 6.1** Zeitlicher Verlauf der Aerosole im Größenbereich 0.11-0.15  $\mu\text{m}$  (Quadrate) und der Ozonkonzentrationen (Linie) während der Meßkampagne 1995 in Ny-Ålesund, Spitzbergen.

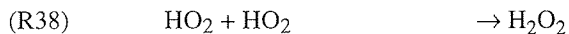
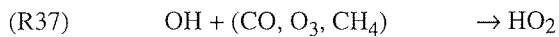
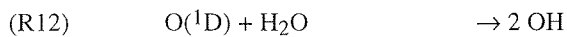
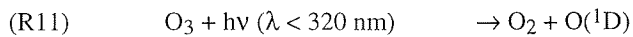
Luftmassen mit niedrigen Aerosolkonzentrationen in der beobachteten Größenordnung entsprechen sehr reiner, polarer und damit unbelasteter Luft, die bereits einige Zeit isoliert in der zentralen Arktis zirkuliert ist (Browell et al., 1992). Der Zusammenhang zwischen Aerosolen im Akkumulations Mode und dem Verhalten von Ozon weist nach diesen Untersuchungen auf einen indirekten Zusammenhang hin: die lange Zirkulationszeit in der polaren Region sowie ein verminderter Austausch der ozonarmen Luftmasse mit der freien Troposphäre, wie bereits durch das vertikale Verhalten des Ozons deutlich wurde, sind Voraussetzungen für das Auftreten eines Ozonminimums (Wessel et al., 1996a). Luftmassen mit niedrigen Aerosol-Konzentrationen sind jedoch auch in Zusammenhang mit normalen Hintergrundkonzentrationen von Ozon beobachtet worden.

#### *Zusammenhang zwischen troposphärischen Ozon- und Wasserstoffperoxidkonzentrationen*

Ein direkter Zusammenhang zwischen den Wasserstoffperoxidkonzentrationen in der Gasphase und den Bodenozonkonzentrationen ist auf Grund der komplexen Photochemie innerhalb einer Luftmasse nur schwer zu erfassen. Trotzdem soll versucht werden die Prozesse, welche die Konzentration von Ozon und  $\text{H}_2\text{O}_2$  beeinflussen, im Rahmen der zur Verfügung stehenden Daten zu diskutieren. De Serves (1994) registrierte während des Polar Sunrise Experiments 1992 in Alert Wasserstoffperoxidkonzentrationen zwischen 50 pptV und 400 pptV. Die Größenordnung stimmt mit den im Verlauf der beiden Kampagnen 1994 und 1995 in Ny-Ålesund gemessenen Konzentrationen gut überein. Während der arktischen Ozonminima können insgesamt drei Prozesse den Zusammenhang zwischen Wasserstoffperoxid und Ozon beeinflussen:



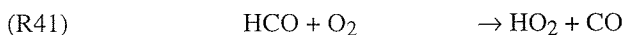
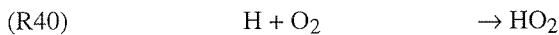
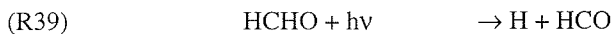
\* Hauptquelle von Wasserstoffperoxid ist die Photolyse von Ozon:



Stellt sich im Zeitrahmen eines Ozonminimums (1-4 Tage) zwischen der niedrigen Ozonkonzentration und der Wasserstoffperoxidkonzentration in der ozonarmen Luftmasse ein neues Gleichgewicht ein, so müßte eine direkte Abhängigkeit ersichtlich sein.

\* Die Entfernung von  $H_2O_2$  aus der Gasphase durch nasse Deposition bildet keinen direkten kausalen Zusammenhang mit Ozon. Die genauen Größenordnungen für die Entfernung von  $H_2O_2$  aus der Gasphase in die flüssige Phase sind, besonders unter arktischen Bedingungen, nicht genau bekannt.

\* De Serves (1994) beobachtete im Zusammenhang mit den Ozonvariationen einen signifikanten Anstieg an Formaldehyd ( $CH_2O$ ). Formaldehyd kann durch Photolyse nach:



zu Peroxidradikalen reagieren, welche wiederum zu  $H_2O_2$  (R38) rekombinieren. Der Anstieg an Formaldehyd kann jedoch zum gegebenen Zeitpunkt nicht exakt erklärt werden. Eine Verifizierung dieser Beobachtung durch weitere Messungen ist ebenfalls zur Zeit noch nicht möglich.

Im Gegensatz zu den beiden erst genannten Reaktionsmechanismen wird während des letzten Reaktionszyklus Wasserstoffperoxid in einer ozonarmen Luftmasse produziert. Diese konträren Prozesse zeigen, daß eine einheitliche Messung einer Beziehung zwischen  $H_2O_2$ -Konzentrationen und der Ozonkonzentration schwierig ist, was durch die Beobachtungen 1994 und 1995 bestätigt werden kann (vergleiche Abb. 5.26). 1994 wurde in Spitzbergen eine signifikante Abnahme der Wasserstoffperoxidkonzentrationen ver-

zeichnet. Ähnliches registrierte De Serves (1994) in Alert. Für diese Abnahme kann zum einen eine verminderte Oxidationsfähigkeit der ozonarmen Luftmasse, zum anderen Verlust von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch nasse Deposition verantwortlich sein. Eine Verifizierung der Beobachtungen durch die Daten der Meßkampagne 1995 ist nicht gegeben. In diesem Jahr wurde keine signifikante Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen während der Minima beobachtet (Wessel et al., 1996b) (vergleiche Abb. 5.26). Eine verminderte nasse Deposition während der Ozonminima oder aber eine Überlagerung einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abnahme durch das Vorhandensein einer weiteren Quelle für Wasserstoffperoxid, wie Formaldehyd (Reaktionen (R39)-(R41)), könnte hierfür, im Vergleich zu 1994, die Ursache sein. Durch diese Diskussion ist deutlich geworden, daß die sehr komplexen, chemischen Prozesse in einer ozonarmen Luftmasse mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Daten nicht ausreichend beschrieben werden können. Eine Charakterisierung einer ozonarmen Luftmasse durch einen Zusammenhang zwischen Wasserstoffperoxidkonzentrationen und niedrigen Ozonkonzentrationen ist somit nicht möglich.

#### *Photochemischer Ozonabbau während der troposphärischen Ozonminima*

Partikuläres Brom, welches durch Adsorption auf Filtermaterialien und anschließender Analyse per Ionenchromatographie bestimmt wurde, zeigt insbesondere während der Meßkampagne in Ny-Ålesund 1995 einen expliziten Anstieg während der Ozonminima (Wessel et al., 1996b) (vergleiche Abb. 5.25). Eine signifikante Antikorrelation zwischen Bodenozone und der Konzentration von partikulärem Brom während der Ozonvariationen im arktischen Frühling wurde bereits 1986 in Alert von Barrie et al. (1988) beobachtet. Auf Grund dieser Antikorrelation wird atomares Brom als Hauptkomponente für den arktischen troposphärischen Ozonabbau nach:



verantwortlich gemacht.

Filter-Analysen geben keinen Aufschluß über die genaue Identität der chemischen Komponente in der das Brom vorliegt, da Brom nur in seiner ionischen Form als Bromid nachgewiesen wird. Dementsprechend kann über die Natur der Quelle nur spekuliert werden. Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ), ein Abgabeprodukt von Algen, kann durch Photolyse Bromatome freisetzen (R18) und ist folglich eine potentielle Quelle. Messungen von Yokouchi et al. (1994) zeigen jedoch, daß die Bromoform-Konzentrationen nicht hoch genug sind, um einen Ozonabbau in dem beobachteten Maßstab zu erzeugen. Eine potentielle andere Quelle ist Natriumbromid ( $\text{NaBr}$ ) aus Seesalz. Die Freisetzung von Brom ( $\text{Br}_2$ ) aus  $\text{NaBr}$  ist nach Finlayson-Pitts et al. (1990) (Gleichung R19-R20, Abschnitt 2.5) denkbar. Dieser Mechanismus beruht auf der Reaktion von Seesalz-Bromid mit entweder Stickstoffdioxid

(NO<sub>2</sub>) oder Distickstoffpentoxid (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Die Reaktion mit NO<sub>2</sub> ist unter arktischen Bedingungen nicht besonders effektiv, da die Konzentrationen mit < 50 pptV sehr gering sind (Jaffe, 1993). N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dagegen ist nur nachts in ausreichender Konzentration vorhanden, da es unter dem Einfluß von UV-Strahlung sehr schnell photolytisiert. In Ny-Ålesund sind Ozonminima bis in den Juni hinein beobachtet worden, entsprechend 24 Stunden Sonneneinstrahlung. Unter diesen Bedingungen ist eine Reaktion zwischen NaBr und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nicht möglich.

Fan und Jacob (1992) postulierten einen katalytischen Reaktionszyklus zur Regeneration nichtreaktiver Bromkomponenten, wie HBr, HOBr und BrNO<sub>3</sub>, zu reaktivem Br, durch heterogene Reaktionen an Sulfat-Aerosolen (siehe Abschnitt 2.5, R28-30). Das auf diese Weise entstandene atomare Brom kann nach (R17) erneut eine Ozonzerstörung bewirken. In diesem Zusammenhang soll die zur Verfügung stehende Oberfläche für heterogene Reaktionen über die während der Kampagnen gemessenen Aerosolverteilungen abgeschätzt werden. Berechnet wird die Fläche der Aerosole aus der Teilchenverteilung:

$$(G20) \quad \frac{dA}{d\log R} = \pi \times D^2 \times \frac{dN}{d\log R}$$

- N = Teilchendichte [cm<sup>-3</sup>]
- D = Teilchendurchmesser [µm]
- R = Radius der Teilchen [µm]
- A = Oberfläche der Teilchen [cm<sup>-2</sup>]

Die gesamte Oberfläche der Aerosole erhält man durch Integration über den Radienbereich einer Messung. 1994 ergibt sich eine Gesamtfläche der Aerosole während der Minima zwischen 2 µm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> und 29 µm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, mit im Mittel 9 µm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. In der darauffolgenden Kampagne 1995 können etwas größere Oberflächen von 20-40 µm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, mit im Mittel 27 µm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>, verzeichnet werden. Im Vergleich, die in Alert registrierten Aerosoloberflächen von im Mittel 39,5 µm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> sind um einen Faktor 1,4 (1995) bis 4 (1994) höher, was entsprechend der Diskrepanz zwischen den gemessenen Teilchendichten zu erwarten war. Die totale verfügbare Oberfläche pro m<sup>2</sup>, mit einer hypothetischen Höhe der Mischungsschicht von 600 m, beträgt 1994 54 cm<sup>2</sup> und 1995 160 cm<sup>2</sup>. Fan und Jacob (1992) setzten in ihren Überlegungen Teilchendichten zwischen 125-260 cm<sup>-3</sup> in einem Durchmesserbereich von 0,15 µm bis 1,5 µm voraus, wobei sie sich auf die Messungen von Barrie et al. (1989) in Alert stützten. Verglichen mit den Aerosolkonzentrationen in Ny-Ålesund, insbesondere während der Ozonminima 1994, sind die von Barrie et al. (1989) gemessenen Teilchendichten um einiges höher. Die Effizienz der Reaktionen (R28-R30) ist bei geringeren für heterogene Reaktionen zur Verfügung stehenden Oberflächen in Ny-Ålesund aus diesem Grunde fraglich.

Zusammenfassend erhält man folgende Ergebnisse aus der Diskussion troposphärischer Ozonminima in Polarregionen:

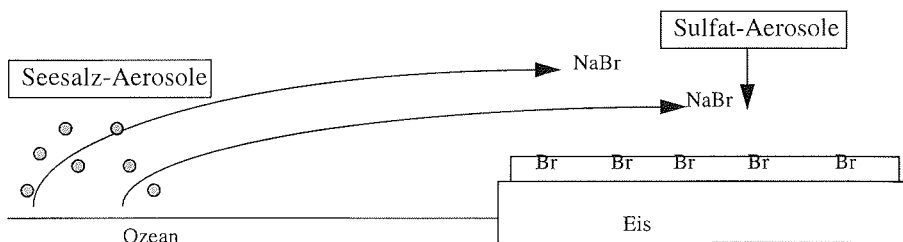
- \* Troposphärische Ozonminima treten sporadisch sowohl in der Arktis als auch in der Antarktis während des polaren Frühlings auf. In der Antarktis sind sie weiterhin während des Südwinters zu beobachten.
- \* In beiden Regionen findet der troposphärische Ozonabbau in einer unbelasteten Atmosphäre statt.
- \* Die Ausdehnung der ozonarmen Luftmassen beträgt vertikal bis maximal 3100 m und horizontal bis maximal 2100 km.
- \* An der antarktischen Neumayer-Station ist eine Hebung der ozonarmen Luftmassen durch kontinentale, katabatische Winde zu beobachten, wodurch die Ozonminima erst ab etwa 500 m Höhe meßbar sind. Vergleichbares trat weder an der Syowa Station noch in Ny-Ålesund auf.
- \* Die ozonarmen Luftmassen kommen aus marinen, eisbedeckten Regionen mit Sonneneinstrahlung.
- \* Ein Anstieg der Konzentration partikulärer Bromverbindungen während der Ozonminima weist auf einen photochemischen Ozonabbau unter Beteiligung von atomarem Brom hin. Die Quelle von atomarem Brom ist vermutlich Seesalz-Bromid.
- \* Eine Regeneration nichtreaktiver Bromkomponenten durch heterogene Reaktionen an Sulfat-Aerosolen, um erneut atomares Brom für den katalytischen Ozonabbau zu gewinnen, ist auf Grund der niedrigen Aerosolkonzentrationen fraglich.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Hypothese zum Ablauf des photochemischen Ozonabbaus in der Arktis und der Antarktis entwickelt. Diese Hypothese wird in Kapitel 6.1 präsentiert.

## 6.1 Hypothese zum Ablauf des troposphärischen Ozonabbaus

### 1) Akkumulation von Seesalz-Aerosolen auf der Schneeoberfläche

Seesalz-Aerosole, die Quelle für atomares Brom, können sich durch Deposition auf Schneeoberflächen anreichern. Seesalz-Aerosole werden in marinen Gebieten, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, durch den Einfluß von Wind in die Atmosphäre eingebracht. Entsprechend der mittleren Zirkulation der Luft innerhalb der unteren Troposphäre im Winter können Seesalz-Aerosole vom Nordatlantik aus in den eisbedeckten West- und Ostteil der zentralen Arktis transportiert und erneut deponiert werden (Abb. 6.2).



**Abbildung 6.2** Schematische Darstellung der Akkumulation von Seesalz-Aerosolen auf der Schneeoberfläche

Durch diesen Prozeß findet in den Polarregionen eine besonders hohe Akkumulation von Seesalz im Bereich der Eisgrenze statt. Daraus ergibt sich ein potentiell Quellgebiet für Seesalz-Bromid im Bereich zwischen der Ausdehnung des Meereises im Sommer und im Winter.

Die Oberfläche von Schneekristallen ist von einer flüssigen Schicht an der Phasengrenze zur umgebenden Luft bedeckt. Die Dicke dieser Schicht ist abhängig von der Temperatur und der Ionenstärke der gelösten Komponenten (Conklin und Bales, 1993). In den für Ozonminima zur Diskussion stehenden marinen polaren Regionen sollte überwiegend Seesalz die Ionenstärke bestimmen. Ein niedriger pH-Wert innerhalb der ionischen Schicht der Eiskristalle kann durch angesäuerte Seesalz-Aerosole, bedingt durch die Aufnahme von gasförmigen  $\text{SO}_2$ , oder aber durch Deposition von Sulfat-Aerosolen auf Schnee entstehen.

### 2) Freisetzung des Seesalz-Bromids aus der Schneeoberfläche

Das sporadische, nichtperiodische Auftreten einer ozonarmen Luftmasse mit einer Ausdehnung von mehreren tausend Quadrat-Kilometern in Zusammenhang mit Luftmassen aus eisbedeckten Gebieten führt zu der Annahme, daß ein weiterer externer Faktor die

Freisetzung von Brommolekülen auslöst. Dabei könnte es sich um Niederschlagsereignisse handeln. Während eines Niederschlagsereignisses wird Wasserstoffperoxid aus der Atmosphäre in die Regentropfen bzw. Schneekristalle überführt und auf der Schneeoberfläche deponiert. Weiterhin steht die Atmosphäre mit der Schneeoberfläche im Gleichgewicht und Wasserstoffperoxid kann auf diese Weise aus der Gasphase in die Schneeoberfläche gelangen. Durch diese Prozesse erfolgt im Winter und Frühling eine Anreicherung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Schnee, wobei die Konzentrationen im Winter (Polarnacht) in der Atmosphäre, mit weniger als 40 pptV Gesamtperoxid (De Serves, 1994) niedriger sind als im Frühjahr, mit im Mittel 175 pptV (1994) und 121 pptV (1995) (vergleiche Abschnitt 5.4.5). Dementsprechend ist die Akkumulation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Schneeoberfläche nach Sonnenaufgang effektiver als während der Polarnacht. In der sauren, wässrigen Umgebung der Schneeoberfläche ist  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Lage Seesalz-Bromid zu molekularem Brom nach Reaktion (R42) zu oxidieren (Abb. 6.3)

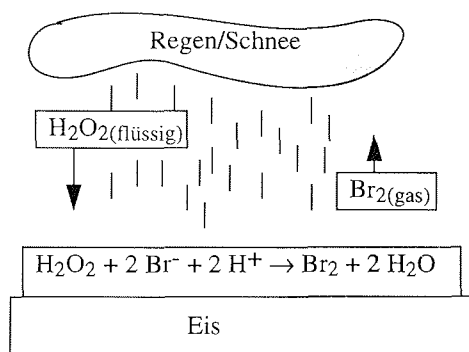
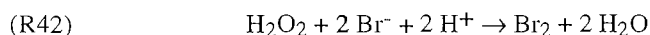


Abbildung 6.3 Schematische Darstellung der Freisetzung des Seesalz-Bromids

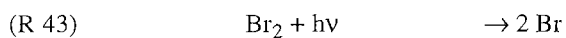


Ein ähnlicher Mechanismus ist von McConnell et al. (1992) postuliert worden.

Auf diese Weise erhält man einen Bromfluß aus der Schneeoberfläche in die Atmosphäre. Bei günstigen meteorologischen Bedingungen, wie stabiler Schichtung, Begrenzung der Luftmasse durch eine freie Inversion und geringe horizontale Bewegung, kann eine Anreicherung des molekularen Broms in einer Luftmasse stattfinden.

### 3) Photolyse von molekularem Brom

Molekulares Brom kann durch Photolyse rasch in reaktives atomares Brom umgewandelt werden.



Das entstandene atomare Brom kann nach Reaktion (R17) (vergleiche Abschnitt 2.5) mit Ozon reagieren und es abbauen. Als Folge sind die ozonarmen Luftmassen mit gasförmigen und partikulären Verbindungen angereichert (Barrie et al., 1988, Li et al., 1994, Hausmann und Platt, 1994).

