

**Untersuchungen der Saisonalität von
atmosphärischem Dimethylsulfid in der Arktis
und Antarktis**

**Investigations of the seasonality of atmospheric
dimethyl sulfide in the Arctic and Antarctica**

Christoph Kleefeld

Christoph Kleefeld

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung
Columbusstraße
D-27568 Bremerhaven

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die im Juli 1997 dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen vorgelegt wurde.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	4
Summary	7
Einleitung	9
1 Grundlagen	12
1.1 Der atmosphärische Schwefelkreislauf	12
1.2 Quellen von Dimethylsulfid (DMS)	14
1.3 Atmosphärische Umwandlungsprozesse von Dimethylsulfid	17
1.3.1 Senkenmechanismen	17
1.3.2 Übergang der DMS-Oxidationsprodukte in die Partikelphase	23
1.4 Klimarelevanz der biogenen Schwefelgase	28
2 Charakterisierung des antarktischen Meßortes	29
2.1 Geographische Lage der Neumayer-Station	29
2.2 Grundlagen zur lokalen Meteorologie	31
2.3 Grundlagen zur Spurenstoffverteilung	35
3 DMS-Meßverfahren	42
3.1 Probenahme	42
3.1.1 Probenahmesystem	43
3.1.2 Sammelstrategie	44
3.2 Analyse und Kalibrierung	44
3.2.1 Analysesystem	44
3.2.2 Kalibrierung	46
3.2.3 Auswertung und Datenaufbereitung	47
3.3 Bewertung der Messungen	49
3.3.1 Nachweisgrenze	49
3.3.2 Präzision	50
3.3.3 Richtigkeit	51
3.3.4 Lagerung	52
3.3.5 Diskussion	52
3.4 Seewasserproben	53
3.4.1 Analyse	53

4 Datenmaterial	54
4.1 Meßdaten	54
4.1.1 Ionische Komponenten des Aerosols	54
4.1.2 Meteorologische Daten	55
4.1.3 Chlorophyll <i>a</i> -Verteilung	55
4.1.4 Meereisbedeckung	55
4.2 Modellberechnungen	56
4.2.1 Luftmassentrajektorien	56
4.2.2 Hydroxylradikal-Konzentrationen	57
5 Ergebnisse der antarktischen Messungen	60
5.1 Dimethylsulfid	60
5.1.1 Atmosphärische DMS-Zeitreihe	60
5.1.2 DMS-Konzentrationen im Seewasser	65
5.2 Partikuläre DMS-Oxidationsprodukte	66
5.3 DMS-Datenvergleich innerhalb der Antarktis und Subantarktis	70
6 Diskussion der antarktischen Daten	74
6.1 Diskussion der DMS-Einflußfaktoren	74
6.1.1 Räumliche und zeitliche Variation der Quellstärke	74
6.1.2 Transportprozesse	84
6.1.3 Oxidationspotential der Troposphäre	91
6.2 Diskussion der DMS-Zeitreihe	97
6.2.1 Der Zeitraum vom 22.6. bis zum 31.7.1992	97
6.2.2 Der Zeitraum vom 1.8. bis zum 30.11.1992	102
6.2.3 Der Zeitraum vom 1.12.1992 bis zum 1.2.1993	104
6.2.4 Das Konzentrationsmaximum im Frühjahr	106
6.3 Abschließende Diskussion zur Produktausbeute der DMS-Oxidation	109
6.3.1 Atmosphärisches DMS-Reservoir	109
6.3.2 Produktausbeute	110
6.3.3 MSA-zu-nss-Sulfat-Verhältnis	115
7 Arktische DMS-Messungen und bipolarer Datenvergleich	118
7.1 Beschreibung der arktischen Meßkampagnen	118
7.2 Anthropogener Spurenstoffeintrag in die arktische Troposphäre	119
7.2.1 Meteorologische Prozesse	120
7.2.2 Relevanz der chemischen Zusammensetzung des Arctic Haze für den Schwefelhaushalt	121

7.3 Ergebnisse der arktischen DMS-Messungen	123
7.3.1 Beschreibung der Datenreihen	123
7.3.2 Vergleich der DMS-Konzentrationen mit den Ergebnissen anderer arktischer DMS-Messungen	127
7.4 Interpretation und Diskussion der arktischen Daten	128
7.4.1 Die DMS-Konzentrationsniveaus	128
7.4.2 Oxidations-Effizienz der Atmosphäre	132
7.4.3 Vertikalverteilung von DMS	136
7.5 Vergleich der arktischen und antarktischen DMS-Daten	138
Literaturverzeichnis	143
Datenanhang	155
Danksagung	

Zusammenfassung

Während der Überwinterung 1992/93 sind an der antarktischen Forschungsstation "Neumayer" (71°S, 8°W) Messungen von atmosphärischem Dimethylsulfid (DMS) durchgeführt worden. Die resultierende DMS-Zeitreihe überdeckt den Zeitraum vom 22. Juni 1992 bis zum 1. Februar 1993 und wird durch die zeitgleiche routinemäßige Erfassung der Konzentrationen der partikulären DMS-Oxidationsprodukte MSA und Sulfat ergänzt. Den antarktischen DMS-Daten werden Ergebnisse arktischer DMS-Messungen gegenübergestellt. Die arktischen DMS-Zeitreihen wurden nahe der Siedlung Ny-Ålesund (78°N, 12°O) auf Spitzbergen gewonnen und erfassen die Zeiträume vom 22. März bis zum 9. Mai 1994 und vom 19. April bis zum 10. Juni 1995.

Die antarktischen DMS-Mischungsverhältnisse variieren zwischen 0,2 und 75 pptv. Vorbehaltlich der fehlenden Konzentrationen im Herbst weist die DMS-Zeitreihe einen Jahresgang mit minimalen DMS-Mischungsverhältnissen um 0,8 pptv während der Monate August bis November auf. Im Juli wird ein exponentieller Konzentrationsrückgang um 44% pro Woche beobachtet, im Dezember erfolgt ein exponentieller Anstieg der DMS-Mischungsverhältnisse um 61% pro Woche.

Während des antarktischen Sommermonats Januar 1993 nehmen die DMS-Mischungsverhältnisse mittlere Werte um 30 pptv an und sind somit um etwa eine Größenordnung niedriger als die Werte vergleichbarer Messungen im Südlichen Ozean. Eine Trajektorienanalyse zeigte, daß Luftmassen im Mittel einen 5 Tage dauernden Transport über den antarktischen Kontinent erfahren, bevor sie die Station erreichen. Die niedrigen DMS-Mischungsverhältnisse erklären sich daher aus der DMS-Oxidation während des Luftmassentransportes über die DMS-quellfreien Gebiete des antarktischen Kontinents.

Während der Polarnacht im Juni 1992 nehmen die DMS-Mischungsverhältnisse ebenfalls mittlere Werte um 30 pptv an. Auf eine signifikante DMS-Emission des südpolaren Ozeans während der Herbstmonate März und April weisen die Fernerkundungsdaten zur biologischen Produktivität, parametrisiert durch Chlorophyll *a*-Konzentrationen, sowie die Ergebnisse einer Literaturrecherche bezüglich DMS-Emissionsraten hin. Gleichzeitig besitzt die Atmosphäre eine geringe Oxidations-Effizienz. Modellierte Hydroxylradikal-Konzentrationen für eine Breite von 65°S nehmen im März und April Werte zwischen 1,7 und 0,3 · Moleküle/cm³ an, so daß die atmosphärische Lebensdauer von DMS bezüglich der Reaktion DMS + OH 10 Tage überschreitet. Aufgrund der geringen Oxidations-Effizienz wird eine mögliche atmosphärische Anreicherung von DMS postuliert, worauf sich die vergleichsweise hohen DMS-Konzentrationen im Juni zurückführen lassen. Diese mögliche Akkumulation von DMS definiert im Gegensatz zur marinen DMS-Emission ein at-

mosphärisches DMS-Reservoir.

Der exponentielle Rückgang der DMS-Mischungsverhältnisse während der Polarnacht im Juli wird durch die Gleichung:

$$[\text{DMS}](t) = 35,5 \text{ pptv} \cdot \exp(-t/12 \text{ Tage})$$

beschrieben. Dieser Rückgang läßt sich lediglich durch chemische Prozesse erklären, welche die Gegenwart von BrO - oder NO_3 -Radikalen mit Mischungsverhältnissen von:

$$[\text{BrO}] = 0,12 \text{ pptv} \text{ oder } [\text{NO}_3] = 0,03 \text{ pptv}$$

erfordern. Die atmosphärische Lebensdauer von DMS bezüglich dieser Prozesse entspricht der, in der Gleichung aufgeführten Skalenzeit von 12 Tagen.

Der Konzentrationsanstieg der DMS-Werte im Sommer korreliert mit dem Rückgang der Meereisbedeckung, parametrisiert durch die meridionale Meereisausdehnung entlang 8°W , und resultiert daher aus der Aktivität mariner DMS-Quellen.

Die DMS-Datenreihe und die MSA- bzw. nss-Sulfat-Zeitreihen weisen bezüglich der Winterminima eine unterschiedliche Phasenlage auf, wobei die DMS-Konzentrationen ihre Minima im Jahresverlauf etwa vier Monate später erreichen. Der Anstieg der Aerosolkonzentrationen fällt in diesen Zeitraum minimaler DMS-Werte und bestimmt sich auf den Zeitpunkt von 30 Tagen nach dem DMS-Konzentrationsrückgang. Bezüglich der Sommermaxima ist keine Phasenverschiebung zu beobachten.

Der Jahresgang der partikulären DMS-Oxidationsprodukte wird aus dem Zusammenwirken eines atmosphärischen und eines marinen DMS-Reservoirs abgeleitet. Der Abbau des atmosphärischen DMS-Reservoirs im Winter stimuliert den Anstieg der Aerosolkonzentrationen. Der Beitrag von Ferntransportprozessen während dieses Zeitraums zur zeitlichen Entwicklung der MSA- und nss-Sulfat-Konzentrationen wird als gering eingeschätzt, da ein effektiver polwärtiger Ferntransport durch die Lage der Neumayer-Station im Polarwirbel, der bis auf eine Höhe von 3 km in die Troposphäre reicht, verhindert wird. Die Ausbildung der Sommermaxima der partikulären Schwefelkomponenten resultiert aus der beginnenden Aktivität mariner DMS-Quellen.

Der DMS-Oxidationsmechanismus während der Polarnacht, die Reaktion von DMS mit BrO - oder NO_3 -Radikalen, führt zu einer höheren Produktausbeute an nss-Sulfat relativ zu MSA. Dieser Ansatz kann eine Erklärung für den Jahresgang des MSA-zu-nss-Sulfat-Verhältnisses liefern.

Die ermittelten arktischen DMS-Mischungsverhältnisse variieren 1994 zwischen 0,1 und 90 pptv bzw. 1995 zwischen 0,5 und 140 pptv. Aus der DMS-Zeitreihe des

Jahres 1994 läßt sich das Einsetzen der marinen DMS-Produktion auf etwa Mitte April bestimmen. Damit setzt eine signifikante DMS-Emission im Bereich des arktischen Meßortes relativ zu Mittwinter etwa zwei Monate früher ein als im Bereich des antarktischen Meßortes.

Summary

Measurements of atmospheric dimethylsulfide (DMS) were performed at Neumayer station, Antarctica (71°S, 8°W) during the overwintering campaign 1992/93. The resulting DMS time series covers the period from June 22nd, 1992 to February 1st, 1993. Routinely derived concentrations of the particulate DMS oxidation products methanesulfonate (MSA) and sulfate supplement the DMS record. The DMS data from Antarctica are compared with results of DMS measurements in the Arctic. The arctic DMS data series were obtained near Ny-Ålesund, Spitsbergen (78°N, 12°E) and cover the time periods from March 22nd to May 9th, 1994 and from April 19th to June 10th, 1995.

The antarctic DMS mixing ratios range from 0.2 to 75 pptv. The DMS time series indicates a seasonality with lowest concentrations during the period from August to November and an average mixing ratio of 0.8 pptv. In July the DMS concentrations dropped with an exponential decline rate of about 44% per week. In December an exponential increase of 61% per week could be observed.

During the antarctic summer month January 1993 mean DMS mixing ratios of 30 pptv were detected. These concentrations are about one order of magnitude lower than results of comparable measurements above the Southern Ocean. An analysis of 5-day backward trajectories revealed that on average air masses originate from the antarctic continent. The low DMS mixing ratios are explained by DMS oxidation during the air mass transport above the DMS source free antarctic continent.

The average DMS mixing ratio found during the polar night in June 1992 was 30 pptv. Remote sensing data of chlorophyll *a* concentrations, a parametrization for the biological productivity, and literature data of DMS emissions show a significant DMS emission of the Southern Ocean during the autumn months March and April. At the same time the oxidation efficiency of the atmosphere is very low. Modelling of hydroxyl radical concentrations carried out for a latitude of 65°S and the months March and April yields concentrations ranging between 1.7 and $0.3 \cdot 10^4$ molecules/cm³. The calculation of the atmospheric lifetime of DMS based on the reaction of DMS + OH, considering the modelled OH concentrations yielded in values higher than 10 days. The low oxidation efficiency suggests an atmospheric accumulation of DMS leading to the observed high DMS concentrations in June. In contrast to the marine DMS emissions the possible DMS accumulation defines an atmospheric DMS reservoir.

The exponential decrease of the DMS mixing ratios during the polar night in June can be described by the following equation:

$$[\text{DMS}](t) = 35.5 \text{ pptv} \cdot \exp(-t/12 \text{ days}).$$

Due to the lack of OH radicals the decrease may be explained by chemical processes which require the presence of BrO or NO₃ radicals with mixing ratios of:

$$[\text{BrO}] = 0,12 \text{ pptv} \text{ or } [\text{NO}_3] = 0,03 \text{ pptv}.$$

The atmospheric lifetime of DMS due to these processes is equivalent to the time scale of 12 days in the exponent of the equation above.

The increase of the DMS concentrations in summer correlates with the sea ice retreat which is parameterized by the meridional sea ice extent along a longitude of 8°W and results from the activity of marine DMS sources.

The DMS time series and the MSA and nss sulfate time series show a different temporal pattern since the DMS concentration reach their minimum about four months later in the course of the year. The increase of the aerosol concentrations coincide with low DMS winter values and could be determined to occur 30 days after the DMS decrease. No phase difference could be observed in the timing of the corresponding summer maxima.

The annual cycle of the particulate DMS oxidation products is explained by the interplay between an atmospheric and a marine DMS reservoir. The depletion of the atmospheric DMS reservoir in winter stimulates the increase of the aerosol concentrations. Long-range air mass transport seems to have little influence on the temporal pattern of the MSA and nss-sulfate concentrations. Air mass advection from lower latitudes is negligible since Neumayer station is situated within the area surrounded by the polar vortex, which is also present in the troposphere above 3 km. The summer levels of the particulate sulfur species are attributed to the beginning activity of marine DMS sources.

The proposed DMS oxidation by BrO or NO₃ radicals during the polar night favours the yield of nss-sulfate versus MSA and gives an explanation for the annual cycle of the MSA to nss-sulfate ratio.

In the Arctic the measured DMS mixing ratios varied between 0.1 and 90 pptv in 1994 and between 0.5 and 140 pptv in 1995. The DMS time series of 1994 indicates an onset of the marine DMS emission in mid-April. In comparison with the antarctic measuring site a significant DMS emission could be observed about two months earlier relative to midwinter in the Arctic.

Einleitung

Die Atmosphärenchemie bedient sich zur Untersuchung biogeochemischer Prozesse des Konzepts von Kreisläufen chemischer Elemente. Die Bedeutung des Elementes Schwefel innerhalb der biogeochemischen Zyklen leitet sich sowohl aus seiner Einbindung in den Stoffwechsel aller Organismen als auch aus seiner Wechselwirkung mit reaktiven Sauerstoff-Verbindungen in der Atmosphäre ab. Zudem wird das Interesse am atmosphärischen Schwefelkreislauf durch die Zunahme anthropogener Schwefel-emissionen stimuliert. So lassen sich etwa 80% der nordhemisphärischen Schwefel-emissionen auf die Aktivität anthropogener Quellen zurückführen [Berresheim *et al.*, 1995].

In den 70er Jahren wurde die leichtflüchtige Schwefelverbindung Dimethylsulfid (DMS), ein Abgabeprodukt des marinen Phytoplanktons, in der ozeannahen Luftschicht entdeckt [Maroulis und Bandy, 1977; Lovelock *et al.*, 1972]. Diese Untersuchungen sowie nachfolgende Feldmessungen dokumentierten, daß Dimethylsulfid in der marinen Troposphäre bezogen auf mittlere Emissionsraten die dominierende biogene Schwefelverbindung darstellt. Im globalen Maßstab liefert die DMS-Exhalation den größten Beitrag zur natürlichen Emission gasförmiger Schwefelverbindungen [Berresheim *et al.*, 1995].

Als Vorläufer von wolkenphysikalisch relevanten Aerosolen erlangt Dimethylsulfid Bedeutung für atmosphärische Prozesse. Durch die Einwirkung der Aerosole auf den atmosphärischen Strahlungshaushalt kann der Strahlungsfluß und die Temperatur an der Ozeanoberfläche und damit auch die Produktivität des Phytoplanktons reguliert werden. Aufgrund dieser Kausalität postulierten Charlson *et al.* [1987] einen Rückkopplungsmechanismus, der klimastabilisierend wirken kann und somit dem Treibhauseffekt entgegengerichtet wäre. Einen zusätzlichen Aspekt erhält die nach den Initialen ihrer Autoren benannte CLAW-Hypothese unter den antarktischen Bedingungen des stratosphärischen Ozonabbaus. Diskutiert wird eine mögliche Adaption von DMS-produzierenden Algenspezies des Antarktischen Ozeans an den erhöhten UV-B-Strahlungsfluß, so daß diese DMS-Produzenten gegenüber weniger resistenten Algenspezies einen Wachstumsvorteil genießen können [Liss *et al.*, 1994].

Polargebiete

In der vorliegenden Arbeit kommen Daten beider Polargebiete zur Auswertung, wobei der Schwerpunkt auf den antarktischen Messungen liegt. Die Polargebiete sind durch den ausgeprägten Wechsel zwischen Polartag und Polarnacht charakterisiert, so daß sich bei der Untersuchung von chemischen Prozessen in der Atmosphäre für definierte Zeiträume photochemische Reaktionen ausschließen lassen.

Die antarktische Troposphäre ist aufgrund der geographischen Lage der Antarktis und der atmosphärischen Zirkulation der Südhemisphäre weitgehend unbeeinflusst durch anthropogene Luftbeimengungen. Zudem besitzt der antarktische Kontinent wegen der Eisbedeckung nahezu keine Spurenstoffquellen, so daß Spurenstoffe antransportiert werden müssen. Aus diesen Gründen ermöglicht der antarktische Meßort ein Studium des Schwefelkreislaufs unter den Bedingungen einer unbelasteten Hintergrund-Atmosphäre. Darüberhinaus stellt das polare Eis ein Archiv für die Ausprägung vergangener Klimate dar. Anhand der Deposition partikulärer DMS-Oxidationsprodukte im Eis könnte eine mögliche Wechselwirkung zwischen der Biosphäre und der Klimaausprägung aufgezeigt werden. Erforderlich ist sowohl die Kenntnis der DMS-Umwandlungsrate als auch die Kenntnis der Transferfunktion.

Im Gegensatz zu den antarktischen luftchemischen Verhältnissen ist die arktische Troposphäre im Winter durch den Eintrag anthropogener Spurenstoffe gekennzeichnet, die eine Störung des natürlichen Schwefelkreislaufs verursachen. Aus dieser Luftverunreinigung resultiert im arktischen Frühjahr das Phänomen des *Arctic Haze*.

Meßkampagnen

Das Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, betreibt in der Antarktis die Forschungsstation "Neumayer" (70° 39'S, 8° 15'W). Während der Überwinterung 1992/93 (Ant92) ist in einem Zeitraum von etwa acht Monaten atmosphärisches DMS sowie in einem geringeren Umfang marines DMS gemessen worden. Komplettiert wird die atmosphärische DMS-Datenreihe durch die Jahregänge der partikulären DMS-Oxidationsprodukte Methansulfonat (MSA) und Nicht-Seesalz-Sulfat (nss-Sulfat). Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Aerosols gehört zum Routinemeßprogramm der Station und ist von dem Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg durchgeführt worden. Seit 1995 werden diese Messungen vom Alfred-Wegener-Institut betreut.

Der antarktischen DMS-Datenreihe werden kürzere DMS-Zeitreihen aus der Arktis gegenübergestellt. Die Beprobung von atmosphärischem DMS sowie die nachfolgende Analyse der Proben erfolgte nahe der Siedlung Ny-Ålesund (78° 55'N, 11° 56'O) auf Spitzbergen, wo das Alfred-Wegener-Institut die Forschungsstation "Koldewey" betreibt. Die Meßreihen erfassen jeweils etwa zwei Monate der Frühjahre 1994 (Ark94) und 1995 (Ark95). Die Meßkampagne Ark95 war dabei in das EU-Forschungsprojekt ARCTOC (*Arctic Tropospheric Ozone Chemistry*) eingebunden.

Zielsetzung

Die ermittelten DMS-Konzentrationen tragen zunächst zu dem Wissensstand über die globale Verteilung dieser Schwefelverbindung in der Atmosphäre bei. Insbesondere liegen in den Polargebieten aufgrund ihrer Abgeschiedenheit wenig Daten über einen längeren Zeitraum zur DMS-Verteilung vor.

Seit 1983 werden an der Neumayer-Station die partikulären DMS-Oxidationsprodukte MSA und nss-Sulfat gemessen. Da der antarktische Kontinent nahezu quellenfrei ist, stellt der umliegende südpolare Ozean durch die Emission von DMS eine potentielle Quelle für diese schwefeltragenden Partikel dar. Die mehrjährigen MSA- und nss-Sulfat-Datenreihen weisen eine ausgeprägte Saisonalität mit Konzentrationsmaxima im Sommer und Konzentrationsminima im Winter auf [Minikin *et al.*, 1997]. Ebenso wird die DMS-Emission des südpolaren Ozeans durch die Variation der Meereisbedeckung und durch den Vegetationszyklus des Phytoplanktons einer saisonalen Schwankung unterliegen. Mit den antarktischen DMS-Messungen der vorliegenden Arbeit verbinden sich folgende Fragestellungen:

- Welche Prozesse bestimmen die Dynamik der gemessenen atmosphärischen DMS-Konzentrationen?
- Lassen sich die beobachteten MSA- und nss-Sulfat-Jahresgänge aus der DMS-Emission des südpolaren Ozeans ableiten?
- Ergeben sich Unterschiede hinsichtlich der DMS-Einflussfaktoren im Vergleich zum arktischen Meßort?

Da die relevanten Prozesse eine großräumige Skala einnehmen, werden die lokal ermittelten Daten durch Fernerkundungsdaten zur Meereisbedeckung und zur biologischen Produktivität des Ozeans sowie durch globale Modellrechnungen zum Luftmassentransport und zur Oxidations-Effizienz der Atmosphäre ergänzt.

Inhaltsübersicht

Das nachfolgende 1. Kapitel beinhaltet Grundlagen zum atmosphärischen Schwefelkreislauf, wobei der Schwerpunkt auf einer Darstellung der atmosphärischen Umwandlungsprozesse von DMS liegt. Das 2. Kapitel dient einer Charakterisierung der meteorologischen und luftchemischen Verhältnisse des antarktischen Meßortes. Eine Beschreibung des DMS-Meßverfahrens sowie eine quantitative Beurteilung seiner Güte schließen sich in Kapitel 3 an. Im 4. Kapitel sind die in dieser Arbeit verwendeten sekundären und tertiären Daten aufgeführt. Die Ergebnisse der antarktischen DMS-Messungen werden im Kapitel 5 beschrieben und mit anderen DMS-Daten der Südhemisphäre verglichen. Ferner stellt das Kapitel der DMS-Zeitreihe die Jahresgänge der partikulären DMS-Oxidationsprodukte gegenüber. In dem folgenden 6. Kapitel werden zunächst die Prozesse diskutiert, die den DMS-Konzentrationsverlauf in der Antarktis bestimmen können. Vor diesem Hintergrund erfolgt im 2. Teil des Kapitels eine Interpretation der DMS-Zeitreihe. Diese wird in einen Zusammenhang mit den MSA- und nss-Sulfat-Datenreihen gestellt. Eine Beschreibung der Ergebnisse der arktischen DMS-Messungen sowie ein Vergleich der bipolaren DMS-Daten schließt sich im letzten Kapitel an.

Kapitel 1

Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über den derzeitigen Wissensstand zum atmosphärischen Schwefelkreislauf. Den Schwerpunkt bildet eine Beschreibung der atmosphärischen Umwandlungsprozesse von Dimethylsulfid. Das Kapitel schließt mit einer Darstellung der Klimarelevanz biogener Schwefelgase.

1.1 Der atmosphärische Schwefelkreislauf

Der natürliche atmosphärische Schwefelkreislauf beschreibt sowohl Austauschprozesse zwischen der Atmosphäre und den Reservoiren Biosphäre, Hydrosphäre und Pedosphäre als auch Umwandlungs- und Transportprozesse innerhalb dieser Reservoirs.

Die Beiträge der Biosphäre, Hydrosphäre und Pedosphäre sowie der Beitrag anthropogener Quellen zum globalen Schwefelhaushalt sind nach Berresheim *et al.* [1995] in Tabelle 1.1 abgeschätzt. Aufgeführt werden die Emissionsraten verschiedener Schwefelverbindungen. Die Bestimmung globaler Emissionsraten ist generell mit Unsicherheiten behaftet, da die Quellen eine hohe zeitliche und räumliche Variabilität aufweisen. Die Abschätzungen zeigen, daß Sulfat-Aerosole die dominierenden Träger von Schwefel in die Atmosphäre sind. Dabei werden global 40 bis 320 Tg S/Jahr in Form von Seesalz-Aerosolen von den Ozeanen freigesetzt. Aufgrund ihres Durchmessers sedimentieren Seesalz-Aerosole rasch, so daß sie für den Schwefelhaushalt lediglich im regionalen Maßstab von Bedeutung sind und in der globalen Bilanz vernachlässigt werden können. Der Schwefel-Eintrag in die Atmosphäre durch natürliche gasförmige Schwefelverbindungen wird auf insgesamt 25 bis 40 Tg S/Jahr [Berresheim *et al.*, 1995] geschätzt. Er wird von dem anthropogenen SO₂-Ausstoß, der etwa 70 Tg S/Jahr ausmacht, deutlich übertroffen [Berresheim *et al.*, 1995]. Die anthropogenen Quellen umfassen sowohl industrielle Prozesse und die fossile Energienutzung als auch die Biomassenverbrennung, da nach Bates *et al.* [1992] etwa 95% aller Brände durch menschliche Aktivitäten ausgelöst werden. Auf der Nordhemisphäre tragen anthropogene Quellen ca. 80% zur gesamten Schwefel-Emission bei während auf der Südhemisphäre sich dieser Prozentsatz zu 30% bestimmt [Berresheim *et al.*, 1995].

Tabelle 1.1 Abschätzung der globalen Schwefelemissionen (in Tg S/Jahr) nach Berresheim *et al.* [1995].

Quelle	SO ₂	H ₂ S	DMS	CS ₂	COS	SO ₄
Biomasse- verbrennung	2,8	<0,01	-	<0,01	0,08	0,1
Ozeane	-	<0,3	15-25	0,08	0,17	40-320
Feuchtgebiete	-	0,006-1,1	0,003-0,68	0,0003-0,06	0,0006-0,12	-
Pflanzen und Böden	-	0,17-0,53	0,05-0,16	0,02-0,05	0,01-0,03	2-4
Vulkane	7-8	0,5-1,5	-	-	0,01	2-4
anthropogene Quellen	70			2,2 ¹		2,2

¹Summe der Emissionen von H₂S, DMS, CS₂ und OCS

Die in der Tabelle 1.1 aufgeführten, überwiegend von natürlichen Quellen emittierten Gase

CH ₃ SCH ₃	Dimethylsulfid (DMS)
COS	Carbonylsulfid
CS ₂	Kohlenstoffdisulfid
H ₂ S	Schwefelwasserstoff

werden als biogene Schwefelverbindungen bezeichnet. Dieser Klassifizierung entsprechen ebenfalls die Spurengase

CH ₃ S ₂ CH ₃	Dimethyldisulfid (DMDS)
CH ₃ SH	Methylmerkaptan (MeSH),

die jedoch für den globalen Schwefelhaushalt weniger relevant sind. Der dominierende biogene Träger von Schwefel in die Atmosphäre ist Dimethylsulfid, welches mit Emissionsraten zwischen 15 und 25 Tg S/Jahr an der Oberfläche der Ozeane freigesetzt wird [Berresheim *et al.*, 1995].

In den biogenen Schwefelgasen liegen die Schwefelatome in der Oxidationsstufe -II vor, woraus sich die Reaktivität dieser Verbindungen ableitet. Mit Ausnahme von COS, welches nahezu chemisch inert ist, werden die reduzierten Schwefelverbindungen in der Troposphäre durch chemische Prozesse in S(+VI)-Verbindungen überführt. Diese sind unter atmosphärischen Bedingungen chemisch stabil und liegen als Sulfat- sowie in vergleichsweise geringeren Konzentrationen als Methansulfonat-Partikel vor. Die atmosphärische Verweildauer der biogenen Schwefelverbindungen.

ausgenommen COS, beträgt Tage bis Wochen. Für Carbonylsulfid ergibt sich eine atmosphärische Verweildauer von etwa 4 Jahren [Chin und Davis, 1995]. Aufgrund seiner geringen Reaktivität kann COS in die Stratosphäre gelangen. Dort wird COS photolytisch und bildet somit eine Schwefelquelle für die stratosphärische Sulfat- bzw. JUNGE-Schicht. Nach Modellrechnungen von Chin und Davis [1995] ist der Beitrag von COS zur Sulfat-Schicht jedoch als gering einzuschätzen. Diese Autoren bestimmten die stratosphärische COS-Lebensdauer auf etwa 10 Jahre, so daß etwa 91% des gesamten COS wieder in die Troposphäre diffundieren kann, bevor es dem Partikelbildungsprozeß zur Verfügung steht.

1.2 Quellen von Dimethylsulfid

Dimethylsulfid wird in der marinen und terrestrischen Biosphäre durch assimilatorische Sulfatreduktion gebildet. Die mittleren globalen DMS-Emissionen verschiedener biogeographischer Regionen sind, abgeschätzt nach Berresheim *et al.* [1995], in Tabelle 1.2 aufgeführt. Mit dem Begriff Feuchtgebiete werden Salzwiesen, Marschgebiete, Wattgebiete und Sümpfe zusammengefaßt. Die Ozeane stellen demnach die dominierende globale DMS-Quelle dar, während Feuchtgebiete, Pflanzen und Böden als Quellgebiete von lokaler und regionaler Bedeutung sind. Die Abschätzung globaler Flüsse ist wegen der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Quellen mit Unsicherheiten behaftet, die sich in der Schwankungsbreite der Emissionsraten widerspiegeln. Zusätzliche Unsicherheiten ergeben sich bei der Berechnung ozeanischer Emissionen aus der notwendigen Parametrisierung des Gasaustausches zwischen Ozean und Atmosphäre. Für die DMS-Freisetzung aus marinen Quellen finden sich in der Literatur Werte zwischen 15 Tg S/Jahr [Bates *et al.*, 1992; Erickson *et al.*, 1990] und 19 – 51 Tg S/Jahr [Andreae, 1988], basierend auf Feldmessungen und Modellberechnungen. Anthropogene Quellen liefern einen zu vernachlässigenden Beitrag zur globalen DMS-Freisetzung [Berresheim *et al.*, 1995].

Tabelle 1.2 Abschätzung der globalen DMS-Emissionen (in Tg S/Jahr) verschiedenener Quellen [Berresheim *et al.*, 1995].

Quelle	Emissionsrate
Ozeane	15 – 25
Feuchtgebiete	0,003 – 0,68
Pflanzen und Böden	0,05 – 0,16

Marine Biosphäre

Dimethylsulfid entsteht in der marinen Biosphäre aus der Spaltung von Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$), das von Algen in der euphotischen Schicht der Ozeane synthetisiert wird. Hauptproduzenten sind Mikroalgen (Phytoplankton) im offenen Ozean und Makroalgen im Litoral [Karsten, 1991]. Die physiologische Funktion von DMSP ist die Regulation des osmotischen Druckes innerhalb der Algenzellen, so daß nach einem Salzstreß die Anpassung der Algen an das

veränderte Habitat erfolgen kann. Erhöhte Salinitäten können zum Absterben der Algen durch Dehydration und durch die toxischen Eigenschaften der Seesalz-Ionen führen. Neben der Osmolytfunktion wird die Bedeutung von DMSP als Vorläufer-substanz eines Bakterizids (Akrylsäure) und als Gefrierschutz für die Algenzellen in der Literatur diskutiert [Liss *et al.*, 1993]. Die DMSP-Produktion variiert mit den Algenspezies, so daß die Primärproduktivität vom DMSP-Gehalt entkoppelt ist, also eine Änderung der Phytoplankton-Zusammensetzung bei geringer Änderung der Primärproduktivität deutliche Unterschiede in der DMSP-Produktion verursachen kann [Saltzman, 1995].

Die Produktion von DMSP wird aufgrund der Osmolytfunktion durch den Salzgehalt des umgebenden Mediums stimuliert [Vairavamurthy *et al.*, 1985]. Ferner ist der DMSP-Gehalt abhängig von dem Nährstoffangebot, der Temperatur und der Lichtintensität. Ein verringertes Nährstoffangebot führt zu einer erhöhten Akkumulation von DMSP [Liss *et al.*, 1993]. Untersuchungen an antarktischen Makroalgen zeigten einen Anstieg der DMSP-Konzentrationen bei hohen Lichtintensitäten, niedrigen Temperaturen und hohen Salinitäten [Karsten, 1991]. Von besonderer Bedeutung hinsichtlich des Salzstresses ist das Meereis beider Polargebiete. Bei der Meereisbildung formen sich innerhalb des Eises Kanäle mit hohen Salzgehalten (Salzlaugekanäle) aus. Inkorporierte Algen wirken dem Salzstreß durch eine erhöhte Produktion von DMSP entgegen. Diese Algen gelangen beim saisonalen Rückgang des Meereises ins freie Wasser. Zusätzlich bewirkt das Abschmelzen des Eises die Zufuhr von Süßwasser, so daß sich im Oberflächenwasser eine vertikale stabile Schichtung ausbildet und eine vertikale Vermischung der Algen, der DMSP-Quelle, vermindert wird.

Die Umwandlung von DMSP in Dimethylsulfid kann sowohl innerhalb der Algenzellen, intrazellulär, als auch außerhalb der Algenzellen im Meerwasser, extrazellulär, erfolgen. Innerhalb der Algenzellen geht Dimethylsulfid aus der enzymatisch katalysierten Spaltung des DMSP hervor. Extrazelluläres DMSP wird durch mikrobiellen Abbau in DMS und Akrylsäure gespalten.

In den Zellen gebildetes DMS und intrazelluläres DMSP werden durch die Zerstörung von Algenzellen freigesetzt. Die Zellzerstörung kann durch Alterungsprozesse [Nguyen *et al.*, 1988] und durch Beweidung von Zooplankton [Dacey und Wakeham, 1986] ausgelöst werden. Zusätzlich inkorporiert Zooplankton mit der Aufnahme von Phytoplankton DMSP, das durch Verdauungsprozesse in DMS umgewandelt und nachfolgend ausgeschieden wird [Dacey und Wakeham, 1986]. Die Abgabe von DMSP und DMS durch Stoffwechselaktivitäten wird als unbedeutend eingeschätzt [Liss *et al.*, 1993].

Das freigesetzte DMS wird aus dem Meerwasser durch Photooxidation, biologischen Verbrauch und Transfer in die Atmosphäre entfernt, wobei der biologische Verbrauch die Hauptsenke darstellt [Saltzman, 1995]. Wegen des kleinen Absorptionsquerschnittes von DMS im ultravioletten und im sichtbaren Spektralbereich, wird DMS nur in Gegenwart von Photosensibilisierern zu Dimethylsulfoxid (DMSO) photolysiert. Marine Bakterien verbrauchen DMS oder oxidieren DMS zu DMSO. Bakterielle und photochemische Reduktion von DMSO liefert wieder DMS.

Transfer Ozean–Atmosphäre

Atmosphärische DMS-Konzentrationen sind mehrere Größenordnungen niedriger als ihre Gleichgewichtskonzentrationen im Meerwasser [Andreae, 1988], so daß DMS kontinuierlich vom Ozean an die Atmosphäre abgegeben wird. Der Transfer eines Gases durch die Grenzfläche Ozean/Atmosphäre erfolgt mittels molekularer und turbulenter Diffusion. Zur physikalischen Beschreibung des Gasaustausches wird in der Regel die Flußdichte eines Gases proportional zur Konzentrationsdifferenz des Gases durch die Grenzfläche gesetzt:

$$F = K_W \cdot \left(c_f - \frac{c_g}{H} \right) \quad (1.1)$$

mit

\dot{F}	Flußdichte
K_W	Transfargeschwindigkeit
c_f	Konzentration des Gases im Wasser
c_g	Konzentration des Gases in der Atmosphäre
H	Henry-Konstante.

Die Transfargeschwindigkeit ist atmosphärenseitig eine Funktion der Turbulenz, parametrisiert durch die Windgeschwindigkeit, und ozeanseitig ist sie eine Funktion der kinematischen Viskosität des Solvens sowie der Diffusivität und der Löslichkeit des Gases [Saltzman, 1995]. Der Quotient aus kinematischer Viskosität und Diffusivität definiert die SCHMIDT-Zahl. Sowohl die kinematische Viskosität des Meerwassers als auch die Diffusivität des Dimethylsulfids sind von der Temperatur des Oberflächenwassers abhängig. Wegen der Übersättigung des Meerwasser mit DMS kann der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit vernachlässigt werden. Qualitativ zeigt sich bei einer sinkenden Wassertemperatur ein Anstieg der Viskosität, eine Abnahme der Diffusivität und somit ein Anstieg der resultierenden SCHMIDT-Zahl. Da die SCHMIDT-Zahl umgekehrt proportional zur Transfargeschwindigkeit ist, wird der Gasaustausch durch sinkende Wassertemperaturen bei konstanten Windgeschwindigkeiten vermindert. Über den Bereich der ozeanischen Temperaturen nimmt die DMS-Emission dabei um etwa einen Faktor von vier ab [Saltzman, 1995].

Ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Transfargeschwindigkeit und den genannten Variablen ist in geschlossener analytischer Form nicht angebbbar. DMS-Flußbestimmungen sind daher mit Unsicherheiten behaftet, die aus der Verwendung unterschiedlicher Parametrisierungen resultieren [Berresheim *et al.*, 1995; Saltzman, 1995].

1.3 Atmosphärische Umwandlungsprozesse von Dimethylsulfid

Das atmosphärische Schicksal von DMS ist zur Übersicht in Abbildung 1.1 [nach Berresheim und Eisele, 1996] dargestellt. Die einzelnen Reaktionsschritte werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

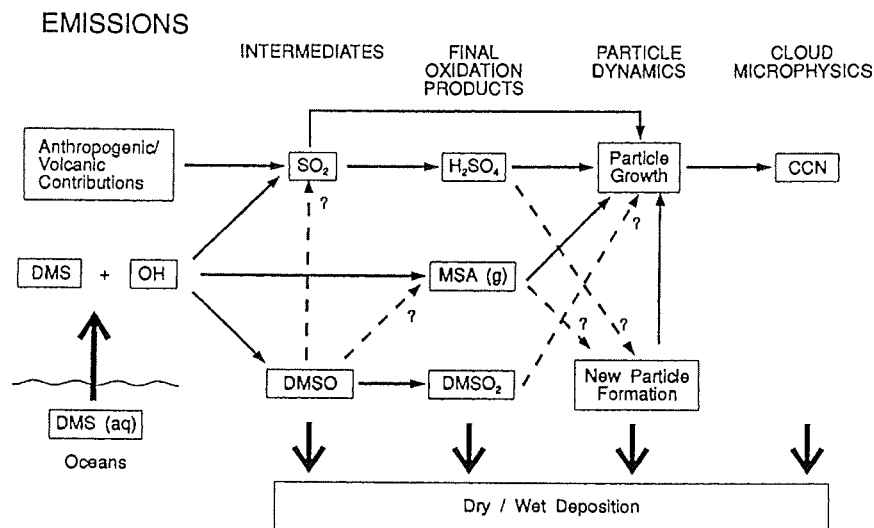


Abbildung 1.1 Übersicht der atmosphärischen Umwandlungsprozesse von DMS [nach Berresheim und Eisele, 1996].