#### 4) Transport zum Meßort

Von der Quellregion gelangt die ozonarme Luftmasse durch Transport in Bodennähe zum Meßort.

Diese vier Schritte sollen im folgenden Abschnitt auf eine Anwendbarkeit in der Arktis und in der Antarktis untersucht werden.

#### *Akkumulation von Seesalz-Aerosolen und Freisetzung von atomarem Brom*

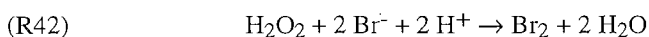
Die totale Depositionsrate von Natrium beträgt im Jahresmittel nach Kriews und Schrems (1995) in Ny-Ålesund, Spitzbergen,  $444 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ . Nach Vowinckel und Orvig (1970) liegt die Akkumulationsrate von Schnee im Zeitraum von Oktober bis Februar in der Größenordnung von 15-20 cm. Eine Schneeschicht dieser Dicke steht noch mit der Atmosphäre in Wechselwirkung. Berechnet man die Gesamtdeposition von Natrium für fünf Monate (Oktober-Februar), so erhält man  $67000 \mu\text{g m}^{-2}$ . Das Verhältnis von Bromid zu Natrium im Seewasser beträgt 0,0062 (Kriews, 1992), woraus sich eine Bromidakkumulation über fünf Monaten von

$$400 \mu\text{g m}^{-2} = 5 \mu\text{mol m}^{-2}$$

ergibt.

Im Verlauf der Frühjahrskampagne 1995 wurde pro Niederschlagsereignis eine Niederschlagsprobe genommen. Vom 17.4.95 bis zum 17.5.95 handelte es sich dabei um Schneeproben, in der Zeit vom 18.5.95 bis zum 31.5.95 um Regenproben. Die über den Wasserstoffperoxidanalysator gemessenen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Insgesamt stehen 18 Niederschlagsproben zur Verfügung. Aus den gewonnenen Schneeproben kann eine mittlere Konzentration in einer 20 cm dicken Schneeschicht von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , entsprechend einer Akkumulation von Schnee über fünf Monate, von  $550 \mu\text{mol H}_2\text{O}_2 \text{ pro m}^2$  berechnet werden.

Mit einer Bromid-Konzentration von  $5 \mu\text{mol m}^{-2}$  und einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von  $550 \mu\text{mol m}^{-2}$  ergibt sich nach der Reaktion (R42)



Julianisches Datum	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentration [μmol/l]	Niederschlag in [mm]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Konzentration [μmol/m <sup>2</sup> ]
120	6,50		
120/121	8,58		
121	7,43		
121/122	4,09		
122	8,02		
122/123	5,33		
123	6,38		
124	6,94	0,1	0,694
132	1,17	0,1	0,117
134	1,77	0,1	0,177
137	4,78		
138	10,97		
140	25,49	0,4	10,20
141	17,47	0,9	15,70
142	3,18	1,6	5,10
144	12,80		
146	9,45	5,3	50,00
147	8,62		

**Tabelle 6.1** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen in den Niederschlagsproben 1995

eine Gesamt-Konzentration an molekularem Brom von 2,25 μmol m<sup>-2</sup>, entsprechend 92 pptV bei einer mittleren Grenzschichthöhe von 600 m, wenn das gesamte molekulare Brom in die Atmosphäre übergehen würde. Limitierender Faktor ist in diesem Fall offensichtlich die vorhandene Bromid-Konzentration in der Schneeoberfläche.

Reagiert das gesamte Brom im gleichen Zeitraum ab in dem es deponiert wurde, so erhält man einen Brom-Fluß von 4 pptV pro Tag, bei einer hypothetischen Grenzschichthöhe von 600 m. Zum Vergleich, die gemessenen BrO-Konzentrationen während der Ozonminima in Alert (LeBras und Platt, 1995) betragen 17 pptV. Die Diskrepanz zwischen den hier berechneten und den gemessenen Konzentration können durch die vereinfachten Annahmen, die in dieses Modell als Ausgangsvoraussetzungen eingehen, verursacht wer-



den: Bei der Berechnung der Akkumulationsrate von Seesalz-Aerosolen wurde ein Jahresmittel für die Deposition verwendet. Dieses Jahresmittel kann nur eine Abschätzung für die reale Deposition während der arktischen Wintermonate darstellen. Ebenso ist der Zeitraum von fünf Monaten, über den die Akkumulation berechnet wurde, willkürlich gesetzt. Eine zweite sehr vereinfachte Annahme ist, daß der Bromfluß von der Schneeoberfläche in die Atmosphäre zeitlich in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Deposition der Seesalz-Aerosole. Ein solcher Prozeß kann nur mit einem umfassenden Modell, bei bekannten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion (R42), nachgezeichnet werden.

Ziel dieser Überlegungen war es darzustellen, daß die postulierte Oxidation von Bromid durch Wasserstoffperoxid eine potentielle Quelle für molekulares Brom sein kann. Die hier berechneten Bromkonzentrationen stellen im wesentlichen eine erste Abschätzung dar, sind jedoch ausreichend, um einen Ozonabbau, wie er in der Arktis beobachtet wurde, zu bewirken, wenn günstige meteorologische Bedingungen eine Anreicherung von molekularem Brom in der Luftmasse erlauben.

Wenn der troposphärische Ozonabbau in beiden Regionen durch ähnliche photochemische Reaktionen bedingt sein sollte, ist zu klären, ob der für die Arktis entwickelte Mechanismus auch unter antarktischen Bedingungen möglich ist. Limitierender Faktor des beschriebenen Reaktionsmechanismus ist die im Schnee deponierte Bromid-Konzentration aus dem Seesalz-Aerosol. Depositionsraten für Bromid vom Berkner Island (etwa 78°S, 45°W), berechnet aus den entsprechenden Flüssen für Chlorid (Minikin, 1995) betragen etwa

$$2,7 \times 10^{-3} \frac{mg}{m^2 \times Tag}$$

Mit Bromid als limitierenden Faktor gegenüber der Wasserstoffperoxid-Konzentration könnten sich demzufolge, bei einer Akkumulation über 5 Monate etwa 100 pptV Br<sub>2</sub> bilden, bei einer hypothetischen Grenzschichthöhe von 600 m. Weiterhin sind in der Region der Meereisgrenze die Konzentrationen von Bromid im Schnee höher, da zur Quelle hin die Seesalzkonzentrationen ansteigen (bis zu einem Faktor 100 höher).

Der für die Effizienz der Reaktion benötigte niedrige pH-Wert wird in der Arktis durch deponierte, in erster Linie anthropogene, Sulfat-Aerosole erreicht. In der Antarktis sind die Beiträge zur Säurekonzentration durch biogene Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>), Methansulfonsäure (MSA) und Salzsäure (HCl) gegeben (Minikin, 1995). Entsprechend dem Jahresgang der einzelnen Komponenten ist eine erhöhte Säurekonzentration in den Sommerschichten des Schnees vorhanden, während die Winterschichten, bedingt durch die erhöhten Seesalzkonzentrationen, eher basisch sind (Minikin, 1995). Diese Überlegungen führen zu dem Schluß, daß wenn dieser Reaktionsmechanismus für den Ozonabbau in der Antarktis verantwortlich ist, er besonders effektiv in der Nähe der

Eisgrenze ablaufen kann, da dort die höchsten Seesalz- und somit Bromidkonzentrationen im Schnee zu erwarten sind. Außerdem stellt biogene Schwefelsäure, produziert durch die Oxidation von DMS, einen potentiellen Protonenlieferanten durch Deposition auf der Schneeoberfläche dar.

### *Transport ozonarmer Luftmassen*

Die bisher diskutierten Beobachtungen Transport über eisbedeckte, marine Gebiete, Begrenzung durch eine freie Inversion, unterschiedliche Intensität der Minima an den Stationen Neumayer und Syowa und das Auftreten der ozonarmen Luftmassen während der Polarnacht in der Antarktis zeigen, daß der Transport in der Antarktis einen wesentlichen Faktor bei der Analyse der Ozonminima darstellt. Folglich stellt sich die Frage, wie weit eine ozonarme Luftmasse transportiert werden kann, ohne sich durch turbulente Einmischung ozonreicher Luft zu regenerieren. Mit dieser Fragestellung wurde ein einfaches eindimensionales Transportmodell, entwickelt von Romanov (1996), angewendet, welches den vertikalen, turbulenten Austausch unter der Annahme horizontaler, homogener und stationärer Bedingungen berücksichtigt. Eine Vernachlässigung der horizontalen Turbulenz erfolgte unter zwei Aspekten. Zum einen ist die horizontale Turbulenz schwer zu parameterisieren, da der horizontale Diffusionskoeffizient nicht genau bekannt ist, zum anderen deutet das vertikale Verhalten von Ozon, wie es am 17.-19.4.1994 (JT 107-109) in der Arktis verfolgt werden konnte, eine Regenerierung der Ozonkonzentrationen durch vertikalen Austausch an (vergleiche Abb. 5.9).

Das Modell von Romanov ist ausführlich in Anhang F beschrieben. Aus dem Modell ergibt sich die typische Zeitperiode  $\tau$ , welche die Zeit beschreibt, die eine ozonarmen Luftmasse transportiert werden kann, um einen 100%igen Massenaustausch durch Turbulenz zu erfahren.

$$(G21) \quad \tau = \frac{\rho \times H \times c_p \times \delta\theta}{q_t}$$

H	= Höhe der ozonarmen Schicht [m]
$\rho$	= Dichte = 1,29 [kg m <sup>-3</sup> ]
$c_p$	= isobare Wärmekapazität [J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> ]
$\theta$	= potentielle Temperatur [°C]
$q_t$	= turbulenter Wärmefluß [W s <sup>-1</sup> ]

Unter Annahme einer typischen Windgeschwindigkeit  $\sigma$  ergibt sich die Transportlänge L, die eine Luftmasse zurücklegt, um einen 100%igen Massenaustausch in der Zeit  $\tau$  zu erfahren (G22).

$$(G22) \quad L = \frac{\rho \times H \times c_p \times \delta\theta \times \sigma}{q_t}$$

Die berechneten Transportdistanzen und die Transportzeit, die für einen 100%igen Massenaustausch in der ozonarmen Luftmasse benötigt werden, sind in Tabelle 6.2 für die antarktischen Ozonminima, für die Ozonsondenaufstiege zur Verfügung stehen, berechnet.

Datum	Höhe H der ozonarmen Schicht [m]	Transportdistanz L [km]	Transportzeit $\tau$ [h]
24.6.92 (JT 175)	1200	2200	36
12.8.92 (JT 224)	1000	2900	240
28.8.93 (JT 240)	600	2200	96
6.9.93 (JT 249)	1400	3100	84
24.9.93 (JT 267)	2700	3400	91

**Tabelle 6.2** Transportdistanzen und Transportzeiten für ausgewählte ozonarme Luftmassen an der Neumayer-Station.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, liegen die Transportwege zwischen 2200 km und 3400 km mit einer Zeitspanne von 36 Stunden (1,5 Tage) bis 240 Stunden (10 Tage). Dementsprechend können ozonarme Luftmassen über relativ lange Distanzen und Zeiträume transportiert werden, bevor sie sich durch Turbulenz regeneriert haben. Mit diesem Ergebnis können mehrere Fakten erklärt werden. Zum einen ist es, basierend auf diesen Ergebnissen, realistisch anzunehmen, daß die vor Beginn des Polartages an den Meßstationen beobachteten Ozonminima aus Regionen nördlich von 65 °S herantransportiert wurden (vergleiche Abschnitt 5.3.4). Photochemischer Ozonabbau muß demnach bereits einige Tage vor Ankunft der Luftmasse am Meßort erfolgt sein. Während des Transportes von der Quellregion zur Station kann sich die ozonarme Luftmasse zum Teil wieder regenerieren. Dieser Ablauf könnte die Ursache für die, im Vergleich zu anderen Minima, schwach ausgeprägten Ozonabnahmen an diesen Tagen sein.

Weiterhin konnte an der Neumayer-Station am 6.9.93 (JT 249) eine Advektion der Luftmassen innerhalb der letzten drei Tage über kontinentales Gebiet beobachtet werden (vergleiche Abschnitt 5.3.4). Auch dieses Ozonminimum kann, entsprechend der Vorstellung des photochemischen Ozonabbaus, mit Quellregionen über dem Eis in Verbindung gebracht werden, wenn ein Transportweg von maximal 3100 km möglich ist. Der Transport von ozonarmen Luftmassen von der Syowa Station zur Neumayer-Station, wie es am 5.-6.8.1992 (JT 218-219) beobachtet wurde, ist ebenfalls realistisch (vergleiche Abschnitt 5.3.4).

Eine Anwendung des Transportmodells auf die Arktis zeigt, daß die Luftmassen unter arktischen Bedingungen zwischen 270 km und 4000 km, mit einer Transportzeit von 4 Stunden bis 11 Tagen transportiert werden können, wie in Tabelle 6.3 aufgeführt ist.

Datum	Höhe H der ozonarmen Schicht [m]	Transportdistanz L [km]	Transportzeit $\tau$ [h]
17.4.94 (JT 107)	1400	2700	264
1.5.94 (JT 121)	1000	300	9,5
5.5.94 (JT 125)	1000	1400	48
28.5.94 (JT 148)	1000	1350	264
1.6.94 (JT 152)	1800	300	9,4
20.4.95 (JT 110)	2600	4000	48
21.4.95 (JT 111)	1200	700	50
22.4.95 (JT 112)	1800	2100	38
23.4.95 (JT 113)	1000	500	8

**Tabelle 6.3** Transportdistanzen und Transportzeiten für ausgewählte ozonarme Luftmassen in Ny-Ålesund.

Im Vergleich zur Antarktis sind die Transportdistanzen, bis auf den 20.4.95 (JT 110), insgesamt etwas geringer, bedingt durch die generell stabilere Schichtung und die höheren Windgeschwindigkeiten in der Antarktis. Die Größenordnung ist jedoch vergleichbar.

Wie in der Diskussion klargeworden ist, spielt das Transportverhalten der ozonarmen Luftmassen eine entscheidende Rolle bei der Interpretation der Ozonminima.

Bei diesen Abschätzungen handelt es sich um eine sehr grobe Näherung. Ein wichtiger Faktor ist die horizontale Diffusion, welche hier völlig vernachlässigt wird. Weiterhin sind die vorausgesetzten homogenen, stabilen Bedingungen in der planetaren Grenzschicht unter realistischen Bedingungen nicht gegeben. Hinzu kommt, daß die Höhe der Schicht, in Anpassung an die gemessenen Daten, ebenfalls nur abgeschätzt ist. Ein wichtiger Punkt des Modells ist die Substitution des Massenflusses durch den turbulenten Wärmefluß. Der Wärmefluß muß jedoch nicht notwendigerweise dem Ozonfluß innerhalb der Rauigkeitsschicht geometrisch äquivalent sein, was wiederum zu Unsicherheiten führt.

Trotz dieser ganzen Vereinfachungen und Näherungen war es das Ziel, eine erste Abschätzung des Transportverhaltens ozonarmer Luftmassen vorzunehmen, um diese mit den in dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen zu vergleichen. Abschließend kann man sagen, daß sich die Beobachtungen in Zusammenhang mit den Ozonminima an der Syowa Station, der Neumayer-Station und in Ny-Ålesund in erster Näherung gut mit dem

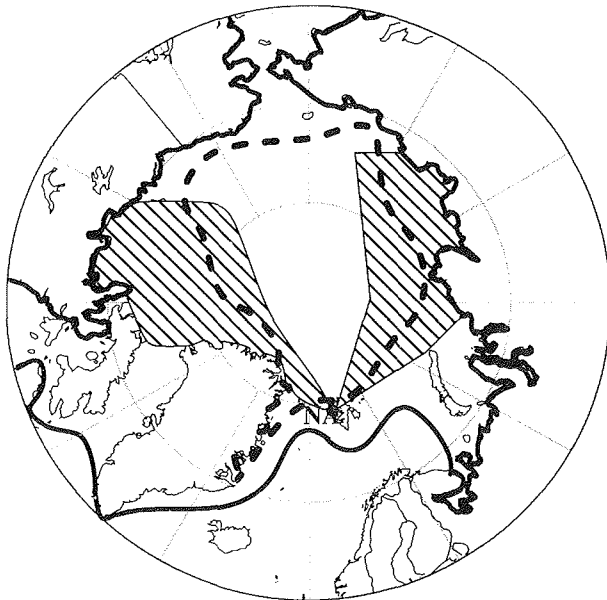
beschriebenen Transportmodell erklären lassen.

Troposphärische Ozonminima in der Arktis und der Antarktis können sowohl durch das modellierte Transportverhalten als auch durch den postulierten photochemischen Ozonabbau, mit den oben aufgeführten Einschränkungen, beschrieben werden. Es handelt sich somit um ein für Polarregionen spezifisches, sowohl von dynamischen als auch von chemischen Prozessen beeinflusstes, Phänomen. Dieses Phänomen läßt sich ohne den Beitrag anthropogener Komponenten unter rein natürlichen Bedingungen erklären.

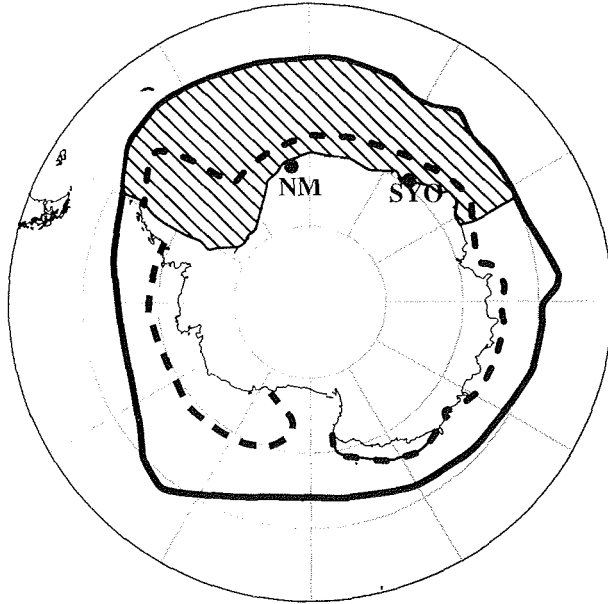
#### *Horizontale und vertikale Beobachtbarkeit*

Betrachtet man die Veränderung der Lage der Eisgrenze in der Arktis und Antarktis vom Sommer zum Winter, so können mit Hilfe der berechneten Transportdistanzen und der Haupttransportwege ozonarmer Luftmassen die für die Meßstationen in Frage kommenden potentiellen Quellregionen, dargestellt in Abb. 6.4, bestimmt werden.

a)



b)



**Abbildung 6.4** Eisgrenzen und potentielle Quellregionen der ozonarmen Luftmassen in der a) Arktis und b) Antarktis. Die schwarze Linie entspricht der Winter-Eisgrenze, die gestrichelte Linie entspricht der Sommer-Eisgrenze und die gestreiften Regionen entsprechen den potentiellen Quellregionen der ozonarmen Luftmassen.