1.3.1 Senkenmechanismen

Dimethylsulfid (CH₃SCH₃) wird durch chemische Prozesse aus der Atmosphäre entfernt. Depositionsmechanismen, die nasse Deposition sowie die trockene Deposition über Wasser- und Schneeoberflächen sind zu vernachlässigen, da DMS eine geringe Löslichkeit besitzt. Die dimensionslose Henry-Konstante nimmt für DMS, bezogen auf destilliertes Wasser und eine Temperatur von 20 °C, einen Wert von 0,071 an [Dacey *et al.*, 1984].

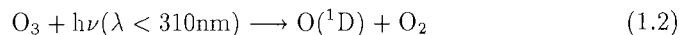
Die Umwandlung von DMS wird durch die Oxidation mit

- Hydroxyl-Radikalen (OH)
- Nitrat-Radikalen (NO₃)
- Halogenoxid-Radikalen

eingeleitet. Die Oxidation von DMS durch O_3 , NO_2 und HO_2 hat auf Grund der geringen Reaktionsgeschwindigkeiten keine Bedeutung für atmosphärische Prozesse [Turnipseed und Ravishankara, 1993]. Als dominierende Gasphasen-Endprodukte der DMS-Oxidation sind Schwefeldioxid (SO_2) und Methansulfonsäure (CH_3SO_3H , MSA) [Hatakeyama *et al.*, 1985; Yin *et al.*, 1990] sowie Dimethylsulfon ($CH_3S(O_2)CH_3$, $DMSO_2$) identifiziert worden. Unsicherheiten bestehen hinsichtlich der relativen Ausbeuten der genannten Produkte, resultierend aus unterschiedlichen Randbedingungen bei reaktionskinetischen Laboruntersuchungen [Berresheim *et al.*, 1995]. Der Oxidationsmechanismus von DMS ist in seiner Komplexität bezüglich einzelner Reaktionsschritte, den beteiligten Edukten und den zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht vollständig verstanden [Saltzman, 1995; Turnipseed und Ravishankara, 1993]. Daher beschränkt sich die Darstellung in diesem Abschnitt auf eine Beschreibung der Initialreaktionen und der Endprodukte, die in der Gasphase vorliegen.

Reaktion mit OH

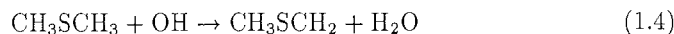
Der wichtigste Bildungsmechanismus für Hydroxyl-Radikale ist die Photolyse von Ozon durch die kurzwellige solare Einstrahlung und die anschließende Reaktion der angeregten Sauerstoffatome $O(^1D)$ mit H_2O :



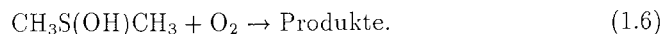
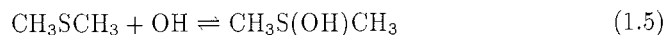
Die angeregten Sauerstoffatome $O(^1D)$ werden von vielen Stoßpartnern deaktiviert, so daß bei niedrigen Wasserdampf-Konzentrationen, wie sie in der polaren Atmosphäre vorzufinden sind, die Umwandlung von $O(^1D)$ zu OH weniger effektiv verläuft [Hausmann und Platt, 1994] als in niedrigeren Breiten.

Nach Hynes *et al.* [1986] erfolgt die DMS-Oxidation durch OH-Radikale auf zwei unterschiedlichen Reaktionspfaden. Die Oxidation wird über die Abstraktion eines Wasserstoffatoms oder über die Addition eines OH-Moleküls eingeleitet:

- Abstraktions-Mechanismus



- Additions-Mechanismus



Der Abstraktions-Mechanismus verzweigt in mehrere Reaktionskanäle, wobei der Pfad mit dem Methylthiyl-Radikal (CH_3S) als Zwischenprodukt von Bedeutung

ist. Die Reaktion von CH_3S mit O_2 , O_3 und NO_2 liefert über mehrere Zwischenstufen die Endprodukte $\text{MSA}_{(g)}$, SO_2 und Schwefeltrioxid (SO_3) [Turnipseed und Ravishankara, 1993].

Die DMS-Oxidation via Addition eines OH-Moleküls verläuft in Gegenwart von O_2 irreversibel. Endprodukte dieses Mechanismus sind SO_2 und DMSO_2 sowie $\text{MSA}_{(g)}$. Als Vorläufersubstanz von DMSO_2 wurde Dimethylsulfoxid ($\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$, DMSO) bestimmt [Barnes *et al.*, 1989], welches nahezu gaskinetisch mit OH reagiert [Hynes und Wine, 1996].

Das Verzweungsverhältnis zwischen Abstraktions- und Additions-Mechanismus ist nach Labormessungen von Hynes *et al.* [1986] temperaturabhängig. Abbildung 1.2 zeigt den relativen Anteil des Additions-Zweiges an der DMS-Oxidation als Funktion der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen dominiert der Additions-Mechanismus über den Abstraktions-Mechanismus. Da die beiden Reaktionspfade unterschiedliche Endprodukte hervorbringen, lassen sich aus der Kenntnis des Verzweungsverhältnisses Aussagen zur Produktausbeute der DMS-Oxidation ableiten. Die Produktausbeute wird in einem nachfolgenden Abschnitt behandelt.

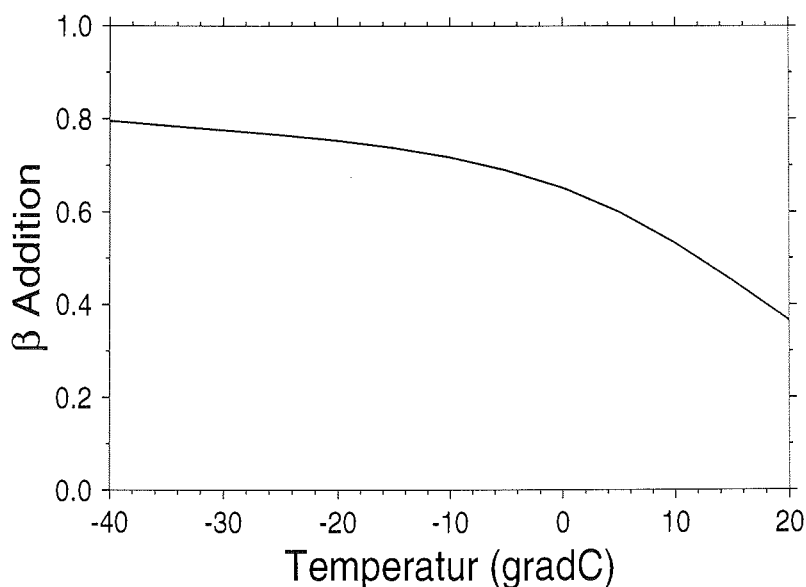


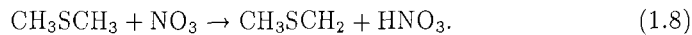
Abbildung 1.2 Das Verzweungsverhältnis β_{Addition} der Reaktion $\text{DMS} + \text{OH}$ bezüglich des Additions-Mechanismus in Abhängigkeit von der Temperatur, nach Hynes *et al.* [1986].

Reaktion mit NO_3

Das Nitrat-Radikal geht aus der Reaktion von Stickstoffdioxid (NO_2) mit Ozon hervor:



Unter Einwirkung von Sonnenstrahlung photolysiert das Nitrat-Radikal, so daß im Gegensatz zum DMS-Abbau durch OH-Radikale in den Tageslichtstunden, die DMS-Oxidation durch NO_3 bei Dunkelheit abläuft. Die Oxidation wird über die Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms eingeleitet [Jensen *et al.*, 1991]:



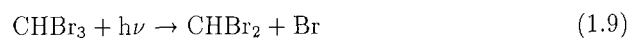
Die weitere Aufoxidierung des CH_3SCH_2 -Radikals und die resultierenden Endprodukte entsprechen der Kinetik der OH initiierten Wasserstoff-Abstraktion.

Reaktion mit Halogenoxiden

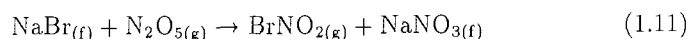
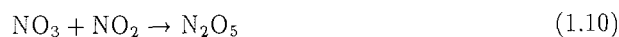
Dimethylsulfid kann ebenfalls durch die Halogenoxid-Radikale IO, ClO und BrO abgebaut werden [Barnes *et al.*, 1991]. Die Reaktionen von DMS mit IO und ClO besitzen für atmosphärische Prozesse wegen den niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten und den geringen, aus Modellen gewonnenen atmosphärischen Konzentrationen der Oxidantien, keine Relevanz [Barnes, 1993; Turnipseed und Ravishankara, 1993]. Die Senkenstärke des Jodoxids ist entgegen früheren Untersuchungen unbedeutend, da eine Neubestimmung der Reaktionskonstanten zu niedrigeren Werten führte und somit die Reaktion mit DMS langsam abläuft [Barnes, 1993]. Keine zu vernachlässigende Senke stellen die Reaktionen von DMS mit BrO-Radikalen dar. Modellrechnungen von Toumi [1994] ergaben unter Einbeziehung von Meßwerten atmosphärischer Konzentrationen von Brom-Verbindungen, daß global BrO zu etwa 10% an der DMS-Oxidation beteiligt ist.

Brom-Atome, die Vorläufer von Bromoxid, werden im wesentlichen durch zwei Prozesse freigesetzt, (i) durch die Photolyse von Bromoform (CHBr_3), das von Algen emittiert wird [Sturges *et al.*, 1992], und (ii) durch heterogene Reaktionen von Distickstoffpentoxid (N_2O_5) an Seesalz-Aerosolen:

- Photolyse von Bromoform

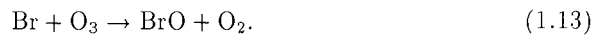


- heterogene Reaktion von Distickstoffpentoxid (N_2O_5) mit Natriumbromid (NaBr) und nachfolgende Photolyse

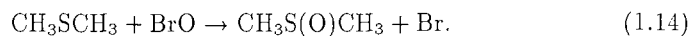




Die Brom-Atome reagieren weiter mit Ozon zu Bromoxid-Radikalen:



Als Produkte der Oxidation von DMS durch BrO-Radikale entstehen Dimethylsulfoxid (DMSO) und atomares Brom [Barnes *et al.*, 1991]:



Endprodukte der Oxidation von DMSO durch OH-Radikale sind Dimethylsulfon und Schwefeldioxid.

Relative Produktausbeute

Während hinsichtlich der Endprodukte aus der DMS-Oxidation in der Literatur Übereinstimmung herrscht, ist die relative und absolute Produktausbeute wegen des komplexen Oxidationsmechanismus, der den Initialreaktionen folgt, unsicher. Die Verteilung der Endprodukte wird durch mindestens vier Faktoren:

- die Temperatur
- die HO_x-Konzentrationen
- die NO_x-Konzentrationen
- die Deposition von Zwischenprodukten

bestimmt. Mit NO_x werden Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) zusammengefaßt.

Die Temperatur bestimmt bei der Oxidation durch OH-Radikale das Verzweigungsverhältnis [Hynes *et al.*, 1986], höhere Temperaturen begünstigen den Abstraktions-Mechanismus und damit die Bildung von SO₂ und SO₃ relativ zu MSA und DMSO [Yin *et al.* 1990; Plane, 1989.]

Die HO_x- und NO_x-Konzentrationen beeinflussen sowohl die Initialreaktionen als auch den weiteren Oxidationsmechanismus. Hohe HO_x-Konzentrationen fördern die DMS-Oxidation über den OH-Pfad, entsprechend nimmt bei hohen NO_x-Werten die Bedeutung der Reaktion von DMS mit NO₃ während der Nachtstunden zu. Weiterhin führt die DMS-Oxidation durch OH-Radikale in Gegenwart hoher NO_x-Konzentrationen zu einer erhöhten Ausbeute an MSA gegenüber SO₂, während bei Abwesenheit von NO_x weniger MSA gebildet wird [Barnes, 1993].

Berresheim *et al.* [1995] weisen darauf hin, daß schwefeltragende Peroxide (z.B. CH₃SCH₂OOH), die als Zwischenprodukte der DMS-Oxidation entstehen, durch

trockene und nasse Deposition weiteren Reaktionen entzogen werden können. Diese Prozesse führen modifiziertes DMS vor der Afoxidierung zu SO₂, SO₃ oder MSA wieder zum Ozean zurück. HO_x-Radikale beeinflussen die Ausbeute der schwefeltragenden Peroxide innerhalb des Abstraktions-Pfades, mit zunehmender HO_x-Konzentration erhöht sich die Konzentration an Peroxiden, die aus der Atmosphäre physikalisch entfernt werden können und dadurch die Ausbeute an SO₂, SO₃ und MSA vermindern.

Neben den Unsicherheiten bezüglich der relativen Produktausbeuten, besteht auch weiterhin Unklarheit über das eigentliche dominante Endprodukt der DMS-Oxidation in der marinen Grenzschicht. Feldmessungen sowohl von Bandy *et al.* [1992] als auch Huebert *et al.* [1993] ergaben, daß SO₂ nicht das Hauptoxidaionsprodukt darstellt. Deshalb diskutierten Bandy *et al.* [1992] die Rolle von SO₃ als dominantes Endprodukt. Modellrechnungen von Saltelli und Hjorth [1995] ergaben hingegen nur eine geringe Ausbeute an SO₃ bei der Oxidation. Feldmessungen von Berresheim *et al.* [1993] weisen auf DMSO als Hauptoxidaionsprodukt.

Atmosphärische Lebensdauer

Die atmosphärische Lebensdauer eines Spurengases ist definiert als die Zeit, in der ein Spurengas durch chemische Prozesse auf den e-ten Teil seiner Ausgangskonzentration abgefallen ist. Für eine Reaktion zweiter Ordnung ergibt sich die atmosphärische Lebensdauer τ dann aus der Integration des Geschwindigkeitsgesetzes zu:

$$\tau = \frac{1}{k \cdot c_{\text{Reaktand}}} \quad (1.15)$$

Es bezeichnet

k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
 c_{Reaktand} die Konzentration des Reaktanden.

In Tabelle 1.3 sind die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgeführt. Der OH-Oxidationsmechanismus, die Aufspaltung in einen Additions- und einen Abstraktionspfad, wird durch eine, beide Prozesse zusammenfassende, resultierende Reaktionskonstante beschrieben. Analog zum Verzweigungsverhältnis zeigt die Geschwindigkeitskonstante eine starke Temperaturabhängigkeit mit ansteigenden Werten bei abnehmender Temperatur. Im aufgeführten Temperaturbereich von 25 °C bis 0 °C wird nahezu eine Verdoppelung der Konstanten beobachtet, während die Geschwindigkeitskonstanten für die verbleibenden Reaktionen nahezu temperaturinvariant sind.

Die Konzentrationen der Oxidantien variieren erheblich in ihrer geographischen Verteilung, sowie in ihrem jahreszeitlichen und tageszeitlichen Verlauf. Daher geben die folgenden Konzentrationen und die daraus errechneten atmosphärischen Lebensdauern lediglich Größenordnungen wieder. Die DMS-Lebensdauer bezüglich der Reaktion mit OH-Radikalen beträgt für ein OH-Tagesmittel von $2,5 \cdot 10^6$ Molekülen cm⁻³

Tabelle 1.3 Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation von DMS bezüglich OH, NO₃ und BrO bei verschiedenen Temperaturen.

Reaktion	k · 10 ⁻¹² (cm ³ Moleküle ⁻¹ s ⁻¹)		Autoren
	0 °C	25 °C	
DMS + OH	11,7	6,1	Hynes <i>et al.</i> , 1986
DMS + NO ₃	1,3	1,1	Atkinson <i>et al.</i> , 1992
DMS + BrO	0,3	0,3	Barnes, 1993

[Turnipseed und Ravishankara, 1993] etwa 1 Tag. Unter antarktischen Sommerbedingungen haben Berresheim *et al.* [1996] OH-Tagesmittel von $8,6 \cdot 10^4$ Molekülen cm⁻³ bestimmt. Diese Werte deuten auf eine atmosphärische DMS-Lebensdauer von etwa 12 Tagen. Tagesmittelwerte für NO₃-Konzentrationen von $7,0 \cdot 10^6$ Molekülen cm⁻³ [Turnipseed und Ravishankara, 1993] liefern eine Lebensdauer von 1,4 Tagen.

Hintergrund-Konzentrationen von BrO-Radikalen sind noch weitgehend unsicher [Toumi, 1994]. Messungen im arktischen Frühjahr 1995 zeigten episodisch BrO-Mischungsverhältnisse zwischen der Nachweisgrenze von 2 pptv und 33 pptv [Lorenzen-Schmidt *et al.*, 1995], entsprechend $1,9$ bis $8,9 \cdot 10^8$ Molekülen cm⁻³. Daraus ergeben sich atmosphärische Lebensdauern für DMS von 1 h bis 4 h. Bei einer hypothetischen BrO-Hintergrundkonzentration von $0,14 \cdot 10^8$ Molekülen cm⁻³, das sind 0,5 pptv, beziffert sich die DMS-Lebensdauer bezüglich der Oxidation durch BrO-Radikale auf 2,8 Tage.

1.3.2 Übergang der DMS-Oxidationsprodukte in die Partikelphase

Als Endprodukte der DMS-Oxidation liegen in der Gasphase

- Schwefeldioxid (SO₂)
- Schwefeltrioxid (SO₃)
- Methansulfonsäure (MSA_(g))
- Dimethylsulfon (DMSO₂)

vor, wobei die relativen Produktausbeuten noch unsicher sind. Während MSA_(g) und DMSO₂ keine signifikanten chemischen Reaktionen in der Gas- und in der Flüssigphase zeigen [Saltzman, 1995], unterliegen SO₂ und SO₃ Gasphasenreaktionen, die als Endprodukt gasförmige Schwefelsäure (H₂SO_{4(g)}) liefern. Zusätzlich wird Schwefeldioxid in der Flüssigphase, nach Inkorporation in wässrigen Aerosolen oder Wassertropfen, oxidiert.

Der Übergang von MSA_(g), DMSO₂, H₂SO_{4(g)} und SO₂ aus der Gasphase in die Partikelphase erfolgt nach Roedel [1992] durch zwei unterschiedliche Prozesse:

- die homogene Kondensation oder Nukleation
- die heterogene Kondensation.

Die homogene Nukleation beschreibt das statistische Zusammentreffen von Molekülen bei einer kritischen Übersättigung, so daß neue luftgetragene Teilchen aus der Gasphase entstehen. Zu unterscheiden ist die homomolekulare homogene Nukleation, bei der lediglich eine Molekülspezies beteiligt ist, von der heteromolekularen homogenen Nukleation. Der heteromolekulare Prozeß läuft in Gegenwart zumindest einer weiteren Komponente, wie etwa Wassermolekülen, ab und erfordert somit vergleichsweise niedrigere Sättigungsdampfdrücke. Daher ist die heteromolekulare homogene Nukleation für troposphärische Partikelbildungsprozesse von größerer Bedeutung als der homomolekulare Fall [Roedel, 1992].

Die heterogene Kondensation bezeichnet die Anlagerung von Molekülen an bereits existierende luftgetragene Partikel oder Wassertröpfchen, wozu geringe Übersättigungen ausreichen.

Die Partikelgenese bestimmt die Größe der Aerosole. Bezüglich der genannten Partikelbildungsprozesse lassen sich nach Finlayson–Pitts und Pitts [1986] zwei Größenklassen unterscheiden, wobei die Aerosole als sphärische Teilchen idealisiert werden und somit durch ihren Radius r charakterisiert sind:

- Nukleationsmode mit $r \leq 0,04 \mu\text{m}$
- Akkumulationsmode mit $0,04 \mu\text{m} < r \leq 1,0 \mu\text{m}$.

Aerosole, die aus homogener Nukleation entstehen, liegen im Größenbereich des Nukleationsmode vor und werden in der Literatur auch als Aitkenkerne oder Kondensationskerne (*condensation nuclei*, CN) bezeichnet. Sie wachsen durch heterogene Kondensation und Koagulation in ihren Radien weiter an. Koagulation tritt ein, wenn Aerosole aufgrund ihrer thermischen Bewegung inelastisch kollidieren und dadurch neue Teilchen bilden. Lassen sich diese Aerosole dem Akkumulationsmode zuordnen, können sie aufgrund ihrer Größe als Wolkenkondensationskerne (*cloud condensation nuclei*, CCN) fungieren. Die für die Kondensation und letztlich für die Wolkenbildung notwendige Wasserdampfübersättigung hängt von der Oberflächenkrümmung, also von dem Radius der Partikel ab. So führt in Gegenwart von Teilchen mit $1 \mu\text{m}$ Radius eine Übersättigung von bereits 0,1% zur Kondensation [Roedel, 1992].

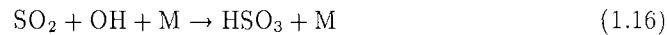
Im folgenden werden zunächst die weiteren chemischen Reaktionen von Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid erläutert. Es schließt sich eine qualitative Beschreibung der Kondensationsprozesse an. Das Kapitel endet mit einer Darstellung des in der Literatur vielfach verwendeten Massenverhältnisses von MSA–zu–Nichtseesalzsulfat.

Schwefeldioxid

Schwefeldioxid wird durch homogene und heterogene chemische Reaktionen aus der Atmosphäre entfernt. Die Gasphasenoxidation von SO_2 führt über mehrere Zwischenstufen zu Schwefelsäure (H_2SO_4), die nachfolgend bimolekularer Nukleation

mit H₂O oder heterogener Kondensation unterliegt und somit in die Partikelphase übergeht. Heterogene Reaktionen von SO₂ an Wassertröpfchen und wäßrigen Aerosolen liefern über Zwischenstufen Sulfat-Partikel (SO₄²⁻).

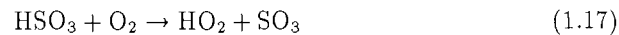
Die Gasphasenoxidation von Schwefeldioxid wird durch die Reaktion mit OH-Radikalen eingeleitet:



mit einer Geschwindigkeitskonstanten bei 25 °C von [Atkinson *et al.*, 1992]:
 $k = 0,96 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

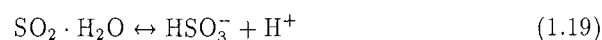
Die Reaktion 1.16 läuft um etwa einen Faktor von 6,5 langsamer ab als die Reaktion DMS + OH, wie einem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten bei 25 °C zu entnehmen ist.

Im nächsten Reaktionsschritt:



wird Schwefeltrioxid (SO₃) gebildet. Die weitere Umwandlung von SO₃ in H₂SO₄ und der Übergang von H₂SO₄ in die Partikelphase werden in dem nachfolgenden Abschnitt über Schwefeltrioxid behandelt.

In Wassertröpfchen und wäßrigen Aerosolen inkorporiertes SO₂ dissoziiert zu hydratisiertem SO₂, zu HSO₃⁻-Ionen und zu SO₃²⁻-Ionen:

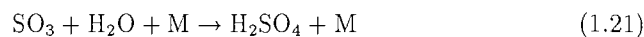


Die Flüssigphasenoxidation dieser S(IV)-Komponenten erfolgt hauptsächlich durch Reaktionen mit O₃ und H₂O₂ [Berresheim *et al.*, 1995] und liefert als Endprodukt Sulfat. Welcher Oxidationspfad dabei dominiert, hängt von dem pH-Wert des Mediums ab. Die Umwandlungsrate von SO₂ zu SO₄²⁻ wird für pH ≤ 5 durch die H₂O₂ Oxidation und für höhere pH-Werte durch die Reaktion mit Ozon bestimmt [Warneck, 1988]. Letztgenannter Prozeß besitzt nach Warneck [1988] eine bis zu zwei Größenordnungen höhere Umwandlungsrate. Im Gegensatz zu Wassertropfen und terrestrischen Aerosolen, die einen sauren Charakter mit pH-Werten im Bereich von pH 3 bis pH 5 haben, sind neugebildete Seesalz-Aerosole entsprechend der Verhältnisse in den oberen Wasserschichten der Meere schwach basisch mit einem pH-Wert von etwa pH 8 [Graedel und Crutzen, 1994] und bilden somit ein geeignetes Medium für die Flüssigphasenoxidation von SO₂ durch Ozon. Modellrechnungen von Chameides

und Stelson [1992] zeigen, daß die Senkenfunktion des Seesalz-Aerosols durch seine hohe Pufferkapazität verstärkt wird. Die Pufferwirkung verzögert eine Änderung des pH-Wertes durch die Absorption von Schwefeldioxid und ermöglicht damit die Aufnahme höherer SO_2 -Konzentrationen. Nach den Modellrechnungen stellt in der marinen Grenzschicht die heterogene Reaktion an Seesalz-Aerosolen eine signifikante Senke für SO_2 dar, wodurch Schwefeldioxid dem Partikelbildungsprozeß entzogen wird.

Schwefeltrioxid

Schwefeltrioxid entsteht einerseits als Endprodukt der DMS-Oxidation und geht andererseits aus der Gasphasenoxidation von SO_2 hervor. Im SO_3 -Molekül liegt das Schwefelatom in der Oxidationsstufe +VI vor, so daß keine weitere Aufoxidierung erfolgen kann. SO_3 reagiert mit H_2O -Molekülen über die Bildung von hydratisiertem Schwefeltrioxid ($\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) zu Schwefelsäure. Es resultiert die Reaktionsgleichung:



mit einer Geschwindigkeitskonstanten nach Yin *et al.* [1990] von:

$$k = 9,1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Im Vergleich zu Spurenstoffen liegt H_2O in der Atmosphäre in hohen Konzentrationen vor, unter küstenantarktischen Bedingungen mit einer mittleren relativen Feuchte von 81% [König-Langlo und Herber, 1996] und einer Lufttemperatur von -20°C beträgt:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 2,8 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle/cm}^3.$$

Daraus ergibt sich für SO_3 bezüglich der Reaktion 1.21 eine atmosphärische Lebensdauer von kleiner als 10^{-4} s. Aufgrund dieser Berechnung und aufgrund der signifikanten SO_2 -Senke in der marinen Atmosphäre kann die Bildung von Schwefelsäure über SO_3 , das direkt aus der DMS-Oxidation hervorgeht, effektiver verlaufen als über SO_2 .

Kondensationsprozesse

Aufgrund ihrer niedrigen Sättigungsdampfdrücke können $\text{MSA}_{(g)}$, DMSO_2 , SO_2 und $\text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$ in der Atmosphäre auskondensieren, wobei nach Saltzman [1995] $\text{MSA}_{(g)}$ und DMSO_2 überwiegend durch heterogene Kondensation in die Partikelphase übergehen, während $\text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$ zusätzlich durch bimolekulare homogene Nukleation unter Beteiligung von Wassermolekülen umgewandelt werden kann und somit zur Neubildung von Partikeln beiträgt. Bestimmend für den Kondensationsprozeß der Schwefelspezies ist das Verhältnis ihres Partialdruckes zu ihrem Sättigungsdampfdruck bzw. das Verhältnis ihrer atmosphärischen Konzentration zu ihrer Gleichgewichtskonzentration, die sich aus dem Henryschen Gesetz ergibt. Weitere bestimmende Faktoren

sind die Wasserdampfkonzentration, parametrisiert über die relative Luftfeuchtigkeit, und die Partikelgröße, da mit abnehmenden Krümmungsradius der Sättigungsdampfdruck ansteigt.

Das im Vergleich zu $\text{MSA}_{(g)}$ (und DMSO_2) höhere Nukleationspotential von $\text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$, welches zur Bildung von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Aggregaten führen kann, leitet sich aus dem um vier Größenordnungen niedrigeren Sättigungsdampfdruck der Schwefelsäure ab [Hoppel, 1987]. In Gegenwart bereits gebildeter Partikel unterliegen die Schwefelsäuremoleküle den konkurrierenden Prozessen der homogenen Nukleation und der geringere Dampfdrücke erfordernden und damit thermodynamisch günstigeren heterogenen Kondensation. Da die Rate der heterogenen Kondensation primär durch die Diffusionsgeschwindigkeit der H_2SO_4 -Moleküle zur Partikeloberfläche limitiert ist, kann bei einer ausreichend hohen Produktion von $\text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$ zusätzlich homogene Nukleation stattfinden [Roedel, 1992]. Messungen von Gras [1993] und Wylie *et al.* [1993] in der Antarktis zeigen, daß bei hoher Gesamtoberfläche des Aerosols die Partikelbildung unterdrückt wird.

Zur Sättigung der Atmosphäre mit Methansulfonsäure ist nach Hoppel [1987] ein $\text{MSA}_{(g)}$ -Mischungsverhältnis von etwa 1 pptv erforderlich, so daß spontan heterogene Kondensation einsetzen kann. Dieser Wert ist für eine relative Feuchte von 80% über einer wäßrigen MSA-Lösung berechnet worden. Bei Messungen von gasförmigem MSA in der marinen Grenzschicht über dem nordöstlichen Pazifik sind Mischungsverhältnisse in dem Bereich von 0,002 pptv bis 0,19 pptv detektiert worden [Berresheim *et al.*, 1993]. Tagesmittelwerte von 0,03 pptv $\text{MSA}_{(g)}$ ermittelten Jefferson *et al.* [1996] im Januar und Februar 1994 an der Palmer Station, Antarktische Halbinsel. Diese Meßwerte zeigen im Vergleich mit dem Grenzwert von Hoppel [1987], daß eine Sättigung der Atmosphäre mit $\text{MSA}_{(g)}$ nicht immer erreicht werden muß und somit auch keine heterogene Kondensation erfolgen kann.

Nach dem Phasenübergang liegen Dimethylsulfon, Methansulfonsäure und Schwefelsäure in wässriger Lösung vor, wo MSA und H_2SO_4 vollständig dissoziieren und als Methansulfonat (CH_3SO_3^-) bzw. Sulfat (SO_4^{2-}) nachgewiesen werden. Die Schwefelkomponenten werden durch trockene Deposition sowie nach Inkorporation in Hydrometeore durch nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt.

Das MSA-zu-Nichtseesalzsulfat-Verhältnis

Das Massenverhältnis von Methansulfonat und Nichtseesalzsulfat charakterisiert nach Saltzman [1995] die Herkunft des Sulfats in marinen Luftmassen. Während Dimethylsulfid die einzige Quelle für MSA darstellt, kann Nichtseesalzsulfat sowohl über die Oxidation anderer biogener gasförmiger Schwefelverbindungen als auch durch Prozesse wie Vulkanismus, Biomasseverbrennung und fossile Energienutzung in die Atmosphäre eingetragen werden. Die Verwendung des Massenverhältnisses als Luftmassenindikator setzt voraus, daß MSA unter atmosphärischen Bedingungen chemisch stabil ist, sich also konservativ verhält. Ferner müssen MSA und Nichtseesalzsulfat an die gleichen Partikelgrößen gebunden sein, damit sie vergleichbaren Transport- und Depositionsprozessen unterliegen. Diese Bedingung ist nach einer Literaturübersicht von Bürgermeister [1991] näherungsweise erfüllt.

Die Verteilung der MSA-zu-Nichtseesalzsulfat-Verhältnisse mit der geographischen Breite weist auf einen Faktor von etwa 10 größere Massenverhältnisse in höheren Breiten als in niedrigen Breiten [Bürgermeister, 1991]. Verschiedentlich sind diese Unterschiede mit der Temperaturabhängigkeit des Verzweigungsverhältnisses bei der DMS + OH-Reaktion erklärt worden [z.B. Bürgermeister, 1991], wobei das Verzweigungsverhältnis letztlich die Produktausbeute bestimmen soll. In Laboruntersuchungen von Barone *et al.* [1995] konnte diese These nicht bestätigt werden.

1.4 Klimarelevanz der biogenen Schwefelgase

Biogene Schwefelgase können über die Bildung von MSA- und Sulfat-Partikeln Klimarelevanz erlangen, da diese Aerosolpartikel den Strahlungshaushalt der Atmosphäre direkt und indirekt beeinflussen. Durch Streuung und Absorption der solaren Einstrahlung wirken troposphärische und stratosphärische Aerosole direkt auf die Strahlungsbilanz ein. Die indirekte Wechselwirkung beschreibt den Einfluß von Aerosolen auf das Reflexionsvermögen von Oberflächen. So kann die Albedo einer Schneeoberfläche durch erhöhte Inkorporation von Partikeln herabgesetzt werden. Liegen die Aerosole als Wolkenkondensationskerne (CCN) vor, führt eine Erhöhung ihrer Konzentration in Wolken bei einem konstanten Flüssigwassergehalt zu einer Verringerung des mittleren Tropfendurchmessers. Dadurch nimmt die Gesamtoberfläche der Wolkentropfen und somit auch die Wolkenalbedo zu.

Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang das biogene Schwefelgas Dimethylsulfid. In der marinen Troposphäre bilden Sulfate die dominierende chemische Komponente der Wolkenkondensationskerne [Berresheim *et al.*, 1995], wobei Dimethylsulfid den wichtigsten atmosphärischen Vorläufer des Sulfats darstellt. Aus dieser Kausalität leiteten Charlson *et al.* [1987] einen Rückkopplungsmechanismus zwischen Biosphäre und Atmosphäre ab. Postuliert wird eine biologische Regulierung des Klimas. Das vom Phytoplankton produzierte DMS kann über die Bildung von Wolkenkondensationskernen auf die Struktur maritimer Wolken einwirken. Die Rückkopplung mit der Biosphäre erfolgt über die Wolkenalbedo, welche die solare Einstrahlung sowie die Temperatur an der Ozeanoberfläche und damit auch die Produktivität des Phytoplanktons beeinflusst. Die quantitative Auswirkung einer CCN-Konzentrationszunahme auf die oberflächennahe Temperatur haben Charlson *et al.* [1987] durch Modellrechnungen abgeschätzt. So bewirkt eine Erhöhung der CCN-Konzentration über den Ozeanen um 30% eine globale mittlere Abkühlung um 1,3 K. Der angenommene CCN-Anstieg um 30% wird von Georgii [1990] im Vergleich zu gemessenen Variationen der CCN-Konzentration als gering bewertet. Die berechnete mittlere Abkühlung entspricht einem Strahlungsantrieb (*radiative forcing*), definiert als die Änderung der globalen Strahlungsbilanz, von -1 Wm^{-2} [Charlson, 1993]. Damit kann der Rückkopplungsmechanismus einer globalen Erwärmung durch den anthropogenen Treibhauseffekt entgegenwirken. Der Strahlungsantrieb der Treibhausgase (CO_2 , CH_4 , N_2O und die halogenierten Kohlenwasserstoffe) durch ihren Konzentrationsanstieg seit der vorindustriellen Zeit macht zum Vergleich $+2,4 \text{ Wm}^{-2}$ aus [IPCC 1995].

Kapitel 2

Charakterisierung des antarktischen Meßortes

Dieses Kapitel beinhaltet eine Charakterisierung der meteorologischen und luftchemischen Verhältnisse an der Neumayer-Station.

2.1 Geographische Lage der Neumayer-Station

Die Neumayer-Station ($70^{\circ} 39'S$, $8^{\circ} 15'W$) liegt im nordöstlichen Bereich des Weddellmeers auf dem Ekström-Schelfeis (siehe Abbildung 2.1), in einer Höhe von 42 m über NN. Die Entfernung der Station zur östlich gelegenen Atka-Bucht, die im Sommer eisfrei ist, beträgt ungefähr 5 km, die Distanzen zur Schelfeiskante in nördlicher und westlicher Richtung bemessen sich auf etwa 15 km bzw. 30 km. Das Schelfeis hat im Mittel eine Neigung von weniger als 1 m auf 1000 m mit einer Orientierung von SSW nach NNO [Belitz, 1989]. Von der Neigung der Eisfläche hängt die Entwicklung der katabatischen Winde ab. Über dem schwach abfallenden Ekström-Schelfeis sind die Hangabwinde seltener und weniger stark ausgeprägt als vergleichsweise über Schelfeise der Ostantarktis, wie z. B. bei der australischen Station Mawson. Die Oberflächenrauigkeit des Ekström-Schelfeises ist nach Untersuchungen von König [1985] mit Rauigkeitslängen von 10^{-4} m bis 10^{-3} m gering. Der Vergleichswert für eine Rasenoberfläche als Bodenstruktur liegt um eine Größenordnung höher [Roedel, 1992].

Etwa 1,5 km südlich der Neumayer-Station befindet sich das Spurenstoff-Observatorium, wo die atmosphärenchemischen Messungen dieser Arbeit durchgeführt worden sind. Die Lage des Observatoriums markiert einen Reinluftsektor, da aufgrund der meteorologischen Bedingungen eine lokale Kontamination durch die Abluft der Station weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Die astronomischen Bedingungen bezüglich der Sonneneinstrahlung werden in Abbildung 2.2 wiedergegeben. Aufgetragen ist die maximale mögliche Sonnenscheindauer gegen den Tag des Jahres (TdJ). Ganztägige Dunkelheit herrscht an 70 Tagen im Zeitraum vom 19. Mai bis zum 27. Juli (TdJ 139 bis 208). Gleichwohl werden während der Polarnacht mittags Sonnenhöhen von mehr als -6° erreicht, die einer bürgerlichen Dämmerung entsprechen. Ganztägig oberhalb des Horizonts steht die Sonne an 67 Tagen in der Periode, die durch den 19. November (TdJ 323) und den

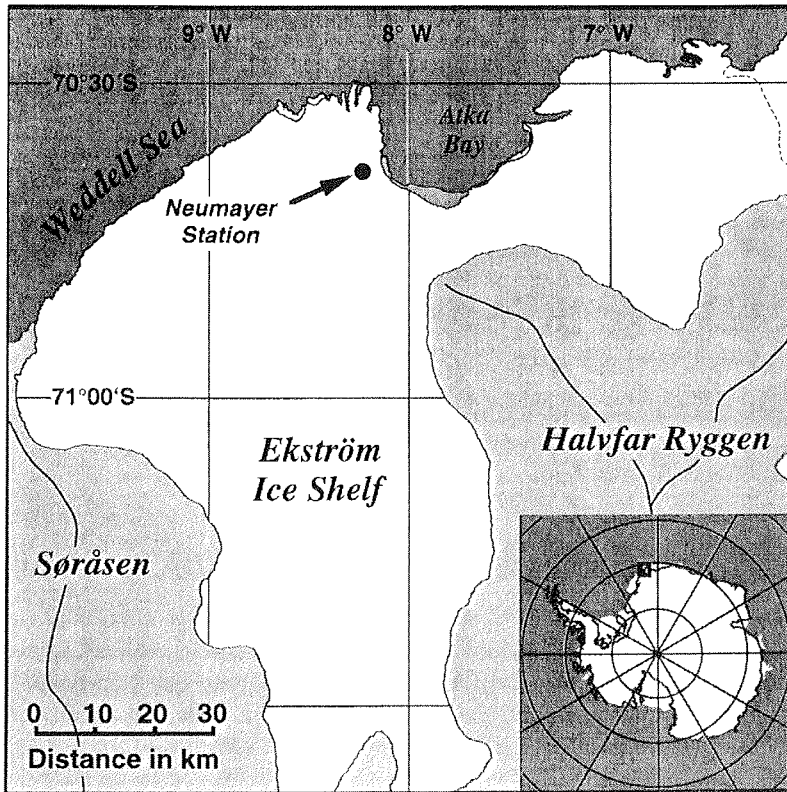


Abbildung 2.1 Geographische Lage der Neumayer-Station (modifiziert nach IfAG [1989]).

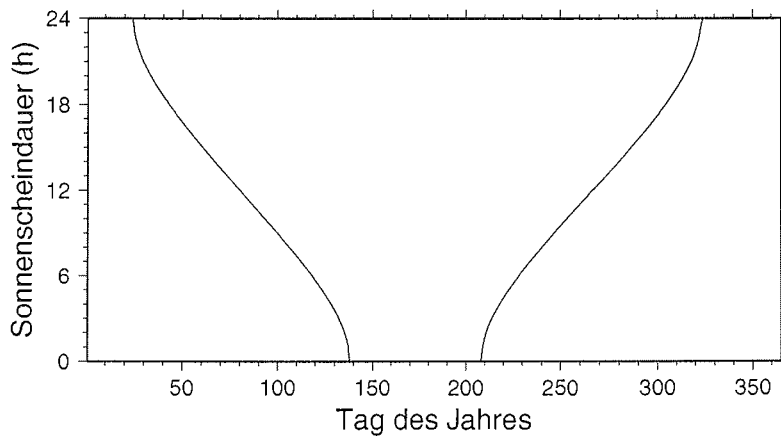


Abbildung 2.2 Die astronomisch mögliche Sonnenscheindauer in Stunden, aufgetragen für 70° 39'S im Jahresverlauf.