Beobachtungen in der Antarktis erfordern neben Bodenozonmessungen Messungen der vertikalen Verteilung der Ozonkonzentrationen, da die Beobachtbarkeit der TOMI's am Boden durch den Einfluß kontinentaler katabatische Winde, die speziell an der Neumayer-Station zu einer Hebung der ozonarmen Luftmasse führen, eingeschränkt ist. Auf diese Weise werden durch Bodenozonmessungen nicht alle TOMI's erfaßt.

## 7. Literaturverzeichnis

**Anlauf, K.G., Mickle, R.E., Trivett, N.B.A. (1994)**

Measurement of ozone during Polar Sunrise Experiment 1992.  
*Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, No. D12, 25345-25354.

**Aoki, S. (1995)**

A study of tropospheric ozone depletion in the Antarctic (in Japanese).  
Report for a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Japanese Ministry of Education, Science and Culture, Grant No. 05640482, Tokyo.

**Attmannsbacher, W. (1971)**

Ein einfaches naßchemisches Gerät mit geringer Trägheit zur Messung des bodennahen Ozons in der Atmosphäre.  
*Meteorologische Rundschau*, Vol. 24, Nr. 6, 183-188.

**Barrie, L.A. (1993)**

Features of polar regions relevant to tropospheric ozone chemistry.  
*NATO ASI Series*, The tropospheric chemistry of ozone in polar regions, eds. Niki, H., Becker, K.-H., Vol. 7, 3-24.

**Barrie, L.A. und Barrie, M.J. (1990)**

Chemical components of lower tropospheric aerosols in the high Arctic: Six years of observations.  
*Journal of Atmospheric Chemistry*, Vol. 11, 211-226.

**Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J., Rasmussen, R.A. (1988)**

Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere.  
*Nature*, Vol. 334, 138-141.

**Barrie, L.A., den Hartog, G., Bottenheim, J.W., Landsberger, S. (1989)**

Anthropogenic aerosols and gases in the lower troposphere at Alert, Canada in April 1986.

*Journal of Atmospheric Chemistry*, Vol. 9, 101-127.

**Barrie, L.A., Staebler, R., Toom, D., Georgi, B., den Hartog, G., Landsberger, S., Wu, D. (1994)**

Arctic aerosol size-segregated chemical observations in relation to ozone depletion during Polar Sunrise Experiment 1992.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, No. D12, 25439-25451.

**Belitz, H.-J. (1989)**

Impuls- und Energietransporte über einem antarktischen Schelfeis.

Promotionsarbeit: Berichte des Instituts für Meteorologie und Klimatologie der Universität Hannover, Band 37.

**Bottenheim, J.W., Barrie, L.A., Atlas, E., Heidt, L.E., Niki, H., Rasmussen, R.A., Shepson, P.B. (1990)**

Depletion of lower tropospheric ozone during the Arctic spring: The Polar Sunrise Experiment 1988.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 95, Nr. D11, 18555-18568.

**Browell, E.V., Butler, C.F., Kooi, S.A., Fenn, M.A., Harriss, R.C., Gregory, G.L. (1992)**

Large-scale variability of ozone and aerosols in the summertime arctic and sub-arctic troposphere.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, Nr. D15, 16433-16450.

**Chameides, W. und Walker, J.C.G. (1973)**

A photochemical theory of tropospheric ozone.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 78, 8751 ff.

**Claiborn, C.S. und Aneja, V.P. (1991)**

Measurements of atmospheric hydrogenperoxide in the gasphase and in cloud water at Mt. Mitchell, North Carolina.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 96, 1877-18787.

**Conklin, M.H., Bales, R.C., (1993)**

SO<sub>2</sub> uptake on ice spheres: Liquid nature of the ice-air interface.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 98, 16851-16855.



**Crutzen, P.J. (1973)**

A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere.

*Pure Applied Geophysics*, Vol. 106-108, 1385 ff.

**d'Almeida, G.A., Koepke, P., Shettle, E.P. (1991)**

Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics.

A. Deepak Publishing, Virginia.

**De Serves, C. (1994)**

Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, No. D12, 25391-25398.

**Dibb, J.E., Meeker, L.D., Finkel, R.C., Southon, J.R., Caffee, M.W., Barrie, L.A. (1994)**

Estimation of stratospheric input to the Arctic troposphere:  $^7\text{Be}$  and  $^{10}\text{Be}$  in aerosols at Alert, Canada.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, Nr. D6, 12855-12864.

**Dibb, J.E., Talbot, R.W., Gregory, G.L. (1992)**

Beryllium 7 and Lead 210 in the western hemisphere arctic atmosphere: Observations from three recent aircraft-based sampling programs.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, Nr. D15, 16709-16715.

**Fan, S.-M. und Jacob, D.J. (1992)**

Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols.

*Nature*, Vol, 359, 522-524.

**Feister, U. (1996)**

Persönliche Mitteilung

**Finlayson-Pitts, B.J., Livingston, F.E., Berko, H.N. (1990)**

Ozone destruction and bromine photochemistry at ground level in the Arctic spring.

*Nature*, Vol. 343, 622-625.

**Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N., (1986)**

Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques.

A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & sons, New York.

**Grabbe, G.C. (1995)**

Untersuchungen des troposphärischen Ozons mit DIAL.

Examensarbeit: Max-Planck-Institut für Meteorologie Hamburg, Nr. 31, p. 36.

**Graedel, T.E., Crutzen, P.J. (1994)**

Chemie der Atmosphäre-Bedeutung für Klima und Umwelt.

Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.

**Gregory, G.L., Anderson, B.E., Warren, L.S., Browell, E.V. (1992)**

Tropospheric ozone and aerosol observations: The Alaskan Arctic.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, Nr. D15, 16451-16471.

**Gruzdev, A.N. and Sitnov, S.A. (1993)**

Tropospheric ozone annual variation and possible troposphere-stratosphere coupling in the Arctic and Antarctic derived from ozone soundings at Resolute and Amundsen-Scott stations.

*Tellus*, Vol. 45B, 89-98.

**Gruzdev, A.N. und Yelkov, A.S. (1992)**

The surface ozone concentration at the Molodezhnaya and Mirny Antarctic Stations, based on measurements conducted in spring 1987 through fall 1988.

*Izvestia, Atmospheric and Oceanic Physics*, Vol. 28, Nr. 1, 41-47.

**Hanson, D.R. und Ravishankara, A.R. (1993)**

Reactions of halogen species on ice surfaces.

*NATO ASI Series*, The tropospheric chemistry of ozone in polar regions, eds.

Niki, H., Becker, K.-H., Vol. 7, 281-290.

**Hausmann, M. and Platt, U. (1994)**

Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, No. D12, 25399-25415.

**Heintzenberg, J. und Leck, C. (1994)**

Seasonal variation of the atmospheric aerosol near the top of the marine boundary layer over Spitzbergen related to the Arctic sulphur cycle.

*Tellus*, Vol. 46B, 52-67.

**Hinds, W.C. (1982)**

Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles.  
A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & sons, New York.

**Hopper, J.F. und Hart, W. (1994)**

Meteorological aspects of the 1992 Polar Sunrise Experiment.  
*Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, No. D12, 25315-25328.

**Ito, T. (1989)**

Antarctic submicron aerosols and long-range transport of pollutants.  
*Ambio*, Vol. 18, No. 1, 34-41.

**Jaffe, D. (1993)**

The relationship between anthropogenic nitrogen oxides and ozone trends in the Arctic troposphere.  
*NATO ASI Series*, The tropospheric chemistry of ozone in polar regions, eds. Niki, H., Becker, K.-H., Vol. 7, 105-116.

**Kawaguchi, S., Kobayashi, S., Ishikawa, N., Ohata, T. (1982)**

Aerological soundings of the surface boundary layer at Mizuho station, East Antarctica.  
Proceedings of the 4th Symposium on Polar Meteorology and Glaciology, Mem. NIPR, Special Issue, Nr. 24, S. 78.

**Khattatov, V.U. (1996)**

Persönliche Mitteilung.

**Kleefeld, Ch. (1996)**

Persönliche Mitteilung

**Kleefeld, Ch. und Schrems, O. (1995)**

DMS and aerosol distribution in the boundary layer at Spitzbergen.  
Posterpräsentation der European Geophysical Society-Tagung, General Assembly Hamburg.

**König-Langlo, G., Herber, A. (1996)**

The meteorological data of the Neumayer-Station (Antarctica) for 1992, 1993 and 1994.  
*Berichte zur Polarforschung*, Vol. 187, S. 3.

**Koepke, P., Hess, M., Schult, I., Shettle, E. (1994)**

Global Aerosol Data Set.

Fourth International Aerosol Conference, Los Angeles, CA, 29. August - 2. September.

**Komhyr, W.D. (1986)**

Operations-Handbook: Ozone measurements to 40 km altitude with model 4A electrochemical concentration cell (ECC) ozonesondes.

*NOAA Technical Memorandum*, ERL ARL-149, Nat. Oceanic and Atmos. Admin., Washington, D.C.

**Kriews, M. (1992)**

Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser.

Promotionsarbeit: Angewandte Analytik, Nr. 15, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

**Kriews, M. und Schrems, O. (1995)**

Pollution analysis in the Arctic: Determination of heavy metals in deposition samples from Spitzbergen.

In: *Heavy metals in the environment*, Vol. 1, 371-375.

**Laternus, F. (1993)**

Bildung und Abgabe kurzketziger halogenierter Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen.

*Berichte zur Polarforschung*, Vol. 132, p. 19.

**Lazrus, A.L., Kok, G.L., Lind, J.A., Gitlin, S.N., Heikes, B.G., Shetter, R.E. (1986)**

Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air.

*Analytical Chemistry*, Vol. 58, Nr. 3, 594-597.

**LeBras, G. und Platt, U. (1995)**

A possible mechanism for combined chlorine and bromine catalysed destruction of tropospheric ozone in the Arctic.

*Geophysical Research Letters*, Vol. 22, Nr. 5, 599-602.

**Lehrer, E. (1995)**

Variabilität der arktischen Aerosolchemie im Verlauf troposphärischer Ozonabnahme-Episoden.

Diplomarbeit, Studiengang Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

**Li, S.-M., Yokouchi, Y., Barrie, L.A., Muthuramu, K., Shepson, P.B., Bottenheim, J.W., Sturges, W.T., Landsberger, S. (1994)**

Organic and inorganic bromine compounds and their composition in the Arctic troposphere during polar sunrise.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, Nr. D12, 25415-25428.

**Lilischkis, R. (1993)**

Ozonmessungen über dem Atlantik.

Diplomarbeit, Fachbereich Chemie der Universität Gesamthochschule Essen.

**Liljequist, G.H., Cihak, K. (1984)**

Allgemeine Meteorologie

Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig.

**Logan, J. (1985)**

Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 90, Nr. D6, 10,463-10,482.

**Lorenzen-Schmidt, H. (1996)**

Persönliche Mitteilung.

**Malberg, H (1985)**

Meteorologie und Klimatologie, eine Einführung.

Springer Verlag, Berlin.

**McConnell, J.C., Henderson, G.S. (1993)**

Ozone depletion during polar sunrise.

*NATO ASI Series*, The tropospheric chemistry of ozone in polar regions, eds. Niki, H., Becker, K.-H., Vol. 7, 89-104.

**McConnell, J.C., Henderson, G.S., Barrie, L., Bottenheim, J., Niki, H., Langford, C.H., Templeton, E.M.J. (1992)**

Photochemical bromine production implicated in Arctic boundary-layer ozone depletion.

*Nature*, Vol. 355, 150-152.

**Minikin, A. (1989)**

Ionenchromatographische Messung von Methansulfonsäure (MSA) im antarktischen Aerosol.

Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität Heidelberg.

**Minikin, A. (1995)**

Spurenstoff-glaziologische Untersuchung von Eisbohrkernen des Filchner-Rønne-Schelfeises, Antarktis: Bestimmung der Tiefenverteilung und der Kontinentaleffekte ionischer Aerosolkomponenten.

Promotionsarbeit: Berichte aus der Physik, Verlag Shaker, Aachen.

**Morita, Y. und Murakoshi, N. (1960)**

On the local climatic effects in the vicinity of Lützow-Holm Bay.

Antarctic Meteorology: Proceedings of the symposium held in Melbourne (February 1959), Pergamon Press, 17-36.

**Moortgat, G.K., Meller, R., Schneider, W. (1993)**

Temperature dependence (256-296 K) of the absorption cross sections of bromoform in the wavelength range 285-360 nm.

*NATO ASI Series*, The tropospheric chemistry of ozone in polar regions, eds. Niki, H., Becker, K.-H., Vol. 7, 359-370.

**Murayama, S., Nakazawa, T., Tanaka, M., Aoki, S., Kawaguchi, S. (1992)**

Variations of tropospheric ozone concentration over Syowa Station, Antarctica.

*Tellus*, Vol. 44B, 262-272.

**Oltmans, S.J., Komhyr, W.D., Franchois, P.R., Matthews, W.A. (1989)**

Tropospheric ozone: Variations from surface and ECC ozonesonde observations.

Ozone in the atmosphere, Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium 1988 and Tropospheric Ozone Workshop, Bojkov, R.D., Fabian, P. (eds), A Deepak Publishing, Hampton, Virginia.

**Parkinson, C.L., Comiso, J.C., Zwally, H.J., Cavalieri, D.J., Gloersen, P., Campbell, W.J. (1987)**

Arctic sea ice, 1973-1976: Satellite passive-microwave observations.

NASA SP - 489, p. 125.

**Pfaff, K. (1993)**

<sup>2</sup>H- und <sup>18</sup>O-Gehalte in den Niederschlägen in Abhängigkeit von der meteorologischen Situation im Bereich der Georg-von-Neumayer-Station, Antarktis.

Promotionsarbeit, Naturwissenschaftliche Fakultät der Leopold-Franzens-Universität, Innsbruck, 3-24.

**Roedel, W. (1992)**

Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre.  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

**Röth, E.-P. (1994)**

Ozonloch, Ozonsmog-Grundlagen der Ozonchemie.  
B.I.-Taschenbuchverlag, Mannheim.

**Romanov, V.F. (1996)**

Persönliche Mitteilung.

**Romanov, V.F., Arischkina, N.V., Vasiliev, V.F., Lagun, V.E. (1987)**

Energetika atmosfery v poljarnik oblastjak.  
Gidrometeoizdat, Leningrad., p. 49.

**Schnell, R.C., Liu, S.C., Oltmans, S.J., Stone, R.S., Hofmann, D.J., Dutton, E.G.,  
Deshler, T., Sturges, W.T., Harder, J.W., Sewell, S.D., Trainer, M., Harris, J.M.  
(1991)**

Decrease of summer tropospheric ozone concentrations in Antarctica.  
*Nature*, Vol. 351, 726-729.

**Schönwiese, C.-D. (1992)**

Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler.  
Gebrüder Bornträger, Berlin-Stuttgart.

**Schwerdtfeger, W. (1984)**

Developments in atmospheric science, 15: Weather and climate of the Antarctic.  
Elsevier, Amsterdam.

**Shaw, G.E. (1979)**

Considerations on the origin and properties of the antarctic aerosol.  
*Reviews of Geophysics and Space Physics*, Vol. 17, No. 8, 1983-1996.

**Shaw, G.E. (1988)**

Antarctic aerosols: a review.  
*Reviews of Geophysics*, Vol. 26, No. 1, 89-112.

**Shaw, G.E. (1995)**

The Arctic Haze Phenomenon.  
*Bulletin of the American Meteorological Society*, Vol. 12, No. 12, 2403-2413.

**Singh, H.B., Gregory, G.L., Anderson, B., Browell, E., Sachse, G.W., Davis, D.D., Crawford, J., Bradshaw, J.D., Talbot, R., Blake, D.R., Thornton, D., Newell, R., Merrill, J. (1996)**

Low ozone in the marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean: photochemical loss, chlorine atoms, and entrainment.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 101, Nr. D1, 1907-1917.

**Solberg, S., Schmidbauer, N., Semb, A., Stordal, F. (1996)**

Boundary-layer ozone depletion as seen in the Norwegian Arctic in spring.

*Journal of Atmospheric Chemistry*, Vol. 23, 301-332.

**Sonnemann, G. (1992)**

Ozon: Natürliche Schwankungen und anthropogene Einflüsse.

Akademie Verlag GmbH, Berlin.

**Staebler, R.M., den Hartog, G., Georgi, B., Düsterdiek, T. (1994)**

Aerosol size distributions in the Arctic haze during Polar Sunrise Experiment 1992.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, Nr. D12, 25429-25438.

**Sturges, W.T., Cota, G.F., Buckley, P.T. (1992)**

Bromoform emission from Arctic ice algae.

*Nature*, Vol. 358, 660-662.

**Sturges, W.T., Sullivan, C.W., Schnell, R.C., Heidt, L.E., Pollock, W.H. (1993)**

Bromoalkane production by Antarctic ice algae.

*Tellus*, Vol. 45B, 120-126.

**Taalas, P., Kyrö, E. (1992)**

Two years of regular ozone soundings in the European Arctic, Sodankylä.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, Nr. D8, 8093-8098.

**Tatsumi, T. (1990)**

The Japanese Scientific Expeditions to Svalbard 1983-1988.

Koyoiikusha, Tokyo, Japan, S. 76, 218.

**Vaisala (1991)**

Ozonesonde user's guide.

Vaisala GmbH, Hamburg.



**Vowinckel, E., Orvig, S. (1970)**

The climate of the north polar basin.

World survey of climatology, Vol 14: Climates of the polar regions, Orvig, S. (ed.), Elsevier Publishing Company, Amsterdam.

**Wagenbach, D. (1995)**

Coastal Antarctica: Atmospheric chemistry and transport.

Vortrag: NATO ARW, Workshop on Processes of Chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow.

**Wagenbach, D., Görlach, U., Moser, K., Münnich, K. O. (1988)**

Coastal Antarctic aerosol: the seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content.

*Tellus*, Vol. 40B, 426-436.

**Wamser, C., Gube-Lenhardt, M. (1989)**

Klimatische Bedingungen an der Georg-von-Neumayer-Station in der Antarktis.

*Promet*, Heft 1/2, 1-6.

**Warneck, P. (1988)**

Chemistry of the natural atmosphere.

*International Geophysics Series*, Vol. 41, Academic Press, Inc., New York.

**Weller, R., Lilischkis, R., Schrems, O., Neuber, R., Wessel, S. (1996)**

Vertical ozone distribution in the marine atmosphere over the central Atlantic Ocean (56°S-50° N).

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 101, Nr. D1, 1387-1399.

**Weller, R. und Schrems, O. (1996)**

Photooxidants in the marine Arctic troposphere in summer.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 101, Nr. D4, 9139-9147.

**Wessel, S., Aoki, S., Weller, R., Herber, A., Gernandt, H., Schrems, O. (1996a)**

Aerosol and ozone observations in the polar troposphere at Spitzbergen in spring 1994.

*Special Issue, Atmospheric Research*, published by ELSEVIER Amsterdam, in press.

**Wessel, S., Herber, A., Gernandt, H., Aoki, S., Weller, R., Kleefeld, Ch., Schrems, O. (1996b)**

Tropospheric aerosol and ozone observations in the Arctic during the polar spring 1994 and 1995.