24. Januar (TdJ 24) begrenzt wird.

2.2 Grundlagen zur lokalen Meteorologie

Die meteorologischen und luftchemischen Bedingungen der Neumayer-Station werden durch den Standort innerhalb der antarktischen Küstenregion bestimmt. Die Küstenregion läßt sich von den innerantarktischen Gebieten nach Giovinetto *et al.* [1990] anhand der folgenden geographischen und glaziologischen Merkmale abgrenzen:

- die Höhe über NN beträgt weniger als etwa 1800 m
- die mittlere jährliche Entfernung zu Gebieten offenen Wassers, definiert durch eine Meereisbedeckung von weniger als 50%, ist geringer als etwa 1600 km
- die Firntemperatur überschreitet $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Im folgenden sollen die meteorologischen Prozesse charakterisiert werden, welche auf den Transport von Spurenstoffen zur antarktischen Küstenregion im Bereich der Neumayer-Station einwirken können. Die Darstellung will ein mittleres Abbild der Transportprozesse anhand von Zyklonenaktivität und Trajektorienanalysen geben, wobei jahreszeitliche Variationen hervorgehoben werden. Zu beachten ist, daß mit dieser Systematisierung eine Vereinfachung der tatsächlichen Strömungsvorgänge einhergeht. Die im Text zitierten Untersuchungen verschiedener Autoren zur Zyklonenaktivität basieren in der Regel auf Beobachtungen aus wenigen Jahren, so daß nach Schwerdtfeger [1984] wegen der hohen Jahr-zu-Jahr-Variabilität der zyklonalen Tätigkeit die Signifikanz der Aussagen eingeschränkt sein kann.

Luftmassenklassifizierung

Durch ihre geographische Lage befindet sich die Neumayer-Station ganzjährig im Einflußbereich sowohl kontinentaler als auch maritimer Luftmassen. Entsprechend den Ursprungsgebieten wird im Sommer die kontinentale Antarktisluf (cA), die sich über dem antarktischen Inlandeis ausbildet, von der maritimen Polarluft (mP), welche dem Seegebiet zwischen der antarktischen Küste und etwa 40°S entstammt, unterschieden. Im Winter wird die Quellregion der maritimen Polarluft aufgrund der Meereisbildung nach Norden verdrängt. Über den Meereisgebieten formt sich die maritime Antarktisluf (mA) und ersetzt somit die maritime Polarluft für einen Bereich, der sich von der antarktischen Küste aus 15 bis 20 Breitengrade nach Norden erstreckt. Die Quellregion der kontinentalen Antarktisluf unterliegt keinen jahreszeitlichen Schwankungen. Die häufig wechselnde Advektion von maritimen und kontinentalen Luftmassen aus den genannten Ursprungsgebieten läßt sich mit den vorherrschenden Wetterlagen und der damit verbundenen Strömungstypisierung erklären [Belitz, 1989]:

- Maritime Warmluft wird an der Vorderseite von Zyklonen herangeführt, welche die antarktische Küstenregion im Norden passieren. Bei Annäherung eines

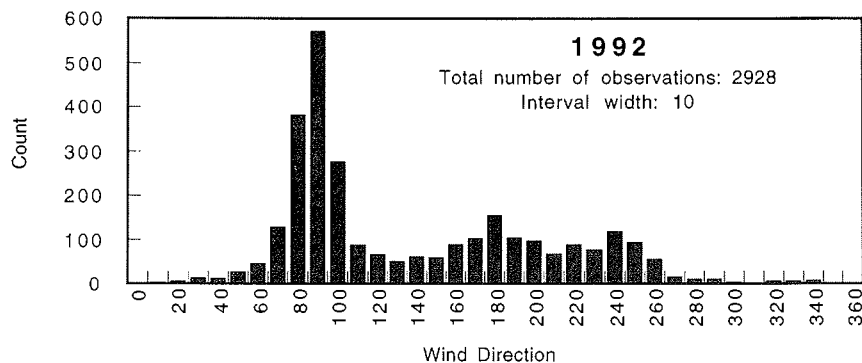


Abbildung 2.3 Häufigkeitsverteilung der Windrichtungen aus allen synoptischen Beobachtungen des Jahres 1992 [König-Langlo und Herber, 1996]

Tiefdruckgebietes dreht der Wind auf östliche Richtungen, auf den Sektor von 80° bis 100°, und die Windgeschwindigkeiten nehmen maximale Werte an.

- Kontinentale Kaltluft wird bei Abflußströmungen, die vom Kontinentalhang über das Schelfeis führen, advehiert. Diese katabatischen Winde erreichen die Neumayer-Station aus südlichen Richtungen, entsprechend dem Sektor von 135° bis 225°.

Für Windrichtungen aus Westen bis Südwesten ist eine Zuordnung von Luftmassenherkunft und Wetterlage nicht eindeutig [Belitz, 1989]. Abbildung 2.3 zeigt die zugehörige Windrichtungsstatistik exemplarisch für das Jahr 1992. Dargestellt ist die Häufigkeitsverteilung der Windrichtungen in 10 m Höhe, ermittelt aus den 3-stündlichen synoptischen Beobachtungen. Die Hauptwindrichtung von 90°, verbunden mit zyklonaler Tätigkeit, wird deutlich herausgestellt und Nebenmaxima sind bei 180° und bei 270° zu finden. Nördliche Winde treten nicht auf.

Zyklonenaktivität

Die Tiefdruckgebiete ziehen innerhalb der zirkumpolaren Tiefdruckrinne, die sich etwa zwischen 60°S und 70°S befindet, nach Osten. Die Neumayer-Station liegt im Mittel am Südrand dieser Zyklone, welche eine maximale Ausdehnung von bis zu 3000 km erreichen können [Belitz, 1989]. Dadurch wird ein meridionaler Transport ermöglicht, der Luftmassen über 30 Breitengrade zum Antarktistrand heranführen kann.

Die Entstehung von Tiefdruckgebieten findet überwiegend im Bereich der Polarfront statt, die im Sommer bei etwa 40°S liegt und sich im Winter polwärts nach etwa 55°S verschiebt [Kottmeier, 1988]. Ergänzend sei hinzugefügt, daß in der Nordhemisphäre die Bewegung der Polarfront gegenläufig ist, sie wandert im Sommer polwärts. In Abhängigkeit von der geographischen Länge untersuchten Streten und Troup [1973]

die Verteilung von zyklogenetisch wirksamen Regionen in der Südhemisphäre. Die Häufigkeitsverteilung für die Punkte der Zyklongenese zeigt dabei ein ganzjähriges absolutes Maximum im Osten des südamerikanischen Kontinents. Durch die polwärtige Verlagerung der Polarfront im Winter werden ebenfalls die mittleren Zugbahnen der Tiefdruckgebiete nach Süden versetzt [Kottmeier, 1988; Pfaff, 1993].

Die Anzahldichte und die Intensität der Zyklonen beschreiben eine halbjährige Variation aufgrund einer intensivierten Zyklonenbildung während der Übergangsmo-nate. Die Intensivierung der Zyklongenese läßt sich durch einen erhöhten meridiona-len troposphärischen Temperaturgradienten und damit einhergehender Baroklinität während des Frühjahrs und des Herbstes erklären [Van Loon, 1967]. Mit diesen Pro- zessen ist die Beobachtung der südhemisphärischen Halbjahreswelle des Luftdrucks verbunden.

Trajektorienanalyse

Die Beschreibung einer Strömungslage über synoptisch-skalige Vorgänge beinhaltet keine Information zur Herkunft von Luftmassen. Zur Bestimmung der Luftmassen-herkunft und des Luftmassentransportes werden Trajektorienberechnungen herange- zogen, welche aber gerade in Regionen geringer Datendichte mit Unsicherheiten be- haftet sind. Wyputta [1994] berechnete für die Neumayer-Station isobare viertägige Rückwärtstrajektorien auf den 925 hPa-, 850 hPa- und 500 hPa-Druckflächen. Der Untersuchungszeitraum schließt die Jahre 1984 bis 1989 ein, wobei täglich Trajekto- rien vorliegen. Grundlage für die Berechnungen sind die Analysedaten des Europä- ischen Zentrums für mittelfristige Wettervorhersage (EZMW). Die 500 hPa-Fläche verläuft in der freien Atmosphäre und stellt in etwa die Massenmitte der gesamt- en Atmosphäre dar. Die Trajektorien im 500 hPa-Niveau repräsentieren deshalb Luftmassentransporte, die mit einer Verlagerung von Zyklonen und Antizyklonen verbunden sind. Nach der Klassifizierung von Wyputta [1994] sind 40% aller Tra- jektorien der 500 hPa-Druckfläche mit Tiefdruckgebiete assoziiert, die kontinentale Luftmassen aus Südamerika (und maritime Luftmassen) heranführen können. Ein weiterer Prozentsatz von 16% der Trajektorien beschreibt die Advektion von mari- timer Polarluft bzw. maritimer Antarktislucht, den restlichen 44% wird ein Transport von kontinentaler Antarktislucht zugeordnet. Etwa 60% der Rückwärtstrajektorien im 925 hPa- als auch im 850 hPa-Niveau weisen auf Luftmassen, die aus dem Innern des antarktischen Kontinents stammen und der orographisch modifizierten Abflußströmung folgen. Generell sind die Geschwindigkeiten der Luftmassentrans- porte für alle Druckflächen im Winter höher als im Sommer.

Die unterschiedlichen Häufigkeitsverteilungen in den einzelnen Druckflächen deuten an, daß maritime Luft im Warmsektor einer Zyklone nicht immer die kalte konti- nentale Luft in Bodennähe verdrängen kann.

Vertikale Temperaturschichtung

Die atmosphärische Grenzschicht über einer Schneeoberfläche ist durch das häu- fige Auftreten von bodennahen Temperaturinversionen charakterisiert, die an der

Neumayer-Station während der Polarnacht Gradienten von bis zu 11 K/10 m erreichen können und den vertikalen Luftmassenaustausch hemmen. In den Jahren 1982 bis 1984 machten Inversionen 77% bis 91% aller Beobachtungen aus, bezogen auf 10 min-Mittelwerte eines Jahres [Wamser und Gube-Lenhardt, 1989]. Aufgebaut werden die Inversionen durch bodennahe Kaltluftadvektionen vom antarktischen Kontinent und bei negativer Strahlungsbilanz an der Schneeoberfläche.

Der letztgenannte Mechanismus beschreibt die Entstehung von Strahlungsinversionen, die aus einem zur Oberfläche gerichteten Strom der fühlbaren Wärme resultieren, welcher im wesentlichen die strahlungsbedingten Energieverluste der Schneeoberfläche kompensiert. Diese Bodeninversionen kennzeichnen eine stabile vertikale Dichteschichtung, wobei die Höhe der stabilen Grenzschicht mit Werten zwischen 10 m und 50 m im Vergleich zu mitteleuropäischen Verhältnissen gering ist [Handorf, 1996]. Zyklonale Wetterlagen mit Warmluftadvektion führen zu einer Auflösung der Inversionen und die Dichteschichtung wird nahezu neutral.

Zur Ergänzung der meteorologischen Informationen sind in Tabelle 2.1 ausgewählte klimatologische Daten für das Jahr 1992 aufgeführt.

Tabelle 2.1 Ausgewählte klimatologische Daten für das Jahr 1992 aus synoptischen Beobachtungen [König-Langlo und Herber, 1996]. Der mittlere jährliche Schneezutrag (1981 bis 1991) ist Pfaff [1993] entnommen.

mittlere Temperatur	-16,0 °C
absolutes Max. der Temperatur	+4,3 °C
absolutes Min. der Temperatur	-47,3 °C
mittlere Windgeschwindigkeit	8,4 m/s
mittlerer jährlicher Schneezutrag	84 cm

Meereisbedeckung

Das Meereis unterliegt hinsichtlich seiner geographischen Ausdehnung einem ausgeprägten saisonalen Gang, siehe Abbildungen 2.4. Im Weddellmeer-Sektor, der sich von 60°W bis 20°O erstreckt, erreicht die Eisbedeckung im Monat September ihre maximale Ausdehnung, zeigt also eine Phasenverschiebung zum klimatologischen Winter. Die Eisgrenze kann bis zu einer Breite von 55°S vordringen. Definitionsgemäß bezeichnet die Eisgrenze den Rückgang der Meereisbedeckung auf Werte unterhalb von 10% bis 15%. Zum Februar hin nimmt die Meereisausdehnung ihr Minimum an bzw. das Meereis verschwindet vollständig. Der Jahresgang der Eisbedeckung verläuft asymmetrisch mit einem langsamen Anwachsen und einem raschen Abschmelzen des Eises [Zwally, 1984]. Entlang der Küstenzone können sich im Winter und während der Übergangsmomente bei sonst eisbedecktem Meer offene Wassergebiete, Küstenpolynyen, bilden. Sie entstehen durch die Einwirkung einer ablandigen Windschubspannung auf die Eisoberfläche und der nachfolgenden Versetzung des Meereises [Kottmeier und Fahrbach, 1989]. In den Monaten Juni und Juli 1992 machten Küstenpolynyen 0,02% der gesamten eisbedeckten Fläche des Weddellmeeres aus [Markus, 1995]. Dieser Prozentsatz entspricht einer Fläche von

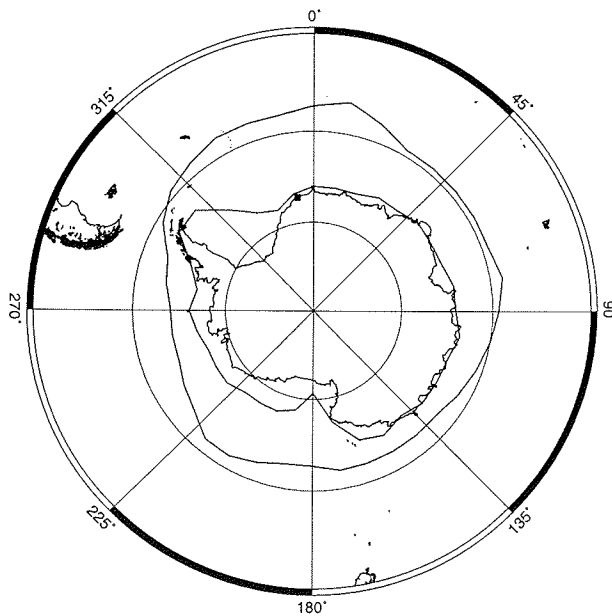


Abbildung 2.4 Mittlere antarktische Meereisausdehnung im Februar und im September, basierend auf Meereisdaten der Jahre 1973 bis 1992 (nach Simmonds und Jacka [1995]).

etwa 13000 km².

2.3 Grundlagen zur Spurenstoffverteilung

Der antarktische Kontinent besitzt wegen seiner Eisbedeckung keine wesentlichen Quellen für atmosphärische Spurenstoffe. Eisfreie Gebiete machen etwa 2% der gesamten Fläche aus und sind, ebenso wie Forschungsstationen, in ihrer Quellenfunktion lediglich von lokaler Bedeutung. Somit stellt der Südliche Ozean die dominierende Quelle für Luftbeimengungen in der antarktischen Atmosphäre dar und marine Aerosole nehmen entsprechend den höchsten Prozentsatz bei der mittleren Aerosolzusammensetzung ein. Die Dominanz von marinem Aerosol zeigt sich sowohl an Küstenstationen wie Neumayer (siehe nächsten Abschnitt) und Mawson [Savoie *et al.*, 1993], wo katabatische Winde im Unterschied zu Neumayer stärker ausgeprägt sind, als auch in der zentralen Antarktis am Südpol [Tuncel *et al.*, 1989].

Die Spurenstoffe der antarktischen Troposphäre werden mit Ausnahme von niedrig konzentrierten Schwermetallen und künstlichen Radionukliden weitgehend aus natürlichen Quellen eingetragen. Der Eintrag von kurzlebigen anthropogenen Spurenstoffen in die Troposphäre ist aufgrund der Distanz zu potentiellen Quellgebieten und dem ineffektiven Spurenstofftransport in der atmosphärischen Grenzschicht, resultierend aus der atmosphärischen Zirkulation auf der Südhemisphäre, vermindert. Potentielle Quellregionen für anthropogene Luftbeimengungen befinden sich auf den umliegenden Kontinenten, die wenigstens 20 Breitengrade vom Antarktisarand entfernt sind. Der meridionale Ferntransport in der Grenzschicht wird durch

die zirkumpolare Tiefdruckrinne blockiert, so daß ein effektiver Spurenstofftransport lediglich in der freien Troposphäre erfolgen kann. Nur ein geringer Anteil der bodennah emittierten Aerosole und reaktiven Spurengase wird wegen ihrer niedrigen atmosphärischen Lebensdauer in die freie Troposphäre gelangen.

Aufgrund des geringeren Flächenanteils der Kontinente und der geringeren Industrialisierung werden in die Atmosphäre der Südhalbkugel vergleichsweise weniger anthropogene Spurenstoffe emittiert als auf der nördlichen Hemisphäre. Nach Schätzungen von Bates *et al.* [1992] nehmen die Schwefelemissionen aus anthropogenen Quellen auf der Südhemisphäre einen um den Faktor 10 niedrigeren Wert an als auf der Nordhemisphäre.

Chemische Zusammensetzung des Aerosols an der Neumayer-Station

Die mittlere chemische Zusammensetzung des Aerosols an der Neumayer-Station, aufgeschlüsselt nach Massenanteilen und Jahreszeiten, wird in Abbildung 2.5 wiedergegeben. Die Darstellung ist Minikin [1994] entnommen und basiert auf den Monatsmitteln für Januar und Juli der Jahre 1983 bis 1992.

Die Zusammensetzung des Aerosols wird durch die ganzjährige Dominanz der Seesalzkomponente bestimmt, welche den Einfluß maritimer Luftmassen an der Neumayer-Station deutlich charakterisiert. Im Sommer zeigen die biogenen Aerosolkomponenten MSA und Sulfatexzeß, die ebenfalls in der marinen Troposphäre gebildet werden, ein Maximum. Der Sulfatexzeß bezeichnet den Sulfat-Anteil, der nicht von dem Seesalz eingetragen wird.

Mit einem nahezu saisonal invarianten Massenanteil von etwa 3%, der Prozentsatz ist um mehr als eine Größenordnung niedriger als der Seesalzanteil, liefert Nitrat neben den Seesalz- und den biogenen Schwefelkomponenten den bedeutendsten Beitrag zur Gesamtaerosolmasse. Nitrat liegt in der antarktischen Troposphäre hauptsächlich gasförmig, in Form von Salpetersäure (HNO_3), vor und entsteht aus der Oxidation von NO_x [Wolff, 1995]. Die Quellen für troposphärisches Nitrat in der Antarktis sind bislang unklar. Diskutiert wird die Bildung von NO_x durch Blitzentladungen in niederen Breiten mit nachfolgendem Ferntransport innerhalb der freien Troposphäre und die Sedimentation von Salpetersäuretrihydrat-Partikeln aus polaren stratosphärischen Wolken [Wolff, 1995].

Die Methansulfonsäure- und Überschussulfat-Konzentrationen werden durch die Emission biogener gasförmiger Schwefelverbindungen des südlichen Ozeans, insbesondere durch die Emission von Dimethylsulfid, und der nachfolgenden photochemischen Oxidation dieser Spurengase erklärt. Gras [1993] konnte an der Station Mawson nachweisen, daß in den Frühjahr- und Herbstmonaten Aerosole verstärkt aus der Gasphase gebildet werden und hauptsächlich als Sulfatexzeß vorliegen. Abgeleitet wurden diese Ergebnisse aus dem Vergleich der MSA- und Sulfatexzeß-Zeitreihen mit der Größenverteilung der Kondensationskerne, welche in den genannten Zeiträumen ein ausgeprägtes bimodales Spektrum mit Maxima im Nukleationsmode bei gleichzeitig niedriger Gesamtoberfläche des Aerosols zeigten. Hingegen weisen Messungen der Größenverteilung von Aerosolpartikel an der Neumayer-Station

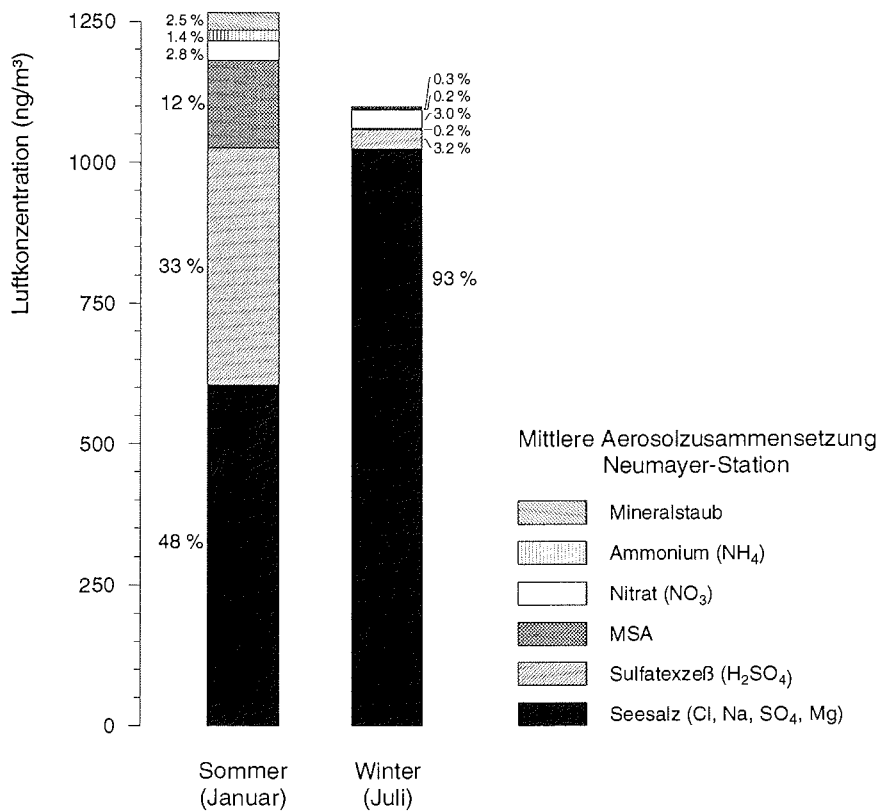


Abbildung 2.5 Chemische Zusammensetzung des Aerosols nach Massenanteilen für Januar und Juli, bestimmt aus den Monatsmitteln der Jahre 1983 bis 1992 [Minikin, 1994].

ein multimodales Spektrum auf, wobei der Nukleationsmode aber fehlt [Jaenicke *et al.*, 1992].

Zusätzlich zu den biogenen Quellen kann Sulfatexzeß episodisch durch Vulkanausbrüche, aufgrund der Abgabe von SO₂ und anschließender Oxidation zu Schwefelsäure, in die Troposphäre eingetragen werden. Einen nicht-marinen, kontinentalen Beitrag zum Sulfatexzeß-Budget in den Sommermonaten haben Savoie *et al.* [1993] für die antarktischen Küstenstationen Mawson und Palmer aus Regressionsrechnungen bestimmt, wobei Nitrat-Konzentrationen oberhalb des Hintergrunds als Indikatoren für kontinentale Aerosole angenommen wurden.

Saisonale Variation der Konzentrationen des Seesalzes und der biogenen Schwefelkomponenten

Eine Darstellung der vollständigen mittleren jahreszeitlichen Verläufe der Methansulfonsäure- und Überschussulfat-Konzentrationen wird in den Abbildungen 2.6 und 2.7 geliefert. Diesen Zeitreihen ist mit Abbildung 2.8 der mittlere Jahresgang der

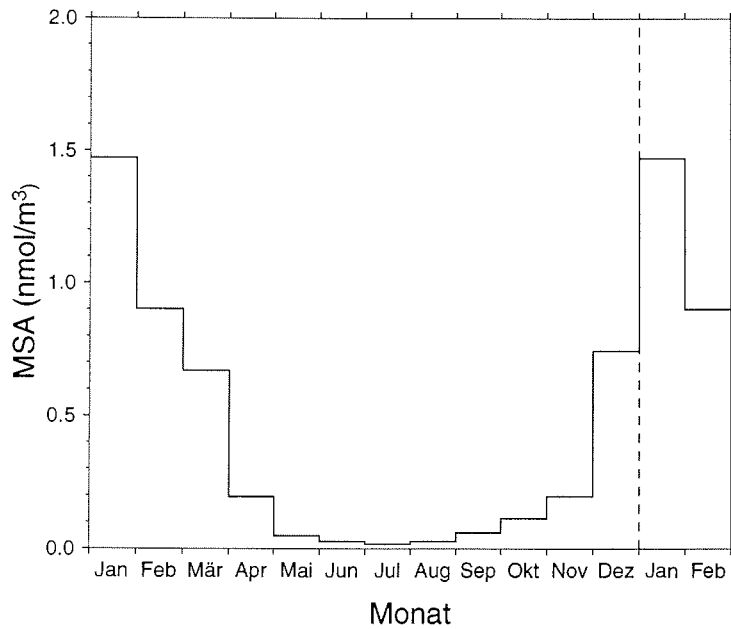


Abbildung 2.6 Mittlerer Jahresgang der MSA-Konzentrationen aus den Monatsmitteln der Jahre 1983 bis 1994 (nach Minikin *et al.* [1997]).

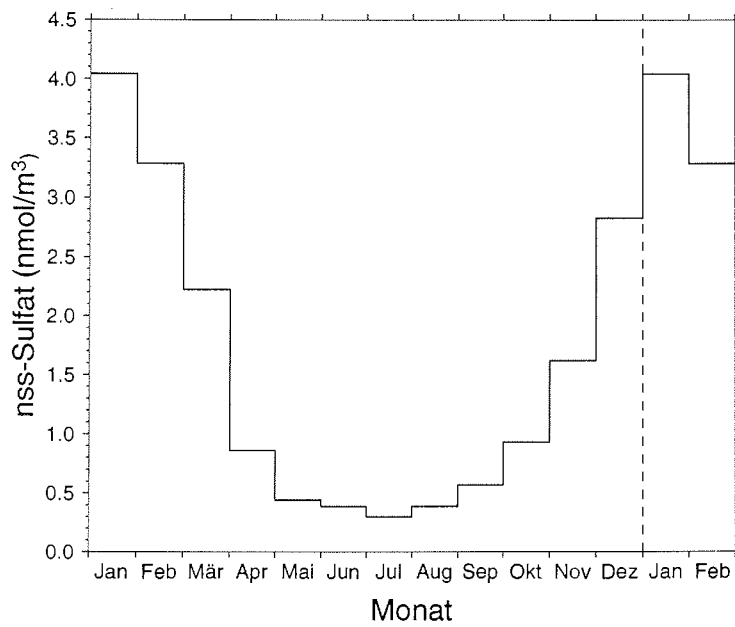


Abbildung 2.7 Mittlerer Jahresgang der nss-Sulfat-Konzentrationen aus den Monatsmitteln der Jahre 1983 bis 1994 (nach Minikin *et al.* [1997]).

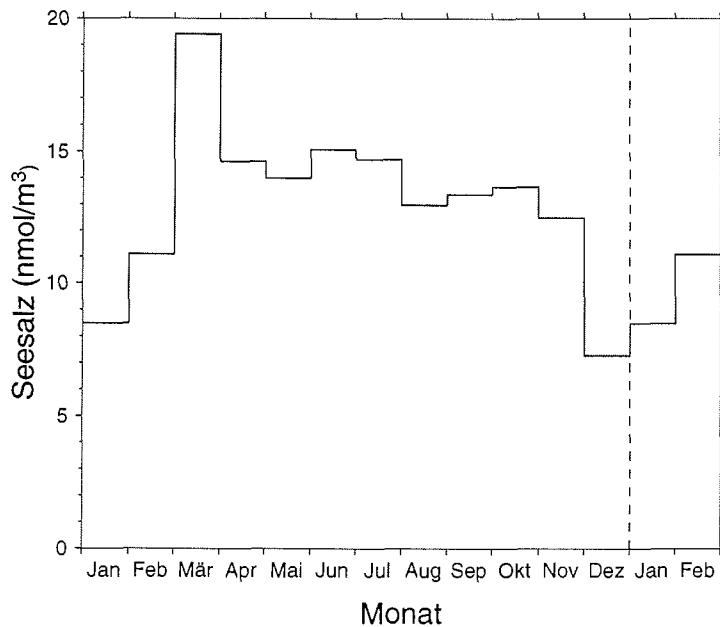


Abbildung 2.8 Mittlerer Jahresgang der Seesalz-Konzentrationen aus den Monatsmitteln der Jahre 1983 bis 1994 (nach Minikin *et al.* [1997]).

Seesalz-Konzentration gegenübergestellt worden. Aufgetragen sind jeweils die Monatsmittelwerte, berechnet aus den Aerosoldaten der Jahre 1983 bis 1994 [Minikin *et al.*, 1997], in Nanomol pro Kubikmeter. MSA- und Sulfat-Konzentrationen in Teilchenmengen von 1 nmol/m^3 entsprechen Konzentrationen in Masseneinheiten von $96,1 \text{ ng/m}^3$, bezogen auf Seesalz-Konzentrationen sind 1 nmol/m^3 äquivalent zu $63,8 \text{ ng/m}^3$. Zur Hervorhebung der Sommerperiode werden in den Graphiken die Monate Januar und Februar doppelt aufgeführt.

Die biogenen Schwefelkomponenten zeigen in ihrem zeitlichen Verlauf, im Gegensatz zum Seesalz, eine ausgeprägte Saisonalität mit minimalen Konzentrationen im Winter und maximalen Werten im Sommer. Die Sommerkonzentrationen liegen für MSA im Mittel um einen Faktor von 85 höher als die Winterkonzentrationen. Für den Sulfatexzeß ist die Saisonalität vergleichsweise abgeschwächt, da das Verhältnis der Extrema einen mittleren Wert von 13 ergibt. Die Phasengleichheit beider Jahresgänge deutet auf ähnliche Quell- und Umwandlungsprozesse.

Die einzelnen MSA-Jahresgänge zeichnen sich hinsichtlich des zeitlichen Einsetzens der absoluten maximalen und minimalen Konzentrationen durch eine hohe Regularität aus. Nach Wagenbach [1996] fallen bei 10 von 11 untersuchten Jahresgängen die Minima auf den 18. Juli (± 5 Tage) und die Maxima auf den 20. Januar (± 8 Tage).

Maximale Seesalzkonzentrationen werden, siehe Abbildung 2.8, abweichend zu den Konzentrationen der marinen biogenen Schwefelverbindungen in den Herbst- und Wintermonaten beobachtet. Insbesondere wird der Jahresgang der Meereis-

bedeckung nicht wiedergegeben. Der Eintrag in den Herbstmonaten kann nach Wagenbach *et al.* [1988] durch eine hohe Quellstärke, resultierend aus einer jahreszeitlich bedingten Zunahme der Windschubspannung auf die Ozeanoberfläche bei einer gleichzeitig geringen Meereisbedeckung, erklärt werden.

Das Verhältnis der Methansulfonsäure-Konzentration zu der Sulfatexzeß-Konzentration ist, analog zu den obigen Aerosolkomponenten, als mittlerer Jahresgang in der Abbildung 2.9 aufgetragen. Für das Jahresmittel ergibt sich aus diesen Daten ein Wert von 20%. Im globalen Rahmen zeigt das MSA/Überschußsulfat-Verhältnis in der marinen Troposphäre eine Abhängigkeit von der geographischen Breite. Der Quotient nimmt zu niedrigen Breiten hin ab und erreicht in den Tropen Werte um 5% [Bürgermeister, 1991]. Erklärungen, die diesen Trend mit der Temperaturabhängigkeit des Verzweungsverhältnisses bei der Initialreaktion von DMS mit OH-Radikalen erklären [Berresheim, 1987], können mit diesem Jahresgang nicht bestätigt werden, da die anteilige MSA-Ausbeute im Winter geringer ist. Saltzman [1995] weist darauf hin, daß MSA und Überschußsulfat nicht an gleiche Partikelgrößen gebunden sein müssen und somit unterschiedliche atmosphärische Verweilzeiten besitzen. In Verbindung mit Transportprozessen kann daraus eine Fraktionierung der MSA- und Sulfatexzeß-Konzentrationen resultieren.

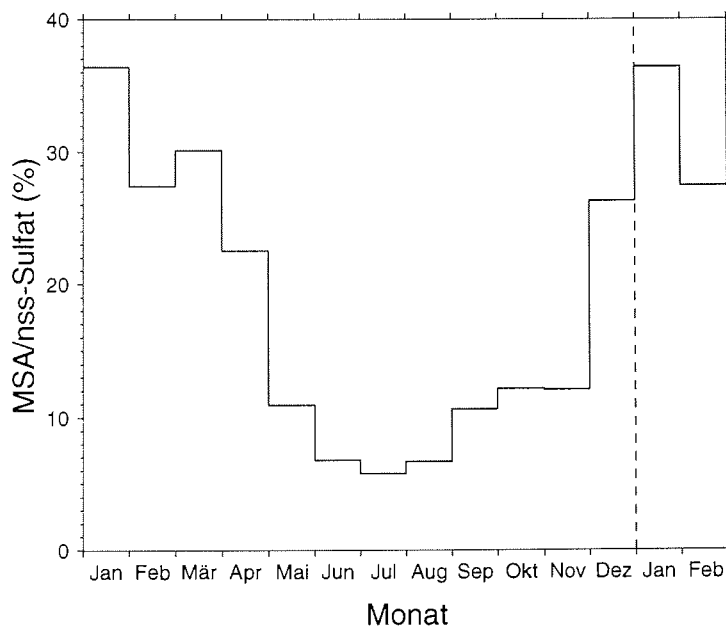


Abbildung 2.9 Mittlerer Jahresgang des MSA-zu-nss-Sulfat-Verhältnisses aus den Monatsmitteln der Jahre 1983 bis 1994 (nach Minikin *et al.* [1997]).

MSA- und Sulfatexzeß-Konzentrationen anderer Küstenstationen

Die beschriebenen Jahrgänge von MSA und Überschussulfat werden in ihrer Saisonalität an verschiedenen antarktischen Küstenstationen, die sich in der Ausprägung der katabatischen Winde zum Teil deutlich von Neumayer unterscheiden, reproduziert.

In der Literatur liegen Datenreihen von Mawson (67° 36' S, 62° 53' O) [Savoie *et al.*, 1993] und Dumont d'Urville (66° 40' S, 140° 01' O) [Ducroz, 1996] vor. Die MSA- und Überschussulfat-Jahrgänge der Stationen Mawson, Dumont d'Urville und Neumayer nehmen im Monatsmittel ihre Maxima im Januar an. Zum Vergleich sind die maximalen Konzentrationen, die als Monatsmittel vorliegen, in der Tabelle 2.2 aufgelistet, wobei lediglich die Sulfatexzeß-Konzentration von Dumont d'Urville den Neumayer-Wert überschreitet.

Tabelle 2.2 Maximale MSA- und Überschussulfat-Konzentrationen (in ng/m^3) im Monatsmittel für verschiedene Stationen [Savoie *et al.*, 1993; Minikin *et al.*, 1997].

Station	MSA	Sulfatexzeß
Neumayer	150	400
Mawson	60	270
Dumont d'Urville	60	500

Kapitel 3

DMS-Meßverfahren

In dem vorliegenden Kapitel wird das Meßverfahren zur Bestimmung atmosphärischer und mariner Dimethylsulfid-Konzentrationen beschrieben.

Dimethylsulfid liegt in der marinen Grenzschicht nach Übersichtsartikeln von Berresheim *et al.* [1995] und Warneck [1988] in pptv-Mischungsverhältnissen vor und damit in Größenordnungen, die zum analytischen Nachweis ein Anreicherungsverfahren erfordern. Zu Beginn der achtziger Jahre etablierte sich, gestützt auf zahlreiche Labor- und Felduntersuchungen [z.B. Ammons, 1980; Barnard *et al.*, 1982; Bürgermeister, 1983; Bingemer, 1984; Andreae *et al.*, 1985], die Meßmethode, Schwefelverbindungen durch Adsorption auf Goldoberflächen vorzukonzentrieren und nachfolgend gaschromatographisch zu analysieren.

Diese Methode kommt in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung. Detaillierte Beschreibungen des Nachweisverfahrens liefern Bürgermeister [1983] und Bingemer [1984]. Modifikationen des Meßverfahrens werden herausgestellt.

Das Kapitel schließt mit einer Bewertung des Meßverfahrens unter den gegebenen Betriebsbedingungen der Meßkampagnen. Quantifiziert werden verschiedene Merkmale, welche die Güte von Analyseverfahren kennzeichnen.

Ergänzend sei noch ein 1992 veröffentlichtes Meßverfahren erwähnt [Eisele und Berresheim, 1992], das bei einer zeitlichen Auflösung von 80 s nahezu Echtzeit-Messungen von atmosphärischen Dimethylsulfid-Konzentrationen ermöglicht. DMS wird durch gaschromatographischer Trennung einem Luftvolumen entzogen, chemisch ionisiert und anschließend massenspektrometrisch nachgewiesen.

3.1 Probenahme

Gasförmige Spurenstoffe können zur Probenahme durch Sorptionsmethoden vorkonzentriert werden. Zur Anreicherung von biogenen Schwefelverbindungen untersuchte Ammons [1976] die Adsorption schwefelhaltiger Gase, insbesondere H_2S , auf verschiedenen Metalloberflächen. Gold erwies sich als geeignetes Substrat, da neben H_2S weitere Schwefelverbindungen wie DMS quantitativ adsorbiert wurden und sich die angereicherten Substanzen wieder vollständig desorbieren ließen. Nachfolgende Untersuchungen von Ammons [1980] deuteten an, daß die Schwefelgase durch Che-

misorption an die Goldoberfläche gebunden werden.

3.1.1 Probenahmesystem

Das in dieser Arbeit eingesetzte Probenahmesystem bestand aus vier Komponenten.

- einem Vorfilter (*scrubber*)
- einer Goldoberfläche, eingebracht in ein Quarzglasröhrchen
- einer Pumpeinrichtung
- einem Gaszähler.

Die atmosphärische Probe wurde der Umgebungsluft in etwa 4 m Höhe entnommen und gelangte über einen Teflonschlauch (1/4 Zoll Durchmesser) zum Probenahmesystem. Die Meßluft passierte das Vorfilter, überstrich nachfolgend die Goldoberfläche und erreichte die Pumpeinrichtung, eine Membranpumpe (Fa. KNF Neuberger). Der Membranpumpe war vakuumseitig ein Reduzierventil vorgeschaltet, das den Luftvolumenstrom auf 2 l/min regelte. Die Messung des durchgesetzten Luftvolumens erfolgte mit einem Balgen-Gaszähler (Fa. Elster) am Pumpenausgang. Zusätzlich wurde die Ausblastemperatur erfasst, um die Normierung des beprobten Volumens auf Standardbedingungen zu ermöglichen. Alle Übergänge, Schläuche und Swagelock-Verschraubungen, waren in Teflon und Nylon ausgeführt. Die Probenahmesysteme sind während aller Meßkampagnen durch die regelmäßige Bestimmung der Leckrate auf ihre Dichtigkeit überprüft worden.

Abweichend von dem beschriebenen apparativen Aufbau kamen während der Meßkampagne Ark95 in dem Observatorium auf dem Zeppelinberg Gaszähler anderer Ausführung (Fa. Fischer) zum Einsatz. Diese Fabrikate mußten zwischen Quarzglasröhrchen und Pumpeneingang in das Probenahmesystem eingefügt werden. Das Luftvolumen konnte in diesem Fall nicht über eine Ausblastemperatur korrigiert werden. Da die Schlauchzuführungen innerhalb des Stationsgebäudes kurzgehalten waren und die Pumpenabwärme bei dieser Konfiguration die Volumenbestimmung nicht verfälschte, ging als Näherung die Außentemperatur in die Normierung des Luftdurchsatzes ein.

Auf Goldoberflächen adsorbiertes Dimethylsulfid interferiert mit atmosphärischen Oxidantien wie Ozon und geht der Analyse irreversibel verloren [Andreae *et al.*, 1985]. Vorfiltermaterialien mit großen spezifischen Oberflächen entziehen der Probenluft durch Adsorption Ozon, das nachfolgend chemisch zersetzt wird. Nach Untersuchungen von Staubes-Diederich [1992] und Andreae *et al.* [1993] hat sich Watte (50% Baumwolle, 50% Zellwolle) als geeignetes Adsorbens erwiesen. Watte hält Ozon vollständig zurück und lässt DMS quantitativ passieren. Zusätzlich verhindert das Filter eine Kontamination der Goldoberfläche mit Schwefeldioxid und Aerosol. Hohe Carbonylsulfid- und Schwefelkohlenstoff-Blindwerte [Staubes-Diederich, 1992] schränken jedoch den Gebrauch von Watte als Vorfiltermaterial zum Nachweis anderer Schwefelverbindungen als DMS ein. Teflon-Filterhalter (47 mm Durchmesser),

gefüllt mit etwa 10 g Watte, wurden als Vorfilter verwendet.

Die Goldoberfläche liegt in Form von Goldwolle vor, hergestellt aus etwa 2 g Feingolddraht (99,99% Reinheit, 0,05 mm Durchmesser). Die Goldwolle ist in ein Quarzglasröhrchen (8 mm Durchmesser, 60 mm Länge) eingebracht und füllt dessen inneren Querschnitt vollständig aus. Für Durchflußraten unterhalb von 5 l/min beträgt die Adsorptionseffizienz dieser Geometrie mehr als 90% [Bingemer, 1984; Andrae *et al.*, 1985]. Eigene stichpunktartige Untersuchungen während der Kampagne Ant92 bestätigten qualitativ diese hohe Adsorptionsrate: zur Luftprobenahme wurden zwei Quarzglasröhrchen in Serie geschaltet, DMS konnte in keinem Fall auf der, in Strömungsrichtung, hinteren Goldoberfläche nachgewiesen werden.