Posterpräsentation auf der 18. Internationalen Polartagung der Deutschen Gesellschaft für Polarforschung in Potsdam.

**Whitby, K.T. (1973)**

In: "VIII International Conference on Nucleation Leningrad."

**Willeke, K., Baron, P.A. (1993)**

Aerosol measurements: Principles, techniques and applications.

Van Nostrand Reinhold, New York.

**Winkler, P., Brylka, S., Wagenbach, D. (1992)**

Regular fluctuations of surface ozone at Georg-von-Neumayer-Station, Antarctica.

*Tellus*, Vol. 44B, 33-40.

**Wyputta, U. (1994)**

Untersuchungen zum Spurenstofftransport in die Antarktis anhand von Messungen an der Georg-von-Neumayer-Station.

Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung Reihe A, No. 15.

**Yokouchi, Y., Akimoto, H., Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Anlauf, K., Jobson, B.T. (1993)**

Serial gas chromatographic/mass spectrometric measurements of some volatile organic compounds in the Arctic atmosphere during the 1992 Polar Sunrise Experiment.

*Journal of Geophysical Research*, Vol. 99, Nr. D12, 25379-25390.

**Yurganov, L.N. (1990)**

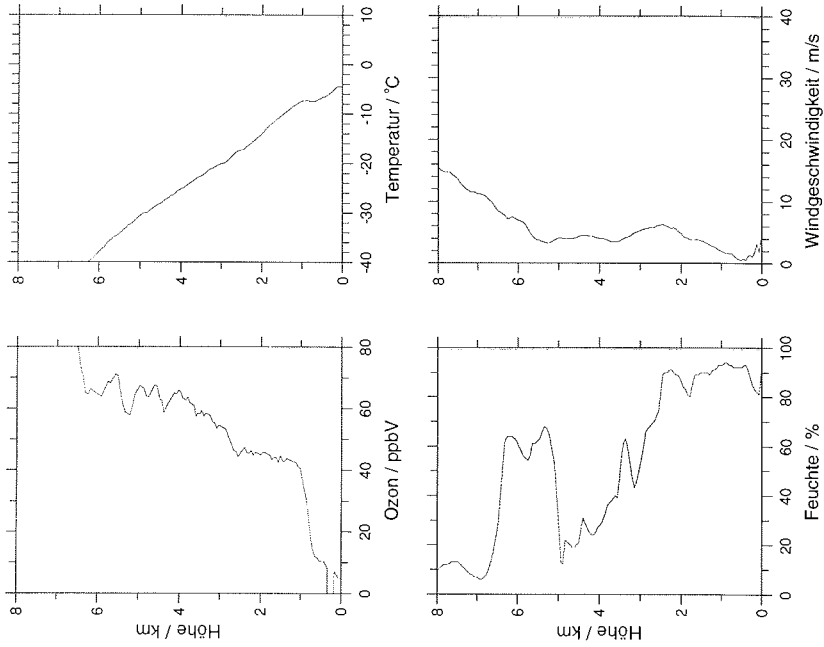
Surface layer ozone above the Weddell Sea during the Antarctic spring.

*Antarctic Science*, Vol. 2, No. 2, 169-174.

**A. Ozonsondenaufstiege während der  
troposphärischen Ozonminima in der Arktis**

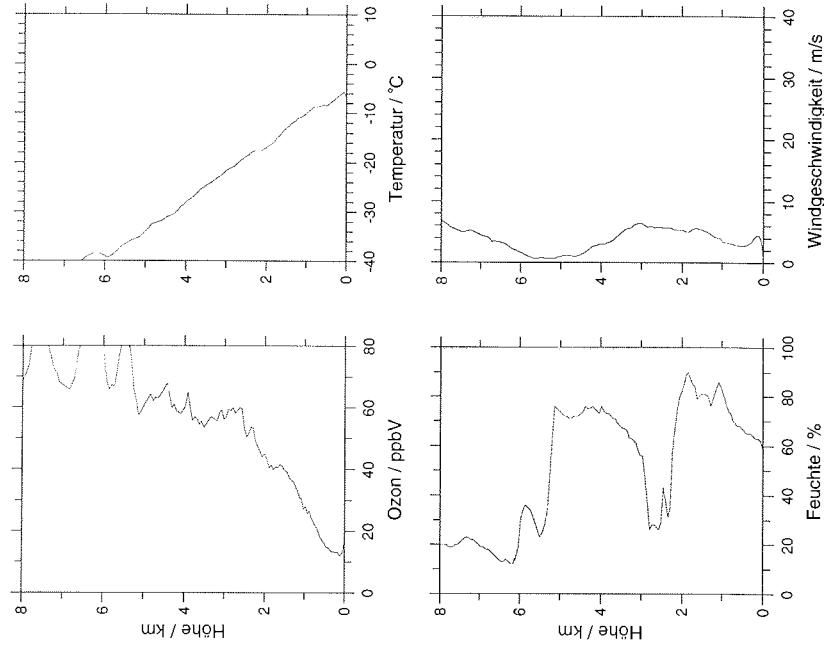
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

17. 4.1994 Startzeit : 10:52 UT



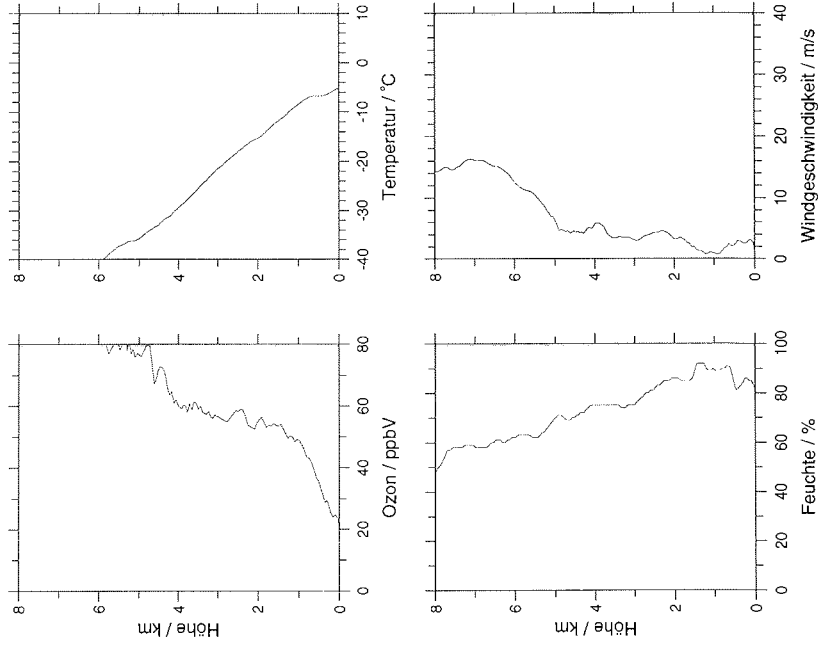
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

18. 4.1994 Startzeit : 4 7:24UT



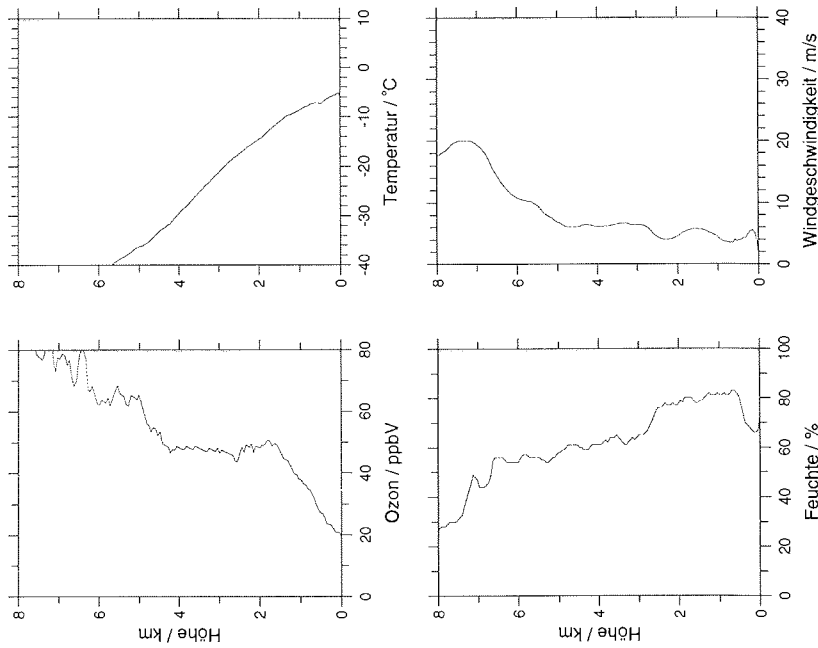
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

19. 4.1994 Startzeit : 16:29 UT



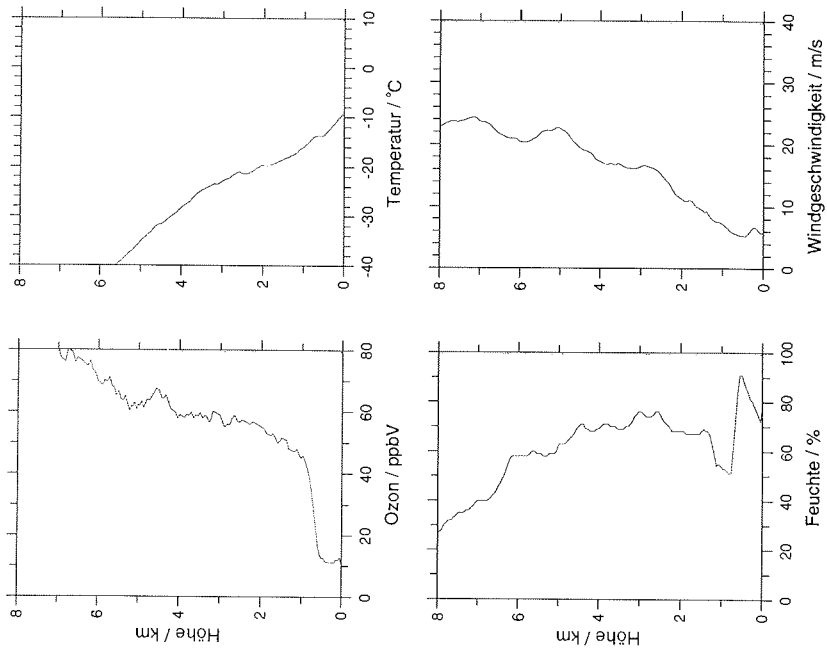
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

19. 4.1994 Startzeit : 11:03 UT



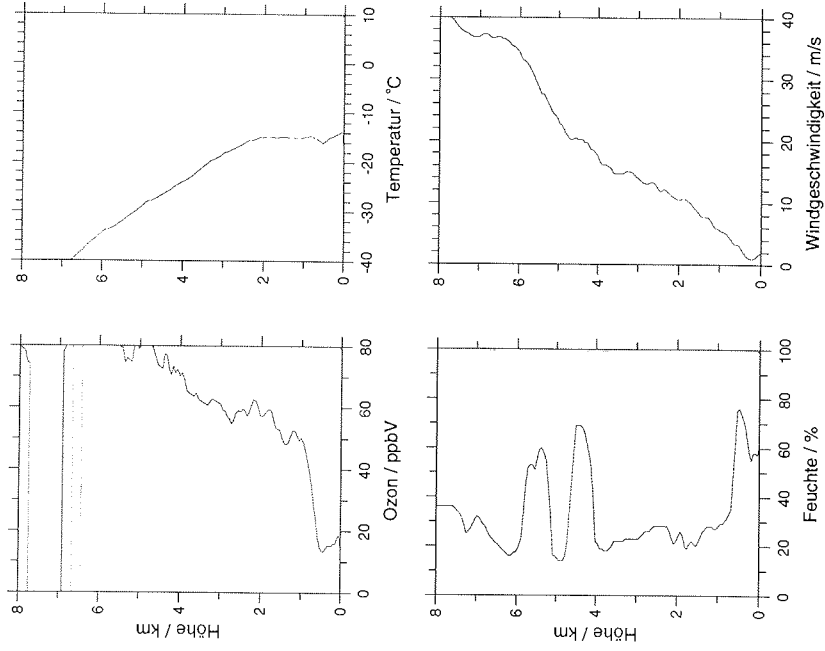
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen (78.9° N, 11.9° O)

1. 5.1994 Startzeit : 17:09 UT



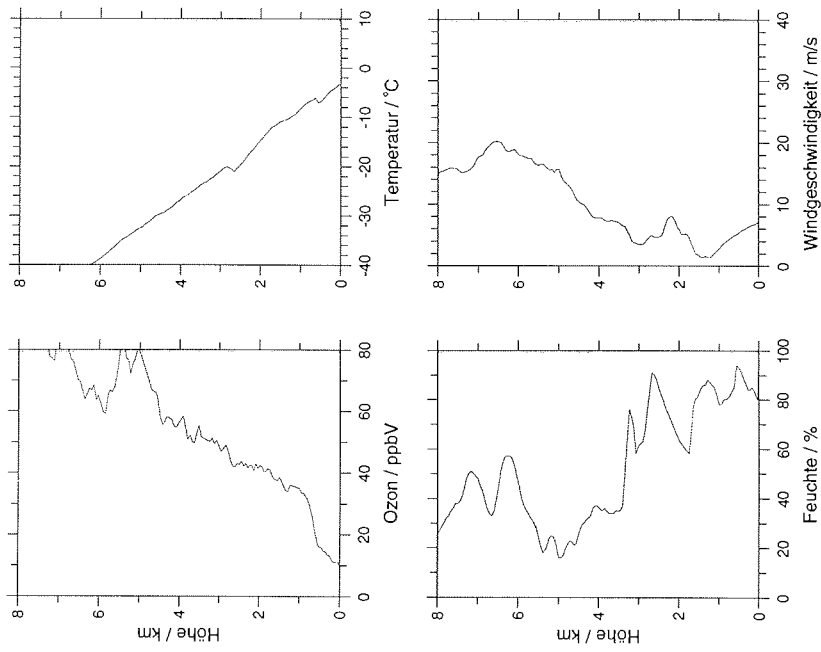
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen (78.9° N, 11.9° O)

5. 5.1994 Startzeit : 16:40 UT



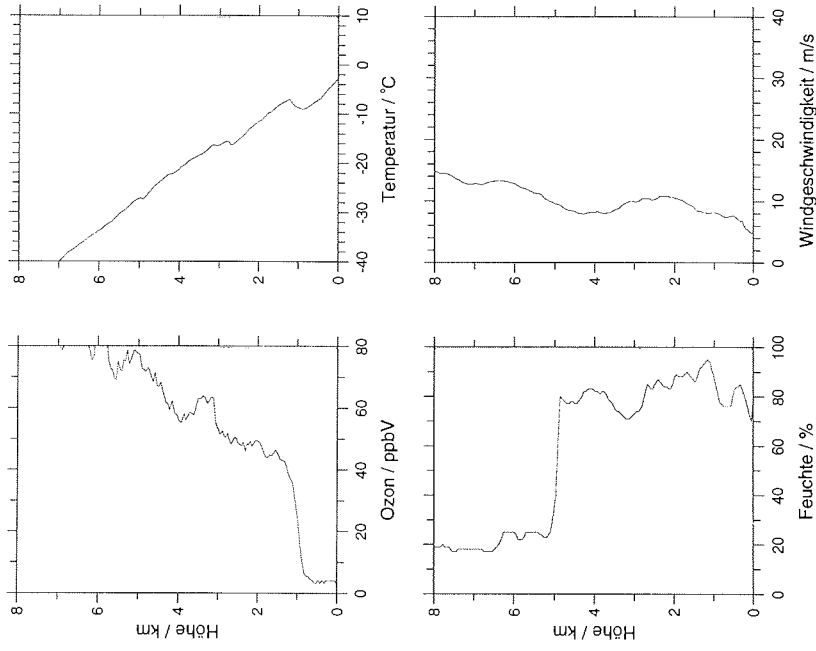
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

28. 5.1994 Startzeit : 18:11 UT



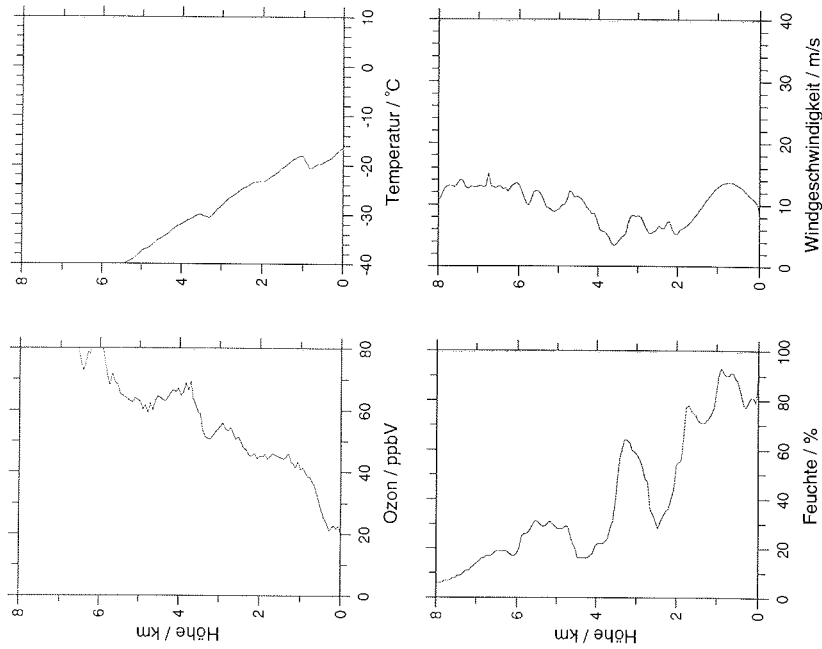
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

1. 6.1994 Startzeit : 11:21 UT



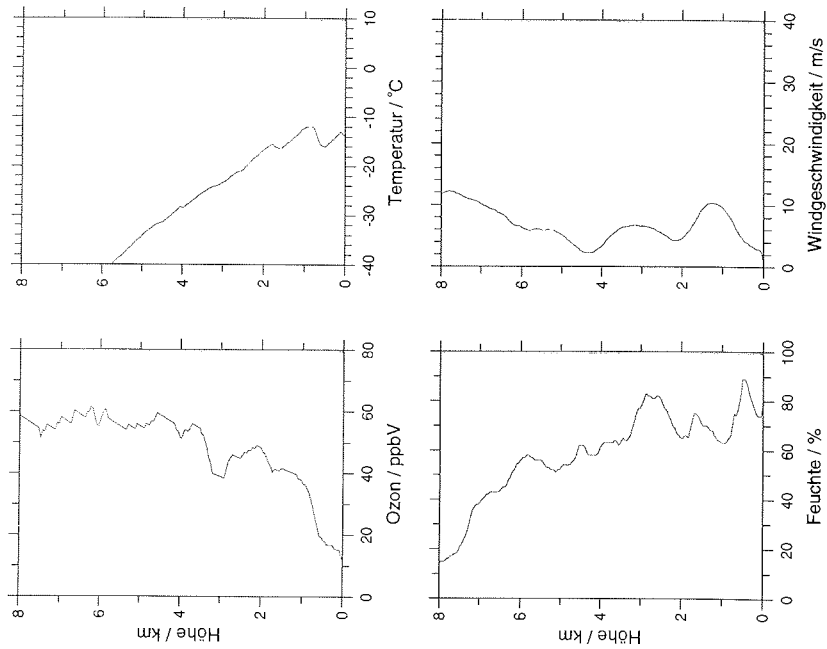
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