3.1.2 Sammelstrategie

Bei der dargestellten Sorptionsmethode handelt es sich um ein Verfahren zur diskontinuierlichen Probenahme. Während der Meßkampagne Ant92 konnte etwa täglich um 12 UTC \pm 2h eine Beprobung erfolgen. In den letzten zwei Monaten der Kampagne mußte die Probenahmefrequenz auf eine Beprobung im zeitlichen Abstand von 4 Tagen herabgesetzt werden. Während der Kampagnen Ark94 und Ark95 wurden täglich zu zwei bis drei Terminen Luftproben genommen.

Das gesamte Sammelsystem umfaßte zwei identische wie oben beschriebene Probenahmesysteme, so daß mit Ausnahme der letzten zwei Monate von Ant92 zu jedem Termin der Meßkampagnen parallel zwei Luftproben angereichert wurden. Die Probenahmen dauerten etwa 15 bis 60 min.

Beprobte Quarzglasröhrchen, verschlossen mit Paraffinfilm, kamen nach einer Lagerungszeit von zwei bis vier Tagen in Dunkelheit zur Analyse. Auf Goldoberflächen adsorbiertes DMS bleibt bei dunkler Lagerung für wenigstens zehn Tage stabil [Andrae *et al.*, 1993]. Einige Proben aus der Endphase von Ant92 wurden nach fünfmonatiger Lagerung analysiert.

3.2 Analyse und Kalibrierung

Die auf der Goldoberfläche akkumulierten Schwefelverbindungen wurden gaschromatographisch getrennt und mit einem schwefelspezifischen Detektor nachgewiesen. Kalibriert wurde das System mit kommerziellen Permeationsröhrchen. Gaschromatographische Analyseverfahren kamen bereits in frühen Untersuchungen des Schwefelkreislaufs zur Anwendung [Lovelock *et al.*, 1972].

3.2.1 Analysensystem

Das Analysensystem umfaßte

- die Probenaufgabe

- die chromatographische Trennung
- die flammenphotometrische Detektion.

DMS wurde thermisch von der Goldoberfläche desorbiert. Die Probe wurde in den Helium-Trägergasstrom des Gaschromatographen eingesetzt und auf etwa 350 °C erhitzt. Nach drei Minuten war das DMS von der Goldoberfläche vollständig gelöst. Der Zeitwert von 3 min wurde durch eigene Untersuchungen während Ant92 gestützt. In Proben, die nach abgeschlossener Analyse erneut desorbiert wurden, konnte kein DMS oberhalb der analytischen Nachweisgrenze gefunden werden. Um einen scharfen Injektionspunkt für die nachfolgende gaschromatographische Trennung zu erhalten, wurden die desorbierten Substanzen in einer Kühlfalle bei Temperaturen von flüssigem Argon (-185,7 °C) oder flüssigem Stickstoff (-195,8 °C) ausgefroren. Zur Vergrößerung der Kondensationsoberfläche war die Kühlfalle mit silanisierter Glaswolle gefüllt. Nach Beendigung der thermischen Desorption wurde das Kühlmedium entfernt, die vorkonzentrierten Substanzen verdampften spontan und gelangten auf die Trennsäule.

Während der Meßkampagne Ant92 standen für die kryogene Anreicherung keine verflüssigten Gase zur Verfügung, so daß ersatzweise -60 °C gekühltes Ethanol gewählt wurde. Die Temperierung des Ethanols erfolgte mit einem Eintauchkühler (Fa. Haake). Untersuchungen im Vorfeld der Kampagne zeigten, daß bei diesen Temperaturen DMS (Schmelzpunkt -98,3 °C) von der Glaswolle nicht zurückgehalten wurde. Zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche wurde als Adsorbens Tenax (2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid) in die Kühlfalle eingebracht. Tenax wurde von verschiedenen Autoren zur Anreicherung von DMS eingesetzt [Stuedler und Kijowski, 1984; Nguyen *et al.*, 1990]. Eine Erwärmung der Kühlfalle auf 60 °C löste das DMS vollständig von der Tenax-Oberfläche und die Probe wurde in den Gaschromatographen injiziert.

Die Schwefelverbindungen aus der Luftprobe durchlaufen die Trennsäule des Gaschromatographen (Fa. Carlo Erba Strumentazione) in charakteristischen Zeiten, welche durch die Vorgabe von Standards bestimmt wurden. Bedingt werden diese Retentionszeiten durch die substanzspezifischen Wechselwirkungen mit der stationären Phase zur Adsorption und der nachfolgenden Wechselwirkung der Substanz mit der mobilen Phase zur Desorption. Als Trennsäule wurde CARBOPACK B HT 100 (Fa. Supelco) gewählt, eine mit graphitisiertem Kohlenstoff gefüllte Säule, die bei 90 °C isotherm betrieben wurde.

Die aufgetrennten Schwefelkomponenten treten in Abfolge ihrer Retentionszeiten in den flammenphotometrischen Detektor (Fa. Carlo Erba Strumentazione) ein. In der wasserstoffreichen Flamme des Detektors reagieren die schwefelhaltigen Verbindungen und werden als angeregte S₂-Moleküle nachgewiesen. Die Moleküle emittieren eine charakteristische Strahlung bei der Wellenlänge 394 nm, die durch ein Interferenzfilter separiert wird. Nachfolgend wandelt ein Photomultiplier das optische Signal in ein elektrisches Signal um. Die Lumineszenz-Intensität ist von der Flammentemperatur und der Flammenoberfläche abhängig. Aus dem Verhältnis von Brennstoff zu Oxidationsmittel bestimmt sich die Flammentemperatur, die Gesamtdurchflußrate beeinflusst die Flammenoberfläche und -gestalt.

Das elektrische Signal wurde mit einem Integrator (Modell D-2500, Hitachi) aufgezeichnet. Abbildung 3.1 zeigt das Chromatogramm einer atmosphärischen Probe, die am 4.5.1994 während Ark94 genommen wurde. Die Retentionszeit für DMS beträgt 1.64 min. Das zugehörige Konzentrationsprofil (*peak*) entspricht einer DMS-Masse von 1.2 ng. Daraus ergibt sich mit dem Besaugungsvolumen von 55 l ein atmosphärisches DMS-Mischungsverhältnis von 7,8 pptv. Der Konzentrations*peak* bei 0,58 min ist nach der Säulenspezifikation vermutlich COS. Carbonylsulfid ist mit mittleren Mischungsverhältnissen um 500 pptv homogen in der globalen Troposphäre verteilt [Berresheim *et al.*, 1995]. Zudem kann COS von der Vorfilter-Watte abgegeben werden [Staubes-Diederich, 1992]. In der Tabelle unterhalb des Chromatogramms sind die Retentionszeiten, die Peakflächen und -höhen, sowie die Basisliniencodes aufgeführt, welche die Güte der chromatographischen Trennung angeben.

Die Betriebsdaten des Analysensystems sind für die einzelnen Kampagnen in Tabelle 3.1 aufgeschlüsselt.

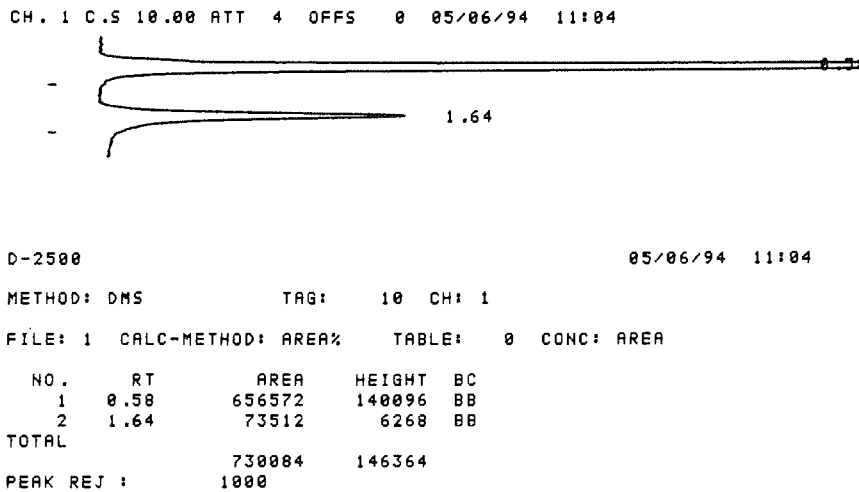


Abbildung 3.1 Chromatogramm einer atmosphärischen Probe vom 4.5.1994 (Ark94) mit einem DMS-Mischungsverhältnis von 7,8 pptv bei einer Retentionszeit von 1,64 min.

3.2.2 Kalibrierung

Als Standards wurden zwei kommerzielle DMS-Permeationsröhrchen (Fa. VICI Metronics) verwendet, die auf Permeationsraten von 7 ± 2 ng/min und 21 ± 2 ng/min bei 30 °C zertifiziert waren. Die Schwefelkomponente liegt in den Standards im Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase vor und diffundiert durch eine Teflonmembran nach außen. Da die Diffusionsrate eine Funktion der Membrantemperatur und des Partialdruckgradienten der Komponente über der Membran ist, wurden die Standards in einem Thermostaten (Fa. Haunold) auf 30 °C

Tabelle 3.1 Betriebsdaten des Analysesystems.

	Ant92	Ark94	Ark95
Gasflüsse (ml/min)			
Helium-Trägergas	43	42	50
synthetische Luft	120	146	130
Wasserstoff	75	73	70
make up-Gas	21	20	–
O ₂ /H ₂	0,34	0,42	0,39
Ofentemperatur	90 °C isotherm		
Detektortemperatur	125 °C		
Retentionszeit	1,60 min	1,64 min	2,05 min

temperiert und mit Stickstoff (Ant92) oder Helium (Ark94, Ark95) gespült. Durch diese Spülung ist der Partialdruck der Schwefelkomponente außerhalb des Permeationsröhrchens klein im Vergleich zum Sättigungspartialdruck innerhalb des Permeationsröhrchens. Zur Kalibrierung wurde das mit DMS beladene Spülgas, analog zur Luftprobenahme, über eine Goldoberfläche geleitet, die anschließend zur Analyse kam. Die DMS-Masse bestimmt sich aus dem Produkt von Permeationsrate und Zeitdauer der Exponierung. Vor und nach jeder Analyse von Luftproben wurden über einen Massenbereich von 0,2 bis 3,5 ng DMS fünf Eichpunkte aufgenommen.

3.2.3 Auswertung und Datenaufbereitung

Zur quantitativen Auswertung wird über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationsprofile in den Chromatogrammen integriert. Die Peakfläche zeigt eine exponentielle Abhängigkeit von der DMS-Masse:

$$[\text{Peakfläche}] = a \cdot [\text{DMS} - \text{Masse}]^b \quad (3.1)$$

mit

a,b als Konstanten.

Zur Kalibrierung wird die Regressionsgerade aus den Logarithmen der Peakfläche und der zugehörigen DMS-Masse bestimmt. Abbildung 3.2 zeigt eine auf diese Weise erstellte Kalibrierungskurve aus 6 Eichpunkten, zugrunde gelegt ist eine Permeationsrate von 7 ng/min. In die Auswertung gehen nur Peaks ein, die eindeutig aufgetrennt sind und nicht mit Peaks ähnlicher Retentionszeit, aber unbekannter Substanzen interferieren. Das verwendete Integratorsystem erlaubte keine nachträgliche manuelle Integration von Peaks. Dadurch gingen insgesamt 1% aller Proben von Ant92, 4% der Ark94-Proben und 1% an Proben von Ark95 der Auswertung verloren.

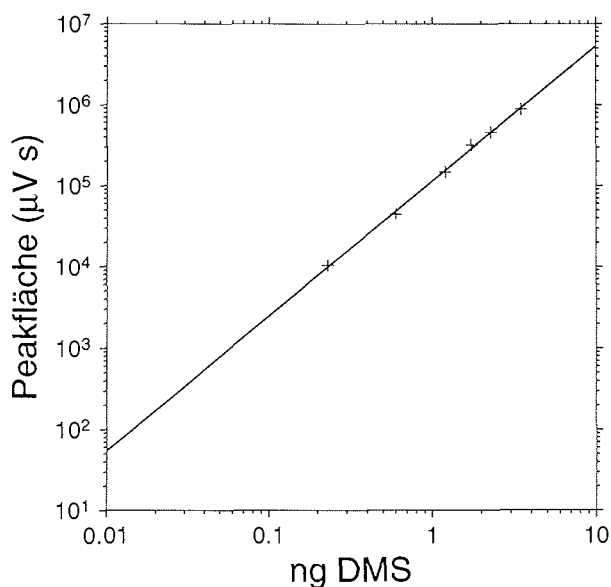


Abbildung 3.2 Kalibrierung aus 6 Eichpunkten vom 20.11.1992.

Zur Bestimmung einer DMS-Konzentration wird die DMS-Masse, berechnet durch Einsetzen der ermittelten Peakfläche in die Regressionsgerade, durch das Besaugungsvolumen dividiert. Zuvor wird das Besaugungsvolumen auf Standardbedingungen bei einer Temperatur von 0 °C und einem Druck von 1013 mbar [Warneck, 1988] normiert. Eine Druckkorrektur kann vernachlässigt werden, so daß das Besaugungsvolumen allein über die Ausblastemperatur und das Gesetz von Gay-Lussac korrigiert wird.

Datenaufbereitung

Zur Datenaufbereitung wurden aus den DMS-Konzentrationswerten der Doppelprobenahme Mittelwerte gebildet. Während Ant92 wurde etwa täglich eine Doppelprobe genommen, so daß der Mittelwert die DMS-Konzentration des entsprechenden Tages in der DMS-Zeitreihe repräsentiert. In den letzten zwei Monaten von Ant92 wurde an Meßtagen jeweils eine Einzelprobe genommen. In der DMS-Zeitreihe repräsentieren diese DMS-Einzelwerte jeweils den zugehörigen Meßtag.

Während der Kampagnen Ark94 und Ark95 wurden täglich zwei bis drei Doppelproben besaugt, so daß hier arithmetische Tagesmittelwerte der DMS-Konzentrationen berechnet werden konnten.

Die einzelnen DMS-Meßwerte sind im Datenanhang aufgelistet.

3.3 Bewertung der Messungen

Die Güte von Analyseverfahren kann an Hand statistischer Größen quantifiziert und verglichen werden. Diese Merkmale werden im folgenden nach Beyermann [1982] definiert und für die verschiedenen Meßkampagnen berechnet. Tabelle 3.2 faßt die Merkmale aufgeschlüsselt nach Kampagnen zusammen und stellt sie gegenüber. Ferner gibt die Tabelle einen Überblick über weitere Parameter der Probenahme und der Analyse, wie die Anzahl der Proben, der nicht detektierbaren Luftproben und der Besaugungsvolumina. Einhergehend mit der Berechnung der statistischen Fehler werden mögliche systematische Fehler diskutiert.

Tabelle 3.2 Statistik zu den Meßkampagnen.

	Ant92 ^a	Ark94	Ark95
Probenahme			
Doppelproben	111	93	151
Einzelproben	52	16	13
nicht detektierbar	1	3	13
nicht auswertbar	4	8	4
Proben insgesamt	279	213	332
Anreicherungsvolumen (in l)	30 - 138	25 - 133	12 - 74
Bewertung			
Nachweisgrenze (in ng DMS)	0,03 - 0,07	0,02 - 0,16	0,02 - 0,13
mittlere Nachweisgrenze bei atmosphärischen Proben (in pptv)	0,2	0,4	0,6
Reproduzierbarkeit aus Mehrfachmessungen (n = 10)	11,4%	12,7%	11,0%
Reproduzierbarkeit aus Doppelbestimmungen	27,2%	26,1%	26,7%

^aeinschließlich der nachträglichen Analyse

3.3.1 Nachweisgrenze

In dem Analysensystem treten keine meßbaren DMS-Blindwerte auf, die eine Kontamination des Trägergases, eine Kontamination mit Außenluft durch Lecks im Analysensystem, einen *Memory*effekt der Trennsäule bzw. der Fokussierschleife oder eine Kontamination gereinigter Goldoberflächen während der Lagerung an-

deuten würden. Diese Beobachtungen stimmen mit Erfahrungen anderer Autoren [Bürgermeister, 1983; Bingemer, 1984] überein. Daher ergibt sich die Nachweisgrenze allein aus dem Rauschen der Basislinie im Chromatogramm. Das Basislinienrauschen wird durch das elektronische Rauschen des Photomultipliers und Verstärkers, sowie durch die schwankende Stabilität der Detektorflamme verursacht. Vor jeder Analyse wurde vom Integrator das Rauschen für eine Minute erfasst und gemittelt. Die Nachweisgrenze ist dann definiert als das dreifache Signal des Rauschens. Die Tabelle 3.2 gibt die Schwankungsbreite der Nachweisgrenze während der einzelnen Meßkampagnen sowie eine mittlere Nachweisgrenze der atmosphärischen Proben in pptv, bezogen auf ein mittleres Besaugungsvolumen an.

3.3.2 Präzision

Die Präzision beschreibt die Übereinstimmung von Ergebnissen wiederholter Messungen an einer Probe. Diese Reproduzierbarkeit kann abgeschätzt werden über

- Mehrfachmessungen derselben Probe
- unabhängige Doppelprobenahmen.

Die Reproduzierbarkeit aus Mehrfachmessungen derselben Probe ergibt sich aus wiederholten Messungen einer konstanten DMS-Masse aus dem Eichgas. Die relative Standardabweichung bezüglich des Mittelwertes dieser Proben ist ein Maß für die Reproduzierbarkeit. Die Tabelle 3.2 beinhaltet die relativen Standardabweichungen sowie die zugrundeliegende Anzahl von Eichgasproben.

Die Luftprobenahme ist bei den Kampagnen als Doppelbestimmung konzipiert worden, so daß nach Kaiser und Specker [1956] die Reproduzierbarkeit als Varianz V aus der Summe der Quadrate der relativen Abweichungen der Doppelproben berechnet werden kann:

$$V = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n/2} \left(\frac{c'_i - c''_i}{\bar{c}_i} \right)^2} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

mit

- c'_i, c''_i Konzentrationen der Doppelprobe i
- \bar{c}_i Mittelwert von c'_i und c''_i
- $n/2$ Anzahl der Doppelproben.

Im Unterschied zu der erstgenannten analytischen Reproduzierbarkeit gehen in diesen Wert Fehler sowohl der Probenahme als auch der Analyse ein. Insbesondere werden Ungenauigkeiten bei der Integration erfaßt, die aus der Überlappung von DMS-Peaks mit Peaks von anderen, unbekanntes Schwefelverbindungen resultieren. Gerade bei DMS-Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze mit entsprechend kleinen Peaks kann die ungenügende Auftrennung hohe Fehler hervorbringen. Die Anzahl der Doppelproben und die zugehörigen relativen Standardabweichungen sind der Tabelle zu entnehmen.

3.3.3 Richtigkeit

Die Richtigkeit bezeichnet die Übereinstimmung zwischen der besten Abschätzung einer Konzentration und der wahren Konzentration. Als Standards sind Permeationsröhrchen verwendet worden, deren nominelle Diffusionsraten vom Hersteller mit einer Genauigkeit von ± 2 ng DMS/min angegeben werden. Bei Permeationsraten von 7 ng DMS/min und 21 ng DMS/min betragen die relativen Fehler 29% und 10%.

Zur Überprüfung der Raten wurden die Permeationsröhrchen vor und nach jeder Kampagne gewogen [Bingemer, 1984]. Division der Massendifferenz durch die Zeitdifferenz liefert die korrigierten Diffusionsraten. Die Permeationsrate von 7,0 ng DMS/min wurde für alle Kampagnen im Rahmen eines relativen Fehlers von 3 %, der die Ungenauigkeit der Wägung beschreibt, reproduziert. Nicht quantifizierbare Fehler resultieren aus elektrostatischen Aufladungen des Röhrchens, verbunden mit der Anziehung von Staubpartikeln und nachfolgenden Masseänderungen. Die nominelle Diffusionsrate von 21 ng DMS/min konnte hingegen nicht bestätigt werden, der korrigierte Wert betrug 14,1 ng DMS/min und liegt außerhalb des vom Hersteller angegebenen Toleranzbereiches. Diese Diffusionsrate blieb ebenfalls über alle Meßkampagnen unverändert.

Kalibrierungen mit beiden Permeationsröhrchen im Vergleich bestätigten die Korrektur. Die Peakflächen des nominell 21 ng DMS/min abgebenden Röhrchens wurden gegen die DMS-Masse, berechnet aus 21 ng DMS/min, sowie gegen die DMS-Masse, berechnet aus 14,1 ng DMS/min, aufgetragen und mit der Kalibrierungsgeraden aus 7 ng DMS/min verglichen. Abbildung 3.3 illustriert exemplarisch die Gegenüberstellung anhand von drei Eichgeraden von Ark95. Die Geraden wurden aus fünf Eichpunkten berechnet, die übersichtshalber nicht eingezeichnet sind. Aus sieben vergleichenden Kalibrierungen über alle Kampagnen ergaben sich die in Tabelle 3.3 dargestellten mittleren relativen Abweichungen. Die Geradensteigung entspricht dem Exponenten b aus Gleichung 3.1, der Achsenabschnitt ist der Logarithmus des Vorfaktors a . Deutliche relative Abweichungen zu der Geradengleichung des 7 ng DMS/min-Röhrchens ergeben sich im Achsenabschnitt und im Vorfaktor der Geraden des 21 ng DMS/min-Röhrchens, so daß die Notwendigkeit einer Korrektur der Permeationsraten bestätigt wird. Sofern kein konstanter systematischer Fehler der korrigierten und der bestätigten Permeationsrate anhaftet, sind die Raten mit geringeren als vom Hersteller angegebenen Fehlern zu betrachten.

Tabelle 3.3 Relative Abweichungen zur Eichgerade des 7 ng DMS/min-Permeationsröhrchens.

	21,0 ng DMS/min	14,1 ng DMS/min
Steigung (Exponent)	12,9%	13,3%
Achsenabschnitt	8,0%	2,0%
Vorfaktor	56,8%	13,3%

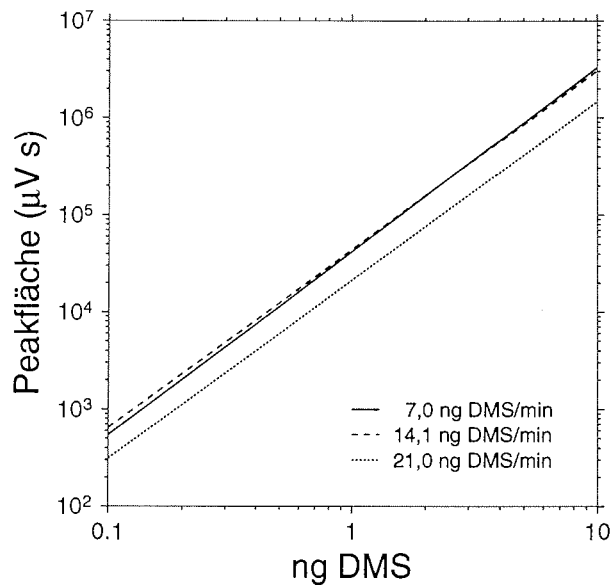


Abbildung 3.3 Ausgleichsgeraden bei unterschiedlicher Permeationsrate.

3.3.4 Lagerung

Die Auswirkung von hohen Lagerzeiten kann nicht statistisch abgesichert werden, da nur stichpunktartige Untersuchungen möglich waren. Nach einer Lagerung von etwa fünf Monaten kamen 13 Einzelproben von Ant92 zur Analyse. Zusätzlich zu den Luftproben wurden zwei Goldoberflächen mit einer definierten DMS-Masse beschickt. Die Analyse dieser Proben weist auf einen DMS-Verlust, der zwischen 8,5% und 31,8% liegt.

3.3.5 Diskussion

Die ermittelten Nachweisgrenzen entsprechen den Spezifikationen des Herstellers, der eine untere Nachweisgrenze von 20 pg Schwefel, entsprechend 40 pg DMS für den Detektor angibt [Carlo Erba, 1986]. Bürgermeister [1983] findet für das Analysensystem eine Nachweisgrenze von 25 pg DMS. Die hohe Variabilität der Nachweisgrenzen, insbesondere während Ark94 und Ark95, ist auf Abweichungen der Gasflüsse vom Idealwert zurückzuführen, verursacht durch den diskontinuierlichen Betrieb des Gaschromatographiesystems, also der wiederholten Neueinregelungen der Betriebsparameter, und durch Schwankungen der Raumtemperatur. Die Reproduzierbarkeit, bestimmt aus Mehrfachmessungen, ist vergleichbar mit den Werten von Bingemer [1984] und Bürgermeister [1983], die relative Standardabweichungen von 12,8% bzw. kleiner 10% angeben. Für die Reproduzierbarkeit aus Doppelbestimmungen gibt es in der Literatur, soweit bekannt, für diese Meßmethode keine Entsprechungen. Die im Vergleich hohen Werte deuten auf Unsicherheiten inner-

halb des Probenahmesystems oder auf Einflüsse von nicht näher quantifizierbaren Kontaminationen, die zur Überlappung von DMS-Peaks führen, hin. Eine weitere Erklärung ist die unterschiedliche Alterung der Goldoberflächen, womit sich eine Abnahme in der Effektivität der Adsorption und Desorption verbindet [Andreae *et al.*, 1985].

Die Untersuchungen in dieser Arbeit zu DMS-Verlusten bei langen Lagerungszeiten sind stichpunktartig und können daher nicht als statistisch abgesichert gelten, so daß der Lagerungsverlust nicht eindeutig quantifiziert werden kann. Aus den Untersuchungen von Ant 92 deuten sich Verluste von 8,5% und 31,8% an.

3.4 Seewasserproben

Während der Meßkampagne Ant92 wurden 13 Seewasserproben aus dem Oberflächenwasser unterhalb der Meereisbedeckung genommen und auf DMS analysiert. Die Proben wurden zur Entfernung von Algenzellen mit Glasfaser-Filtern (Whatman GF/C) filtriert und kamen anschließend zur Analyse. Das Analysensystem wird von Bingemer [1984] beschrieben und stellt somit eine leicht modifizierte Form des bereits beschriebenen Systems dar.

3.4.1 Analyse

In den Helium-Trägergasstrom des Analysensystems wurde statt der Goldoberfläche ein Extraktionsrohr mit nachgeschaltetem Trockenmittel eingefügt. Die filtrierten Wasserproben wurden in das Extraktionsrohr injiziert und bei einer Helium-Durchflußrate von 50 ml/min extrahiert. Das Trockenrohr, bepackt mit Kaliumcarbonat (K_2CO_3), verhinderte das Eindringen von Wasserdampf während des Extraktionsvorgangs in die Fokussierschleife, die durch Eisbildung verstopfen könnte. Kaliumcarbonat läßt DMS quantitativ passieren. Nach einer Zeit von 90 min waren die im Mittel 14 ml umfassenden Seewasserproben vollständig extrahiert, die Fokussierschleife wurde erwärmt und die Probe gelangte auf die Trennsäule. Zur Kalibrierung wurden definierte Volumina dem Eichgas entnommen und in das Trägergassystem injiziert. Die DMS-Masse ergibt sich dann aus dem Quotienten von Permeationsrate und Eichgasflußrate bei bekanntem Injektionsvolumen. Die mittlere Nachweisgrenze des Verfahrens betrug 0,04 ng DMS und, bezogen auf das mittlere Probenvolumen, ergab sich eine Nachweisgrenze von 2,9 ng DMS/l (nM). Eine Reproduzierbarkeit aus Doppelbestimmungen, wiederholten Extraktionen von Seewasserproben, wurde nicht berechnet.

Da DMS-Seewasserkonzentrationen die atmosphärische Konzentrationen um mehr als drei Größenordnungen überschreiten, ist die Analyse insgesamt weniger kritisch.

Kapitel 4

Datenmaterial

Dieses Kapitel beinhaltet eine Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Daten. Das Datenmaterial umfaßt sowohl Meßwerte als auch Ergebnisse aus Modellrechnungen. Die Meßwerte basieren dabei auf Punktmessungen an der Neumayer- bzw. Koldewey-Station (meteorologische und luftchemische Daten) und auf Fernerkundungen, die eine größere räumliche Auflösung ermöglichen (Chlorophyll a -Verteilung, Meereisbedeckung). Die Modelle werden nachfolgend kurz charakterisiert. Das Kapitel schließt mit einer tabellarischen Auflistung des gesamten Datenmaterials.

4.1 Meßdaten

Auf eine Darstellung der Dimethylsulfid-Daten wird an dieser Stelle verzichtet und auf das Kapitel zu dem Meßverfahren verwiesen. In den Tabellen zum Datenmaterial sind die DMS-Meßwerte aufgeführt.

4.1.1 Ionische Komponenten des Aerosols

Für die Kampagne Ant92 stehen Daten zur chemischen Zusammensetzung des Aerosols zur Verfügung. Es liegen die Ionenkonzentrationen von Sulfat, Methansulfonat sowie von den Seesalzkomponenten Chlorid und Natrium vor.

Die Aerosolprobenahme ist ein Bestandteil des Routinemeßprogramms am Spurenstoffobservatorium der Neumayer-Station. Aerosole werden über ein bis zwei Wochen auf Cellulose-Filtern gesammelt und gelangen nach Beendigung der Kampagne zur ionenchromatographischen Analyse. Die Ionenanalyse der Ant92-Proben wurde vom Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Probenahme, der Filterbehandlung und des Analyseverfahrens sind in Minikin [1989], in Münnich und Jaenicke [1989] und in Wagenbach *et al.* [1988] zu finden. Für die Analyse wird ein Meßfehler von 5 bis 10% angegeben [Minikin, 1994].

Da sich die Ionenkonzentrationen auf unterschiedliche Zeiträume zwischen 7 und 14 Tagen beziehen, werden aus den Konzentrationen zeitgewichtete arithmetische Mittelwerte über 10 Tage gebildet. Dadurch können die Konzentrationswerte auf

einer äquidistanten Zeitachse dargestellt werden und ermöglichen einen Vergleich mit anderen Daten.

4.1.2 Meteorologische Daten

Vertikalverteilung der Temperatur und des Windes

Radiosondenaufstiege liefern Meßwerte zur vertikalen Verteilung der Temperatur, der Windrichtung und der Windgeschwindigkeit. Die Sondierungen gehören zum Routinemeßprogramm der Neumayer- sowie der Koldewey-Station und werden täglich zwischen 10 und 12 UTC durchgeführt. Die antarktischen Sondendaten sind König-Langlo und Herber [1996] entnommen. Diese Autoren geben ebenfalls eine detaillierte Beschreibung des Meßverfahrens. Die an der Koldewey-Station gemessenen vertikalen Temperaturprofile sind von König-Langlo und Marx [1997] zur Verfügung gestellt worden.

Strahlungsmessungen

In die Auswertung der Ark94- und Ark95-Daten fließen Ergebnisse von Messungen der Globalstrahlung ein. Diese Messungen werden an der Koldewey-Station routinemäßig durchgeführt und bilden einen Bestandteil der *Baseline Surface Radiation Network Station* (BSRNS). Die Abtastung der Strahlungsgeber erfolgt minütlich und die Meßwerte werden als 5 Minuten-Mittelwerte abgespeichert. In dieser Arbeit liegen die Globalstrahlungsdaten als Tagesmittelwerte vor [König-Langlo und Marx, 1997].

4.1.3 Chlorophyll *a*-Verteilung

In dem Zeitraum November 1978 bis Juni 1986 wurde von dem satellitengetragenen *coastal zone color scanner* (CZCS) die Färbung der Ozeanoberfläche global gemessen. Die Färbung ist ein Indikator für die Chlorophyll *a*-Konzentration im Oberflächenwasser. Die Daten liegen als klimatologische Monatsmittelwerte über die Jahre 1978 bis 1986 vor und gehen in Form von Satellitenaufnahmen, welche die gesamte Südhemisphäre abbilden, in diese Arbeit ein. Die Beschreibung des Meßverfahrens und der Datenaufbereitung findet sich in Comiso *et al.* [1993] und in Yoder *et al.* [1993]. Die Chlorophyll *a*-Daten sowie die Satellitenaufnahmen sind im *World Wide Web* (WWW) unter der Adresse <http://seawifs.gsfc.nasa.gov/SEAWIFS.html> abzurufen.

4.1.4 Meereisbedeckung

Karten der antarktischen Meereisbedeckung des *U.S. Navy-NOAA Joint Ice Center* sind von dem Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie für den Zeitraum vom 28.5.1992 bis zum 1.2.1993 zur Verfügung gestellt worden. Für Ark94 und Ark95 liegen Meereiskarten des Norwegischen Meteorologischen Instituts (DNMI) vor. Die Karten stellen Mittelwerte über eine Woche dar.

4.2 Modellberechnungen

4.2.1 Luftmassentrajektorien

Für die Neumayer- und die Koldewey-Station werden vom Deutschen Wetterdienst (DWD) täglich 5 Tage-Rückwärtstrajektorien konstruiert. Die Trajektorien basieren auf der Berechnung von dreidimensionalen Windfeldern durch das numerische Wettervorhersagemodell des DWD. Hervorgegangen ist das DWD-Modell aus dem globalen Modell des *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* (ECMWF). Die horizontale Auflösung des Modells beträgt 200 km, in der Vertikalen werden 19 Schichten aufgelöst. Die Modellrechnungen werden im Abstand von 6 Stunden mit Beobachtungsdaten der Windkomponenten abgeglichen. Hervorzuheben ist, daß dieses Modell im Gegensatz zu isobaren oder isentropen Modellen eine vollständige dreidimensionale Beschreibung von Trajektorien ermöglicht. Eine weiterführende Beschreibung und Bewertung des Trajektorienmodells geben Kottmeier und Fay [1997].

Die Trajektorien werden für Ankunftshöhen erstellt, die den Hauptdruckflächen entsprechen. Zusätzlich stehen bodennahe Trajektorien mit einem Ankunftsniveau von 50 m oberhalb des modellierten Geländes zur Verfügung. In diese Arbeit gehen sowohl die bodennahen als auch die 950 hPa-Luftmassentrajektorien ein. Die Ankunftszeit der Trajektorien beträgt 12 UTC.

Für die Kampagne Ant92 stehen Luftmassentrajektorien nicht von Beginn an zur Verfügung, sondern liegen erst ab dem 6.7.1992 vor. Da ein Abgleich der modellierten Trajektorien mit Beobachtungsdaten in dem DWD-Modell erst seit März 1993 durchgeführt wird, sind die Luftmassentrajektorien von Ant92 im Unterschied zu den Trajektorien von Ark94 und Ark95 auf Grundlage von Vorhersagedaten und nicht auf Grundlagen von Beobachtungsdaten berechnet worden. Daraus resultiert eine zusätzliche Fehlerquelle für die Ant92-Trajektorien. Aus numerischen Gründen kann die Berechnung einer Trajektorie abgebrochen werden, so daß nicht täglich Trajektorien vorliegen müssen. Der Abbruch wird durch numerische Singularitäten bewirkt, die bei einem polnahen Trajektorienverlauf auftreten können.

Untersuchungen von Kahl *et al.* [1989] zur Genauigkeit arktischer Trajektorien aus unterschiedlichen Modellrechnungen zeigen, daß die Endpunkte der 5 Tage-Rückwärtstrajektorien um Distanzen von 800 bis 1000 km differieren können. Aufgrund dieser potentiellen Ungenauigkeiten modellierter Trajektorien werden in dieser Arbeit keine einzelnen Trajektorien sondern Kollektive von Trajektorien betrachtet. Der Umfang eines Kollektivs wird durch den zu untersuchenden Zeitraum, also die Anzahl der Tage, vorgegeben. Als geeignetes statistisches Verfahren, das eine Zusammenfassung aller Trajektorien eines Kollektivs und die nachfolgende geographische Darstellung ermöglicht, ist in Analogie zu Kottmeier und Fay [1997] die Berechnung von Kovarianzellipsen gewählt worden. Kovarianzellipsen leiten sich aus einer zweidimensionalen Normalverteilung ab. Die Ellipse eines Trajektorienkollektivs bestimmt sich aus allen Trajektorienorten, die von den Trajektorien zu einem definierten Zeitpunkt erreicht werden. Die Halbachsen der Ellipse beschreiben die Streuung der geographischen Koordinatenpaare in der Nord-Süd- bzw. Ost-West-Richtung um den gemeinsamen Mittelwert. Unter der Voraussetzung einer zweidimensionalen

Normalverteilung liegen 68% aller Werte innerhalb der Fläche, die von der Kovarianzellipse eingenommen wird.

4.2.2 Hydroxylradikal-Konzentrationen

Auf der Grundlage eines globalen zweidimensionalen photochemischen Modells sind von Brühl [persönliche Mitteilung, 1995] für das Jahr 1992 Hydroxylradikal-Konzentrationen berechnet worden.

Die modellierten OH-Konzentrationen sind als zonale Mittelwerte mit einer Breitenkreisauflösung von 10° für die Südhemisphäre bestimmt worden. Das Modell umfaßt 34 Höhenschichten, wobei hier die Konzentrationen der untersten Schicht in 200 m Verwendung finden. Die zeitliche Auflösung des OH-Jahresganges durch das Modell beträgt 10 Tage. Die OH-Tagesgänge werden ihrerseits durch 12 OH-Konzentrationswerte aufgelöst, die in Zeitschritten von 2 Stunden vorliegen. Arithmetische Mittelung über diese Konzentrationswerte liefert den Tagesmittelwert der Hydroxylradikal-Konzentration, der einen Zeitraum von 10 Tagen repräsentiert.

Zur Übersicht ist das vollständige Datenmaterial in den Tabellen 4.1 (Ant92) und 4.2 (Ark94 und Ark95) aufgelistet. Die Meß-, Fernerkundungs- und Modelldaten werden nach ihrem räumlichen Auflösungsvermögen in lokale und globale (bzw. regionale) Daten unterteilt. Aufgeführt wird in den Tabellen sowohl die zeitliche Auflösung der Messungen bzw. der Modellierungen als auch die zeitliche Auflösung, die aus der statistischen Datenaufbereitung resultiert.

Tabelle 4.1 Zusammenstellung des Datenmaterials zur Kampagne Ant92.

Komponente	zeitliche Auflösung	zeitliche Auflösung (Datenaufbereitung)	Anmerkungen
lokale Daten			
DMS	tägliche bis 2tägliche Probenahme	Tageswerte	22.6.1992 bis 5.12.1992
	4tägliche Probenahme		6.12.1992 bis 1.2.1993
Ionen im Aerosol	Anreicherung über 1 bis 2 Wochen	Mittelwerte über 10 Tage	
Vertikalverteilung von Wind und Temperatur	täglich	Tageswerte	
globale Daten			
Chlorophyll <i>a</i> - Verteilung		Monatsmittelwerte	klimatologische Mittel der Jahre 1978 bis 1986
Meereisbedeckung	Wochenmittel	Zuordnung einer Periode von 10 Tagen	
Luftmassen- trajektorien	täglich	variable Zeitperioden	Darstellung als Kovarianzellipsen
OH-Konzentrationen	10täglich	Zuordnung einer Periode von 10 Tagen	

Tabelle 4.2 Zusammenstellung des Datenmaterials zu den Kampagnen Ark94 und Ark95.

Komponente	zeitliche Auflösung	zeitliche Auflösung (Datenaufbereitung)	Anmerkungen
lokale Daten			
DMS	2 – 3 Probenahmen täglich	Tagesmittelwerte	
	2 Probenahmen täglich		Ark95/474m
Vertikalverteilung von Wind und Temperatur	täglich	Tageswerte	
Globalstrahlung	minütliche Abtastung	Tagesmittelwerte	
globale Daten			
Meereisbedeckung	Wochenmittel	Wochenmittel	
Luftmassen- trajektorien	täglich	variable Zeitperioden	Darstellung als Kovarianzellipsen

Kapitel 5

Ergebnisse der antarktischen Messungen

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der antarktischen Messungen von atmosphärischem sowie von marinem Dimethylsulfid dargestellt. Die atmosphärische DMS-Datenreihe wird hinsichtlich der Variabilität ihrer Konzentrationswerte sowie hinsichtlich ihres zeitlichen Verlaufs analysiert. Aus der Dynamik der DMS-Mischungsverhältnisse wird eine Periodisierung der Datenreihe abgeleitet. Nachfolgend wird die DMS-Zeitreihe den Datenreihen seiner partikulären Oxidationsprodukte gegenübergestellt. Die Phasenlage dieser Zeitreihen wird untersucht. Das Kapitel endet mit einem Vergleich zwischen den ermittelten DMS-Werten und Daten anderer DMS-Messungen innerhalb der Antarktis und Subantarktis.

5.1 Dimethylsulfid

5.1.1 Atmosphärische DMS-Zeitreihe

Der zeitliche Verlauf der DMS-Mischungsverhältnisse ist in den Abbildungen 5.1 und 5.2 dargestellt. Die Mischungsverhältnisse sind sowohl linear als auch logarithmisch gegen die Zeit, angegeben in Tage des Jahres (TdJ), aufgetragen. Die Tage des Jahres zählen fortlaufend vom 1. Januar 1992 an über das Jahresende hinaus bis zum Ende der Meßkampagne. Die Datenreihe erfaßt den Zeitraum vom 22. Juni 1992 bis zum 1. Februar 1993 (TdJ 174 bis 398) und überdeckt somit eine Periode von nahezu acht Monaten. Während dieser Zeitspanne variieren die DMS-Volumenanteile um mehr als zwei Größenordnungen, die Schwankungsbreite beträgt 0,2 bis 74,5 pptv. Der Anteil der Meßwerte, die kleiner als 10 pptv sind, beträgt 90%, lediglich 4 Werte sind größer als 50 pptv. Diese maximalen DMS-Mischungsverhältnisse werden sowohl während der Polarnacht im Juni als auch während des Polartages im Sommer detektiert. Zu beachten ist, daß die DMS-Werte ab dem 10. Dezember (TdJ 345) in geringerer zeitlicher Auflösung vorliegen und im Mittel bis zu einem Prozentsatz von 43% unterbestimmt sein können (siehe Kapitel 3, DMS-Meßverfahren).

Eine zusammenfassende Darstellung der DMS-Mischungsverhältnisse, aufgelöst nach Monaten, gibt die Tabelle 5.1. Aufgeführt sind neben dem Variationsbereich der Mischungsverhältnisse, der arithmetische Mittelwert mit zugehöriger Standardabweichung sowie die Anzahl der Datenpunkte. Zusätzlich sind zum Vergleich der

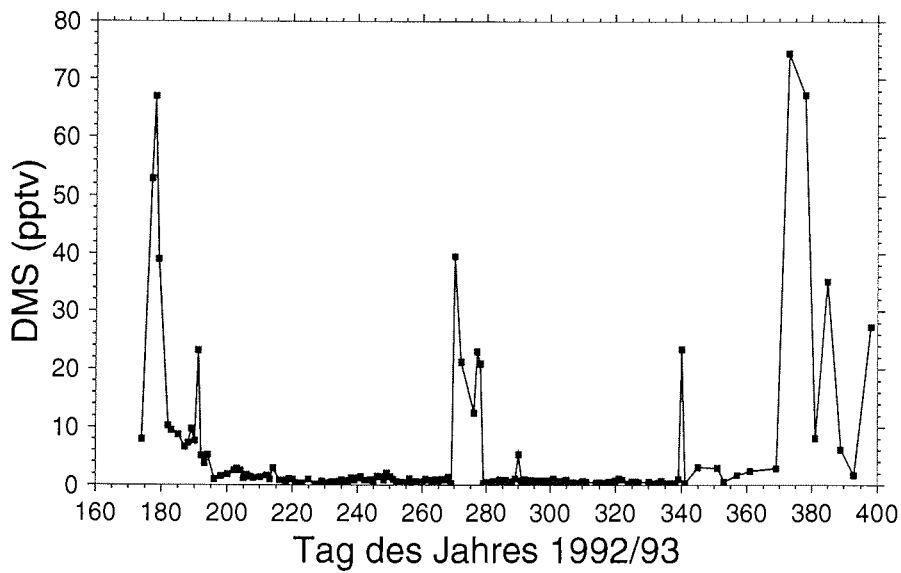


Abbildung 5.1 DMS-Mischungsverhältnisse vom 22.6.1992 bis zum 1.2.1993 (TdJ 174 bis 398).

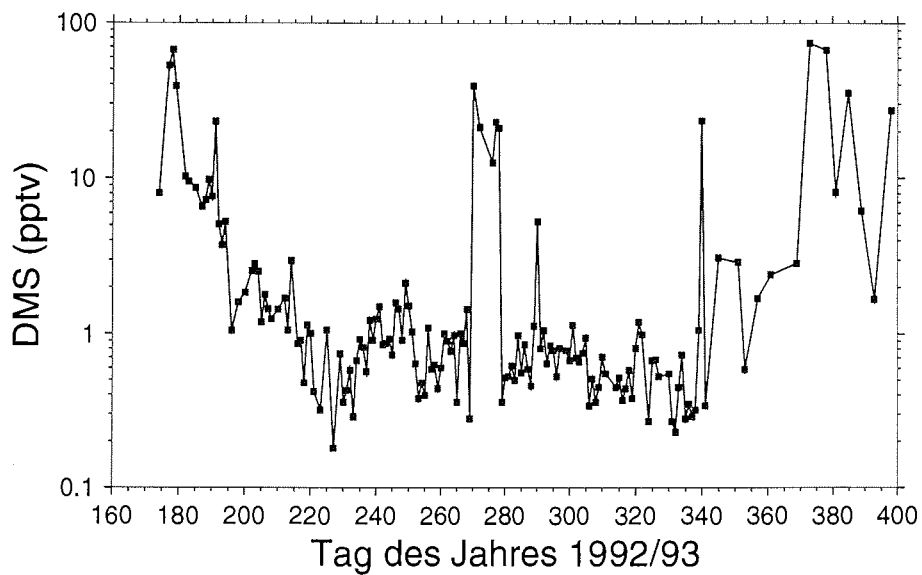


Abbildung 5.2 Wie Abbildung 5.1, aber logarithmische Auftragung der DMS-Mischungsverhältnisse.

Median und der geometrische Mittelwert mit Standardabweichung angegeben. Für die Monate September und Oktober werden diese Parameter unter Einbeziehung und Auslassung der Konzentrationsmaxima der TdJ 270 bis 278 berechnet. Da die Mischungsverhältnisse in den Monaten Juni, Juli, Dezember und Januar stark variieren, ist der arithmetische Mittelwert nicht das geeignete Maß zur Beschreibung einer mittleren Monatskonzentration. Dies wird durch die zugehörigen Standardabweichungen verdeutlicht, die größer als die arithmetischen Mittel sind, so daß die unteren Grenzen der Konfidenzintervalle nicht mehr definiert sind. Durch die Vorgabe eines unteren Grenzwertes im beobachteten Wertebereich, der Nachweisgrenze des Spurenstoffes, kann möglicherweise nicht mehr von einer symmetrischen Verteilung der Werte um einen Mittelwert ausgegangen werden, sondern von einer schief symmetrischen Verteilung, insbesondere wenn viele Werte, wie hier, nahe der Nachweisgrenze liegen. Deshalb wird zusätzlich das geometrische Mittel aufgeführt. Zu beachten ist, daß sich die Grenzen des Konfidenzintervalles zum geometrischen Mittel aus der Summe bzw. Differenz des Logarithmus des Mittelwertes und des Logarithmus der Standardabweichung, bei nachfolgender Exponentiation, ergeben.

Tabelle 5.1 Monatsmittel der DMS-Mischungsverhältnisse in pptv von Juni 1992 bis Januar 1993.

	Bereich	Median	arithm. Mittel	1σ	geom. Mittel	1σ	Anzahl
Juni ^a	8,0 – 67,0	39,1	35,5	23,3	25,8	2,4	5
Juli	1,1 – 23,2	2,6	4,7	4,9	3,2	2,4	23
August	0,2 – 3,0	0,9	0,9	0,5	0,7	1,8	26
September ^b	0,3 – 39,5	0,9	3,1	8,1	1,0	2,9	27
September ^c	0,3 – 2,1	0,9	0,9	0,4	0,8	1,7	25
Oktober ^b	0,4 – 23,0	0,8	2,8	5,7	1,0	3,0	29
Oktober ^c	0,4 – 5,3	0,7	0,9	0,9	0,8	1,6	26
November	0,2 – 1,2	0,5	0,5	0,2	0,5	1,5	25
Dezember	0,3 – 23,5	1,1	3,3	6,5	1,2	3,7	11
Januar	1,7 – 74,5	8,1	27,9	29,1	12,3	4,1	7

^a22.6. bis 30.6.

^beinschließlich der Werte vom 26.9. bis 4.10.

^causschließlich der Werte vom 26.9. bis 4.10.

Periodisierung der DMS-Datenreihe

Die Dynamik der DMS-Konzentrationen deutet vorbehaltlich der fehlenden Sommer- bzw. Herbstmonate Februar bis Mai einen jahreszeitlichen Trend an, der während der Monate August bis November minimale mittlere Mischungsverhältnisse von $0,8 \pm 0,5$ pptv zeigt. Diese Werte stellen die Nachweisgrenze des Meßverfahrens dar. Der jahreszeitliche Trend wird durch die logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse betont. Die lineare Auftragung der Volumenanteile verdeutlicht den steilen Konzentrationsabfall zu Beginn der Winterperiode und den nachfolgenden steilen Anstieg, der das Ende der Periode markiert. Die Bezeichnung Winterperiode ist dabei aus dem DMS-Konzentrationsverlauf abgeleitet und

ist nicht im engeren Sinne zu verstehen. Der eigentliche klimatologische Winter umfaßt im Gegensatz zum oben aufgeführten Zeitraum das Quartal vom 1. Juni bis zum 1. September. Damit ergibt sich eine Phasenverschiebung der DMS-Minima zum klimatologischen Winter von etwa zwei Monaten.

Das arithmetische mittlere Juni-Niveau von 35,5 pptv fällt im Verlauf des Julis (TdJ 183 bis 213) auf die Winterwerte ab. Zu beachten ist, daß sich der Juni-Wert aus 5 Meßpunkten des Monatsendes, des Zeitraums vom 22.6. bis zum 30.6., ergibt und somit keinen repräsentativen Mittelwert darstellt. Der DMS-Konzentrationsrückgang verläuft streng exponentiell, eine lineare Regression der logarithmierten Mischungsverhältnisse liefert einen quadratischen Korrelationskoeffizienten von 0,72 bei 30 Datenpunkten, und gehorcht der Funktion:

$$[\text{DMS}](t) = [\text{DMS}]_0 \cdot \exp(-t/T) \quad (5.1)$$

mit

[]	Mischungsverhältnisse
t	Zeit
$[\text{DMS}]_0 = 35,5 \text{ pptv}$	mittleres DMS-Mischungsverhältnis im Juni
$T = 12 \text{ Tage}$	Skalenzeit.

Die Skalenzeit entspricht der atmosphärischen Lebensdauer von DMS. Aus der Regression bestimmt sich die mittlere relative Rate der Konzentrationsabnahme zu 44% pro Woche.

Im Dezember (TdJ 336 bis 366) ist ein Anstieg der DMS-Volumenanteile zu verzeichnen und im Januar stellt sich ein mittleres Niveau von 27,9 pptv ein. Die mittlere relative Konzentrationszunahme beträgt 61% pro Woche und kann durch eine Exponentialfunktion angenähert werden. Die zugehörige Regressionsrechnung ermittelt bei 19 Datenpunkten einen quadratischen Korrelationskoeffizienten von 0,41. Die Regressionsfunktion lautet:

$$[\text{DMS}](t) = [\text{DMS}]_0 \cdot \exp(t/T) \quad (5.2)$$

mit

$[\text{DMS}]_0 = 0,5 \text{ pptv}$	mittleres DMS-Mischungsverhältnis im November
$T = 18 \text{ Tage}$	Skalenzeit.

Das markante Konzentrationsmaximum während des frühen Frühjahrs überdeckt neun Tage, den Zeitraum vom 26.9. bis zum 4.10. (TdJ 270 bis 278). Das Konzentrationsprofil wird durch 5 Datenpunkte abgesichert, aus denen sich ein mittleres DMS-Mischungsverhältnis von $23,4 \pm 8,8 \text{ pptv}$ (1σ) berechnet. Dieses mittlere Niveau wird durch einen Konzentrationsanstieg, der zwei Größenordnungen ausmacht, innerhalb eines Tages erreicht. Die Abnahme der DMS-Volumenanteile zum Ende

der neuntägigen Periode zeigt die gleiche Charakteristik hinsichtlich der Amplitude und des zeitlichen Verlaufs.

In Tabelle 5.2 ist die Periodisierung der DMS-Zeitreihe mit den zugehörigen Merkmalen abschließend festgehalten.

Tabelle 5.2 Zusammenfassende Darstellung der Periodisierung der DMS-Zeitreihe.

Zeitraum	Merkmal
22.6.92 – 31.7.92 (TdJ 174 – 213)	exp. Konzentrationsabfall 44%/Woche
1.8.92 – 30.11.92 (TdJ 214 – 335)	Winterperiode [DMS] = $0,8 \pm 0,5$ pptv
1.12.92 – 1.2.93 (TdJ 336 – 398)	exp. Konzentrationsanstieg 61%/Woche
26.9.92 – 4.10.92 (TdJ 270 – 278)	isoliertes Maximum [DMS] = $23,4 \pm 8,8$ pptv

Variabilität der DMS-Mischungsverhältnisse

Überlagert wird der DMS-Jahresgang von einer Variabilität der Meßwerte, was die logarithmische Darstellung zusätzlich betont. Zur Parametrisierung der Variabilität wird zunächst der Jahrestrend durch eine Hochpaßfilterung eliminiert. Nachfolgend wird aus der numerisch gefilterten Zeitreihe das Variationsmaß, die Standardabweichung, berechnet. Der Mittelwert der gesamten Zeitreihe beträgt *per definitionem* null. Die Tag-zu-Tag-Variabilität wird monatsweise erfaßt, indem die Standardabweichungen der entsprechenden Datenkollektive berechnet werden. Das DMS-Konzentrationsmaximum der TdJ 270 bis 278 wird bei der Tiefpaßfilterung, die der Hochpaßfilterung vorausgeht und den jahreszeitlichen Trend hervorhebt, nicht berücksichtigt.

Die Datenreihe wird über ein Intervall von einem halben Monat, entsprechend 15 Tagen, übergreifend gemittelt. Durch die übergreifende Mittelung wird die Zeitreihe gegenüber den Ausgangsdaten verkürzt, wobei jeweils 7 Werte am Reihenanfang und -ende herausfallen. Die Daten der TdJ 346 bis 398 gehen wegen unzureichender zeitlicher Auflösung nicht in die Filterung ein.

In Tabelle 5.3 sind monatsweise die absoluten Standardabweichungen (in pptv) mit der zugehörigen Anzahl der Datenpunkte zur Charakterisierung der Tag-zu-Tag-Variationen aufgeführt. Durch die Verkürzung der hochpaßgefilterten Zeitserie kann kein Juni-Wert bestimmt werden. Der Juli-Wert von 3,2 pptv ist um mehr als einen Faktor 3 größer als die entsprechenden Standardabweichungen der Monate August bis November. Ihre Standardabweichungen von kleiner 1 pptv liegen nahe

der Nachweisgrenze, so daß die DMS-Mischungsverhältnisse dieser Monate als Rauschen charakterisiert werden. In die Standardabweichung für Dezember gehen wegen der erwähnten geringen zeitlichen Auflösung der Datenreihe lediglich sechs Werte des Monatsanfangs ein, so daß die Aussagekraft dieses Parameters eingeschränkt ist. Gleichwohl deutet der zeitliche Verlauf der DMS-Mischungsverhältnisse in Abbildung 5.1 bzw. in Abbildung 5.2 eine hohe Variabilität für Dezember und auch für Januar an. Die relativen Tag-zu-Tag-Variationen der DMS-Werte überschreiten dabei den Prozentsatz von 43%, der die maximale Fehlergrenze der Daten dieses Zeitraums aufgrund von DMS-Verlusten durch die Lagerung der Probenträger darstellt. Somit sind die DMS-Variationen im Dezember und Januar signifikant und lassen sich nicht auf Ungenauigkeiten der Meßmethode zurückführen.

Tabelle 5.3 Standardabweichungen aus der hochpaßfilterten Datenreihe zur Kennzeichnung der Tag-zu-Tag-Variationen.

	Standardabweichung (in pptv)	Anzahl
Juli	3,2	22
August	0,4	26
September	0,4	25
Oktober	0,9	26
November	0,5	25
Dezember	0,7	6

DMS-Tagesgänge

Da die dominierende Senke für Dimethylsulfid die Reaktion mit Hydroxylradikalen ist, kann für die atmosphärische DMS-Konzentration in mittleren und niedrigen Breiten, bei konstanter Quellstärke, ein Tagesgang mit einem Maximum in den Morgenstunden und einem Minimum in den Mittagsstunden erwartet werden [Bingemer, 1984]. In dem Zeitraum vom 6.8. bis zum 17.9. (TdJ 219 bis 261) sollten Tag-Nacht-Differenzen der DMS-Mischungsverhältnisse erfaßt werden. Die tägliche astronomische Sonnenscheindauer steigt innerhalb dieses Zeitraums von 4 h auf 11 h an. Aufgrund der niedrigen Gesamtkonzentrationen, die mittleren DMS-Volumenanteile betragen 1 pptv, konnte keine eindeutige Konzentrationsdifferenz aus der Mittelung über Messungen in den Tages- und Nachtstunden an vier Tagen aufgelöst werden.

5.1.2 DMS-Konzentrationen im Seewasser

In dem Zeitraum vom 7.9.1992 bis zum 26.11.1992 (TdJ 251 bis 331) wurden 13 Seewasserproben auf Dimethylsulfid untersucht. Die Proben sind unterhalb des Meeres aus dem Wasser der Atkabucht entnommen worden.

Abbildung 5.3 gibt den zeitlichen Verlauf der DMS-Seewasserkonzentrationen wieder. Die Konzentrationen variieren über einen Bereich von 0,32 nM bis 1,12 nM. Während des Meßzeitraums von etwa 2,5 Monaten zeigen die Konzentrationen einen

mittleren Anstieg um etwa einen Faktor von 2, dabei ist die mittlere November-Konzentrationen von 0,8 nM in guter Übereinstimmung mit einer mittleren DMS-Konzentration von 0,9 nM, die Staubes und Georgii [1993] im eisbedeckten Weddellmeer im Dezember 1990 bestimmt haben.

Eine Bewertung der Meßergebnisse kann nicht erfolgen, da primäre biologische Daten wie die Chlorophyll *a*-Konzentrationen oder die Zusammensetzung des Phytoplanktons nach Spezies fehlen. Eine Veränderung der Meereisbedeckung war in dem Zeitraum nicht zu beobachten. Die astronomisch mögliche Sonnenscheindauer nahm von 9,6 h am 7.9.1992 auf 24 h am 26.11.1992 zu. Inwieweit der erhöhte Strahlungsfluß trotz der Meereisbedeckung die Produktivität des Phytoplanktons und damit die Abgabe von DMS stimuliert hat, kann nur spekulativ bleiben.

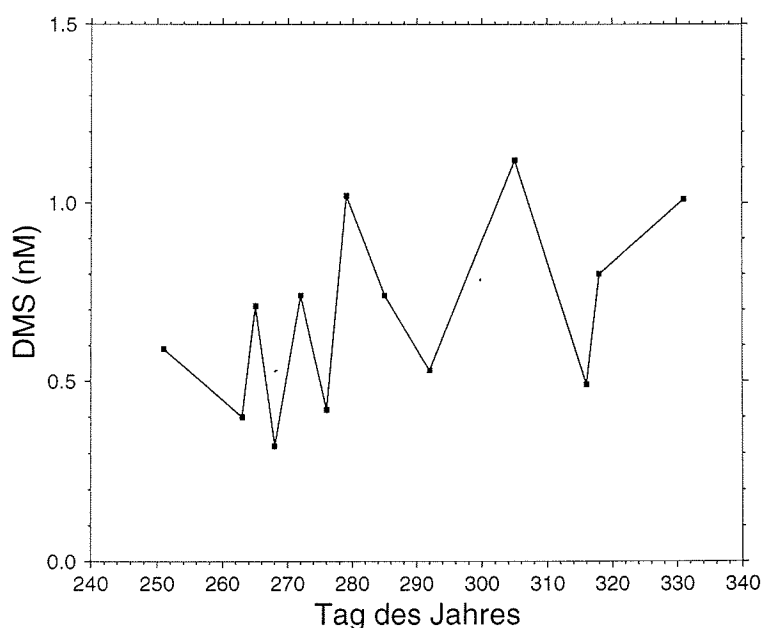


Abbildung 5.3 Zeitlicher Verlauf der DMS-Konzentrationen im Seewasser während des Zeitraums vom 7.9.1992 bis zum 26.11.1992 (TdJ 251 bis 331).

5.2 Partikuläre DMS-Oxidationsprodukte

Der zeitliche Verlauf der nss-Sulfat- und MSA-Konzentrationen ist in den Abbildungen 5.4 und 5.5 wiedergegeben [persönliche Mitteilung, Wagenbach und Minikin, 1996]. Die Konzentrationen der partikulären DMS-Oxidationsprodukte sind in nmol/m^3 als Mittelwerte über 10 Tage aufgetragen. Die Datenreihen erfassen den Zeitraum vom 1.1.1992 bis zum 3.2.1993 (TdJ 1 bis 400). Die Datenlücken in den Zeitreihen resultieren aus Wartungsarbeiten am Spurenstoffobservatorium.

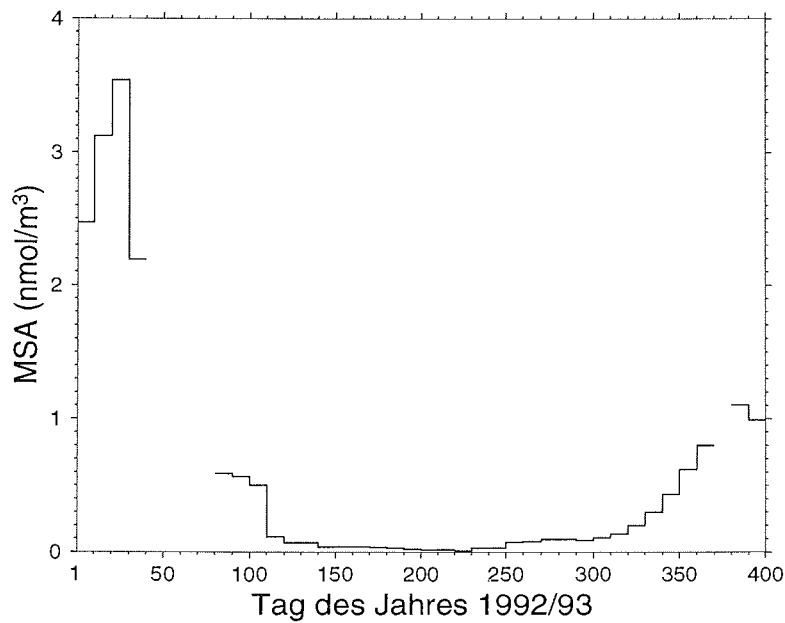


Abbildung 5.4 Verlauf der MSA-Konzentrationen während der Kampagne 1992/93, dargestellt aus Dekadenmittelwerten [persönliche Mitteilung, Wagenbach und Minikin, 1996].

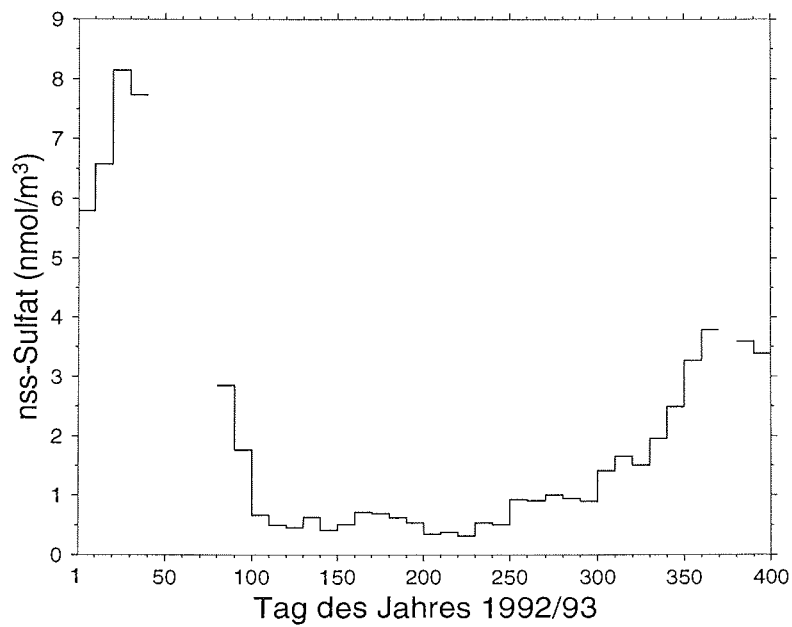


Abbildung 5.5 Verlauf der nss-Sulfat-Konzentrationen während der Kampagne 1992/93, dargestellt aus Dekadenmittelwerten [persönliche Mitteilung, Wagenbach und Minikin, 1996].

Die Zeitreihen 1992/93 zeigen den für antarktische Küstenstationen charakteristischen Jahresgang mit Konzentrationsmaxima im Sommer und Konzentrationsminima im Winter. Vorbehaltlich der fehlenden Werte im Januar 1993 weisen beide Datenreihen eine hohe Jahr-zu-Jahr-Variabilität der Konzentrationsmaxima auf. Die MSA-Maxima unterscheiden sich um einen Faktor von 3,2, die maximalen Dekadenmittelwerte betragen $3,54 \text{ nmol/m}^3$ (Januar 92) und $1,10 \text{ nmol/m}^3$ (Januar 93). Der 11jährige Monatsmittelwert für Januar ergibt zum Vergleich eine MSA-Konzentration von $1,47 \text{ nmol/m}^3$ [Minikin *et al.*, 1997]. Für die nss-Sulfat-Konzentrationen sind während der Meßkampagne maximale Werte von $8,14 \text{ nmol/m}^3$ (Januar 92) und $3,39 \text{ nmol/m}^3$ (Januar 93) bestimmt worden, sie unterscheiden sich um einen Faktor von 2,4. Der 11jährige Mittelwert liefert eine Januar-Konzentration von $4,04 \text{ nmol/m}^3$ Überschußsulfat [Minikin *et al.*, 1997].

Die Winterperiode, die durch minimale Konzentrationen charakterisiert ist, erstreckt sich etwa über den Zeitraum vom 9.4.1992 (Überschußsulfat) bzw. 19.4.1992 (MSA) bis zum 6.9.1992 (TdJ 100 bzw. 110 bis 250). Dabei ist das Ende der Periode willkürlich durch einen Konzentrationsanstieg um einen Faktor 2 relativ zum Winterniveau definiert. Die mittleren Konzentrationen über diesen Zeitraum sowie die zugehörigen Standardabweichungen bestimmen sich für MSA zu $0,04 \pm 0,03 \text{ nmol/m}^3$ (1σ) und für nss-Sulfat zu $0,52 \pm 0,12 \text{ nmol/m}^3$ (1σ). Den Beginn der Winterperiode kennzeichnet ein steiler Konzentrationsabfall von $0,50 \text{ nmol/m}^3$ auf $0,11 \text{ nmol/m}^3$ MSA bzw. von $1,77 \text{ nmol/m}^3$ auf $0,67 \text{ nmol/m}^3$ nss-Sulfat. Abweichungen zum langjährigen Mittelwert zeigen die aktuellen Konzentrationsminima nicht.

Vergleich mit der DMS-Datenreihe

Diesen Aerosol-Datenreihen wird im folgenden die DMS-Zeitreihe gegenübergestellt. Untersucht wird die Phasenlage der Jahresgänge. Die MSA- und Überschußsulfat-Jahresgänge sind trotz der Datenlücken durch die langjährigen Meßreihen gut abgesichert. Die Repräsentativität der DMS-Zeitreihe kann hingegen nicht beurteilt werden, da Konzentrationen über einen längeren Meßzeitraum nur für 1992/93 vorliegen. Ferner ist der DMS-Jahresgang an der Neumayer-Station von den Meßdaten unvollständig erfaßt, so daß Aussagen zum Phasenverhalten auch aus diesem Grunde lediglich eine begrenzte Signifikanz besitzen können.

Zum Vergleich mit den Aerosol-Konzentrationen werden die DMS-Werte ebenfalls über 10 Tage gemittelt und in nmol/m^3 aufgetragen. Unter Standardbedingungen entspricht eine Konzentration von 1 nmol/m^3 einem Mischungsverhältnis von 22,4 pptv. Abbildung 5.6 gibt den zeitlichen Verlauf der DMS-Konzentrationen wieder, die ab dem 22.6.1992 (TdJ 174) zur Verfügung stehen. Die Ordinate der Abbildung ist im Gegensatz zur Darstellung der Aerosol-Daten logarithmisch skaliert. Das DMS-Konzentrationsmaximum im Frühjahr ist von der Mittelung ausgenommen, da es als nicht repräsentativ für den Jahresgang angesehen wird. Die kurzzeitige Ausbildung einer Polynia wird als mögliche Quelle für diesen Konzentrationsanstieg im Kapitel 6 diskutiert.

Die Gegenüberstellung der Datenreihen zeigt bezüglich der Winterperioden eine Phasenverschiebung zwischen der DMS-Zeitreihe und den Aerosol-Zeitreihen. Dem-

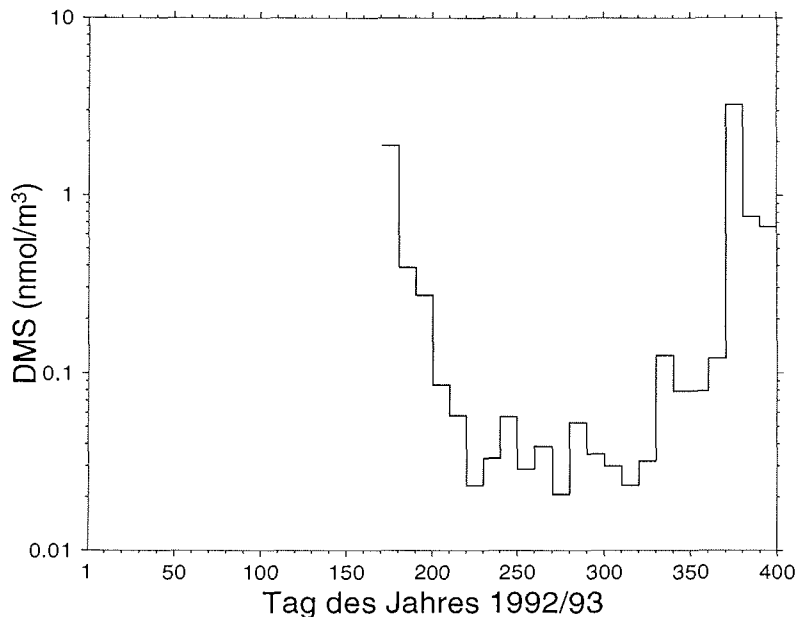


Abbildung 5.6 Verlauf der DMS-Konzentrationen während der Kampagne 1992/93, logarithmisch dargestellt aus Dekadenmittelwerten.

nach fallen die DMS-Konzentrationen im Jahresverlauf vergleichsweise später auf ihr Winterminimum ab. Abgesehen von ihrem zeitlichen Einsetzen unterscheiden sich die definierten Winterperioden hinsichtlich ihrer Dauer. Die DMS-Winterperiode ist um 40 Tage (bezüglich nss-Sulfat) bzw. um 30 Tage (bezüglich MSA) verkürzt.

Zur Quantifizierung der beobachteten Phasendifferenz werden den Abbildungen die Zeitpunkte entnommen, die durch einen Konzentrationsrückgang den Beginn der Winterperiode markieren. Diese Zeitpunkte sind der TdJ 100 (Überschußsulfat), der TdJ 110 (MSA) und der TdJ 220 (DMS). Die Phasendifferenz bestimmt sich somit zu 110 bis 120 Tagen, also zu etwa 4 Monaten.

Der Anstieg der Aerosolkonzentrationen fällt in den Zeitraum minimaler DMS-Werte und bestimmt sich auf einen Zeitpunkt von etwa 30 Tagen nach dem DMS-Konzentrationsrückgang.

Die DMS-Maxima, vorbehaltlich der fehlenden DMS-Daten im Herbst, und die Aerosol-Maxima weisen keine Phasenverschiebung auf. Daraus resultiert, daß die DMS-Konzentrationen zum Sommer hin einen steileren Anstieg beschreiben als die Aerosol-Konzentrationen. Sowohl die DMS- als auch die MSA-Konzentrationen variieren dabei über zwei Größenordnungen.

Die Extrema der DMS-, MSA- und nss-Sulfat-Konzentrationen sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

Tabelle 5.4 Extrema der DMS-, MSA- und nss-Sulfat-Konzentrationen (in nmol/m³) während der Kampagne Ant92 [persönliche Mitteilung, Wagenbach und Minikin, 1996].

	DMS	MSA	nss-Sulfat
Winter 1992	0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,03	0,52 ± 0,12
Januar 1992	–	3,54	8,14
Januar 1993	1,26	1,10	3,39

5.3 DMS-Datenvergleich innerhalb der Antarktis und Subantarktis

Den DMS-Mischungsverhältnissen an der Neumayer-Station werden im folgenden die DMS-Daten anderer Meßorte in der Antarktis und Subantarktis gegenüber gestellt. Die Abbildung 5.7 illustriert die geographische Verteilung von stationsgebun-

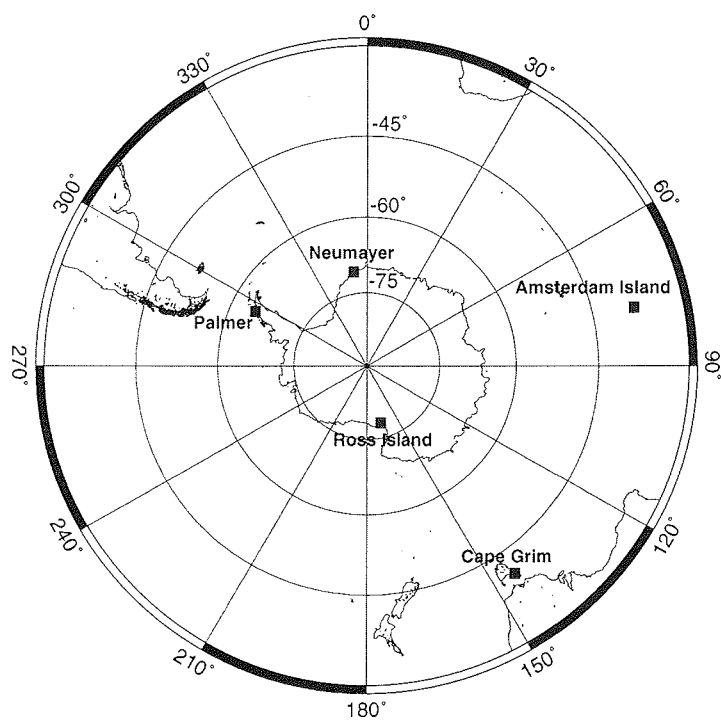


Abbildung 5.7 Verteilung der stationären DMS-Meßstellen.

denen Meßstellen in der Antarktis. Hinzugefügt sind die nördlicher gelegenen Stationen Amsterdam Island (37° 50'S, 77° 31'O) und Cape Grim (40° 41'S, 144° 41'O), da von diesen Meßorten vollständige DMS-Jahresgänge vorliegen. Eine Übersicht von Stations- und von Schiffsmessungen wird in Tabelle 5.5 gegeben. Aufgelistet ist die zeitliche und räumliche Verteilung der Messungen sowie der Konzentrationsbereich der ermittelten DMS-Werte. Abgesehen von den Jahresgängen beschränkt sich die überwiegende Zahl der Messungen auf die Zeitspanne des klimatologischen Sommers vom 1. Dezember bis zum 1. März. Die Daten von Staubes und Georgii [1993] erfassen einen Teil des Frühjahrs, Gravenhorst *et al.* [1995] und Berresheim [1987] messen bis zum Herbstbeginn bzw. während des Herbstes.

Vergleich der DMS-Jahresgänge

Die DMS-Jahresgänge von Amsterdam Island [Nguyen *et al.*, 1990] und Cape Grim [Ayers *et al.*, 1995] sind als Monatsmittel logarithmisch in Abbildung 5.8 aufgetragen. Zusätzlich ist die acht Monate umfassende Meßreihe der Neumayer-Station, die arithmetischen Monatsmittel unter Auslassung des Konzentrationsmaximums vom 26.9. bis zum 4.10. sind der Tabelle 5.1 entnommen, eingefügt. Zur Herausstellung der Sommermonate sind auf der Zeitachse die Monate Januar und Februar doppelt aufgeführt. Die arithmetischen Monatsmittelwerte für Amsterdam Island und Cape Grim setzen sich aus 2 respektive 4 Jahresgängen zusammen.

Die Zeitserien von Amsterdam Island und Cape Grim zeigen eine ausgeprägte Saisonalität der DMS-Mischungsverhältnisse mit minimalen Werten während des klimatologischen Winters und einem Maximum in den Sommermonaten Dezember und Januar. Die Schwankungsbreite der Spurenstoffkonzentrationen beträgt etwa eine Größenordnung, wobei die absoluten Konzentrationen gemessen auf Amsterdam Island bis zu einem Faktor 2 größer sind als die auf Cape Grim ermittelten Konzentrationen. Eine Interpretation dieser Differenz ist derzeit nicht möglich, da repräsentative Daten über regionale Quellstärken fehlen [Ayers *et al.*, 1995].

Der Datensatz dieser Arbeit zeigt im Vergleich mit den Jahresgängen eine Phasenverschiebung von etwa 2 bis 3 Monaten, wobei die Neumayer-Winterperiode später im Jahr einsetzt und um einen Monat verlängert ist, also vier Monate umfaßt. Die DMS-Zeitreihe der Neumayer-Station weist vergleichsweise deutlich niedrigere Konzentration auf. So unterscheiden sich die Meßreihen von Cape Grim und Neumayer um bis zu zwei Größenordnungen, wobei der Juni herausfällt, da die Neumayer-Konzentrationen um einen Faktor von 2,8 größer sind.

Vergleich der episodisch erfaßten DMS-Konzentrationen

Die in der Tabelle 5.5 aufgeführten Meßkampagnen erfassen, ausgenommen der DMS-Jahresgänge, Zeiträume zwischen einem Monat und drei Monaten und repräsentieren somit lediglich einen kurzen Zeitraum. Ein Vergleich dieser Daten ist nur mit Einschränkungen möglich, da die zeitliche Entwicklung der DMS-Mischungsverhältnisse im hohen Maße von der lokalen Ausprägung der DMS-Quellen und DMS-Senken abhängt. Dieser Sachverhalt wird durch die große Schwan-

Tabelle 5.5 Zusammenstellung von Messungen atmosphärischen DMS auf der Südhemisphäre.