23. 3.1995 Startzeit : 10:05 UT



Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

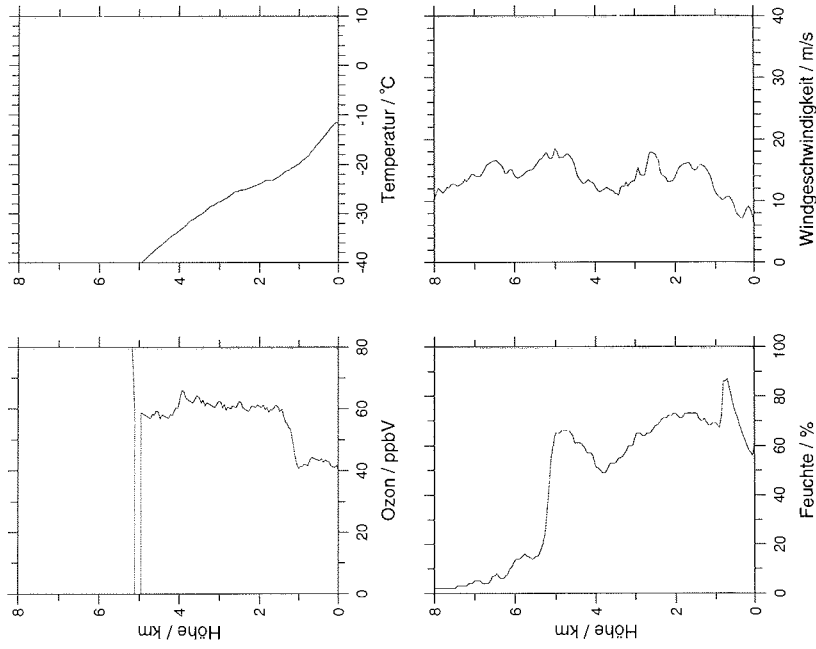
15. 3.1995 Startzeit : 11:11 UT





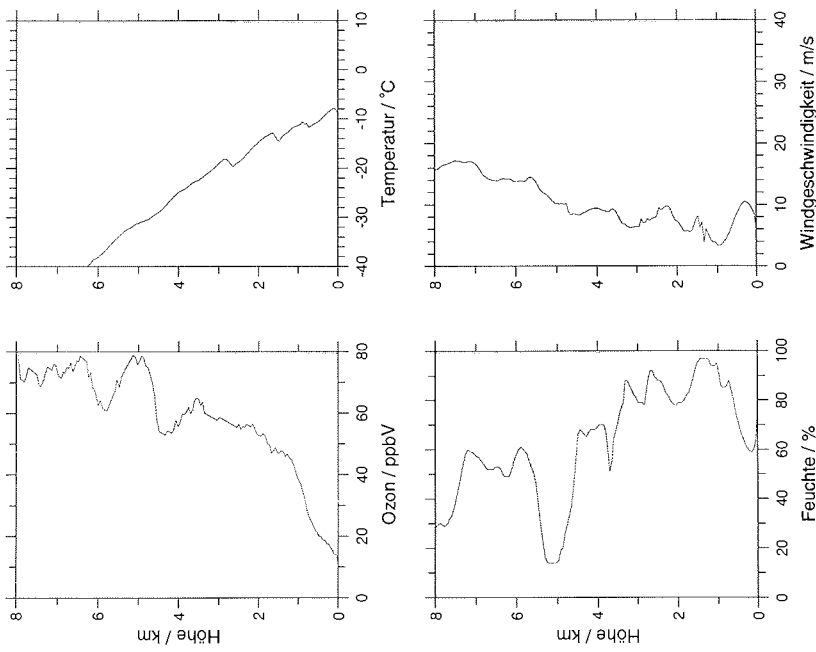
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

20. 4. 1995 Startzeit : 11:12 UT



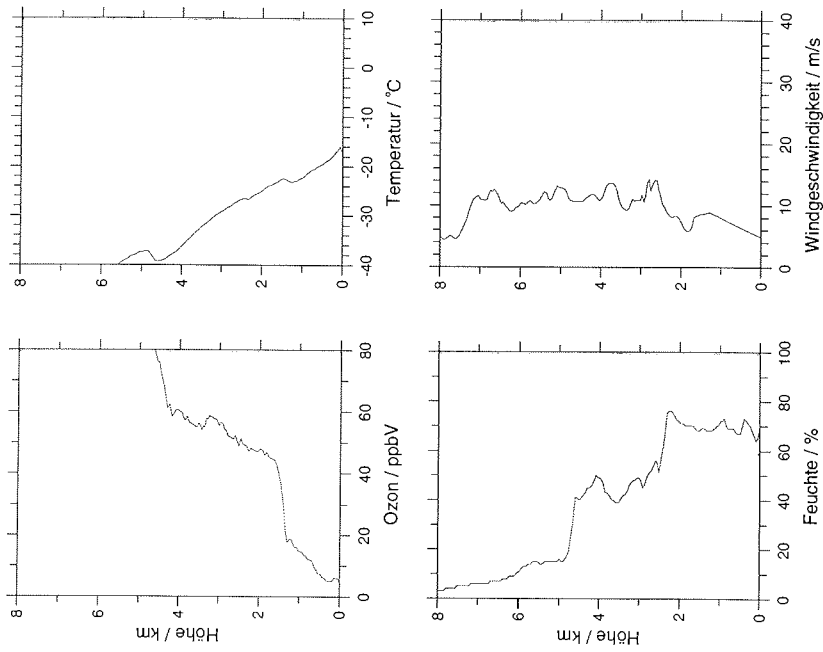
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

6. 4. 1995 Startzeit : 15:42 UT



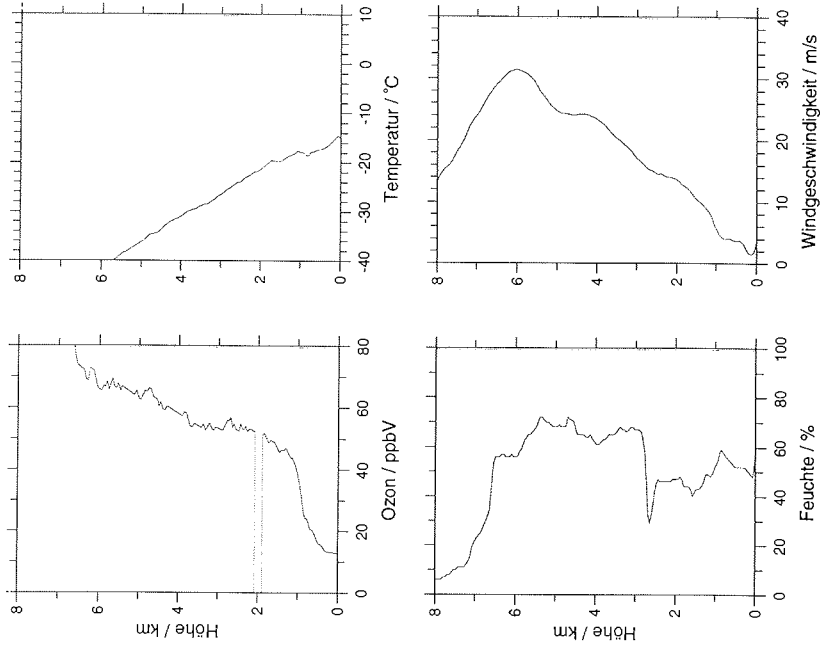
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

20. 4.1995 Startzeit : 21:33 UT



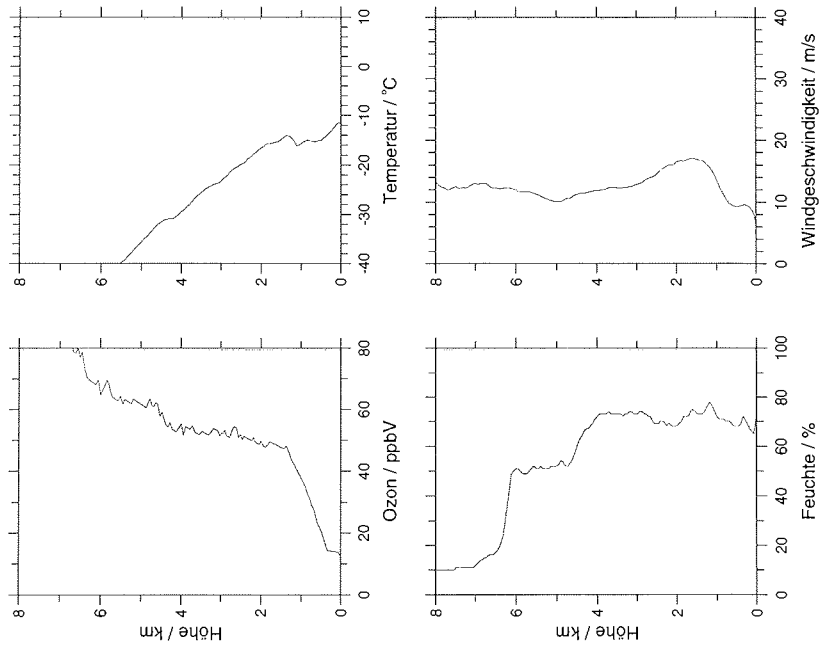
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

21. 4.1995 Startzeit : 18:14 UT



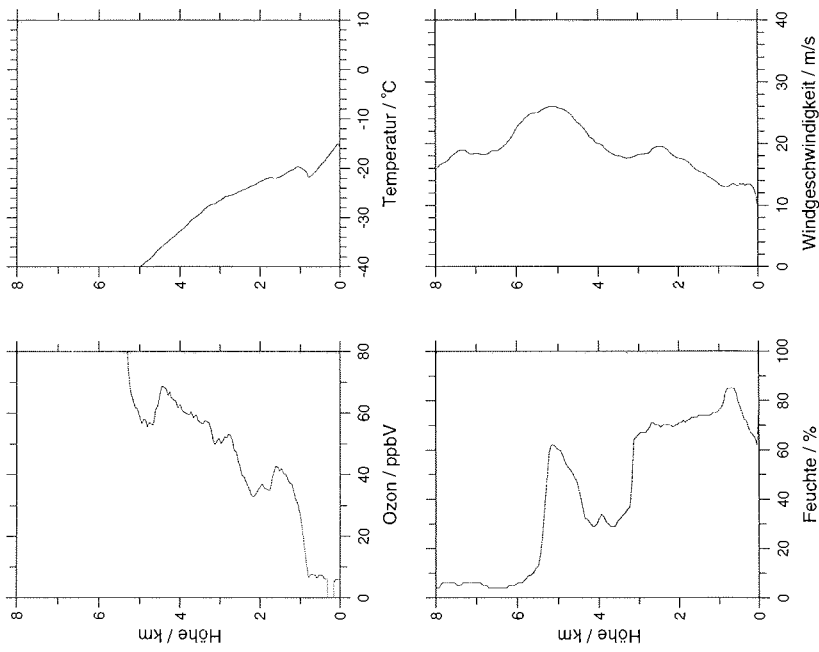
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

23. 4. 1995 Startzeit : 17:40 UT



Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

22. 4. 1995 Startzeit : 20:13 UT

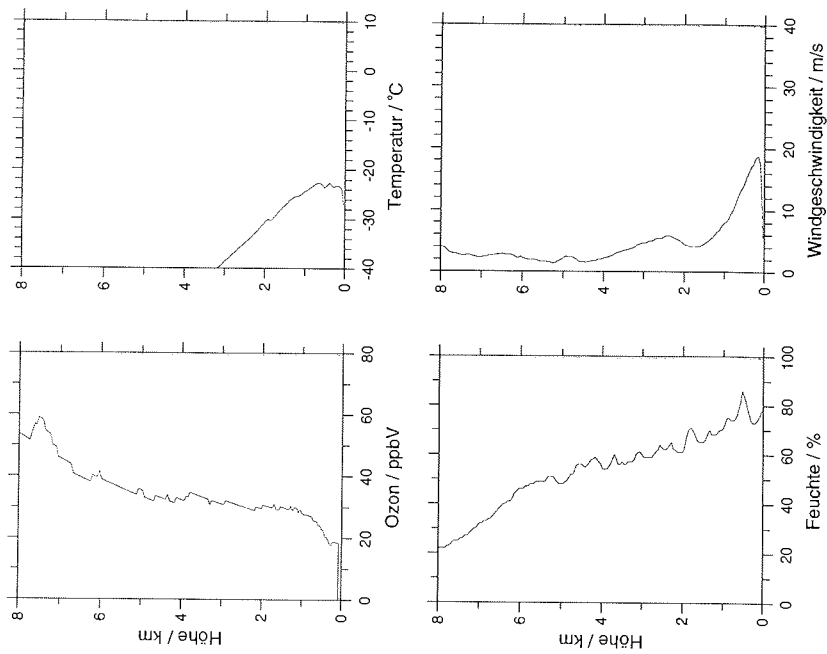




**B. Ozonsondenaufstiege während der  
troposphärischen Ozonminima in der Antarktis**

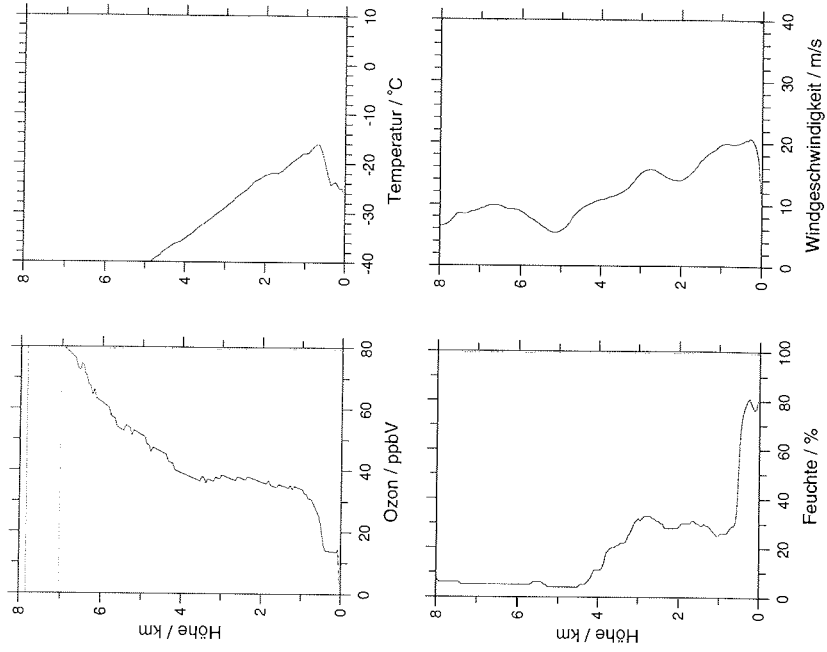
Ozonsonde Neumayer Station(70.4° S, 8.2° W)

5. 8.1992 Startzeit : 9:36 UT



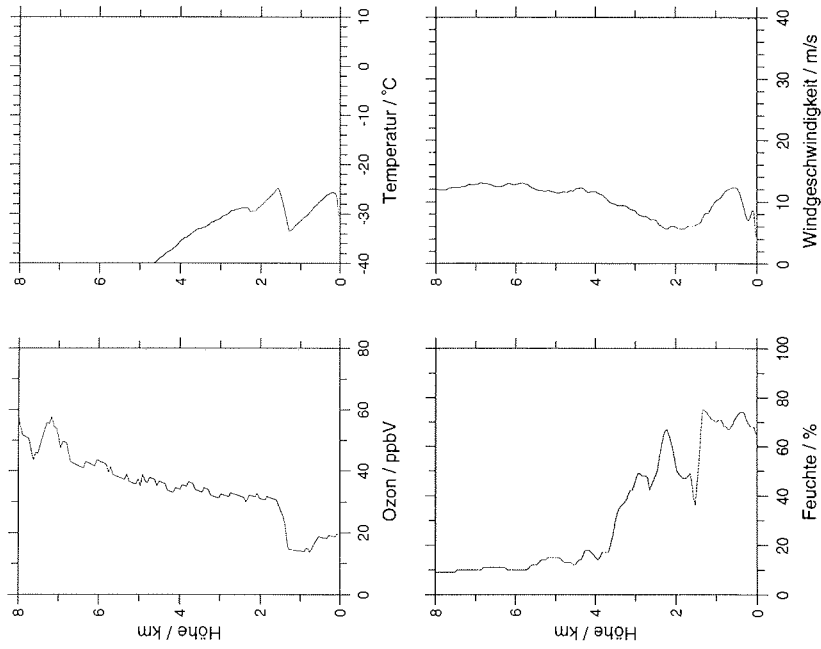
Ozonsonde Neumayer Station(70.4° S, 8.2° W)

12. 8.1992 Startzeit : 9:50 UT



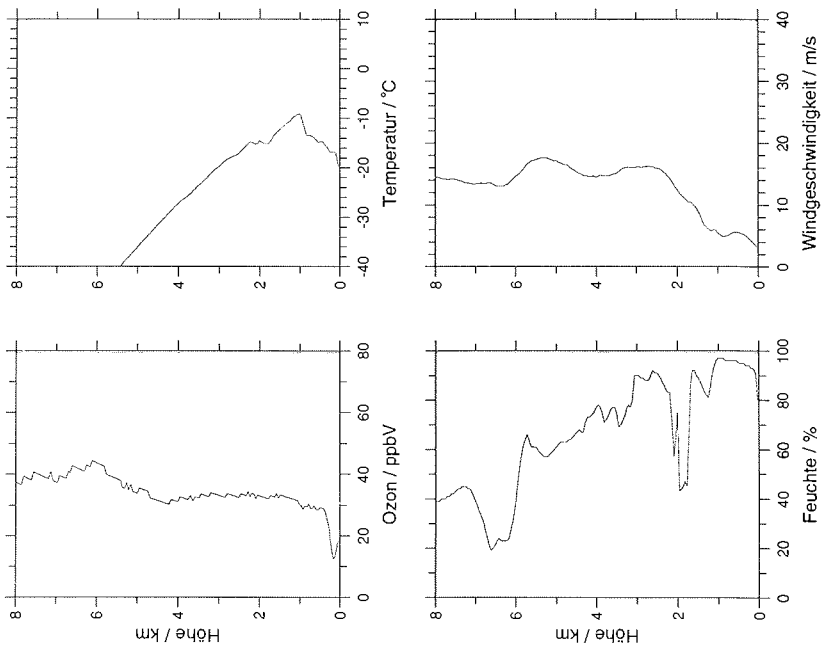
Ozonsonde Neumayer Station(70.4° S, 8.2° W)