Region	Zeitraum	DMS-Mischungsverhältnisse (in pptv)	
		Bereich	Mittelwert
Stationsmessungen			
Amsterdam Island ¹	Jan - Aug 1984 Mär 1987 - Feb 1988	8 - 774	192 ^a
Cape Grim ²	Nov 1988 - Mär 1993	12 - 130 ^b	99 ^a
Neumayer-Station ³	Jun 1992 - Jan 1993	0,2 - 75	10 ^a
Palmer Station ⁴	Jan - Feb 1994	6 - 595	119
Ross Island ⁵	Jan 1992	67 - 430	141 ^c
Schiffsmessungen			
Drake Passage ⁶ Antarktische Halb.	Mär - Apr 1986	16 - 219	98
Drake Passage ⁷ Weddellmeer	Nov - Dez 1990	3 - 1048 ^d	147 24
Bellinghausen See ⁸	Jan - Mär 1994	14 - 919	164

^aJahresmittelwerte

^bMonatsmittelwerte

^cMedian

^dgesamte Meßkampagne

¹Nguyen *et al.* [1990]

²Ayers *et al.*, 1995]

³diese Arbeit

⁴Berresheim *et al.* [1996]

⁵Wylie *et al.* [1993]

⁶Berresheim [1987]

⁷Staubes und Georgii [1993]

⁸Gravenhorst *et al.* [1995]

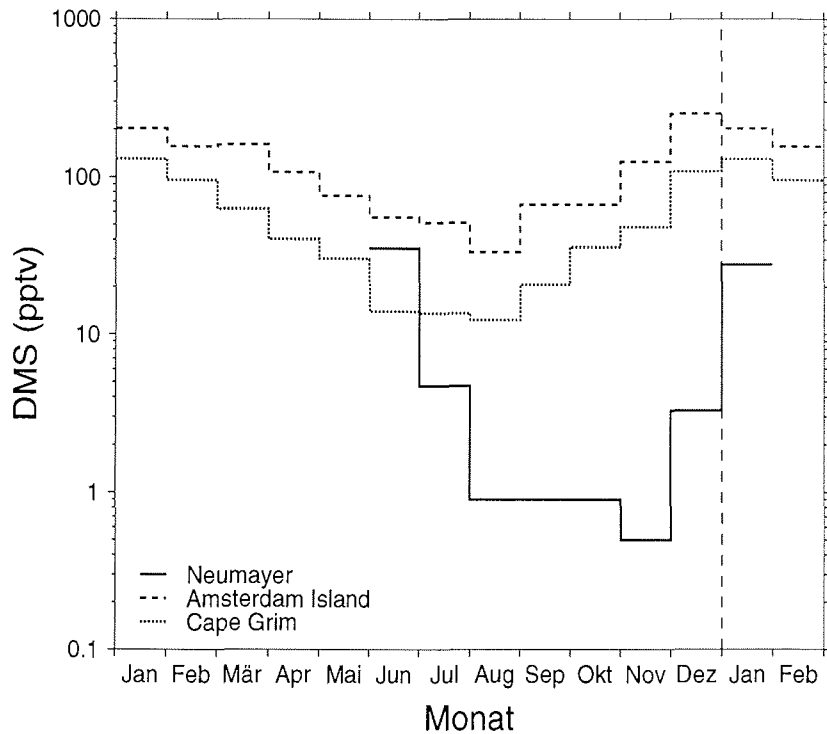


Abbildung 5.8 Jahrgang des DMS-Mischungsverhältnisses aus Monatsmitteln für verschiedene Stationen.

kunftsweite der DMS-Mischungsverhältnisse in der Tabelle dokumentiert. Die mittleren DMS-Konzentrationen liegen in etwa in der gleichen Größenordnung von etwa 100 pptv und deuten damit auf eine homogene DMS-Verteilung innerhalb der antarktischen Küstenregion während der Sommermonate hin. Eine Größenordnung niedriger ist der von Staubes und Georgii [1993] für das Weddellmeer bestimmte mittlere DMS-Wert von 24 pptv. Diese Abweichung von den tabellierten mittleren DMS-Mischungsverhältnissen kann auf eine verminderte DMS-Quellstärke durch die lokale Meereisbedeckung zurückgeführt werden. Der Januar-Mittelwert dieser Arbeit von 28 pptv DMS ist ebenfalls deutlich niedriger als die aufgelisteten DMS-Mischungsverhältnisse. Zurückgeführt wird die vergleichsweise geringe Konzentration auf die lokale Ausprägung von Transportprozessen, da eine Luftmassenadvektion aus potentiellen Quellregionen im Mittel über 5 Tage erfolgt. Diese Prozesse werden im nächsten Kapitel diskutiert.

Kapitel 6

Diskussion der antarktischen Daten

Die Dynamik atmosphärischer DMS-Konzentrationen wird durch verschiedene Faktoren bestimmt. Der Konzentrationsverlauf hängt von der Variation der DMS-Quellstärke, von Transportprozessen sowie von der Oxidations-Effizienz der Atmosphäre ab. Diese Einflußfaktoren werden im folgenden für den Bereich der Neumayer-Station, dem Weddellmeer-Sektor, charakterisiert und diskutiert. Vor dem Hintergrund dieser Diskussion werden die verschiedenen Perioden der DMS-Zeitreihe interpretiert. Aussagen zur Produktausbeute der DMS-Oxidation werden abgeleitet und im letzten Teil des Kapitels abschließend diskutiert.

6.1 Diskussion der DMS-Einflußfaktoren

6.1.1 Räumliche und zeitliche Variation der Quellstärke

Die Beschreibung der räumlichen und zeitlichen Variation der DMS-Quellstärke kann wegen der geringen Bedeckung des südlichen Ozeans mit relevanten Daten lediglich einen qualitativen Charakter besitzen. Relevante Daten sind *in situ* Messungen des im Seewasser gelösten DMS sowie die im Grundlagen-Kapitel genannten Parameter zur Bestimmung des Gasaustausches. Insbesondere fehlen aktuelle Daten zur DMS-Quellstärke, die einen direkten Vergleich mit der DMS-Meßreihe ermöglichen. Daher muß die Charakterisierung der Quellstärke über klimatologische Mittelwerte und Literaturdaten erfolgen.

Der Vergleich von Datenreihen mit unterschiedlicher räumlicher und zeitlicher Repräsentativität ist problematisch. Jedoch erscheint der Vergleich hier gerechtfertigt, da die bisher gemessenen Jahresgänge sowohl von dem partikulären DMS-Oxidationsprodukt Methansulfonsäure an den Antarktis-Stationen Neumayer, Mawson und Dumont D'Urville, als auch von DMS an den nördlicher gelegenen Stationen Cape Grim und Amsterdam Island untereinander eine geringe zeitliche und räumliche Variabilität aufzeigen.

Die Darstellung der raumzeitlichen Variationen der DMS-Emission wird anhand von

- Fernerkundungsdaten zur Primärproduktivität

- Literaturdaten zur Zusammensetzung des Phytoplanktons
- Literaturdaten von marinen und atmosphärischen DMS-Konzentrationen

entwickelt. Die biologische Produktivität des eisfreien südpolaren Ozeans bestimmt sich aus der Konzentration der Phytoplankton-Pigmente, also aus dem Chlorophyll a -Gehalt des Oberflächenwassers. Indikator für die Chlorophyll a -Konzentration ist die Färbung der Ozeanoberfläche, welche in dem Zeitraum November 1978 bis Juni 1986 von dem satellitengetragenen *coastal zone color scanner* (CZCS) gemessen wurde. Die Satellitenaufnahmen erfassen die Gesamtheit aller Phytoplankton-Spezies, so daß Literaturdaten herangezogen werden müssen, um Regionen zu identifizieren, wo DMSP bzw. DMS produzierende Algenspezies dominieren.

Satellitenaufnahmen der Chlorophyll a -Verteilung

Die zeitliche und räumliche Variation der Phytoplankton Pigment-Konzentrationen in den Sommer- bzw. Herbstmonaten Dezember bis März für den südlichen Ozean wird anhand von Satellitenaufnahmen der Südhemisphäre illustriert. Die Interpretation dieser Aufnahmen stützt sich auf die Untersuchungen von Comiso *et al.* [1993] und Comiso *et al.* [1990].

Die Satellitenbilder stellen klimatologische Monatsmittelwerte dar, berechnet aus den Chlorophyll-Daten der Jahre 1978 bis 1986. Die Datensätze sind mit systematischen Fehlern behaftet, die sowohl die räumliche Bedeckung als auch die zeitliche Abtastung betreffen. Eine Selektion von biogeographischen Regionen, die relativ zu anderen Gebieten häufiger erfaßt werden, erfolgt durch die Voreinstellung des CZCS-Instruments. Einschränkungen des Datensatzes in Raum und Zeit resultieren ferner aus dem Meßprinzip, da im sichtbaren Bereich des Spektrums die Reflexion der Ozeanoberfläche gemessen wird. Dadurch ist bei Wolkenbedeckung keine Abtastung der Oberfläche möglich. Neben zufälligen Variationen zeigt die Wolkenbedeckung im klimatologischen Mittel eine geographische Häufigkeitsverteilung, so daß für bestimmte Regionen wie den südlichen Ozean weniger Daten zur Verfügung stehen. Ebenfalls können bei niedrigwinkliger Sonneneinstrahlung keine Chlorophyll a -Konzentrationen detektiert werden, so daß in den Wintermonaten höhere Breiten als etwa 60° nicht erfaßt werden [Yoder *et al.*, 1993].

Die klimatologischen Monatsmittelwerte der Phytoplankton Pigment-Verteilung auf der Südhemisphäre sind für Dezember und Januar in Abbildung 6.1 und für Februar und März in Abbildung 6.2 dargestellt. Die zugehörige Farbkodierung wird in Abbildung 6.3 gezeigt. Schwarze Flächen auf den Satellitenbildern kennzeichnen Gebiete, für die keine CZCS-Daten ermittelt wurden.

Räumliche und zeitliche Variation der Chlorophyll a -Konzentrationen

Die Abbildungen zeigen für den südpolaren Ozean eine inhomogene räumliche Verteilung von Phytoplankton-Blüten. Nach Comiso *et al.* [1993] sind Phytoplankton-Blüten willkürlich durch Pigment-Konzentrationen definiert, die einen Wert von

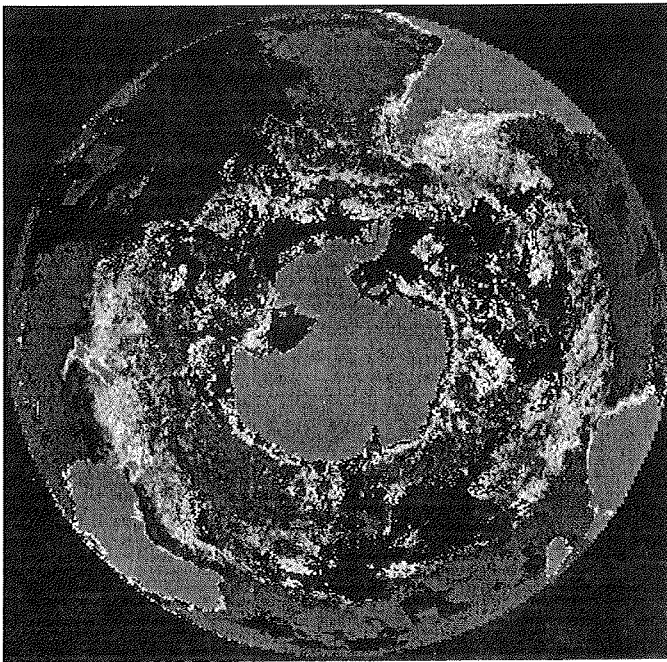
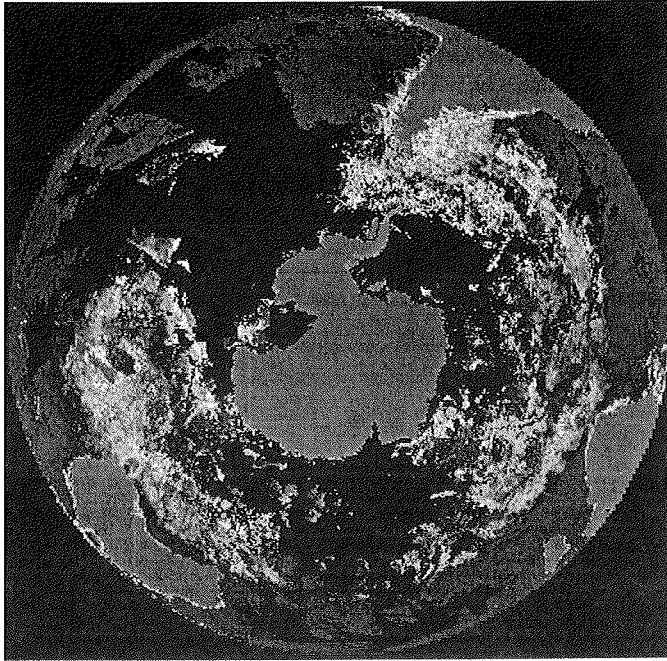


Abbildung 6.1 Verteilung von Chlorophyll *a* auf der Südhemisphäre. Klimatologische Monatsmittelwerte für Dezember (oben) und Januar (unten) [nach Comiso *et al.*, 1993].

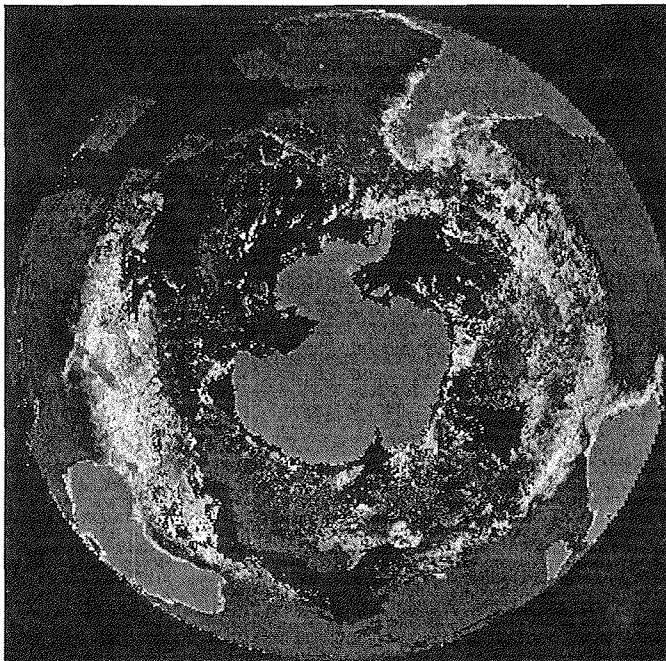
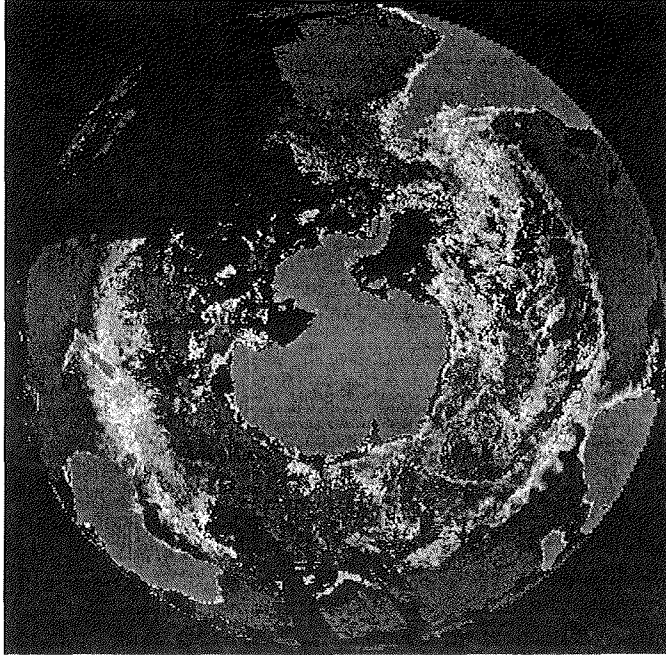


Abbildung 6.2 Verteilung von Chlorophyll *a* auf der Südhemisphäre. Klimatologische Monatsmittelwerte für Februar (oben) und März (unten) [nach Comiso *et al.*, 1993].

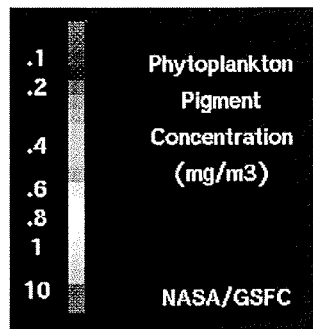


Abbildung 6.3 Zuordnung der Chlorophyll *a*-Konzentrationen in mg/m^3 .

$1 \text{ mg}/\text{m}^3$ überschreiten. Im Dezember werden Regionen mit hoher Primärproduktivität im Bereich des Weddellmeeres, des Scotia Meeres und der Bellingshausensee, sowie in Küstenpolynien des Rossmeeres und der Kosmonaut See identifiziert. In ihrer weiteren zeitlichen und räumlichen Entwicklung folgen die Algenblüten dem Rückgang des Meereises, wobei die Blüten sich bei einer meridionalen Ausdehnung von bis zu 200 km über mehrere hundert Kilometer entlang des Meereisrandes erstrecken können [Comiso *et al.*, 1990].

Die Auswahl der Satellitenaufnahmen beschränkt sich auf die Sommermonate Dezember bis März, aber bereits ab Oktober sind Phytoplankton-Blüten mit geringerer Intensität und Ausdehnung im Bereich des Weddellmeer-Sektors am Meereisrand zu beobachten [Comiso *et al.*, 1993]. Ebenso zeigt sich im klimatologischen Mittel noch für April eine Phytoplankton-Blüte mit einer Pigment-Konzentration von $3,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ im Weddellmeer-Sektor [Comiso *et al.*, 1993].

Ganzjährig werden Algenblüten im Gebiet des patagonischen Schelfs detektiert. Messungen von DMS im Oberflächenwasser dieser Region wurden von Staubes-Diederich [1992] im Frühjahr 1990, im November, durchgeführt, wobei Konzentrationen von bis zu 10 nM nachgewiesen werden konnten. Inwieweit diese Konzentrationen, bei geringer saisonaler Variation des Chlorophyll *a*-Gehaltes, im Jahresgang variieren, kann nicht abgeleitet werden. Die Bedeutung dieser Region ergibt sich aus ihrer Lage im Einzugsbereich der zirkumpolaren Tiefdruckrinne, welche den Transport maritimer Luftmassen zum Antarktisarand ermöglicht. Somit kann das patagonische Schelfgebiet als ganzjähriges potentielles Quellgebiet, bezogen auf die Chlorophyll *a*-Daten, für DMS und seine Oxidationsprodukte diskutiert werden, welche die antarktische Küstenregion im Weddellmeer-Sektor erreichen.

Der Jahresgang der Chlorophyll *a*-Konzentrationen aus Monatsmittelwerten ist nach Ducroz [1996] in Abbildung 6.4 wiedergegeben. Zur Hervorhebung der Sommerperiode werden in den Graphiken die Monate Januar und Februar doppelt aufgeführt. Die Monatsmittelwerte repräsentieren das zonale Mittel über die Breitengrade von 50° S bis 70° S . Der zeitliche Verlauf der Chlorophyll *a*-Werte läßt eine ausgeprägte Saisonalität mit Maxima im klimatologischen Sommer und Minima im klimatologischen Winter erkennen. In den Monaten Dezember bis März nehmen die

Pigment-Konzentrationen maximale Werte zwischen 0,4 und 0,6 mg/m³ an. Die hohen Konzentrationen der regionalen Phytoplankton-Blüten werden aufgrund ihrer inhomogenen Verteilung bei der zonalen Mittelwertbildung unterdrückt. Das Winterminimum in den Monaten Mai bis Oktober ist um etwa eine Größenordnung niedriger als die Sommerwerte.

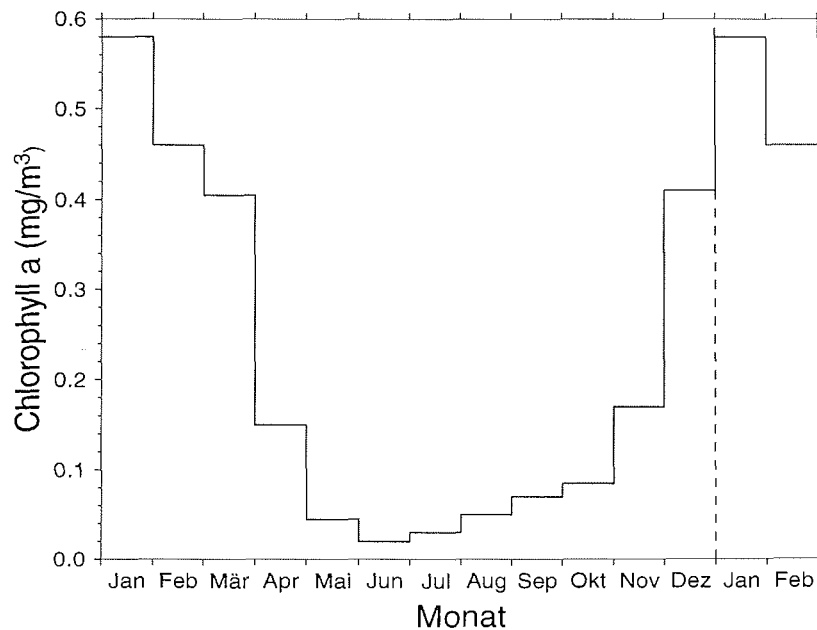


Abbildung 6.4 Zeitlicher Verlauf der Monatsmittelwerte von Chlorophyll α -Konzentrationen für den Bereich südlich von 50°S (nach Ducroz [1996]).

Zusammensetzung des Phytoplanktons nach Spezies und Rückschlüsse auf die DMS-Produktivität

Die beschriebenen Phytoplankton Pigment-Konzentrationen allein stellen keinen geeigneten Parameter dar, um die räumliche Verteilung und Saisonalität von marinen Dimethylsulfid-Konzentrationen zu charakterisieren. Chlorophyll a - und DMS-Konzentrationen lassen sich im allgemeinen nur dann eindeutig korrelieren, wenn das Untersuchungsgebiet von einer einzigen Phytoplankton Spezies dominiert wird [Thompson *et al.*, 1990; Liss *et al.*, 1993]. Dabei zeigt die Korrelation von Chlorophyll a mit DMSP wegen der Komplexität des DMS-Bildungsmechanismus eine höhere Signifikanz [Liss *et al.*, 1993]. Der zeitliche Verlauf der marinen DMS-Konzentrationen kann gegenüber den Pigment-Konzentrationen eine Phasenverschiebung aufweisen, da nach Nguyen *et al.* [1988] die DMS-Freisetzung während der Alterung der Algenzellen um einen Faktor von 7 bis 26 höher ist als in der Wachstumsphase. Zusätzlich kann die DMS-Abgabe durch die Beweidung von Zooplankton stimuliert werden [Leck *et al.*, 1990], also durch einen Prozeß, der zufällig verläuft und daher zeitlich

nicht zugeordnet werden kann.

Eine hohe DMS-Produktivität des Antarktischen Ozeans im Frühjahr und Sommer ist in der Literatur dokumentiert [z.B. DiTullio und Smith, 1995; McTaggart *et al.*, 1995; DiTullio und Smith, 1993; Fogelqvist, 1991; Gibson *et al.*, 1990]. Der Antarktische Ozean umfaßt die Meeresgebiete südlich der Antarktischen Konvergenz, einer zirkumpolaren Zone, in der nordwärts und südwärts fließende Oberflächenströmungen unterschiedlicher Temperatur, Salinität und Primärproduktion aufeinandertreffen. Durch die Konvergenzzone wird der Südliche Ozean in den Antarktischen und den Subantarktischen Ozean geteilt.

Der prozentuale Anteil der DMS-Emission des Antarktischen Ozeans an der globalen ozeanischen DMS-Freisetzung liegt nach Schätzungen von Gibson *et al.* [1990] bei bis zu 10%, basierend auf DMS-Messungen im küstennahen Oberflächenwasser der Davis Station in den Monaten Mai 1987 bis Januar 1988. Zurückgeführt wird die Produktivität des Antarktischen Ozeans auf das Vorkommen von Algen der Gattung *Phaeocystis* [DiTullio und Smith, 1995; DiTullio und Smith, 1993; Kirst *et al.*, 1993; Gibson *et al.*, 1990], einem bedeutenden DMSP-Produzenten [Keller *et al.*, 1989]. So werden maximale Konzentrationen von marinem DMS bei Algenblüten detektiert, die von *Phaeocystis* sp. dominiert sind. Maximale Konzentrationen bis zu 190 nM wies Fogelqvist [1991] bzw. bis zu 250 nM wiesen Kirst *et al.* [1993] im Weddellmeer nach, Gibson *et al.* [1990] haben Extrema bis zu 290 nM im Küstengebiet der Davis Station gemessen. Der globale Mittelwert für DMS-Konzentrationen im Oberflächenwasser beträgt zum Vergleich 2 nM [Berresheim *et al.*, 1995].

Angaben zur Zusammensetzung des Phytoplanktons nach Spezies werden von Kirst *et al.* [1993] gemacht, wobei *Phaeocystis* sp. während Blüten einen Prozentsatz von bis zu 84% erreicht, bezogen auf die Zellzahl aller Individuen. Bei einer Änderung der Zusammensetzung, aber bei gleichbleibender absoluter Zellzahl von *Phaeocystis* sp. ist keine Variation der DMSP-Konzentration zu erwarten.

Die maximalen DMS-Konzentrationen im Frühjahr und Sommer werden zeitgleich und nicht phasenverschoben zu den Algenblüten beobachtet. Nach den zitierten Untersuchungen von Nguyen *et al.* [1988] und neueren Messungen von Matrai und Keller [1993] setzt das DMS-Maximum während des Absterbens der Zellen ein, also mit einer Phasenverschiebung zur eigentlichen Blüte, so daß die antarktischen Beobachtungen auf einen anderen Prozeß schließen lassen. Die hohen DMS-Konzentrationen sind mit Algenblüten verknüpft, die sich am Meereisrand entwickeln, einem Bereich hoher biologischer Produktivität, wie die Analyse der CZCS-Aufnahmen zeigte. Neben den physikalischen Bedingungen bei der Meereis-schmelze, der Entwicklung einer stabilen Schichtung im Oberflächenwasser und der nachfolgenden Aufkonzentrierung des Planktons, begünstigt die Freisetzung von Eisalgen durch die Zunahme an Biomasse die Ausbildung von Blüten. Die freigesetzten Algen haben während ihrer Inkorporation zur Adaptation an den Salzstreß Osmolyte wie DMSP akkumuliert [Kirst *et al.*, 1991]. DMSP gelangt ins Meerwasser und verursacht letztlich die beschriebenen hohen DMS-Signale. Da die Schmelzprozesse episodenhaft verlaufen und von lokaler Ausprägung sind, weisen auch die marinen DMS-Konzentrationen im Frühjahr und Sommer hohe räumliche und zeitliche Va-

riationen auf, die zwei bis drei Größenordnungen betragen können [DiTullio und Smith, 1993; Kirst *et al.*, 1993; Fogelqvist, 1991; Gibson *et al.*, 1990] und auf eine inhomogene Quellenverteilung deuten.

Phytoplanktonblüten bleiben nicht auf die Frühjahrs- bzw. Sommerperioden beschränkt, sondern werden auch in den Herbstmonaten März und April detektiert, wie die Auswertung der CZCS-Daten belegt. So konnte Berresheim [1987] in Küstengewässern westlich der Antarktischen Halbinsel noch im April 1986 marine DMS-Konzentrationen von bis zu 9 nM nachweisen. Mechanismen, die im Anschluß an die Vegetationsperiode zu signifikanten DMS-Emissionen in die Atmosphäre führen, werden von DiTullio und Smith [1995] diskutiert. Ihre Messungen von marinem DMS im Rossmeer nach einer Phytoplanktonblüte im Februar 1992 ergaben Konzentrationen von bis zu 123 nM, Größenordnungen, die auch unter den Bedingungen von Phytoplanktonblüten erreicht werden [Fogelqvist, 1991]. Erklärt werden die hohen marinen Konzentrationen durch eine mögliche Anreicherung von DMS und seinem Vorläufer DMSP im Oberflächenwasser. Daraus kann im April ein signifikanter DMS-Fluß in die Atmosphäre resultieren, wenn die Wassersäule aufgrund der Tiefenkonvektion bei der Meereisneubildung durchmischt wird [DiTullio und Smith, 1995]. Die Akkumulation von DMS wurde aus der Diskrepanz zwischen dem berechneten DMS-Fluß und der über die Wassersäule integrierten DMS-Konzentration abgeleitet. Auch Gibson *et al.* [1990] bestimmten relativ niedrige DMS-Flüsse, bezogen auf die marinen Konzentrationen. DiTullio und Smith [1995] berechneten die Verweilzeit für DMS im Oberflächenwasser auf 31 Tage, wobei der Transfer in die Atmosphäre die einzige Senke darstellt.

Während des Spätherbstes und der Wintermonate nehmen die marinen DMS-Konzentrationen ab. Für den Zeitraum Mai bis November 1987 bestimmten Gibson *et al.* [1990] im meereisbedecktem Oberflächenwasser eine mittlere Konzentration von 1 nM. Eigene Messungen unterhalb des Meereises der Atka-Bucht von September bis November 1992 ergaben eine mittlere DMS-Konzentration von $0,7 \pm 0,3$ nM (1σ) bei 13 Einzelmessungen. Staubes und Georgii [1993] detektierten im Weddellmeer bei Eisbedeckung während des Sommers (Dezember 1990) Konzentrationen um 0,9 nM. Die Meßwerte zeigen eine geringe Schwankungsbreite und stellen, unabhängig von der Jahreszeit, einen unteren Grenzwert für DMS-Konzentrationen im eisbedeckten antarktischen Oberflächenwasser dar.

Bedeutung des Meereises für die DMS-Emission

Die beschriebene Ausbildung von Algenblüten in der Eisrandzone wird durch mehrere Faktoren begünstigt. Beim Rückgang des Meereises bildet sich in der Wassersäule eine stabile Schichtung aus, wodurch das Phytoplankton an der Oberfläche konzentriert wird. Gleichzeitig werden Eisalgen freigesetzt, die zur Erhöhung der Pigment-Konzentration beitragen. Da antarktische Gewässer ganzjährig durch hohe Nährstoffkonzentrationen gekennzeichnet sind [z. B. Karsten, 1991], ist dieser Faktor zu vernachlässigen. Die Lichtintensität als ein weiterer Faktor ist nach Untersuchungen von Comiso *et al.*, [1990] bis zum Herbst (März) bei einer Breite von 77° S ausreichend, das Wachstum von Phytoplankton zu fördern. So zeigen sich im Monatsmittel für März, siehe Abbildung 6.2 unten, Algenblüten im Bereich des Sco-

tia Meeres und am Rand des sich bildenden Meereises.

Bei der Neueisbildung formen sich in der Wassersäule zunächst Eiskristalle, die aufschwimmen und sich an der Wasseroberfläche sammeln. Während des Aufschwimmens lagern sich Organismen an diese Eiskristalle, so daß Phytoplankton an der Oberfläche aufkonzentriert wird und dadurch zu dem beobachteten Chlorophyll a -Signal führt [Comiso *et al.*, 1990].

Durch die Meereisbedeckung wird der Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre vermindert. So zeigten Messungen von Staubes und Georgii [1993] im Weddellmeer, daß in Gebieten mit Eisbedeckung die mittleren atmosphärischen DMS-Konzentrationen unter den gegebenen meteorologischen Bedingungen um einen Faktor von 6 abnehmen.

Die Meereisbedeckung im Küstenbereich der Neumayer-Station wird durch die meridionale Entfernung von der Schelfeiskante entlang 8°W bis zur Eisgrenze parametrisiert. Die Entfernungen sind den etwa wöchentlich vorliegenden Meereiskarten entnommen. Für den Zeitraum vom 19.5.1992 bis zum 3.2.1993 (TdJ 140 bis 400) illustriert Abbildung 6.5 die Variation der meridionalen Meereisausdehnung. Den Meereisdaten ist in der Abbildung der zeitliche Verlauf der gemessenen atmosphärischen DMS-Mischungsverhältnisse des Zeitraums TdJ 170 bis 400 gegenübergestellt worden. Aufgetragen sind jeweils Dekadenmittelwerte, die Ordinate der DMS-Mischungsverhältnisse ist logarithmisch skaliert.

Während der Monate Juli bis Dezember kann die saisonale Schwankung der meridionalen Meereisausdehnung als repräsentativ für die Meereisbedeckung im Weddellmeer-Sektor gelten, da die aktuellen Eiskarten des Jahres 1992, wie auch die 20jährigen Mittelwerte der Eisbedeckung [Simmonds und Jacka, 1995], einen annähernd rotationssymmetrischen Verlauf der Eisgrenze zeigen. Die Rotationssymmetrie wird nach den vorliegenden Meereiskarten in den Monaten Mai und Juni bzw. Januar und Februar durchbrochen, so daß die meridionale Meereisausdehnung nunmehr einen Sektor charakterisiert, der sich über einen Bereich von etwa 10° westlich und östlich des 8°W -Meridians erstreckt.

Die meridionale Meereisausdehnung nimmt nach der Abbildung, analog zum langjährigen Mittelwert (siehe Kapitel 2), im August und September maximale Werte an. Während dieses Zeitraums beträgt die mittlere Meereisausdehnung 1800 km, das Meereis erstreckt sich bis zu einer geographischen Breite von etwa 54°S . In den Monaten Januar und Februar hat sich die Meereisgrenze bis auf eine mittlere Distanz von 50 km an die Schelfeiskante herangeschoben. Episodisch kann das Meereis vollständig verschwinden. Der gegenphasige zeitliche Verlauf der meridionalen Meereisausdehnung und der DMS-Mischungsverhältnisse wird in einem nachfolgenden Kapitel diskutiert.

In die Charakterisierung des Luftmassentransports zur Neumayer-Station kann die meridionale Meereisausdehnung als die minimale Entfernung eingehen, die von Luftmassen über dem meereisbedeckten Ozean zurückgelegt werden muß.

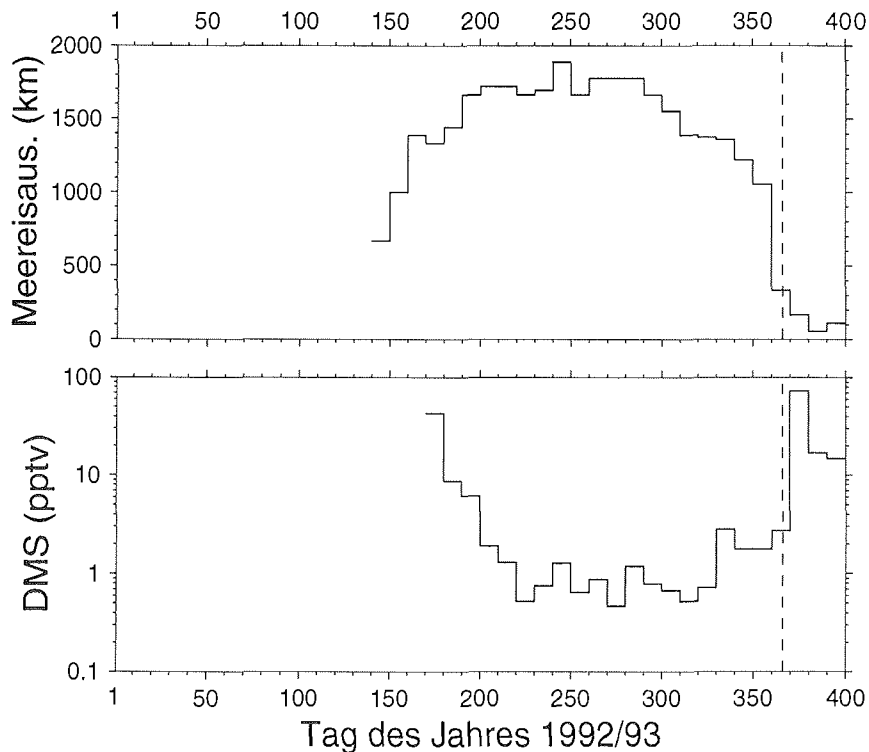


Abbildung 6.5 Gegenüberstellung der meridionalen Meereisausdehnung und der DMS-Mischungsverhältnisse für den Zeitraum vom 19.5.1992 bis zum 3.2.1993 (TdJ 140 bis 400). Dargestellt sind Mittelwerte über 10 Tage.

Fazit

In der Literatur findet man Hinweise auf hohe DMS-Konzentrationen im Oberflächenwasser des Antarktischen Ozeans während der Vegetationsperiode in den Monaten Dezember und Januar, in dem Zeitraum maximaler solarer Einstrahlung. Damit übereinstimmend zeigt auch der Jahresgang von marinem DMS, gemessen bei einer nördlicher ($37^{\circ} 50' S$) gelegenen Station auf Amsterdam Island, maximale Werte im Dezember [Nguyen *et al.*, 1990], siehe Abbildung 6.6. Zusätzlich deuten die zitierte Literatur und die detektierten Phytoplanktonblüten in den CZCS-Daten auf eine möglicherweise signifikante Quellentätigkeit des Antarktischen Ozeans, die außerhalb der eigentlichen Vegetationsperiode erst im Spätsommer und Herbst einsetzt. Inwieweit die resultierende Quellstärke Signifikanz besitzt, kann nicht direkt abgeleitet werden, weil für den Bereich der Neumayer-Station keine Zeitreihe mit marinen Konzentrationen vorliegt.

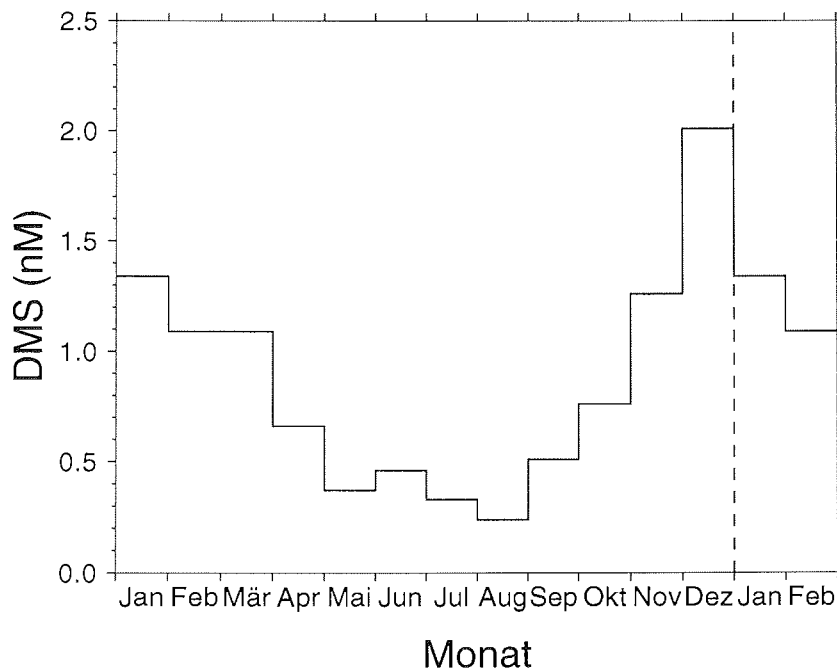


Abbildung 6.6 Zeitlicher Verlauf der Monatsmittelwerte von marinen DMS-Konzentrationen vor Amsterdam Island (nach Nguyen *et al.* [1990]).

6.1.2 Transportprozesse

Da der antarktische Kontinent keine wesentlichen Spurenstoffquellen besitzt, können Aerosole und Spurengase nur aus nördlich gelegenen Quellgebieten eingetragen werden. Durch die zyklonale Aktivität längs der zirkumpolaren Tiefdruckrinne bei etwa 64°S werden troposphärische Luftmassen von Norden an den Kontinent herangeführt.

Lokale Meteorologie

In der lokalen Meteorologie fällt die Annäherung von Tiefdruckgebieten meist mit Winddrehungen auf östliche Richtungen zusammen. Die Dominanz dieser zyklonal induzierten Strömung gegenüber der katabatischen Strömung wird durch eine Zerlegung des Windvektors in seine zonalen und meridionalen Komponenten herausgestellt. Abbildung 6.7 zeigt den zeitlichen Verlauf der Tagesmittelwerte der Windkomponenten, wobei negative Geschwindigkeiten Winde aus östlicher bzw. nördlicher Richtung bezeichnen. Aufgetragen sind die Werte analog zu den DMS-Daten für den Zeitraum vom 22.6.1992 bis zum 1.2.1993 (TdJ 174 bis 398). Die Darstellung der meridionalen Komponente weist auf persistente Südwinde hin, die bei einem Mittelwert von 1,3 m/s für den Zeitraum Juni 1992 bis Januar 1993 aber schwach

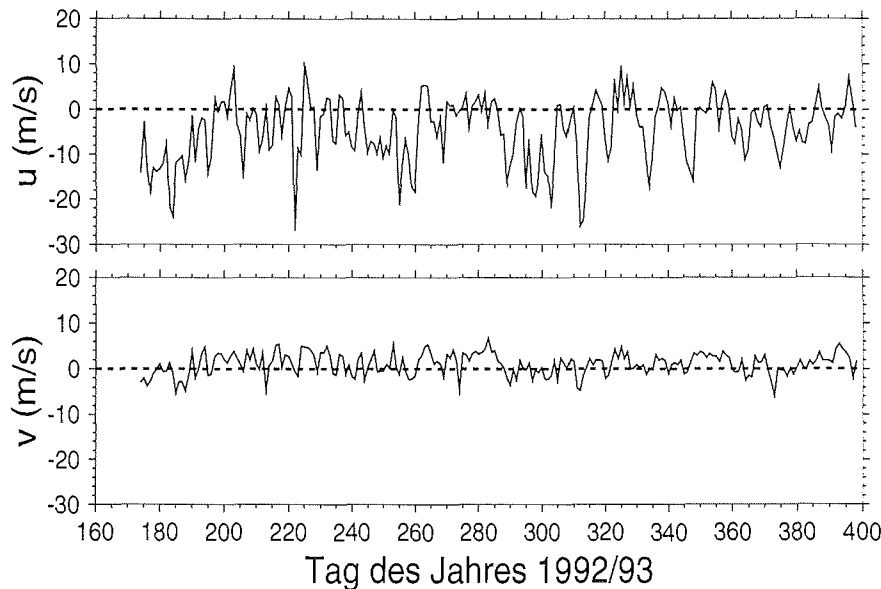


Abbildung 6.7 Tagesmittelwerte der zonalen (u) und meridionalen (v) Windkomponenten vom 22.6.1992 bis zum 1.2.1993 (TdJ 174 bis 398). Negative Vorzeichen markieren Winde aus östlicher bzw. nördlicher Richtung.

ausgeprägt sind und daher eine geringe Bedeutung für die Advektion von Luftmassen besitzen [König-Langlo *et al.*, 1997]. Das Mittel über die zonalen Windkomponenten ist um einen Faktor von 3,5 größer und bestimmt sich zu einem negativen Wert von $-4,6$ m/s. Ein Jahresgang ist in den Datenreihen nicht zu beobachten.