6. 9.1993 Startzeit : 9:48 UT



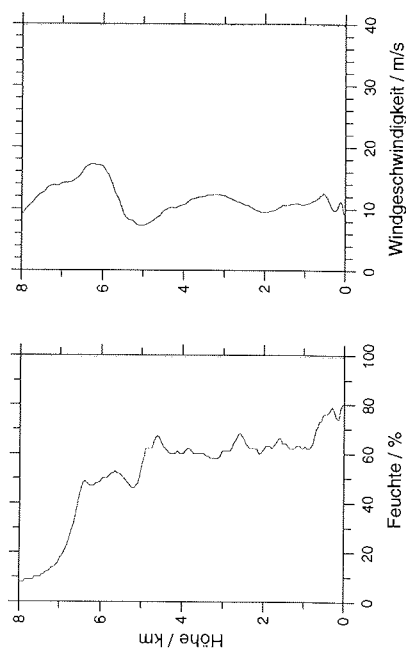
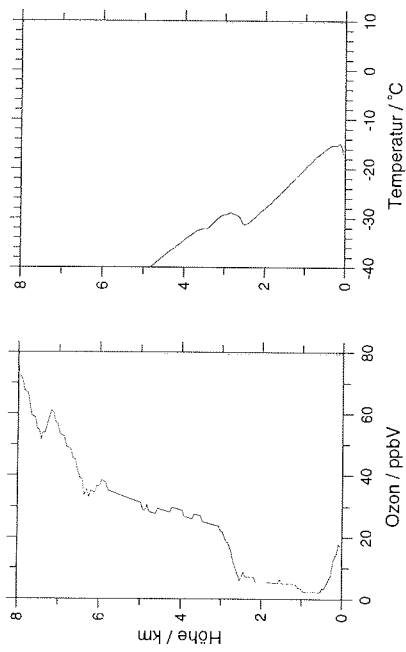
Ozonsonde Neumayer Station(70.4° S, 8.2° W)

28. 8.1993 Startzeit : 9:37 UT



Ozonsonde Neumayer Station(70.4° S, 8.2° W)

24. 9.1993 Startzeit : 9:35 UT





**C. Beschreibung der Transportwege während troposphärischer Ozonminima in der Arktis**

a)

Julianischer Tag	Ursprung der Trajektorie	Verlauf der Trajektorie	Meteorologische Situation
66			Tiefdruckkern über Spitzbergen.
67	Ost-Arktis	Zirkulation im arktischen Becken in Richtung Kanadischer Archipel - Spitzbergen	Ein Tiefdruckgebiet liegt im arktischen Becken. Spitzbergen befindet sich am Rande des Tiefs. Die Trajektorie vollzieht die Zirkulation der Zyklone nach.
68	West-Arktis	West-Arktis - Kanadischer Archipel - Lincoln-See - Spitzbergen	Tief im arktischen Becken löst sich auf.
87			Schwaches Tief über Spitzbergen.
88	Nord-Sibirien	Nord-Sibirien - Karasee - Spitzbergen	Hochdruckausläufer aus dem arktischen Becken beeinflusst Spitzbergen. Luftmassen werden aus der Ost-Arktis erwartet.
106	Spitzbergen	Zirkulation im Süden von Spitzbergen	Schwacher Tiefdruckkern über Spitzbergen.
107	West-Arktis	West-Arktis - Kanadischer Archipel - Spitzbergen	Hochdruckgebiet über dem Kanadischen Archipel, Tief im arktischen Becken, schwaches Tief über Spitzbergen. Kanalisierung zwischen dem Hoch und dem arktischen Tief, Luftmassen werden aus Nordwesten erwartet.
108			Hochdruckgebiet über Grönland; Spitzbergen liegt am Rande eines Tiefausläufers mit Kern in Europa. Hochdruckgebiet könnte arktische Luftmassen in Richtung Spitzbergen transferieren.
109	Nord-Ost- Spitzbergen	Nord-Ost-Spitzbergen	Spitzbergen zwischen einem Grönlandhoch und einem Tief über Europa. Antransport aus Nord-Ost wird erwartet.

Julianischer Tag	Ursprung der Trajektorie	Verlauf der Trajektorie	Meteorologische Situation
121	Süd-West-Grönland	Süd-West-Grönland - Nord-Grönland - Spitzbergen	Ein Tief liegt nordöstlich, ein Hoch nordwestlich von Spitzbergen. Antransport aus der West-Arktis ist möglich.
124			Ein Hochdruckgürtel liegt über der Westarktis bis Skandinavien und beeinflusst Spitzbergen. Luftmassentransport aus der zentralen Arktis wird erwartet.
125			Ein schwacher Hochdruckkern beeinflusst Spitzbergen. Transport wird aus Richtung Nord-Grönland, West-Arktis erwartet.
148			Ein Hochdruckgürtel liegt westlich, ein Tiefdruckgürtel östlich von Spitzbergen. Antransport wird aus Richtung Nordost-Arktis erwartet.
149			Ähnliche Situation wie JT 148, ein Tief bildet sich südöstlich von Spitzbergen
151			Der Tiefdruckgürtel östlich von Spitzbergen (JT 149) verstärkt sich. Antransport wird aus der Richtung der zentralen Arktis erwartet.
152			Der Tiefdruckgürtel (JT 151) zieht Richtung Nordost. Zwischen einem Hochdruckgebiet in der westlichen Arktis und dem Tiefdruckgürtel können Luftmassen aus der zentralen Arktis nach Spitzbergen transportiert werden.

Julianischer Tag	Ursprung der Trajektorie	Verlauf der Trajektorie	Meteorologische Situation
153			Spitzbergen befindet sich im Einfluß eines Tiefdruckgebietes im Nordosten. Antransport von Luftmassen aus Richtung der Ost-Arktis wird erwartet

b)

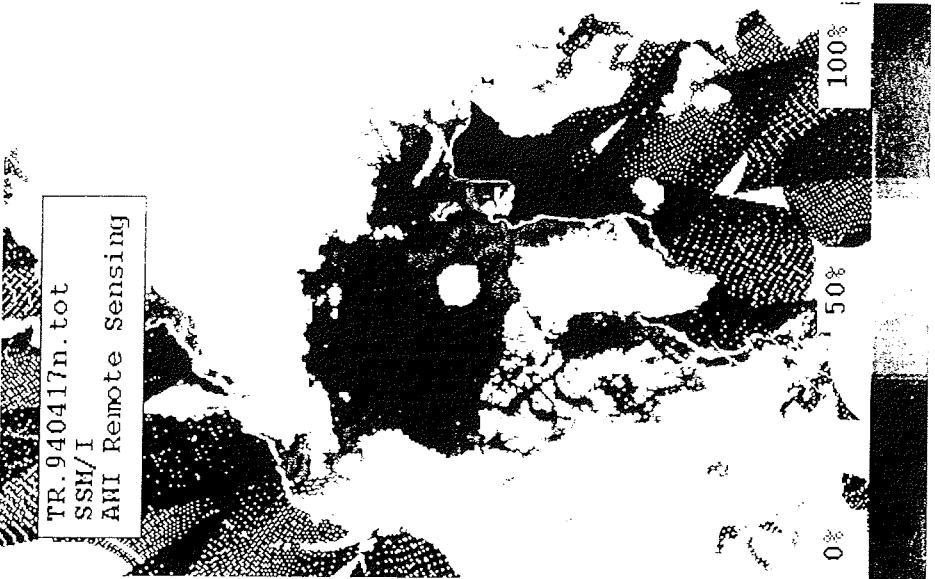
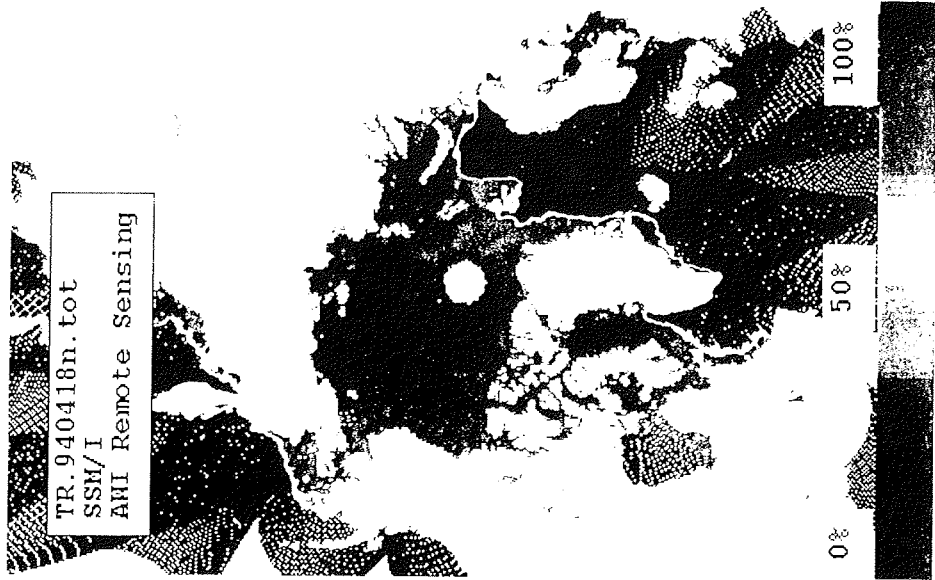
Julianischer Tag	Ursprung der Trajektorie	Verlauf der Trajektorie	Meteorologische Situation
73			Ein Tief mit Kern im Nordosten von Spitzbergen beeinflusst den Meßort.
74	Baffin Bay/Davis Straße	Baffin Bay - Kanadischer Archipel - arktischer Ozean - Spitzbergen	Ein Tiefdruckausläufer liegt von Nordost Richtung Nordwest in der zentralen Arktis. Ein leichter Hochdruckausläufer liegt über Grönland. Ein Luftmassentransport wird zwischen den beiden Systemen Richtung Spitzbergen erwartet.
82	Westarktischer Ozean	Westarktischer Ozean - Lincoln-See - Spitzbergen	Ein Tief mit Kern im Südwesten von Spitzbergen liegt über Spitzbergen.
83	Lincoln-See	Lincoln-See - Barentsee - Spitzbergen	Der Kern des Tiefs (JT 82) ist nach Osten gewandert. Spitzbergen liegt in seinem Ausläufer.
96	Ost-Arktis	Ost-Arktis - Nord-Karasee - Spitzbergen	Ein Hochdruckgebiet liegt im arktischen Becken. Spitzbergen befindet sich an seinem südlichen Rand, Luftmassen werden aus der Ost-Arktis erwartet.
97	Ost-Arktis	Ost-Arktis - Nord-Sibirien - Karasee - Spitzbergen	Das Hochdruckgebiet (JT 96) wird durch Tiefdrucksysteme aus Südosten kommend verdrängt.

Julianischer Tag	Ursprung der Trajektorie	Verlauf der Trajektorie	Meteorologische Situation
109			Ein Tiefausläufer mit Kern im Osten von Spitzbergen beeinflusst Spitzbergen. Luftmassen werden aus der Richtung Karasee - zentrale Arktis erwartet.
110	Kanadischer Archipel	Kanadischer Archipel - Lincoln-See - Spitzbergen	Ein Hochdruckgürtel mit Kernen über Grönland und dem arktischen Becken, sowie ein Tiefdruckgebiet im Nordosten von Spitzbergen, beeinflussen Spitzbergen.
111	Karasee	Karasee - Spitzbergen	Ein Tiefausläufer mit Kernen im Nordosten und Südosten von Spitzbergen beeinflussen Spitzbergen, Luftmassen werden aus Richtung Karasee erwartet
112			Spitzbergen wird durch ein Tief mit Kern im Osten beeinflusst. Luftmassen werden aus Richtung Karasee erwartet.
113	Ost-Arktis	Ost-Arktis - Spitzbergen	Das Tief (JT 112) ist Richtung Nordosten gezogen. Ein Hochdruckgebiet befindet sich im arktischen Becken, Eine Kanalisierung zwischen den beiden Systemen mit Advektion der Luftmassen aus der Ost-Arktis wird erwartet.

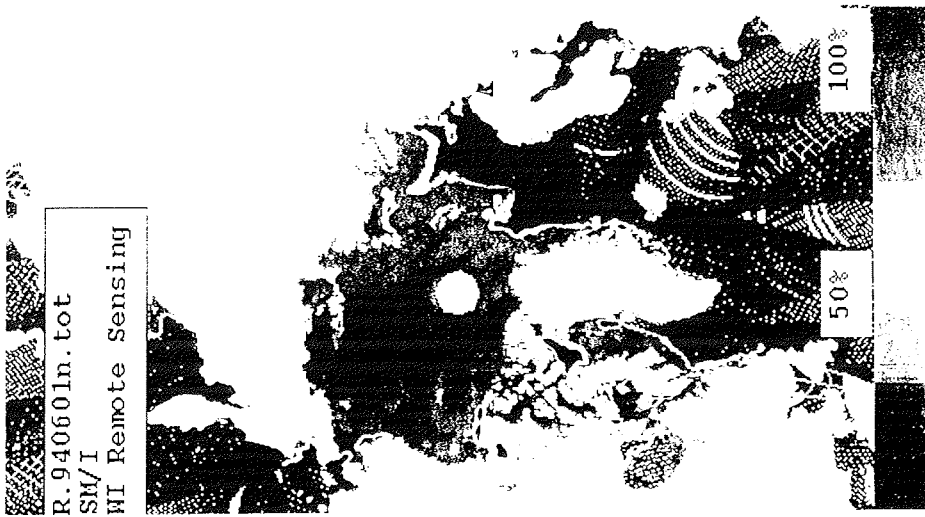
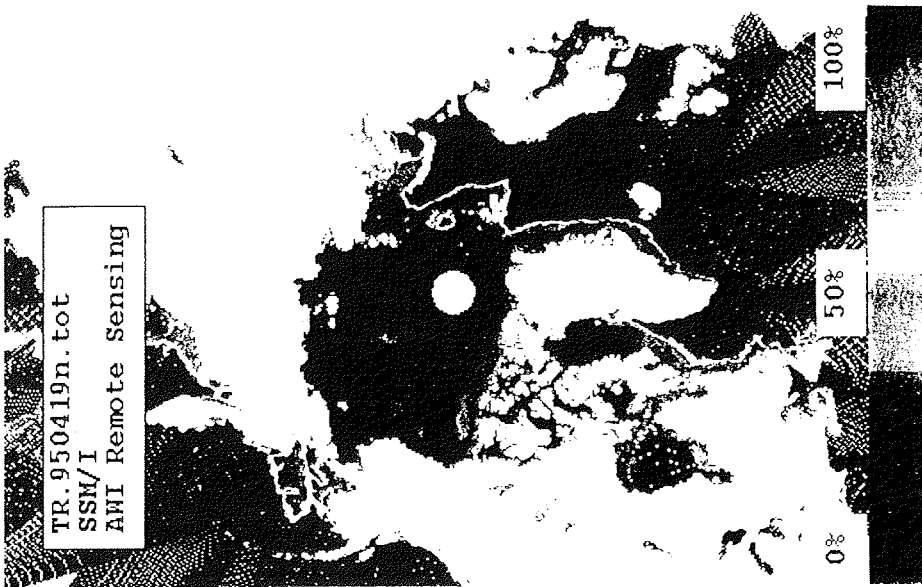
**Tabelle C 1** Auflistung der Quellregion und Transportwege der Trajektorien für die Tage der Ozonminima, sowie Charakterisierung der meteorologischen Situation in Ny-Ålesund, Spitzbergen a) 1994, b) 1995.

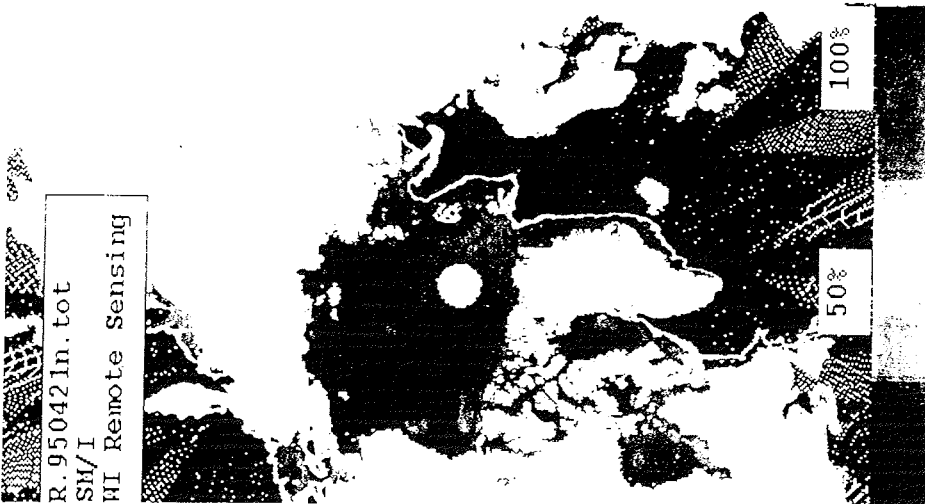
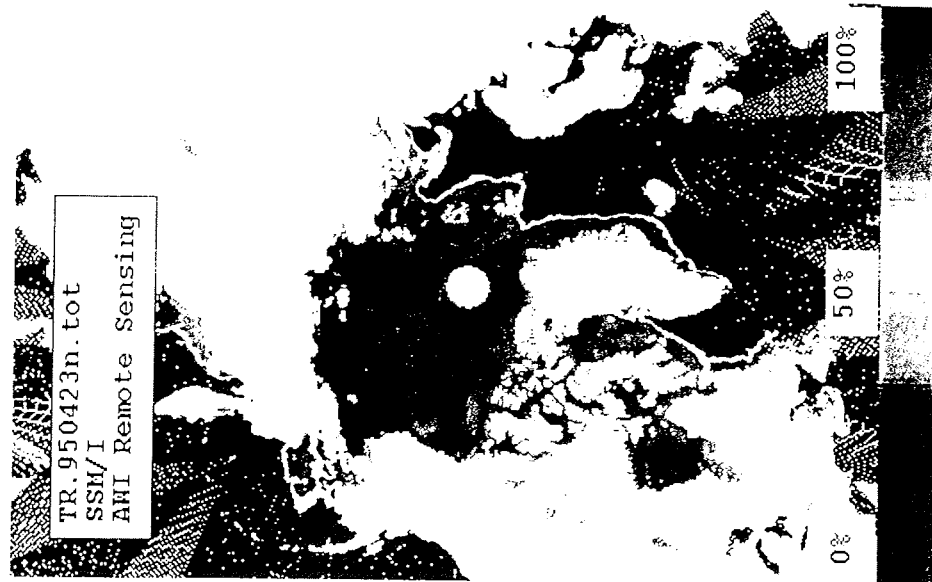