Informationen zur Herkunft der Luftmassen lassen sich aus der Strömungslage nicht ableiten, so daß Trajektorienberechnungen hinzugezogen werden.

Luftmassentrajektorien

Die Beschreibung der Luftmassenherkunft erfolgt auf der Basis von 5 Tage-Rückwärtstrajektorien. Da sich die DMS-Datenreihe in drei Perioden unterteilen läßt, werden die Trajektorien diesen Zeiträumen entsprechend gruppiert und untersucht. Betrachtet werden keine einzelnen Trajektorien sondern Kollektive von Trajektorien. Die Anzahl der Trajektorien eines Kollektivs ist durch die Dauer der jeweiligen DMS-Periode und die Anzahl der zugehörigen DMS-Tageswerte definiert, so daß nur Trajektorien eingehen, die mit DMS-Werte assoziiert sind. Die Trajektorien-Kollektive werden als Kovarianzellipsen geographisch dargestellt (siehe Kapitel 4, Datenmaterial). Dabei ist zu beachten, daß die Kovarianzellipsen nicht nur die Variation der Quellgebiete, sondern auch die Ungenauigkeiten, die aus der Modellierung resultieren, wiedergeben.

Die für Ant92 berechneten Ellipsen werden im folgenden beschrieben und mit zeitlich gemittelten Kovarianzellipsen von Kottmeier und Fay [1997] verglichen. Die Autoren untersuchten den Luftmassentransport zur Neumayer-Station über einen Zeitraum von 3 Jahren (April 1993 bis März 1996) anhand von Trajektorien, die ebenfalls auf dem dreidimensionalen Global-Modell des Deutschen Wetterdienstes basieren. Im Gegensatz zu den Trajektorien dieses Zeitraums liegen den modellierten Trajektorien von Ant92 keine Beobachtungsdaten sondern Vorhersagedaten zugrunde.

In den Abbildungen 6.8 bis 6.10 sind die Kovarianzellipsen zu den Zeitpunkten 5 Tage (hell) und 2,5 Tage (dunkel) vor Ankunft der Trajektorien, aufgeschlüsselt nach den DMS-Perioden, dargestellt. Die Ankunftshöhe der Trajektorien liegt im Bodendruckniveau. Ein schwarzes Quadrat markiert die Neumayer-Station. Der Umfang der Trajektorienkollektive ist in Klammern der Beschriftung hinzugefügt. Luftmasstrajektorien stehen erst ab dem 6.7.1992 zur Verfügung, so daß die Abnahme der DMS-Mischungsverhältnisse während der Periode vom 22.6.1992 bis zum 31.7.1992 nicht vollständig mit Trajektorien verglichen werden kann. Die untersuchten Trajektorien weisen auf keine vertikale Anhebung oder Senkung von Luftmassen, sondern folgen dem modellierten Gelände (ohne Abbildung).

Die Kovarianzellipsen der Trajektorien-Endpunkte weisen mit Ausnahme des Zeitraums vom 6.7.1992 bis zum 31.7.1992, der durch 19 Datenpunkte abgedeckt ist, auf eine vorherrschende Advektion von kontinentalen Luftmassen und auf einen geringen Einfluß von maritimen Luftmassen, die bei eisfreiem Ozean der Küstenregion entstammen. Als maritime Luftmassen werden hier im engeren, luftchemischen Sinne Luftpakete bezeichnet, die eine Signatur des eisfreien Ozeans tragen. Die Ellipse der Abbildung 6.8 ist bis etwa 60° S ausgedehnt und reicht an die Meereiskante heran, wie Karten der Meereisbedeckung vom Juli 1992 zeigen. Zu einem Zeitpunkt von 2,5 Tagen vor Ankunft der Trajektorien bedecken die Kovarianzellipsen ausschließlich kontinentale Gebiete.

Da die Trajektorien lediglich 5 Tage erfassen, bleibt die Herkunft der Luftmassen vor diesem Zeitpunkt unbestimmt. Auf einen vorherrschenden Zustrom maritimer Luftmassen lassen hingegen die Ergebnisse der Spurenstoffmessungen aufgrund der Dominanz von Partikeln marinen Ursprungs schließen. Aus den Resultaten der Spurenstoffmessungen und der Trajektorienanalyse folgt dann, daß maritime Luftmassen bei eisfreiem Ozean im Mittel eine Transportzeit von wenigstens 5 Tagen benötigen, um die Station zu erreichen.

Während der Winterperiode (1.8.1992 bis 30.11.1992) erstreckt sich die Kovarianzellipse bis zum östlichen Weddellmeer. Sie ist somit im Vergleich zur Ellipse der nachfolgenden Sommerperiode deutlich größer und nach Westen hin verschoben. Die größere Streuung der Endpunkte in den Wintermonaten resultiert aus der saisonal bedingten höheren Frequenz und stärkeren Ausprägung der Zyklone [Kottmeier und Fay, 1997].

Das aufgezeigte Bild des Luftmassentransports stimmt qualitativ, also hinsichtlich der Dominanz kontinentaler Luftmassen, mit den Ergebnissen von Kottmeier und

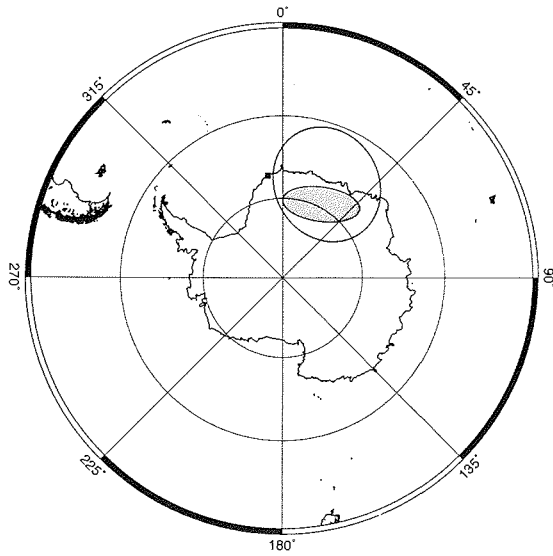


Abbildung 6.8 Kovarianzellipsen für den Zeitraum vom 6.7.1992 bis zum 31.7.1992 (TdJ 188 bis 213). Eingezeichnet sind Ellipsen für die Zeitpunkte 5 Tage (hell) und 2,5 Tage (dunkel) vor Ankunft der Trajektorien (n = 19).

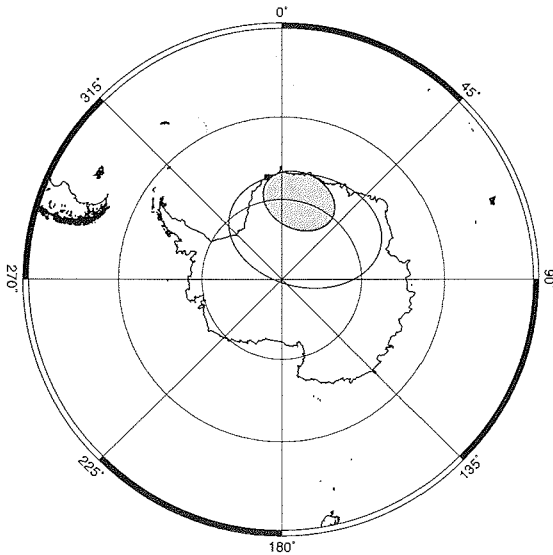


Abbildung 6.9 Kovarianzellipsen für den Zeitraum vom 1.8.1992 bis zum 30.11.1992 (TdJ 214 bis 335). Eingezeichnet sind Ellipsen für die Zeitpunkte 5 Tage (hell) und 2,5 Tage (dunkel) vor Ankunft der Trajektorien (n = 98).

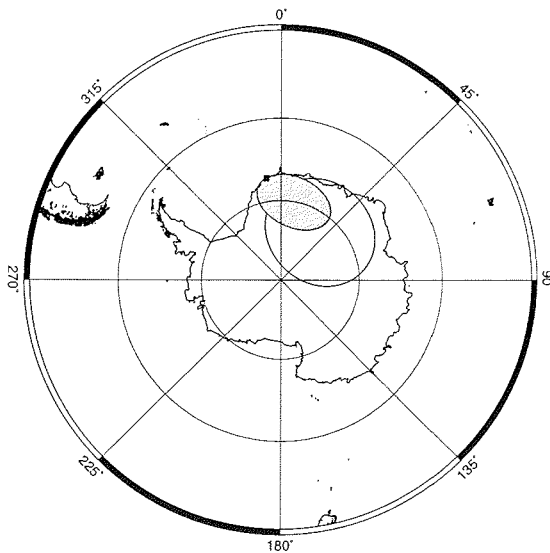


Abbildung 6.10 Kovarianzellipsen für den Zeitraum vom 1.12.1992 bis zum 1.2.1993 (Tage des Jahres 336 bis 398). Eingezeichnet sind Ellipsen für die Zeitpunkte 5 Tage (hell) und 2,5 Tage (dunkel) vor Ankunft der Trajektorien ($n = 18$).

Fay [1997] überein, jedoch weichen die ermittelten Transportzeiten für maritime Luftmassen voneinander ab. Eine Advektion von maritimen Luftmassen kann nach Analyse der 3jährigen Mittelwerte innerhalb einer Zeitspanne von 2 bis 3 Tagen erfolgen.

Die Trajektorienanalyse von Kottmeier und Fay [1996] verdeutlicht die eingeschränkte Relevanz der lokalen Meteorologie zur Beurteilung der Luftmassenherkunft. Die Kovarianzellipsen sind für verschiedene Anströmrichtungen dargestellt worden, wobei die Anströmrichtung einer Trajektorie in etwa der lokalen Windrichtung entspricht. Aus diesen Untersuchungen läßt sich ableiten, daß bei südlichen Winden, ebenso wie bei östlichen Winden, maritime Luftmassen advehiert werden können. Luftmasseneinträge aus der zentralen Antarktis sind auch bei Winden aus südlichen Richtungen selten. Daher ist die lokale Windrichtung kein geeigneter Luftmassenindikator.

Transport in der freien Troposphäre

Der Ferntransport von Spurenstoffen verläuft in der freien Troposphäre effektiver als innerhalb der Mischungsschicht, da in der freien Troposphäre vergleichsweise höhere Windgeschwindigkeiten vorherrschen und Depositionsmechanismen weniger wirksam sind. Durch die vertikale Temperaturschichtung und die geringen Wasserdampfkonzentrationen werden trockene und nasse Depositionsprozesse unterdrückt, so daß sich die atmosphärische Lebensdauer von Partikeln und wasserlöslichen Gasen verlängert.

In der marinen Atmosphäre kann die Hebung von Luftmassen bis in die freie

Troposphäre durch zwei Prozesse bewirkt werden. Luftmassen werden zum einen durch Aufgleiten über einen Kaltluftkeil angehoben und können zum anderen infolge von Konvektion aufsteigen. Konvektive Prozesse werden von Chatfield und Crutzen [1984] vorgeschlagen, um in der tropischen marinen Atmosphäre vertikale Konzentrationsprofile von SO_2 mit Mischungsverhältnissen von bis zu 80 pptv in der mittleren und oberen Troposphäre zu erklären. Ein vertikaler Spurenstofftransport findet dabei unterhalb und innerhalb von Konvektionswolken statt. Auch Berresheim *et al.* [1990] begründen den zeitweiligen Anstieg der DMS-Mischungsverhältnisse auf etwa 40 pptv in der oberen Mischungsschicht (in 1,7 km Höhe), gemessen in den gemäßigten Breiten vor der Küste Tasmaniens, durch vertikalen Transport, resultierend aus dem Auftreten von konvektiven Cumuluswolken.

Signifikante DMS-Konzentrationen in der freien Troposphäre der Antarktis postulieren Davis *et al.* [1996] und Jefferson *et al.* [1996] aufgrund von inkonsistenten DMS-Bilanzen bezüglich der Ausbeute der gasförmigen DMS-Oxidationsprodukte H_2SO_4 und Dimethylsulfoxid (DMSO). Die Bilanzen wurden während der SCATE-Meßkampagne (*Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment*) erstellt, die im Januar und Februar 1994 an der Palmer-Station, Antarktische Halbinsel, stattgefunden hat. Dabei wurde aus den H_2SO_4 -Mischungsverhältnissen ein Tagesmittelwert von 0,06 pptv bestimmt [Jefferson *et al.*, 1996], für DMSO wurden Hintergrundkonzentrationen von 2 bis 6 pptv ermittelt [Davis *et al.* [1996]. Episodisch hohe Konzentrationen der beiden Komponenten, die DMSO-Mischungsverhältnisse erreichten Werte von bis zu 40 pptv, lassen sich aus den gemessenen DMS-Konzentrationen und den gemessenen bzw. den modellierten OH-Konzentrationen nicht erklären. Daher verweisen die Autoren auf DMS-Oxidationsprozesse in der freien Troposphäre und auf den Eintrag der Oxidationsprodukte durch vertikalen Luftmassenaustausch in die bodennahe Grenzschicht. So werden erhöhte Konzentrationen der Oxidationsprodukte H_2SO_4 und $\text{MSA}_{(g)}$ in trockenen Luftmassen beobachtet, die mit verstärkten atmosphärischen Absinkbewegungen korrespondieren und daher der freien Troposphäre zugeschrieben werden [Jefferson *et al.*, 1996]. Durch konvektive Prozesse, verbunden mit der zyklonalen Tätigkeit längs der zirkumpolaren Tiefdruckrinne, kann DMS in die untere freie Troposphäre gelangen.

Der polwärtige Transport von Luftmassen in der freien Troposphäre kann vom Herbst bis zum Frühjahr durch die Ausbildung des zirkumpolaren Wirbels blockiert werden [König-Langlo *et al.*, 1997; Mroz *et al.*, 1989]. Der zirkumpolare Wirbel beschreibt eine zyklonale Drehung mit resultierenden Winden aus westlichen Richtungen, wobei die Windgeschwindigkeiten mit der Höhe zunehmen und der Wirbel so seine maximale Ausprägung in der Stratosphäre erfährt. Die saisonal variierende Dominanz der westlichen Windkomponente bis hinunter auf eine Höhe von etwa 5 km zeigt, daß der Wirbel in die obere Troposphäre reichen kann. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 6.11 der Zeit-Höhen-Schnitt der zonalen Windgeschwindigkeit für das Jahr 1992 dargestellt. Negative Vorzeichen markieren Winde aus östlichen Richtungen, der Übergang von östliche auf westliche Winde ist durch eine verstärkte Linie hervorgehoben. Drei Zeitabschnitte können in dieser Graphik hervorgehoben werden. Während der Monate Januar und Dezember ist der polare Wirbel nicht ausgebildet, so daß östliche Winde in der Stratosphäre beobachtet werden können. In dem Zeitraum von Mai bis Mitte Juli (TdJ 120 bis 200) bleibt die Troposphäre

unbeeinflusst vom polaren Wirbel. Während der TdJ 200 bis 300, das entspricht etwa dem Zeitraum von Mitte Juli bis Ende Oktober, zeigt der Wirbel in der Troposphäre eine nahezu zeitlich konstante Ausprägung, die bis zu einer mittleren Höhe von etwa 3 km reicht. Der Zeit-Höhen-Schnitt bestätigt, daß die Neumayer-Station gewöhnlich innerhalb der Fläche liegt, die vom zirkumpolaren Wirbel bedeckt wird [König-Langlo *et al.*, 1996].

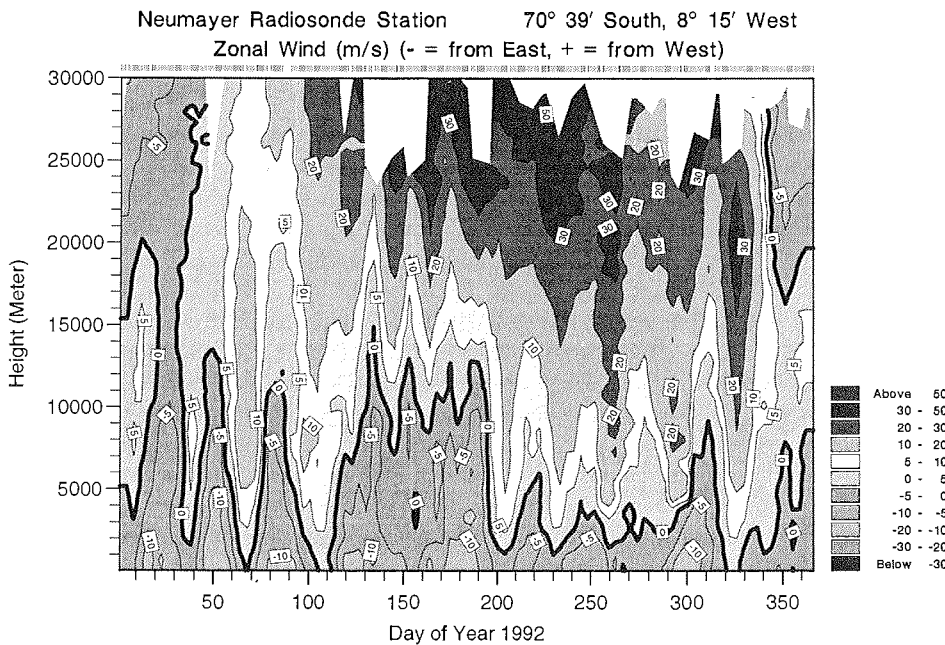


Abbildung 6.11 Zeit-Höhen-Schnitt der zonalen Windgeschwindigkeit für das Jahr 1992. Negative Werte bezeichnen Ostwinde.

Vertikaler Luftmassenaustausch

Die atmosphärische Grenzschicht der Antarktis ist durch das häufige Auftreten von bodennahen Temperaturinversionen charakterisiert, die den vertikalen Austausch von Luftmassen dämpfen. Zur Quantifizierung der Bodeninversionen wird nach Phillipot und Zillman [1970] die Inversionsstärke ΔT :

$$\Delta T = T_{\max} - T_{\text{Boden}} \quad (6.1)$$

mit

- T_{\max} maximale Temperatur in der Troposphäre
- T_{Boden} Temperatur an der Oberfläche

berechnet. Die Temperaturwerte werden den täglichen Radiosondenaufstiegen entnommen. In Abbildung 6.12 sind die so ermittelten Tageswerte der Inversionsstärken mit den korrespondierenden Höhen der Maximumtemperaturen für den Zeitraum vom 22.6.1992 bis 1.2.1993 (TdJ 174 bis 398) dargestellt. Im Winter nehmen die Inversionsstärken Werte bis zu 26 K an, die Inversionsschichten erreichen eine Mächtigkeit von bis zu 2 km. In den Sommermonaten sind die Inversionen aufgrund der positiven Strahlungsbilanz weniger ausgeprägt.

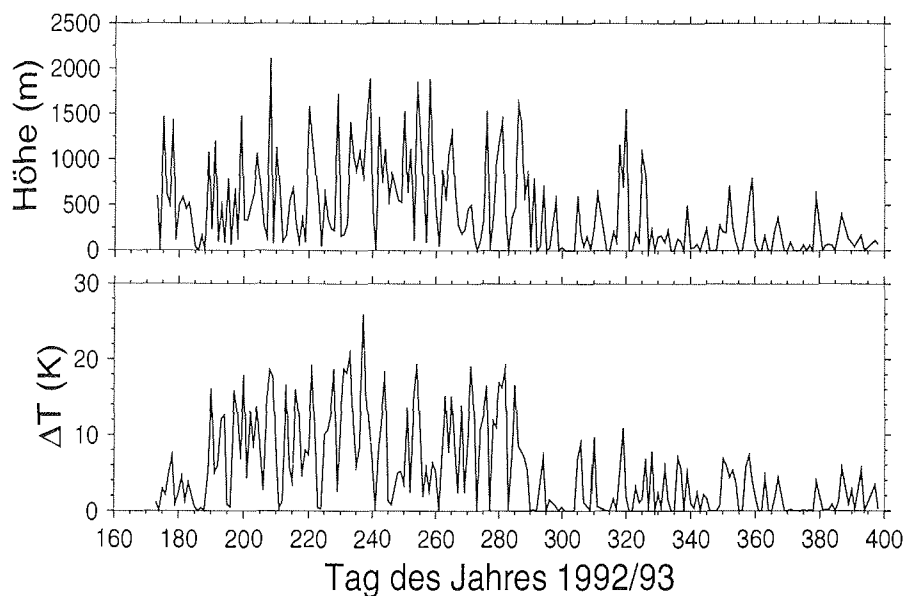


Abbildung 6.12 Inversionsstärken und die zugehörigen Höhen vom 22.6.1992 bis zum 1.2.1993 (TdJ 174 bis 398).

Die hohe Variabilität der Inversionsstärke zeigt, daß auch während des polaren Winters Bodeninversionen häufig abgebaut werden. In dem Zeitraum von Mitte Juni bis Ende November 1992 lösen sich Bodeninversionen im Mittel alle 5,6 Tage auf, wobei eine Temperaturdifferenz von 2 K [Phillpot und Zillman, 1970] den unteren Grenzwert für Inversionen darstellt. Demnach kann während des polaren Winters ein quasikontinuierlicher Luftmassenaustausch mit der bodennahen Grenzschicht erfolgen.

6.1.3 Oxidationspotential der Troposphäre

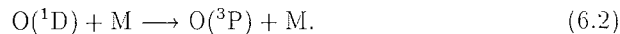
Die wichtigste atmosphärische DMS-Senke stellt die Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen dar. OH-Radikale werden durch die Photolyse von Ozon und die nachfolgende Reaktion der angeregten Sauerstoffatome mit Wasserdampf gebildet. Aufgrund des niedrigen Wasserdampfgehaltes der polaren Troposphäre bestimmt in diesen Klimazonen sowohl die Wasserdampf-Konzentration als auch der Strahlungsfluß

die Ausbeute an Hydroxyl-Radikalen. Die Abhängigkeit der OH-Ausbeute von dem Wasserdampfgehalt der Atmosphäre, parametrisiert durch die relative Luftfeuchte und die Lufttemperatur, wird im folgenden illustriert. Es schließt sich eine Beschreibung des OH-Jahresganges für antarktische Breiten anhand von modellierten Konzentrationen an. Zum Abschluß des Kapitels wird die Relevanz der DMS-Oxidation durch Nitrat- und Bromoxid-Radikale für die antarktischen Troposphäre diskutiert.

Abhängigkeit der OH-Ausbeute vom Wasserdampfgehalt

Die aus der Ozonphotolyse hervorgegangenen angeregten Sauerstoffatome $O(^1D)$ werden durch konkurrierende Reaktionen mit N_2 und O_2 sowie mit Methan (CH_4), Lachgas (N_2O) und molekularem Wasserstoff (H_2) dem OH-Bildungsprozeß entzogen, wobei für die troposphärische Chemie lediglich die Reaktionen mit molekularem Stickstoff und Sauerstoff relevant sind [Fabian, 1992] und in der folgenden Abschätzung berücksichtigt werden.

Die meisten $O(^1D)$ -Atome werden durch Stoßreaktionen mit N_2 - und O_2 -Molekülen wieder in den Grundzustand überführt:



Nachfolgend rekombiniert $O(^3P)$ mit O_2 zu Ozon. Die prozentuelle OH-Ausbeute wird über das Verhältnis R der Reaktionsgeschwindigkeiten abgeschätzt:

$$R = \frac{k_{H_2O} [O(^1D)] [H_2O]}{\bar{k}_{N_2+O_2} [O(^1D)] [N_2 + O_2]} \quad (6.3)$$

mit den Geschwindigkeitskonstanten [Atkinson *et al.*, 1992]:

$$k_{H_2O} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$\bar{k}_{N_2+O_2} = 3,0 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Die Reaktionen $O(^1D) + N_2$ und $O(^1D) + O_2$ sind zusammengefaßt worden, die resultierende Geschwindigkeitskonstante $\bar{k}_{N_2+O_2}$ stellt den Mittelwert aus den Konstanten der Einzelreaktionen dar. Da sich die $O(^1D)$ -Konzentrationen herauskürzen und die N_2 - sowie die O_2 -Konzentrationen konstant sind, ergibt sich die prozentuale OH-Ausbeute allein aus der Wasserdampf-Konzentration.

Die Ausbeute an Hydroxyl-Radikalen wird in Abhängigkeit von den Wasserdampf-Konzentrationen berechnet, die unter den meteorologischen Bedingungen der Neumayer-Station in Bodennähe auftreten. Der Wasserdampfgehalt wird für ein Temperaturintervall von -48 °C bis $+6$ °C aus dem Jahresmittelwert 1992 der relativen Luftfeuchte bestimmt. Der Jahresmittelwert beträgt 81% und weist bei einer relativen Standardabweichung von 11% eine geringe Variabilität im Jahresverlauf

auf [König-Langlo und Herber, 1996]. Die Wasserdampf-Konzentration variiert somit zwischen $1,9 \cdot 10^{15}$ Moleküle/cm³ und $2,0 \cdot 10^{17}$ Moleküle/cm³.

Die prozentuale OH-Ausbeute relativ zu den Reaktionen $O(^1D)+N_2$ und $O(^1D)+O_2$ ist als Funktion der Temperatur, bezogen auf die meteorologischen Bedingungen an der Neumayer-Station, in Abbildung 6.13 dargestellt. In dem aufgetragenen Temperaturbereich bleibt die OH-Ausbeute unterhalb von 6% und geht für Temperaturen niedriger als -45°C gegen Null.

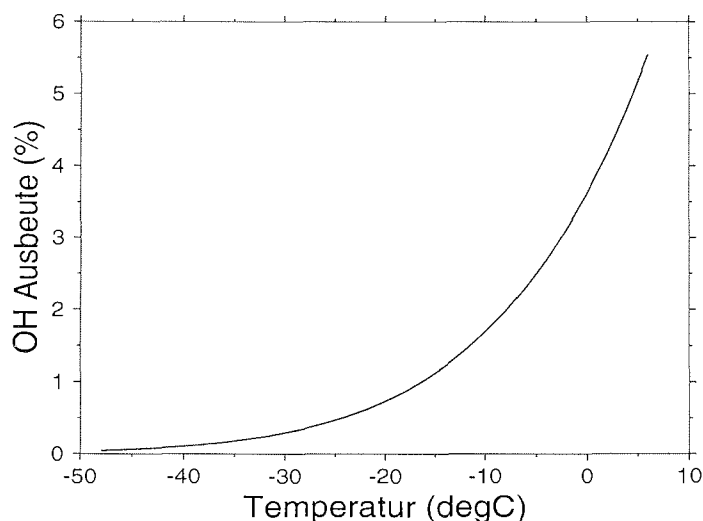


Abbildung 6.13 Prozentuale Ausbeute an OH-Radikalen aus der Reaktion $O(^1D)+H_2O$ in Abhängigkeit von der Temperatur, welche bei einer konstanten relativen Luftfeuchte von 81% die Wasserdampfkonzentration bestimmt.

Modellierte OH-Konzentrationen

Modellierte Hydroxylradikal-Konzentrationen, berechnet für das Jahr 1992, wurden von Brühl [1995] dieser Arbeit zur Verfügung gestellt, siehe dazu Kapitel 4, Datenmaterial. Der Bereich der Neumayer-Station, die bei etwa 70°S liegt, wird durch das Modell mit OH-Konzentrationen für die geographischen Breiten von 65°S und von 75°S erfaßt. Zur Charakterisierung des Oxidationspotentials bei 70°S werden im folgenden die für 65°S modellierten Hydroxyl-Konzentrationen herangezogen. Dadurch ist das Oxidationspotential überbestimmt, insbesondere während der Polarnacht vom 19. Mai bis zum 27. Juli (TdJ 139 bis 208). Den Jahresgang der OH-Konzentration bei 65°S zeigt die Abbildung 6.14. Zur Herausstellung der Sommermonate sind die Januar- und Februar-Daten doppelt eingefügt.

Die Hydroxyl-Konzentrationen nehmen Werte zwischen $0,02 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³ und $7,0 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³ an. Die maximalen Konzentrationen im November (TdJ 310 bis 330) lassen sich nach Brühl [persönliche Mitteilung, 1995] vermutlich auf die erhöhte UV-Einstrahlung infolge des stratosphärischen Ozonabbaus

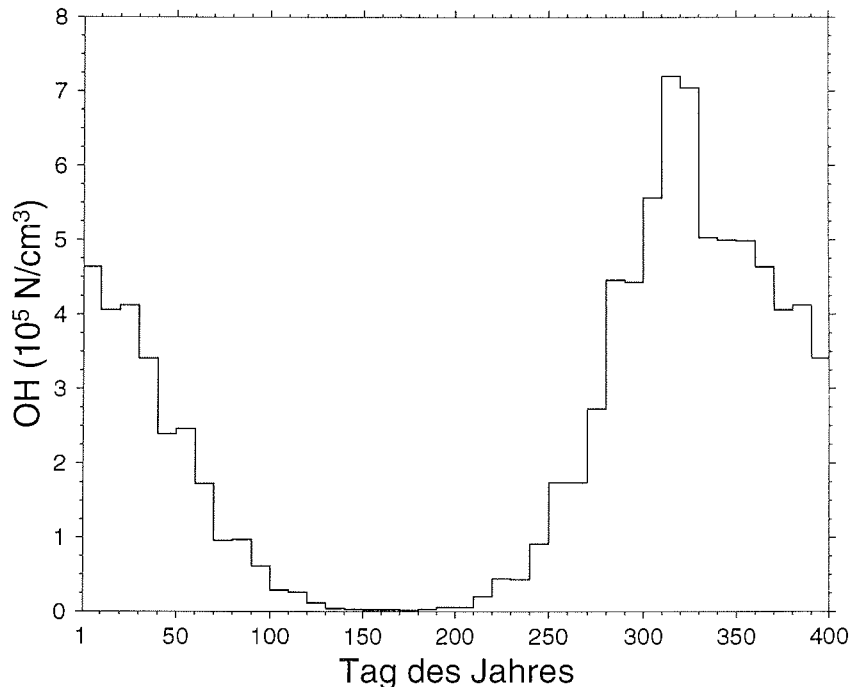


Abbildung 6.14 Modellierte OH-Konzentrationen für das Jahr 1992. Dargestellt sind zonale Mittelwerte bei einer Breite von 65°S, ein Tagesmittelwert repräsentiert 10 Tage [persönliche Mitteilung, Brühl, 1995].

zurückführen, wobei die Konzentrationen im September und Oktober durch das Modell unterschätzt werden.

Meßwerte für antarktische Hydroxylradikal-Konzentrationen sind in der Literatur nur im geringen Umfang zu finden. Die Gegenüberstellung von gemessenen und modellierten Werten ist kritisch, da die OH-Konzentrationen im hohen Maße von den spezifischen meteorologischen Bedingungen abhängen. Deshalb erscheint lediglich der Vergleich der Größenordnungen sinnvoll. Sheppard *et al.* [1983] bestimmten im Sommer 1982 an den Stationen McMurdo (78°S) und Südpol (90°S, 2800 m über NN) OH-Konzentrationen unter mittäglichen Bedingungen bei klarem Himmel. Die Konzentrationen bei McMurdo unterschritten $4,0 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³, die am Südpol gemessenen OH-Konzentrationen lagen in einem Bereich zwischen $0,9 \cdot 10^5$ und $5,4 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³. Berresheim *et al.* [1996] ermittelten 1994 an der Palmer-Station (65°S) aus den Januar- und Februar-Meßdaten einen Tagesmedianwert der OH-Konzentration von $8,6 \cdot 10^4$ Moleküle/cm³. Die Meßwerte sind deutlich niedriger als die modellierten Konzentrationen, die im Januar und Februar einen Bereich von $4,6 \cdot 10^5$ bis $2,5 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³ überdecken, jedoch machen die Abweichungen keine Größenordnung aus.

Bestimmung der DMS-Lebensdauer

Aus den modellierten Tagesmittelwerten der Hydroxylradikal-Konzentrationen läßt sich die atmosphärische Lebensdauer von DMS bezüglich der Reaktion mit OH berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion ist nach Hynes *et al.* [1986] für eine Temperatur von $-4,1^{\circ}\text{C}$ zu

$$k = 12,7 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$$

bestimmt worden. Der Temperaturwert ergibt sich aus der Mittelung über die Lufttemperaturen der Palmer-Station, die sich bei etwa 65°S befindet, in den Jahren 1974 bis 1983 [Jacka *et al.*, 1984]. Die berechneten Lebensdauern sind auf die jahreszeitlich variierenden Tageslichtstunden bei 65°S normiert worden, so daß in Abbildung 6.15 der Jahresgang der atmosphärischen Lebensdauer τ in Tagen aufgetragen ist.

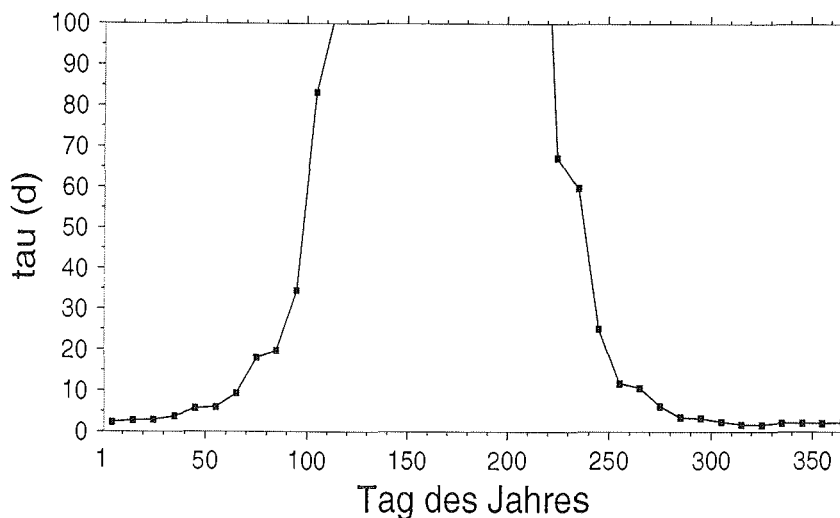


Abbildung 6.15 Atmosphärische Lebensdauer τ (in Tagen) für DMS bezüglich der Reaktion mit OH, berechnet aus den modellierten Tagesmittelwerten der OH-Konzentrationen für eine Breite von 65°S .

In den Monaten November bis Januar nimmt die atmosphärische Lebensdauer Werte zwischen 1,5 und 3 Tagen an, von Mitte April bis Anfang August ist die Lebensdauer von DMS bezüglich der OH-Oxidation länger als 100 Tage. Zum Vergleich, Berresheim *et al.* [1996] berechnen für die gleiche geographische Breite im Sommer aufgrund der niedrigeren OH-Konzentrationen eine mittlere atmosphärische Lebensdauer von etwa 12 Tagen. Für die geographische Breite der Neumayer-Station bilden die modellierten Lebensdauern einen unteren Grenzwert.

Nitrat-Radikale

Bei Dunkelheit wird Dimethylsulfid in der Atmosphäre durch die Reaktion mit Nitrat-Radikalen (NO_3) abgebaut. Modellrechnungen verschiedener Autoren [Koga und Tanaka, 1993; Langner und Rhode, 1991; Chatfield und Crutzen, 1990] für die unbelastete, NO_x -arme marine Atmosphäre ergeben, daß NO_3 -Radikale aufgrund ihrer niedrigen Konzentrationen beim DMS-Oxidationsprozeß, im Vergleich zu OH-Radikalen, vernachlässigt werden können. Aus der Konsistenz von DMS-Tagesgängen, gemessen an der Antarktischen Halbinsel im Herbst 1986, mit modellierten Tagesgängen leitet Berresheim [1987] ebenfalls ab, daß die Oxidation von DMS durch NO_3 keine bedeutende Senke darstellen kann.

Bei niedrigen OH-Konzentrationen, wie sie in der marinen Atmosphäre der mittleren und hohen Breiten während der Wintermonate aufgrund des geringen Strahlungsflusses vorzufinden sind, muß dies jedoch nicht gelten. Sowohl Koga und Tanaka [1996], als auch Yoder *et al.* [1996] zeigen in ihren Modellrechnungen für niedrige NO_x -Konzentrationen zum einen, daß der DMS-Abbau durch NO_3 -Radikale den DMS-Verlust durch Reaktionen mit OH-Radikalen übersteigen kann, und sie zeigen zum anderen, daß die Reaktion $\text{DMS} + \text{NO}_3$ eine wichtige Senke für NO_3 -Radikale darstellt. Daher können die jahreszeitlich bedingten niedrigen DMS-Konzentrationen im Winter zu einer Anreicherung von NO_3 -Radikalen in der Atmosphäre führen, so daß diese aufgrund ihrer Konzentrationen eine effektive Senke für DMS bilden [Koga und Tanaka, 1996]. Die Modellrechnungen sind für NO_x -Mischungsverhältnisse von 20 pptv [Koga und Tanaka, 1996] bzw. 30 pptv [Yoder *et al.*, 1996] durchgeführt worden. Da keine Messwerte für antarktische NO_x -Konzentrationen vorliegen, muß eine Bewertung der Modellergebnisse unterbleiben.

Bromoxid-Radikale

Konzentrationsangaben für Bromoxid-Radikale (BrO) in der antarktischen Troposphäre sind aus der Literatur nicht bekannt. Jedoch können die Beobachtungen von troposphärischen Ozonminima in der Antarktis als Indikatoren für BrO -Konzentrationen gewertet werden.

Der episodisch auftretende, kurzzeitige Abbau von Ozon wird in den nord- und südhemisphärischen Polargebieten im Winter und Frühjahr detektiert. Ausgelöst wird der Ozonabbau durch reaktive Bromatome [Barrie *et al.*, 1988], wobei als ein Endprodukt Bromoxid entsteht. Quellen für Bromatome sind Seesalzaerosole und bromierte Kohlenwasserstoffe, die Sturges *et al.* [1993] als Abgabeprodukte von Eisalgen im Rossmeer nachweisen konnten.

Im Jahre 1992 sind an der Neumayer-Station troposphärische Ozonminima in den Monaten Juni bis August beobachtet worden [Wessel, 1996]. Abschätzungen von Wessel [1996] ergeben, daß die aus dem Ozonabbau resultierenden BrO -Radikale kurzzeitig in Mischungsverhältnissen von bis zu 100 pptv vorliegen können. Seesalzaerosole sind nach diesen Abschätzungen die dominierende Quelle für die, den Ozonabbau initiiierenden Bromatome. Bromierte Kohlenwasserstoffe können in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden.

6.2 Diskussion der DMS-Zeitreihe

Die DMS-Zeitreihe wird nachfolgend vor dem Hintergrund der erörterten DMS-Einflußfaktoren interpretiert. Dieses Kapitel ist entsprechend der Periodisierung der DMS-Zeitreihe gegliedert. Zur Übersicht zeigt Tabelle 6.1 nochmals die in Kapitel 5 abgeleitete Periodisierung der DMS-Datenreihe.

Tabelle 6.1 Periodisierung der DMS-Zeitreihe.

Zeitraum	Merkmal
22.6.92 – 31.7.92 (TdJ 174 – 213)	exp. Konzentrationsabfall 44%/Woche
1.8.92 – 30.11.92 (TdJ 214 – 335)	Winterperiode [DMS] = $0,8 \pm 0,5$ pptv
1.12.92 – 1.2.93 (TdJ 336 – 398)	exp. Konzentrationsanstieg 61%/Woche
26.9.92 – 4.10.92 (TdJ 270 – 278)	isoliertes Maximum [DMS] = $23,4 \pm 8,8$ pptv

6.2.1 Der Zeitraum vom 22.6 bis zum 31.7.1992

Die DMS-Mischungsverhältnisse beschreiben in dem Zeitraum (TdJ 174 bis 213) einen exponentiellen Abfall. Aus Regressionsrechnungen ergibt sich für den Konzentrationsrückgang eine Skalenzeit von etwa 12 Tagen. Wird in der DMS-Datenreihe der Jahresgang unterdrückt, so kann aus der Variabilität der numerisch gefilterten DMS-Konzentrationen nach Junge [1974] auf die atmosphärische Lebensdauer geschlossen werden. Junge [1974] stellte eine empirische Beziehung zwischen der Variabilität einer Spurenstoffkonzentration σ_R und der atmosphärischen Lebensdauer τ des Spurenstoffes unter Gleichgewichtsbedingungen auf:

$$\tau \cdot \sigma_R = 0,14 \text{ Jahre} \quad (6.4)$$

mit

- τ atmosphärische Lebensdauer des Spurenstoffes
- σ_R relative Standardabweichung der Spurenstoffkonzentration.

Danach berechnet sich mit

$$\sigma_R = 3,2$$

die atmosphärische Lebensdauer von DMS im Juli 1992 (TdJ 183 bis 213) zu etwa 16 Tagen.