**D. Eiskarten während troposphärischer  
Ozonminima in der Arktis**





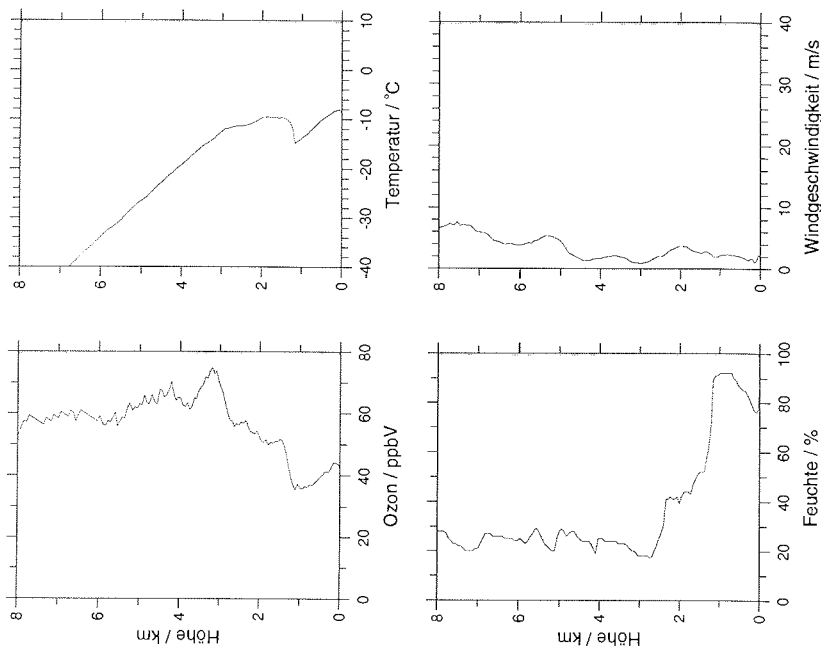




**E. Ozonsondenaufstiege während mariner  
Luftmassentransporte in der Arktis**

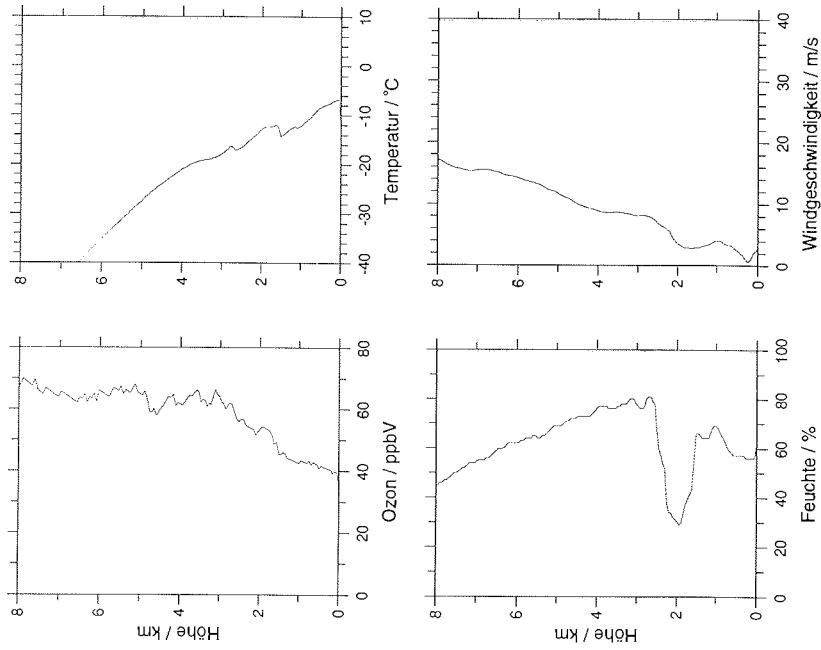
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

7. 4. 1994 Startzeit : 18:03 UT



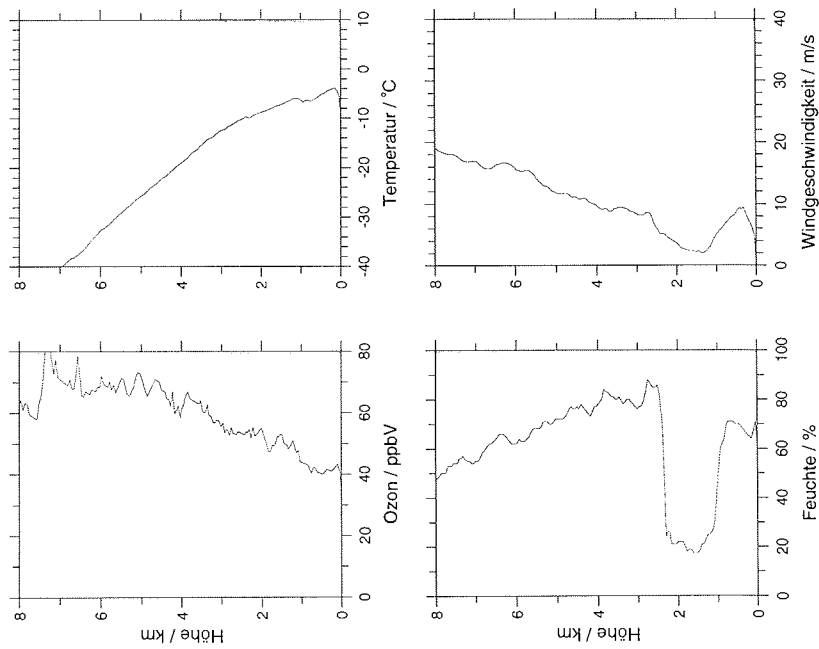
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

10. 4. 1994 Startzeit : 11:28 UT



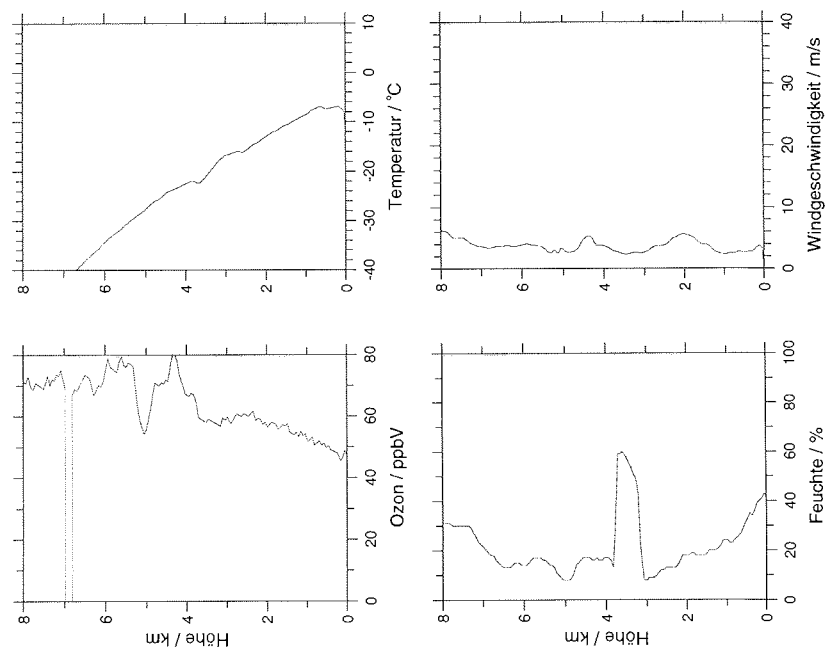
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

27. 4. 1994 Startzeit : 10:55 UT



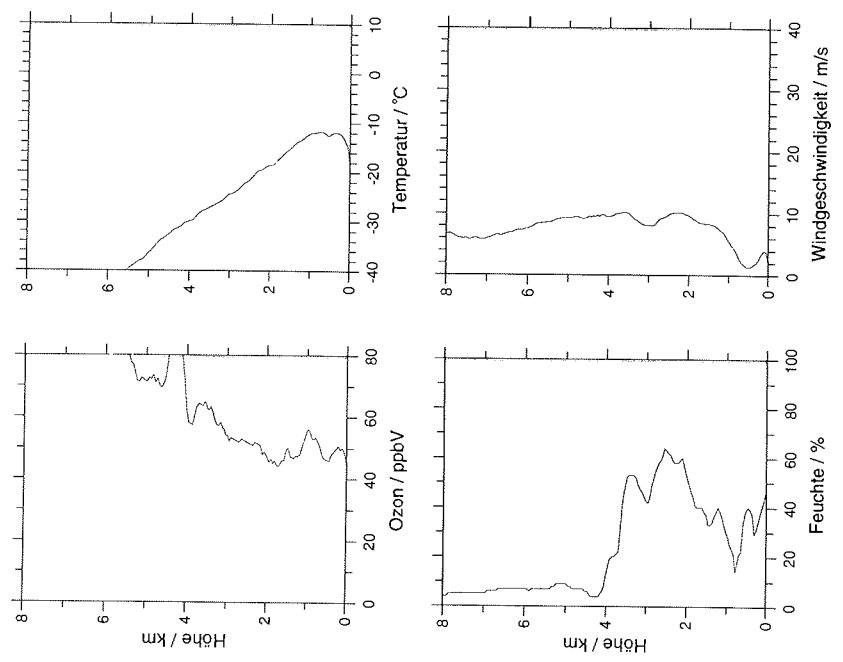
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

23. 4. 1994 Startzeit : 10:57 UT



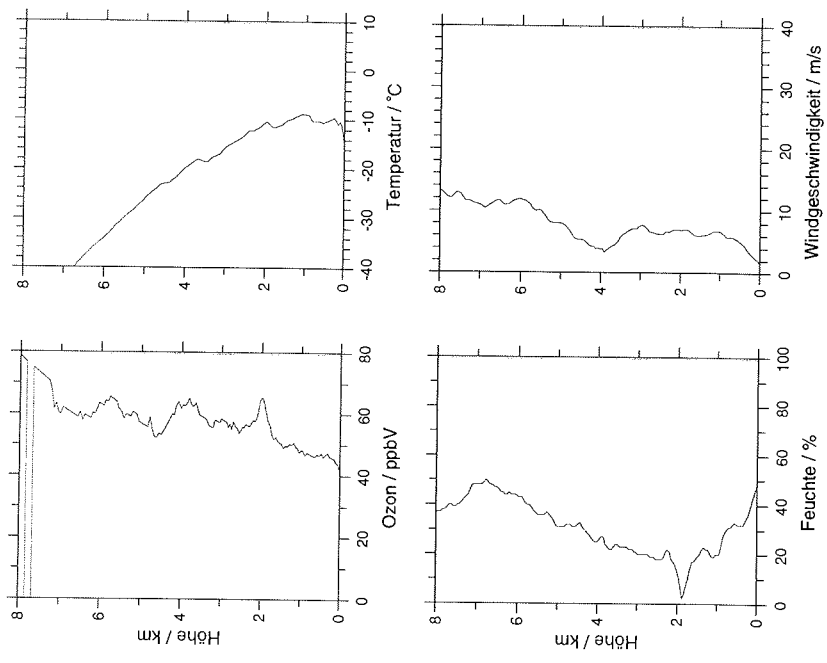
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

30. 3.1995 Startzeit : 11:07 UT



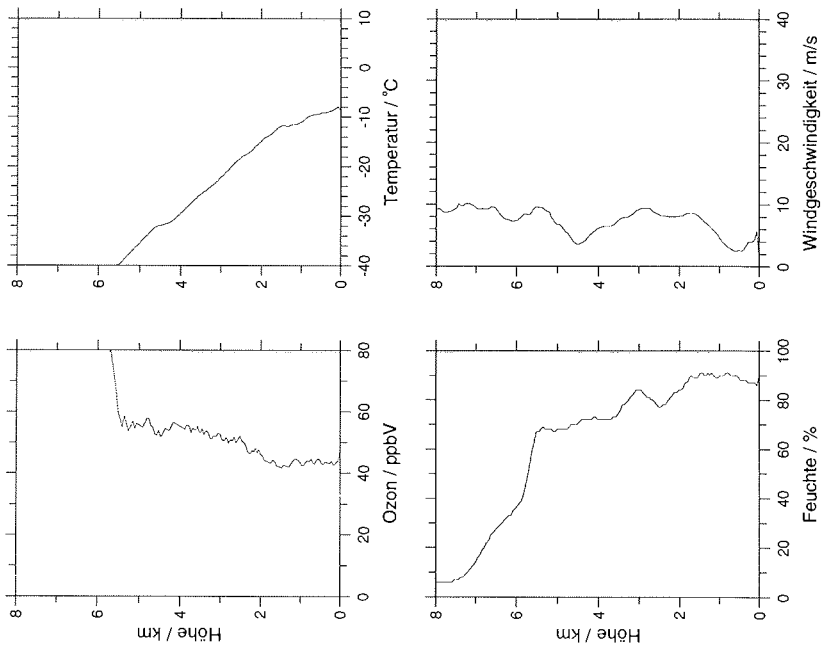
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

31. 3.1995 Startzeit : 15:50 UT



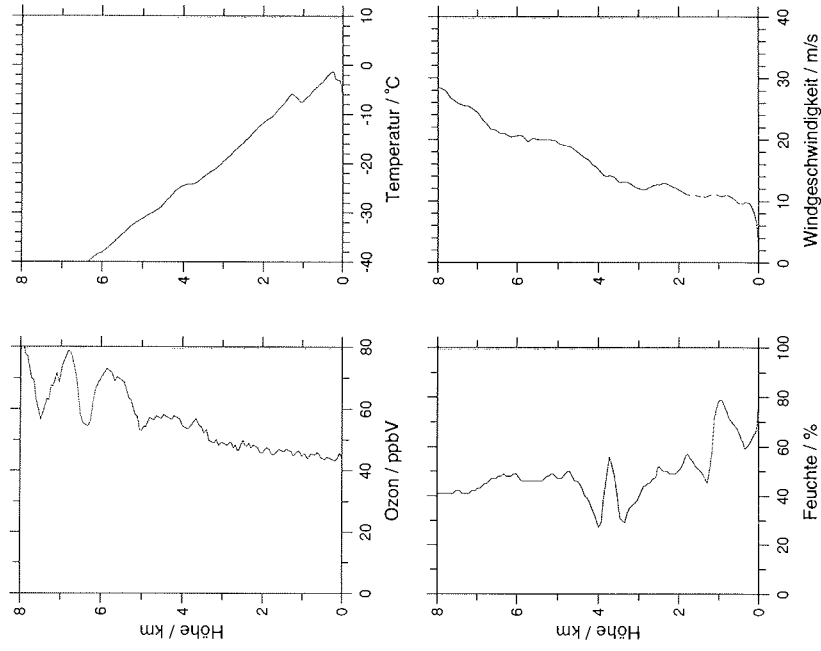
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

1. 4.1995 Startzeit : 19:11 UT



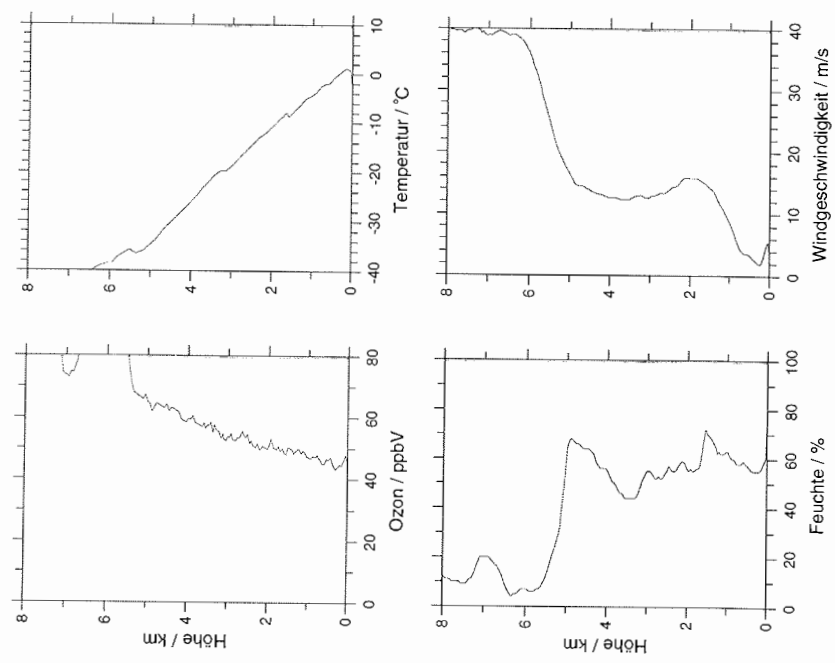
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

3. 4.1995 Startzeit : 5 0:13UT



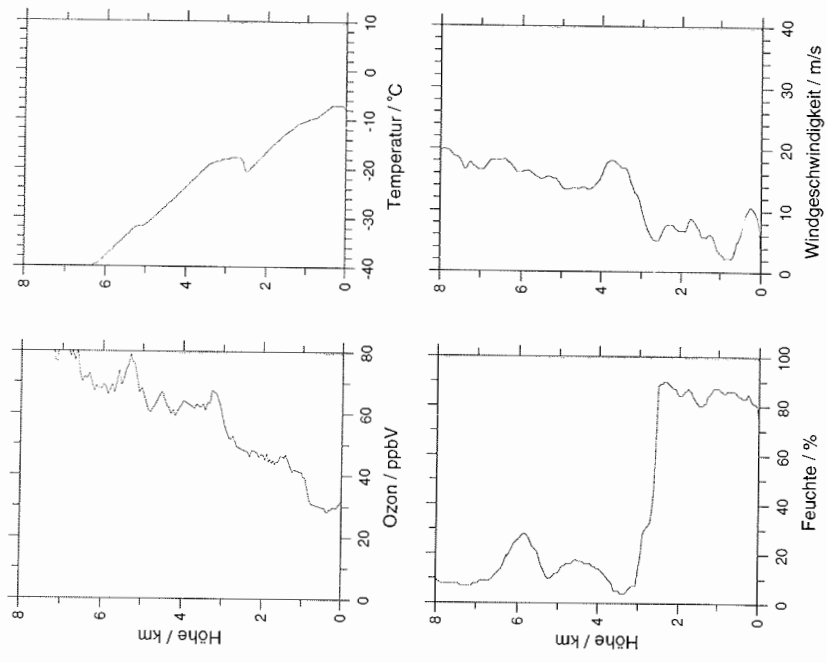
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

4. 4.1995 Startzeit : 11:10 UT



Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

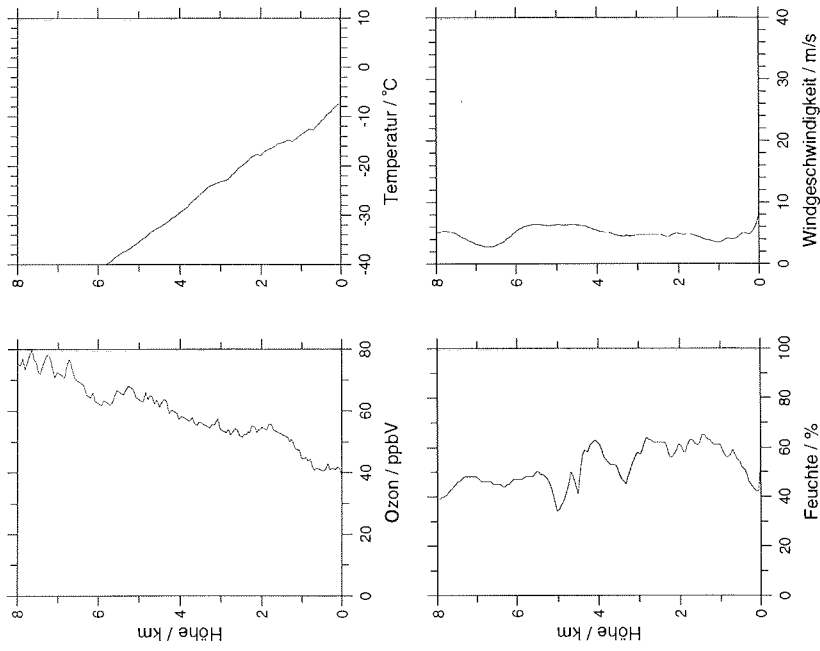
10. 4.1995 Startzeit : 11:16 UT





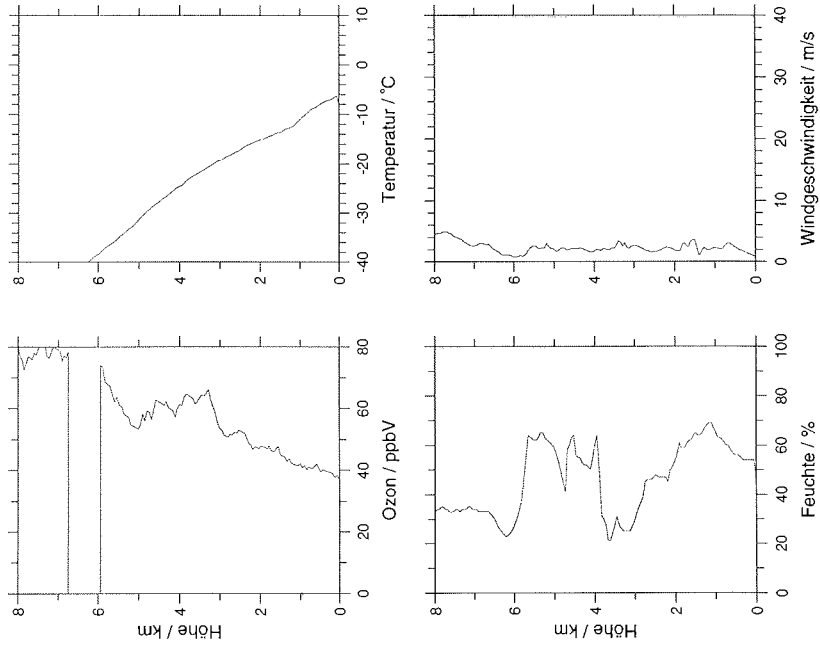
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

17. 4. 1995 Startzeit : 11:54 UT



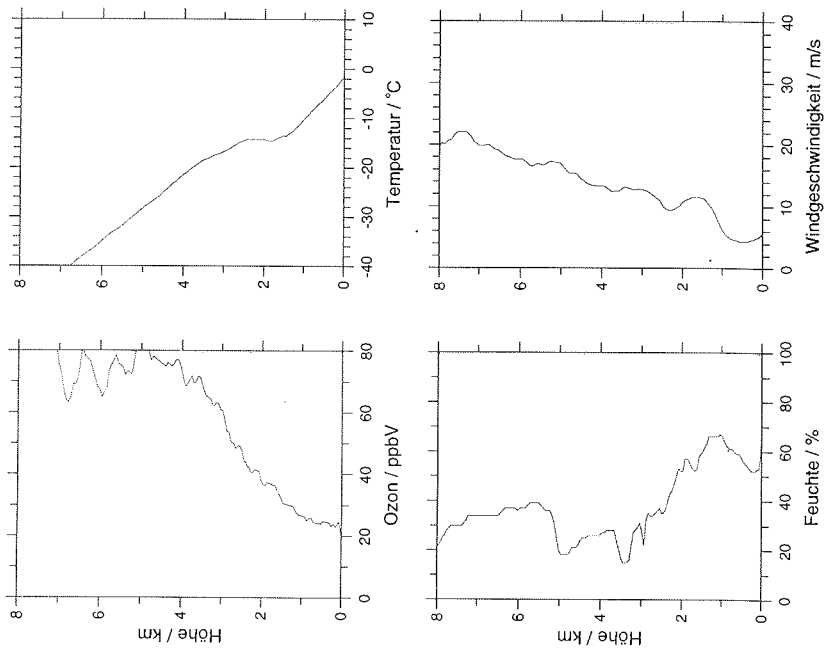
Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

7. 5. 1995 Startzeit : 11:29 UT



Ozonsonde Ny-Ålesund/Spitzbergen(78.9° N, 11.9° O)

28. 5. 1995 Startzeit : 11:16 UT



## F. Beschreibung des Transportmodells

Beschreibung des eindimensionalen Transportmodells nach Romanov (1996):

Die Voraussetzungen welche in dieses Modell eingehen, sind eine horizontal homogene Oberfläche und stabile, polare Bedingungen in der planetaren Grenzschicht. Ausgangspunkt des Modells ist die Kontinuitätsgleichung, welche die Veränderung der Dichte mit dem Massenfluß in Raum und Zeit beschreibt.

$$(F1) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \times \rho \times v$$

$\rho$  = Dichte  
 $t$  = Zeit  
 $\nabla$  = Nabla-Operator  
 $v$  = Geschwindigkeit

Da nur vertikaler turbulenter Massenfluß zugelassen wird, vereinfacht sich die Gleichung mit

$$(F2) \quad \rho \times v = q_m$$

$q_m$  = Turbulenter vertikaler Massenfluß

zu

$$(F3) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \times q_m = \frac{\partial q_m}{\partial z}$$

Der turbulente Massenfluß ist proportional zum Gradienten der Dichte und kann parametrisiert werden als:

$$(F4) \quad q_m = K \times \frac{\partial \rho}{\partial z}$$

$K_m = \text{Turbulenter Transport-Koeffizient}$

Die typische Zeitperiode  $\tau$ , innerhalb der ein 100%iger Massenaustausch durch Turbulenz zu erwarten ist, ergibt sich durch Integration der Kontinuitätsgleichung über die Höhe der planetaren Grenzschicht  $H$  unter Einbeziehung des turbulenten Massenaustausches  $q_m$ .

$$(F5) \quad \tau = \frac{\rho \times H}{q_m}$$

Im Hinblick auf die zur Verfügung stehenden Meßdaten ist es günstiger, den turbulenten Wärmefluß statt des turbulenten Massenflusses zu bestimmen. Da beide Flüsse innerhalb der Rauigkeitsschicht geometrisch äquivalente Profile aufweisen, kann der turbulente Massenfluß durch den turbulenten Wärmefluß ersetzt werden. Auf diese Weise erhält man die Zeitperiode  $\tau$ , in der 100%iger Massenaustausch durch Turbulenz stattfindet, zu

$$(F6) \quad \tau = \frac{\rho \times H \times c_p \times \delta\theta}{q_t}$$

$c_p = \text{isobare Wärmekapazität}$   
 $\theta = \text{potentielle Temperatur}$

Unter Annahme einer typischen Windgeschwindigkeit  $\sigma$  ergibt sich die Transportlänge  $L$ , die eine Luftmasse zurücklegt, um einen 100%igen Massenaustausch in der Zeit  $\tau$  zu erfahren.

$$(F7) \quad L = \frac{\rho \times H \times c_p \times \delta\theta \times \sigma}{q_t}$$

Im folgenden wird die Kalkulation der einzelnen Parameter zur Berechnung der Transportdistanz  $L$  beschrieben.

Die Dichte ( $\rho_0$ ) sowie die isobare Wärmekapazität der Luft ( $c_p$ ) betragen :

$$\rho_0 = 1,29 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$$

$$c_p = 1000 \text{ [J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}\text{]}$$

Die Windgeschwindigkeit  $\sigma$  in [m/s] entspricht der geostrophischen Windgeschwindig-

keit in etwa 850 hPa, und kann aus den Ozonsondierungen entnommen werden. Für die Kalkulation der Differenz der potentiellen Temperatur  $\delta\theta$  wird die Höhe der planetaren Grenzschicht H benötigt. H ist definiert als:

$$(F8) \quad H = \frac{v_o \times \kappa}{f} F(\mu)$$

$\kappa$  = Kármán - Konstante = 0,4 [dimensionslos]  
 $f$  = Coriolis Parameter =  $2 \Omega_Z \sin \phi$  [ $s^{-1}$ ] = 0,00014 [ $s^{-1}$ ]  
 $\Omega_Z$  = Winkelgeschwindigkeit der Erde =  $7,29 * 10^{-5}$  [ $s^{-1}$ ]  
 $\phi$  = Breitengrad = 70°S entsprechend der Neumayer-Station  
 $\mu$  = lokaler Schichtungs-Parameter [dimensionslos]  
 $F$  = universelle Funktion von  $\mu$  (Romanov et al., 1987)  
 $v_o$  = Bodennahe Schubspannungsgeschwindigkeit

Die Schubspannungsgeschwindigkeit  $v_o$  ist eine Funktion des Logarithmus der Rossby-Zahl und des lokalen Schichtungsparameters. Die Rossby-Zahl ist wie folgt definiert

$$(F9) \quad R_o = \frac{\sigma}{z_o \times f}$$

$z_o$  = Rauigkeitsparameter [m]  $\cong$  0,005 m über Schnee

Mit bekannter Kármán-Konstante und Windgeschwindigkeit kann die Schubspannungsgeschwindigkeit berechnet werden.

$$(F10) \quad \frac{v_o}{\sigma \times \kappa} = \chi(R_o, \mu)$$

$\chi$  = Geostrophischer Drag-Koeffizient [dimensionslos]  
 (Romanov et al., 1987)

Ist die planetaren Grenzschicht H bekannt, kann die Differenz der potentiellen Temperatur durch

$$(F11) \quad \theta_H = T_H - \gamma H$$

$$(F12) \quad \delta\theta = \theta_H - \theta_o$$

$\gamma$  = Adiabatischer Temperaturgradient in polaren Regionen

= -0,006 [deg/m]

$T_H$  = Temperatur in der Höhe H [°C]

$\theta_o$  = Bodentemperatur [°C]

bestimmt werden.

Der letzte zu berechnende Parameter, ist der turbulente Wärmefluß  $q_t$ :

$$(F13) \quad q_t = \frac{c_p \times \rho \times f \times v_o^2 \times \mu}{\kappa^2 \times \beta}$$

mit

$$\beta = g/T_0 = 0,0361 \text{ [m s}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$$

$$g = \text{Gravitationskraft} = 9,81 \text{ [m s}^{-2}\text{]}$$

$$T_0 = \text{absolute Temperatur} = 273,15 \text{ [K]}$$

Um den lokalen Schichtungs-Parameter  $\mu$  zu bestimmen, wird der integrale Schichtungs-Parameter  $S$  benötigt:

$$(F14) \quad S = \frac{\kappa \times \beta \times \delta\theta}{f \times \sigma}$$

$\mu$  ist eine Funktion des Logarithmus von  $S$  und der Rossby-Zahl:

$$(F15) \quad G(\log S, R_o) = \mu$$

$$(F16) \quad \mu = \kappa^2 \times \beta \times \frac{q_t}{c_p \times \rho \times f \times v_o^2}$$

$G$  = universelle Funktion von  $\lg S$  und  $R_o$  (Romanov et al., 1987)

Eine Berechnung der Höhe der planetaren Grenzschicht  $H$  zeigt, daß diese Höhe nicht mit der oberen Grenze der ozonarmen Luftmasse, gekennzeichnet durch eine freie Inversion, übereinstimmt. Grund hierfür ist, daß die Abschätzungen der Höhe  $H$  auf der Approximation stationärer, homogener Bedingungen in der planetaren Grenzschicht beruhen, und somit nicht vollständig realen Bedingungen entsprechen. Demzufolge wurde für die Berechnung der Transportdistanz  $L$  und der Zeitperiode  $\tau$  für die Regenerierung der ozonarmen Luftmassen die doppelte Höhe der vertikalen Ausdehnung der ozonarmen Schicht gewählt, da bei einem 100%igem Massenaustausch der vertikale Ozongradient soweit erniedrigt wird, daß in Bodennähe kein Ozonminimum mehr meßbar ist. Der 6.9.93 sowie der 24.9.93 sind hiervon ausgenommen, da die Höhe der Ozonminima bereits 1400 m bzw. 2700 m beträgt. Eine Verdopplung würde zu einer Berechnung eines turbulenten Austausches über 2800 m und 5400 m führen, was einer vernünftigen Annahme widerspricht. Somit wurde näherungsweise die Höhe der ozonarmen Luftmasse gewählt.

## Ein Dank an alle...

... die mich in den letzten drei Jahren begleitet haben und mich insbesondere in der letzten Phase dieser Arbeit, die viel Geduld und Nerven gekostet hat, so hervorragend unterstützt haben.

Bei Prof. Dr. Otto Schrems, Doktorvater meiner Promotion, möchte ich mich für die Begutachtung dieser Arbeit und für seine Unterstützung im Laufe der letzten drei Jahre bedanken.

Prof. Dr. John P. Burrows danke ich für die bereitwillige Übernahme des Co-Referats.

Dr. Hartwig Gernandt danke ich herzlich für die Bereitstellung aller Mittel, die für die Durchführung dieser Arbeit notwendig waren. Außerdem hat er mir interessante Expeditionen nach Ny-Ålesund und, was mich besonders geprägt hat, einen Forschungsaufenthalt in Tokio ermöglicht. Besonders in der letzten Phase dieser Arbeit war er mir eine große Hilfe bei der Fertigstellung dieses Manuskriptes, durch die zum Teil sehr langen und intensiven Diskussionen mit wertvollen Anregungen und Vorschlägen.

Dr. Rolf Weller gebührt besonderer Dank für seine ständige Hilfe und Diskussionsbereitschaft im Laufe der Zeit und während vieler langer Telefongespräche zwischen Potsdam und Bremerhaven. Nicht zuletzt danke ich ihm für seine Geduld und Zeit die er aufgebracht hat, um meine Arbeit vom ersten Versuch über die verschiedensten Versionen und Überarbeitungen bis zur Endversion durchzuarbeiten und dabei immer noch aufbauende Worte übrig zu haben. Danke Rolf!

Dr. Andreas Herber danke ich für seine Betreuung und die Korrektur dieser Arbeit. Insbesondere in der letzten hektischen Zeit hat er mir durch seinen unerschütterliche Ruhe bei der Fertigstellung des Manuskriptes geholfen.

Dr. Peter Winkler danke ich für die Bereitstellung, die Einweisung in die Aufarbeitung der Bodenzonendaten der antarktischen Neumayer-Station sowie seine kritischen Bemerkungen und Hilfestellungen bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Dr. S. Aoki von der Universität Sendai, Japan, danke ich für die Bereitstellung der Bodenzonendaten von Ny-Ålesund und von der antarktischen Syowa Station. Die Diskussionen die ich mit ihm führte und die daraus entwickelten neuen Ideen, waren sehr wertvoll für meine Arbeit. Außerdem danke ich ihm und seiner Arbeitsgruppe für ihre Gastfreundschaft bei meinem Aufenthalt in Sendai und für die schönen Tage, die ich in dort verbringen durfte.

Prof. Dr. T. Yamanouchi vom NIPR Tokio, Japan, danke ich für dafür, daß er mir einen Forschungsaufenthalt an seinem Institut ermöglicht hat und für die herzliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe.

Dr. M. Wada danke ich für seine ständige Hilfsbereitschaft insbesondere während meines Aufenthaltes in Tokio, wodurch mir die Eingewöhnung in die japanische Kultur und Gesellschaft leichter gemacht wurde.

Eduard Claudius und Uwe Eckert haben mir bei jedem Computer-spezifischen Problem zur Seite gestanden und auf jede Frage eine Antwort parat gehabt. Vielen Dank Ihr beiden!

Frau I. Sass danke ich für ihre unersetzliche Hilfe und Beratung bei meinen Literaturrecherchen. Ohne diese Hilfe hätte der für diese Arbeit wichtige Literaturüberblick sicher an Qualität eingebüßt.

Für das Verständnis, die Motivation und ihren unerschütterlichen Glauben an mich möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei meiner Kollegin und Freundin Annette Rinke bedanken.

Edo Becker und Markus Rex, meinen beiden Zimmer-Kollegen, danke ich für die unterhaltsame Zeit in unserem Büro, in dem es immer sehr lebhaft zugeht. Außerdem waren sie immer bereit mir zu helfen und Probleme zu diskutieren.

Siegrid Debatin war mir in all der Zeit eine besondere Hilfe, wenn es darum ging 'mal eben schnell noch ein paar Daten von der Datenbank zu holen'. Danke!

Antje Weissheimer danke ich für die Aufarbeitung der antarktischen Bodenzonendaten der Neumayer-Station von 1992 und ihre meteorologische Interpretation dieses Material im Rahmen ihres Forschungspraktikums. Außerdem war sie mir eine große Hilfe meine Daten in Bezug auf dynamische Prozesse zu interpretieren.

Dr. Thomas Martin vom AWI Bremerhaven danke ich für seine Hilfe bei der Erstellung der Meereiskarten.

Der gesamten Arbeitsgruppe, Klaus Dethloff, Christoph Abbegg, Ines Hebestadt, Jürgen Gräser, Justus Notholt, Arndt Meyer, Roland Neuber, Patrick Rairoux, Patrick Scheuch, Jens Biele, Ralf Lehmann, Peter von der Gathen, Günther Schwarz, Michael Eisinger, und Dagmar Nagel sowie Hanne Notholt, Thomas Kulbe, Julia Boike und Paul Overduin und Christine Siegert aus der Geo-Gruppe möchte ich dafür danken, daß sie mir in jeder Phase der Arbeit geholfen haben, jeder auf seine Art und Weise.

Allen Mitarbeitern der Forschungsstelle Potsdam möchte ich für die gute Arbeitsatmosphäre während meiner gesamten Doktorarbeit danken.

Ein besonderer Dank geht an Ute Schwarz, der Stationsleiterin während meiner Meßkampagnen in Ny-Ålesund, die durch ihren unermüdlischen Einsatz geholfen hat, alle Messungen die ich geplant hatte auch durchführen zu können. Auch Hauke Schütt der Stationsingenieur der Koldewey-Station war immer bereit mir zu helfen, wenn es nötig war.

Ulla Hubberten und ihrer Familie danke ich ganz herzlich für ihre ständige Aufmunterung und für die spannenden Abende besonders in der letzten Phase meiner Arbeit

Meinem Vater Ingo Wessel und meinem Onkel Georg Dettleff danke ich dafür, daß sie sich die Zeit genommen haben meine Arbeit Korrektur zu lesen und mir viele Tips und Tricks zur Fertigung einer Doktorarbeit gegeben haben.

Bei meinen Eltern und meinem Bruder möchte ich mich von ganzem Herzen bedanken, da sie durch ihre Unterstützung und ihr uneingeschränktes Vertrauen das Erreichen dieses Ziels ermöglichten.

Nicht zuletzt danke ich meinem Freund Christoph Kleefeld der, obwohl er ebenfalls in der Endphase seiner Doktorarbeit steckt, oder gerade deshalb, mich so gut verstehen konnte und mich in kritischen Situationen immer unterstützt hat, kurz gesagt, immer für mich da war.

Allen Kollegen, Freunden und meiner Familie vielen Dank.