Ursachen der DMS-Konzentrationsabnahme

Die Verweilzeit von DMS in der Atmosphäre wird im wesentlichen durch chemische Prozesse bestimmt, da Depositionsmechanismen, wie in Kapitel 1 ausgeführt, zu vernachlässigen sind. Daher wird aus der guten Übereinstimmung zwischen der ermittelten atmosphärischen Lebensdauer und der berechneten Skalenzeit geschlossen, daß der exponentielle Abfall der DMS-Mischungsverhältnisse ebenfalls auf chemische Vorgänge zurückzuführen ist.

Es erscheint unwahrscheinlich, daß der Konzentrationsrückgang das zeitliche Verhalten der biologischen DMS-Quelle wiedergibt, weil in den Monaten Juni und Juli sowohl die zonal gemittelten Chlorophyll *a*-Konzentrationen der Breitengrade südlich von 50°S, dargestellt in Abbildung 6.4, als auch die marinen DMS-Konzentrationen vor Amsterdam Island (siehe Abbildung 6.6) und an der antarktischen Davis-Station [Gibson *et al.*, 1990] bereits ihre minimalen Werte angenommen haben.

Die Gegenüberstellung des zeitlichen Verlaufs der meridionalen Meereisausdehnung und der DMS-Zeitreihe in Abbildung 6.5 deutet auf einen funktionalen Zusammenhang zwischen Konzentrationsrückgang und Meereiszunahme. Die Korrelation ist in Abbildung 6.16 dargestellt, wobei die Zunahme der meridionalen Meereisausdehnung von 1300 km auf 1900 km scheinbar eine Abnahme der DMS-Mischungsverhältnisse um zwei Größenordnungen bedingt. Dieser mathematisch-funktionale Zusammenhang wird als nicht signifikant angesehen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 6.17 der mittlere Verlauf der Meereisgrenze für die Woche vor dem 16.7.1992 (TdJ 198) und die Kovarianzellipsen der Luftmassentrajektorien eingezeichnet. Da die Meereisgrenze in diesem Zeitraum noch keinen annähernd rotationssymmetrischen Verlauf aufweist, repräsentiert die meridionale Meereisausdehnung hier nicht die minimale Entfernung, die Luftmassen vom eisfreien Ozean von potentiellen DMS-Quellgebieten zur Neumayer-Station zurücklegen müssen. Zudem weisen die Kovarianzellipsen abweichend zu den mittleren Jahresellipsen nach Nordosten und überdecken somit eisfreie Meeresgebiete.

Quantifizierung des chemischen Prozesses

Im folgenden wird die mittlere Hydroxylradikal-Konzentration berechnet, die notwendig ist, um den gemessenen Abfall der DMS-Mischungsverhältnisse zu bewirken. Die zeitliche Änderung der Konzentration eines Spurenstoffes wird nach Graedel und Crutzen [1994] durch eine Summe aus Quellen- und Senkentermen beschrieben. Für die Zeitabhängigkeit der DMS-Konzentration bezüglich der Abbaureaktion mit OH-Radikalen als einzigem Senkenmechanismus gilt demnach:

$$\frac{\partial[\text{DMS}]}{\partial t} = \frac{F}{h} - k \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{DMS}] \quad (6.5)$$

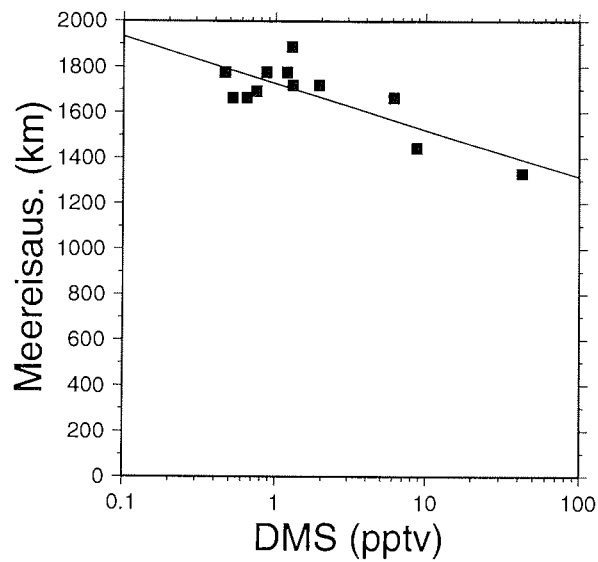


Abbildung 6.16 Korrelation zwischen der meridionalen Meereisausdehnung und den DMS-Mischungsverhältnissen im Winter ($n = 12$, $r^2 = 0,64$).

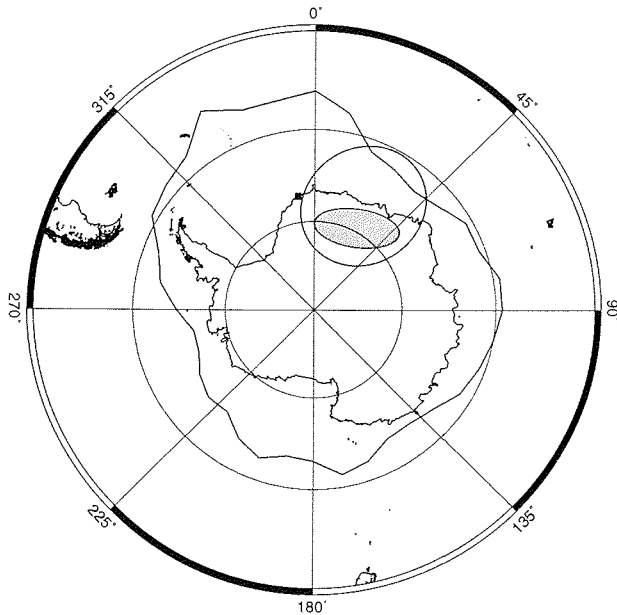


Abbildung 6.17 Kovarianzellipsen für den Zeitraum vom 6.7.1992 bis zum 31.7.1992 (TdJ 188 bis 213). Eingezeichnet sind Ellipsen für die Zeitpunkte 5 Tage (hell) und 2.5 Tage (dunkel) vor Ankunft der Trajektorien ($n = 19$). Der mittlere Verlauf der Meereisgrenze für die Woche vor dem 16.7.1992 (TdJ 198) ist hinzugefügt.

mit

- [] Konzentrationen
 - F DMS-Fluß in die Atmosphäre
 - h Mischungsschichthöhe
 - k Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
- $k = 14,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei -10°C [Hynes *et al.*, 1986].

Der Konzentrationsverlauf in dem betrachteten Zeitraum kann nach Kapitel 5 durch die Gleichung:

$$[\text{DMS}](t) = [\text{DMS}]_0 \cdot \exp(-t/T) \quad (6.6)$$

angenähert werden. Dabei ist als Ausgangskonzentration $[\text{DMS}]_0$ das mittlere Mischungsverhältnis des Monats Juni von:

$$[\text{DMS}]_0 = 35,5 \text{ pptv}$$

gewählt worden, die Skalenzeit T berechnet sich aus der Regression zu:

$$T = 11,96 \text{ Tage.}$$

Wird diese Regressionsgleichung in Gleichung 6.5 eingesetzt, so ergibt sich unter der Voraussetzung, daß zu der Jahreszeit keine DMS-Quellen mehr aktiv sind ($F = 0$), eine mittlere OH-Konzentration von:

$$[\text{OH}] = 6,9 \cdot 10^4 \text{ Moleküle cm}^{-3}.$$

Aufgrund der Annahme einer fehlenden DMS-Quelle stellt diese berechnete Konzentration einen unteren Grenzwert für die erforderliche Hydroxylradikal-Konzentration dar.

Die für eine geographische Breite von 65°S modellierten OH-Konzentrationen nehmen während des betrachteten Zeitraums zum Vergleich Werte zwischen $0,3$ und $2,0 \cdot 10^4 \text{ Moleküle/cm}^3$ an [persönliche Mitteilung, Brühl, 1995], sind also um Faktoren von 23 bis 3,5 niedriger, so daß die berechnete Konzentration als unrealistisch hoch angesehen wird. Zudem herrscht während der DMS-Konzentrationsabnahme am Meßort (70°S) Polarnacht. Daher wird aus der Diskrepanz der OH-Konzentration die Existenz weiterer DMS-Oxidantien in der Atmosphäre abgeleitet, wobei nach Kapitel 1 die Reaktion von DMS mit Nitrat-Radikalen und mit Bromoxid-Radikalen als potentielle Senken diskutiert werden.

Existenz zusätzlicher DMS-Oxidantien

Gleichung 6.5 wird um einen zusätzlichen Senkenterm erweitert:

$$\frac{\partial[\text{DMS}]}{\partial t} = \frac{F}{h} - (k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}] + k_X \cdot [X]) \cdot [\text{DMS}] \quad (6.7)$$

mit

$$X = \text{BrO}, \text{NO}_3$$

k_X Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen

$$k_{\text{BrO}} = 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 0^\circ\text{C} \text{ [Barnes, 1993]}$$

$$k_{\text{NO}_3} = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 0^\circ\text{C} \text{ [Atkinson } et \text{ al., 1992].}$$

Wird nun ein Bereich von OH-Konzentrationen zwischen 0 und $2,0 \cdot 10^4$ Moleküle/cm³ vorgegeben, so bestimmen sich aus Gleichung 6.7, analog zur vorhergehenden Rechnung, BrO- und NO₃-Konzentrationen zu:

$$[\text{BrO}] = (3,2 - 2,3) \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$$

$$[\text{NO}_3] = (0,75 - 0,53) \cdot 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}.$$

Diesen Konzentrationen entsprechen Mischungsverhältnisse von:

$$[\text{BrO}] = 0,12 - 0,08 \text{ pptv}$$

$$[\text{NO}_3] = 0,03 - 0,02 \text{ pptv.}$$

Die ermittelten, extrem niedrigen Mischungsverhältnisse zeigen eine geringe Variationsbreite über dem vorgegebenen OH-Konzentrationsbereich. Insbesondere kann nach dieser Berechnung der beobachtete DMS-Abfall auch in Abwesenheit von Hydroxyl-Radikalen erfolgen. BrO-Mischungsverhältnisse von 0,12 pptv bzw. NO₃-Mischungsverhältnisse von 0,03 pptv sind hinreichend, um den Konzentrationsrückgang, sofern DMS-Quellen vernachlässigt werden können, zu stimulieren. Sowohl Modellrechnungen von Rhode und Langner [1993] als auch DMS-Messungen bei Cape Grim von Ayers *et al.* [1995] deuten auf zusätzliche DMS-Oxidantien hin, die während des Winters in der südhemisphärischen Troposphäre wirksam werden.

Eine Bewertung der ermittelten Größenordnungen der BrO- und NO₃-Mischungsverhältnisse ist lediglich eingeschränkt möglich, da keine antarktischen Meßdaten zur Verfügung stehen.

Indirekte Hinweise auf Bromoxid-Radikalkonzentrationen geben die troposphärischen Ozonminima, die gerade in dem hier relevanten Zeitraum beobachtet wurden.

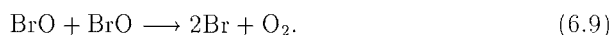
Aus dem Ozonabbau können BrO-Mischungsverhältnisse von bis zu 100 pptv resultieren [Wessel, 1996], wobei die Bromoxid-Radikale hauptsächlich durch Selbstreaktion und durch Reaktionen mit HO₂ und NO₂ abgebaut werden. Der Prozentsatz an BrO-Radikalen, der für die DMS-Oxidation zur Verfügung steht, wird über das Verhältnis R der Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$R = \frac{k_{\text{DMS}} [\text{BrO}] [\text{DMS}]}{k_{\text{BrO}} [\text{BrO}]^2} \quad (6.8)$$

mit den Geschwindigkeitskonstanten:

$$\begin{aligned} k_{\text{DMS}} &= 0,3 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1} \quad [\text{Barnes, 1993}] \\ k_{\text{BrO}} &= 3,2 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1} \quad [\text{LeBras und Platt, 1995}]. \end{aligned}$$

abgeschätzt. Da lediglich die Selbstreaktion:



als konkurrierende Reaktion in die Berechnung eingeht, stellt R einen oberen Grenzwert für den prozentualen Anteil an BrO-Radikalen dar, der DMS oxidieren kann. Mit einem BrO-Mischungsverhältnis von [BrO] = 100 pptv und dem mittleren DMS-Mischungsverhältnis des Monats Juli von [DMS] = 4,7 pptv ergibt sich nach Gleichung 6.8 für R ein Wert von 0,4%.

Das für den beobachteten DMS-Rückgang kalkulierte BrO-Mischungsverhältnis von etwa 0,1 pptv wird in Modellrechnungen von Toumi [1994] als Hintergrundkonzentration bewertet und kann in dieser Größenordnung zu 8% zum globalen DMS-Abbau beitragen.

6.2.2 Der Zeitraum vom 1.8. bis zum 30.11.1992

Das Konzentrationsmaximum im Frühjahr (TdJ 270 bis 278) wird von der folgenden Betrachtung ausgenommen und in einem eigenen Kapitel behandelt, da das kurzzeitige Maximum als eine episodische Überlagerung des eigentlichen Jahresganges interpretiert wird.

Die DMS-Mischungsverhältnisse schwanken in dem Zeitraum (TdJ 214 bis 335) um einen mittleren Wert von 0,8 pptv, wobei die Schwankungsbreite durch eine Standardabweichung von 0,5 pptv (1σ) charakterisiert ist. Da die Standardabweichung in der Größenordnung der mittleren Nachweisgrenze von 0,2 pptv liegt, werden die zeitlichen DMS-Konzentrationsänderungen als statistische Schwankungen des Meßverfahrens verstanden und nicht auf atmosphärische Prozesse zurückgeführt. Ferner weisen die DMS-Mischungsverhältnisse innerhalb ihrer Reproduzierbarkeit von 27,2% keinen zeitlichen Trend zwischen den TdJ 214 und 335 auf, so daß sie näherungsweise als zeitlich konstant angesehen werden können. Aufgrund der extrem niedrigen Konzentrationen, ihrer zeitlichen Konstanz und dem jahreszeitlich

bedingten Fehlen von ozeanischen Quellen werden die DMS-Werte als Hintergrundkonzentrationen interpretiert. Die zur Aufrechterhaltung dieses Hintergrundes erforderliche theoretische lokale Quellstärke wird im folgenden abgeschätzt.

Abschätzung einer lokalen DMS-Quellstärke

In dem relevanten Zeitraum steigt die Oxidations-Effizienz der Atmosphäre, parametrisiert durch die modellierten OH-Konzentrationen, um einen Faktor von 36 an. Die zugehörigen OH-Konzentrationen erreichen Werte zwischen $0,2 \cdot 10^5$ und $7,2 \cdot 10^5$ Moleküle cm^{-3} . Die Abschätzung des lokalen DMS-Flusses erfolgt für diese beiden Werte sowohl mit, als auch ohne Berücksichtigung eines weiteren DMS-Oxidationsmittels, das entsprechend der Berechnungen des vorhergehenden Abschnitts durch Bromoxid-Radikale bei einem Mischungsverhältnis von 0,1 pptv repräsentiert wird. Die Wahl des zusätzlichen DMS-Oxidants ist an dieser Stelle willkürlich, da die nachfolgende Berechnung aufgrund der Äquivalenz des BrO-Mischungsverhältnisses von 0,1 pptv und des NO_3 -Mischungsverhältnisses von 0,03 pptv von der Art des Oxidationsmittels unbeeinflusst bleibt.

Unter der Voraussetzung, daß die DMS-Mischungsverhältnisse zeitlich konstant sind, also:

$$\frac{\partial[\text{DMS}]}{\partial t} = 0, \quad (6.10)$$

läßt sich die DMS-Flußrate nach Gleichung 6.7 berechnen:

$$\frac{F}{h} = (k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}] + k_{\text{BrO}} \cdot [\text{BrO}]) \cdot [\text{DMS}] \quad (6.11)$$

mit

$$\begin{aligned} [\text{OH}] &= 0,2 \cdot 10^5 \text{ Moleküle cm}^{-3} \\ &\text{bzw.} \\ [\text{OH}] &= 7,2 \cdot 10^5 \text{ Moleküle cm}^{-3} \\ [\text{BrO}] &= 0,1 \text{ pptv} = 0,27 \cdot 10^7 \text{ Moleküle cm}^{-3} \\ [\text{DMS}] &= 0,8 \text{ pptv} = 0,22 \cdot 10^8 \text{ Moleküle cm}^{-3} \\ k_{\text{OH}} &= 11,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 0^\circ\text{C} \text{ [Hynes } et \text{ al., 1986]} \\ k_{\text{BrO}} &= 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 0^\circ\text{C} \text{ [Barnes, 1993]} \\ h &= 1500 \text{ m.} \end{aligned}$$

Der Wert der Mischungsschichthöhe h ist von Staubes und Georgii [1993] übernommen worden, um einen Vergleich der hier bestimmten DMS-Flußraten mit Ergebnissen dieser Autoren aus Messungen über dem eisbedeckten Weddellmeer zu ermöglichen. Tabelle 6.2 listet die berechneten DMS-Flußraten auf.

In dem Zeitraum vom TdJ 214 bis 335 muß der lokale DMS-Fluß analog zur Zunahme der Oxidations-Effizienz der Atmosphäre um einen Faktor von 35 bzw. in Gegenwart eines weiteren Oxidants um einen Faktor von 10 anwachsen. Die Beträge der

Tabelle 6.2 Abschätzung der DMS-Flußraten bei unterschiedlicher Oxidations-Effizienz der Atmosphäre.

[OH] (Moleküle cm ⁻³)	DMS-Flußrate ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	
	[BrO] = 0 pptv	[BrO] = 0,1 pptv
$0,2 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$7,2 \cdot 10^5$	$46,6 \cdot 10^{-3}$	$50,3 \cdot 10^{-3}$

DMS-Flußraten sind zu Beginn des Zeitraums um eine Größenordnung niedriger als die von Staubes und Georgii [1993] ermittelte Flußrate von $46,7 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ für das Weddellmeer bei Eisbedeckung im November und Dezember 1990. Zum Ende der Periode gleichen sich die berechneten DMS-Flußraten dem Wert von Staubes und Georgii [1993] an. Diese DMS-Flüsse sind insgesamt als extrem niedrig zu bewerten, sie liegen um zwei bis drei Größenordnungen unterhalb der Flußbestimmungen anderer Autoren für die Antarktis. So ermittelte Berresheim [1987] westlich der Antarktischen Halbinsel im Herbst 1986 DMS-Flußraten zwischen 1 und $5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, Berresheim *et al.* [1996] bestimmten an der Palmer-Station im Sommer 1994 eine mittlere Flußrate von $2,31 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

Die berechneten lokalen DMS-Flußraten stellen lediglich theoretische Werte dar. Insbesondere muß offen bleiben, inwieweit diese extrem niedrigen Flußraten zu der betrachteten Jahreszeit aus den Gebieten offenen Wassers, bei einer in dieser Arbeit ermittelten mittleren marinen DMS-Konzentration von $0,7 \pm 0,3 \text{ nM}$, resultieren können. Gebiete offenen Wassers sind ganzjährig im Küstenbereich der Neumayer-Station zu beobachten. Wird das DMS während dieser Jahreszeit durch Ferntransporte an den Meßort herangeführt, ist von einer höheren DMS-Flußrate in der eigentlichen Quellregion auszugehen. Ebenfalls unklar ist ein möglicher Beitrag von Austauschprozessen zwischen der bodennahen Grenzschicht und der oberen Troposphäre zur Aufrechterhaltung des DMS-Konzentrationsniveaus bei zunehmender DMS-Senkenstärke.

6.2.3 Der Zeitraum vom 1.12.1992 bis zum 1.2.1993

In diesem Zeitraum (TdJ 336 bis 398) zeigen die DMS-Mischungsverhältnisse einen mittleren exponentiellen Anstieg, dem aus Regressionsrechnungen eine Skalenzeit von 18 Tagen zugeordnet ist. Die Konzentrationszunahme korreliert mit dem Rückgang der Meereisbedeckung, dargestellt in Abbildung 6.18, wobei der quadratische Korrelationskoeffizient einen Wert von 0,76 annimmt. Aufgetragen sind die Dekadenmittel der meridionalen Meereisausdehnung, welche die Meereisbedeckung parametrisieren, gegen die Logarithmen aus den Dekadenmittelwerten der DMS-Mischungsverhältnisse. Neben den Daten der Monate Dezember und Januar sind in dieser Abbildung zusätzlich die Oktober- und November-Werte aufgenommen worden, wobei die meridionale Meereisausdehnung im Oktober und November von 1700 km auf 1400 km zurückgeht, die DMS-Mischungsverhältnisse jedoch kleiner

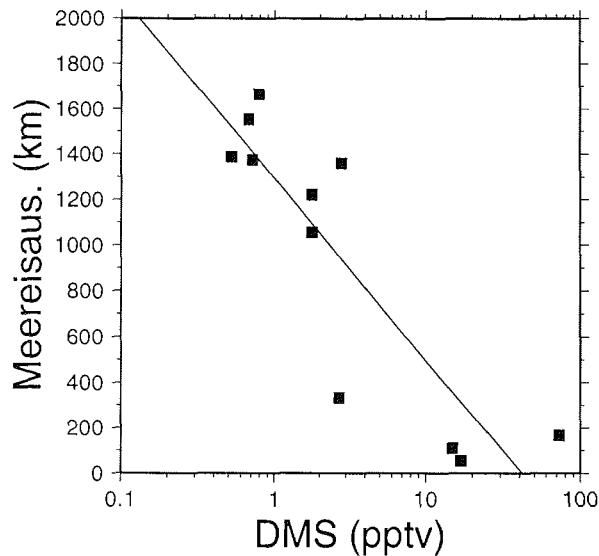


Abbildung 6.18 Korrelation zwischen der meridionalen Meereisausdehnung und den DMS-Mischungsverhältnissen im Frühjahr und Sommer ($n = 11$, $r^2 = 0,76$).

1 pptv bleiben.

Die Signifikanz der Korrelation verdeutlicht die Gegenüberstellung der zeitlichen Verläufe des DMS-Mischungsverhältnisses und der meridionalen Meereisausdehnung in Abbildung 6.5. Der steile Rückgang der Meereisausdehnung um etwa 700 km im Dezember wird 10 Tage später durch einen Anstieg der DMS-Mischungsverhältnisse von 2,7 pptv auf 72,5 pptv nachvollzogen. Die mittlere Zeitdifferenz von 10 Tagen läßt sich durch das Zusammenwirken von biologischen Prozessen und von Transportprozessen motivieren. Nach Laboruntersuchungen von Nguyen *et al.* [1988] liegen zwischen dem Beginn einer Algenblüte und der maximalen DMS-Emission etwa 4 bis 6 Tage. Wird der Beginn einer Blüte durch das Aufbrechen des Meereises und der resultierenden Freisetzung von Algen markiert, tritt die DMS-Emission entsprechend zeitlich verzögert ein. Zusätzlich erfahren die Luftmassen, die das DMS-Signal tragen, gemäß der Trajektorienanalyse im Mittel einen 5 Tage dauernden Transport über quellfreie Gebiete, bevor sie die Station erreichen.

Die DMS-Mischungsverhältnisse an der Station sind im Sommer um etwa eine Größenordnung niedriger als die Werte vergleichbarer Messungen im Südlichen Ozean (siehe Kapitel 5.3). Da während des Transports über dem antarktischen Kontinent lediglich DMS-Senken und keine DMS-Quellen wirksam sind, werden die vergleichsweise niedrigeren DMS-Konzentrationen auf Transportprozesse zurückgeführt. Daher wird im folgenden der DMS-Konzentrationsrückgang über die Reaktionskinetik von $\text{DMS} + \text{OH}$ für eine mittlere Transportzeit von 5 Tagen abgeschätzt. Die DMS-Oxidation durch BrO kann aufgrund der relativ zum Winter bzw. Frühjahr höheren OH -Konzentration und der schneller verlaufenden Reakti-

on von DMS mit OH vernachlässigt werden. Die zeitliche Änderung einer DMS-Konzentration bezüglich der Reaktion mit OH läßt sich durch:

$$\frac{\partial[\text{DMS}]}{\partial t} = -k \cdot [\text{DMS}] \cdot [\text{OH}] \quad (6.12)$$

beschreiben [z.B. Graedel und Crutzen, 1994]. Unter der Voraussetzung, daß die OH-Konzentration zeitlich konstant ist, also:

$$\frac{\partial[\text{OH}]}{\partial t} = 0, \quad (6.13)$$

liefert eine Integration über die Zeit:

$$[\text{DMS}] = [\text{DMS}]_0 \cdot \exp(k \cdot t \cdot [\text{OH}]). \quad (6.14)$$

In die Berechnung gehen ein:

$$\begin{aligned} [\text{DMS}]_0 &= 27,9 \text{ pptv} \\ k &= 11,7 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bei } 0^\circ\text{C} \text{ [Hynes } et \text{ al., 1986]} \\ t &= 5 \text{ Tage} \\ [\text{OH}] &= 4,3 \cdot 10^5 \text{ Moleküle cm}^{-3}, \end{aligned}$$

wobei als Ausgangskonzentration $[\text{DMS}]_0$ bzw. als OH-Konzentration $[\text{OH}]$ die Monatsmittelwerte von Januar Verwendung finden. Die Zeit t ist aus der Trajektorienanalyse abgeleitet und liefert einen mittleren Wert für die Verweilzeit von Luftmassen über dem antarktischen Kontinent vor Erreichen der Station. Aus diesen Daten ergibt sich ein DMS-Mischungsverhältnis von:

$$[\text{DMS}] = 245 \text{ pptv},$$

das durch Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen innerhalb von 5 Tagen auf das mittlere DMS-Mischungsverhältnis des Monats Januar von 27,9 pptv abfällt. Die berechnete DMS-Konzentration liegt in der Größenordnung der DMS-Vergleichswerte von Kapitel 5.3. Durch die Vernachlässigung von Diffusionsprozessen stellt dieses Mischungsverhältnis einen unteren Grenzwert dar.

6.2.4 Das Konzentrationsmaximum im Frühjahr

Während einer Periode von 9 Tagen, die von dem 26.9. und dem 4.10.1992 (TdJ 270 und 278) begrenzt wird, erreichen die DMS-Mischungsverhältnisse Werte, die um etwa einen Faktor von 30 über dem DMS-Hintergrund von 0,8 pptv liegen. Das Konzentrationsmaximum ist durch 5 Datenpunkte erfaßt worden, woraus sich ein

mittleres DMS-Mischungsverhältnis von $23,4 \pm 8,8$ pptv (1σ) berechnet.

Eine Erklärungshypothese für das DMS-Maximum muß grundsätzlich spekulativ bleiben, da die DMS-Emissionen den Beobachtungsort, gemäß der Trajektorienanalyse, nach einer mittleren Transportzeit von mehr als 5 Tagen erreichen und somit die eigentlichen DMS-Quellen einer direkten Erfassung entzogen sind. Durch die geringe räumliche und zeitliche Bedeckung des Weddellmeer-Sektors als ein potentielles DMS-Quellgebiet mit relevanten Daten wird die Interpretation zusätzlich erschwert. Trajektorien und Fernerkundungsdaten der Eisbedeckung deuten während der 9 Tage dauernden Periode auf eine Luftmassenadvektion aus dem Bereich einer Küstenpolynya im westlichen Weddellmeer. Inwieweit dieser Ansatz das DMS-Konzentrationsmaximum erklären kann, soll nachfolgend diskutiert werden.

Zur Ermittlung eines gegenüber den mittleren Transportprozessen ausgezeichneten Transportpfades sind die Trajektorien sowohl für eine Ankunftshöhe im Bodendruck-Niveau als auch für eine Ankunftshöhe im 950 hPa-Niveau untersucht worden. Die für den Zeitraum der TdJ 270 bis 278 berechneten Kovarianzellipsen des 950 hPa-Niveaus zeigt Abbildung 6.19. Die Ausrichtung der Ellipsen weist auf eine, wenigstens 5 Tage zurückliegende Luftmassenadvektion aus dem Weddellmeer, wodurch sich diese Periode von den mittleren Transportprozessen des gesamten Meßzeitraums von Juni 1992 bis Januar 1993 unterscheidet. Während des Frühjahrsmaximums sind die Bodeninversionen am Meßort mit einem mittleren Temperaturgradienten von 0,03 K/m wenig ausgeprägt (vergleiche Abbildung 6.12), so daß die Luftmassen im Ankunftsniveau von 950 hPa durch vertikale Austauschprozesse ins Bodenniveau gelangen können, wo sie detektiert werden.

Da die Meereisbedeckung im September ihr Maximum annimmt, stellen Polynyen während dieser Jahreszeit die einzigen Gebiete dar, wo ein Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre, also auch eine Emission von DMS, stattfinden kann. Zudem wird in Polynyen die biologische Produktivität stimuliert, weil sich aufgrund der fehlenden Eisbedeckung die Lichtintensität im Oberflächenwasser erhöht.

Für das Jahr 1992 liegt eine Untersuchung zur Verteilung von Küstenpolynyen im Bereich des Weddellmeer-Sektors vor [Markus, 1995]. Die Untersuchung basiert auf Fernerkundungsdaten von passiven Mikrowellensensoren, die eine räumliche Auflösung von Polynyen in einer Größenordnung ab 100 km² erlauben. In Abbildung 6.20 sind nach Markus [1995] die Monatsmittelwerte der Polynyaflächen im westlichen Weddellmeer, entlang der Küste der Antarktischen Halbinsel, aufgetragen. Die Monatsmittel zeigen ein Anwachsen der Polynyafläche vom August zum September 1992 um einen Faktor von 2,8 und eine nachfolgende Abnahme der Polynyafläche im Oktober um einen Faktor von 1,3. Küstenpolynyen in anderen Teilgebieten des Weddellmeer-Sektors (ohne Abbildung) lassen im September keine signifikanten Änderungen in ihren Flächen erkennen, die vergleichsweise um einen mittleren Faktor von 4 kleiner sind.

Das Auftreten von Küstenpolynyen im Bereich des westlichen Weddellmeeres im Frühjahr ist vermutlich mit einer Erhöhung der biologischen Produktivität verbunden. Die astronomisch mögliche Sonnenscheindauer beträgt für eine Breite von 70°S

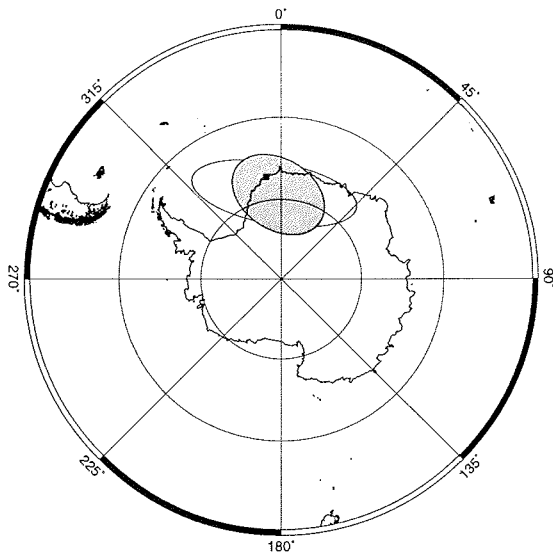


Abbildung 6.19 Kovarianzellipsen (950 hPa) für den Zeitraum vom 26.9. bis zum 4.10.1992 (TdJ 270 bis 278). Eingezeichnet sind Ellipsen für die Zeitpunkte 5 Tage (hell) und 2,5 Tage (dunkel) vor Ankunft der Trajektorien ($n = 5$).

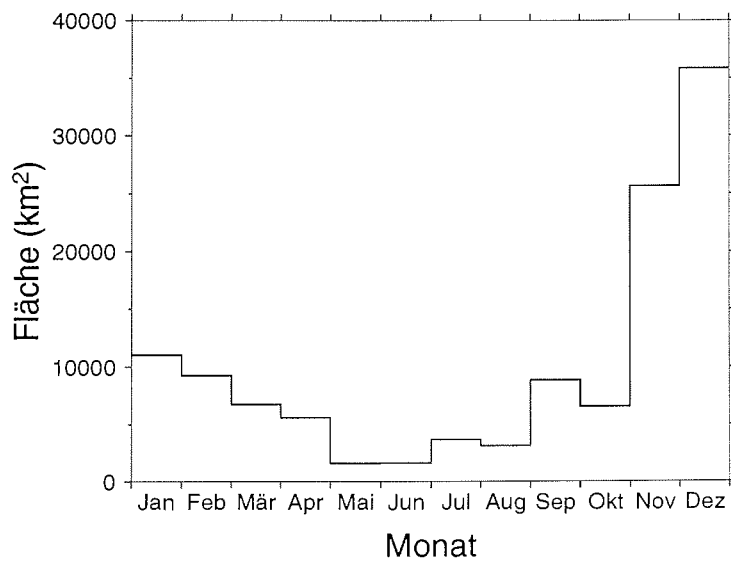


Abbildung 6.20 Mittlere monatliche Polynyafläche im westlichen Bereich des Weddellmeeres für 1992 (nach Markus [1995]).

im September bereits etwa 12 Stunden. Hinweise auf eine hohe Primärproduktivität in Küstenpolynyen dieser geographischen Region geben sowohl Messungen von Smetacek *et al.* [1992] im Oktober und November 1986 als auch Satellitendaten der Chlorophyll *a*-Konzentrationen [Comiso *et al.*, 1993].

Durch das räumliche und zeitliche Zusammentreffen der Polynyabildung und der Luftmassenadvektion aus dieser Region deutet sich eine Erklärung für das DMS-Maximum an. Es muß jedoch betont werden, daß aus einer Erhöhung der Primärproduktivität noch keine Aussagen zum zeitlichen Verhalten der DMS-Quellstärke abgeleitet werden können. Ferner bleibt unklar, worauf der steile DMS-Konzentrationsanstieg und -abfall am Beginn und am Ende der 9 Tage dauernden Periode zurückzuführen ist. Diese DMS-Dynamik kann aus einer Änderung des Luftmassentransports resultieren, wobei die modellierten Trajektorien aufgrund ihrer Ungenauigkeiten keine schlüssige Analyse zulassen.

6.3 Abschließende Diskussion zur Produktausbeute der DMS-Oxidation

In diesem Kapitel werden die DMS-Zeitreihe und die Datenreihen der partikulären DMS-Oxidationsprodukte nss-Sulfat und MSA zueinander in Beziehung gesetzt. Zusammengefaßt nach Kapitel 5.2 zeigen die Datenreihen von DMS und seinen Reaktionsprodukten bezüglich der Winterperiode eine Phasenverschiebung, wobei etwa 30 Tage nach dem Rückgang der DMS-Konzentrationen ein Anstieg der MSA- und nss-Sulfat-Konzentrationen verzeichnet wird. Hinsichtlich der Sommerperiode ist vorbehaltlich des unvollständig aufgelösten DMS-Jahresganges keine Phasendifferenz festzustellen. Die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen und damit auch die Produktausbeute aus der DMS-Oxidation wird vor dem Hintergrund diskutiert, daß unterschiedliche DMS-Reservoirs Beiträge zu den partikulären Schwefelkomponenten liefern können. In diesem Zusammenhang bezeichnet die DMS-Emission des eisfreien Ozeans das marine DMS-Reservoir, während eine mögliche Anreicherung von DMS in der Atmosphäre das atmosphärische DMS-Reservoir definiert.

Das Konzept des atmosphärischen DMS-Reservoirs wird zunächst in einem Kapitel erläutert. Es schließen sich die Kapitel zur DMS-Produktausbeute und zur relativen Produktausbeute, also zum MSA-zu-nss-Sulfat-Verhältnis an.

6.3.1 Atmosphärisches DMS-Reservoir

Sowohl die Literaturrecherche als auch die Chlorophyll *a*-Konzentrationen der CZCS-Satellitenaufnahmen weisen auf eine möglicherweise signifikante DMS-Quellstärke des Antarktischen Ozeans im Spätsommer und Herbst hin. Als potentielle DMS-Quellregionen lassen sich in den CZCS-Satellitenbildern der Bereich der Antarktischen Halbinsel und der Weddellmeer-Sektor identifizieren.

Atmosphärische DMS-Konzentrationen sind von Gravenhorst *et al.* [1995] und Berresheim [1987] für diese Regionen während der Spätsommer- bzw. Herbstmonate

bestimmt worden. Tabelle 6.3 listet die ermittelten DMS-Monatsmittel zusammen mit Vergleichswerten von Cape Grim [Ayers *et al.*, 1995] auf. Die auf Cape Grim gemessenen DMS-Mischungsverhältnisse sind bis zu einem Faktor von etwa 2 niedriger als die antarktischen DMS-Werte. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß die Cape Grim-Mittelwerte auf Daten von 5 Jahren basieren. Der Vergleich von Abschätzungen der DMS-Flußraten zeigt eine gute Übereinstimmung. So berechnete Berresheim [1987] für März und April einen mittleren DMS-Fluß von $2,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ d}$ während sich für die gleiche Jahreszeit die DMS-Emission bei Cape Grim zu $1,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ d}$ bestimmte [Ayers *et al.*, 1995]. Nguyen *et al.* [1990] schätzten den mittleren DMS-Fluß der Monate März und April bei Amsterdam Island auf $2,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ d}$ ab.

Tabelle 6.3 Vergleich von DMS-Mischungsverhältnissen (Monatsmittel in pptv) im antarktischen Spätsommer und Herbst.

Monat	Antarktische ¹ Halbinsel	Bellinghausen ² See	Cape Grim ³
Februar	–	136	96
März	112	122	63
April	75	–	40

¹Berresheim [1987]

²Gravenhorst *et al.* [1995]

³Ayers *et al.* [1995]

Aufgrund ihrer geographischen Lage ist zu erwarten, daß sich die aufgeführten Meßorte bei einer vergleichbaren DMS-Quellstärke hinsichtlich des atmosphärischen Oxidationspotentials unterscheiden. Für die antarktischen Atmosphäre kann eine niedrigere Oxidations-Effizienz angenommen werden als für die Atmosphäre der etwa 30 Breitengrade nördlicher gelegenen Stationen bei Cape Grim und auf Amsterdam Island. So berechnet sich die DMS-Lebensdauer bezüglich der modellierten OH-Konzentrationen bei einer Breite von 65°S im März auf etwa 16 Tage. Im April nimmt die mittlere atmosphärische Lebensdauer von DMS Werte größer 50 Tage an. Aus dem Zusammenwirken einer signifikanten DMS-Quellstärke und einer geringen Oxidations-Effizienz der Atmosphäre wird auf eine mögliche Anreicherung von DMS in der antarktischen Troposphäre im Herbst geschlossen. Diese mögliche Anreicherung definiert ein atmosphärisches DMS-Reservoir. Durch die atmosphärische Zirkulation entlang der Antarktis und der langen atmosphärischen DMS-Lebensdauer, insbesondere während der Polarnacht, kann eine homogene Verteilung von DMS in der antarktischen Troposphäre erreicht werden. Auf diesen Prozeß wird zurückgeführt, daß die DMS-Mischungsverhältnisse, die in dieser Arbeit während der Polarnacht im Juni und während des Sommers im Januar bestimmt wurden, vergleichbare Werte von 35,5 pptv bzw. 27,9 pptv annehmen.

6.3.2 Produktausbeute

Zur Beschreibung der Produktausbeute bei der DMS-Oxidation wird das Massenverhältnis von Dimethylsulfid zu Methansulfonat aus den Dekadenmitteln der

Konzentrationswerte berechnet. Die Betrachtung beschränkt sich zunächst auf das DMS/MSA-Massenverhältnis, da DMS die wesentliche atmosphärische Quelle für MSA darstellt, während nss-Sulfat aus unterschiedlichen Quellen stammen kann. Nach Bürgermeister [1991] wird der Quotient in der marinen Atmosphäre durch die Transportzeit von Luftmassen aus DMS-Quellgebieten und durch die Geschwindigkeit der Umsetzung von DMS zu MSA bestimmt. So verschiebt sich das Massenverhältnis mit zunehmender Transportzeit von Luftmassen und mit zunehmender Oxidations-Effizienz der Atmosphäre aufgrund der jeweils höheren MSA-Ausbeute zu niedrigeren Werten hin.

In Abbildung 6.21 sind die Dekadenmittelwerte des Massenverhältnisses DMS/MSA logarithmisch gegen die Tage des Jahres aufgetragen. Das DMS-Maximum vom Januar 1993 (TdJ 370 bis 380) geht in die Abbildung nicht ein, da der zugehörige MSA-Wert fehlt. Die Massenverhältnisse fallen von einem maximalen Quotienten von 54 stetig mit der Zeit ab und erreichen etwa am TdJ 250 (6.9.1992) Werte kleiner 1. Dabei folgt die Abnahme des DMS/MSA-Verhältnisses dem DMS-Konzentrationsrückgang bei nahezu konstantem MSA-Konzentrationsniveau. Vergleichswerte des Massenverhältnisses dieser Komponenten ermittelte Bürgermeister [1991] für den tropischen Atlantik und den nordhemisphärischen Atlantik der gemäßigten Breiten. Die Massenverhältnisse nahmen Werte zwischen 4 und 8 an.

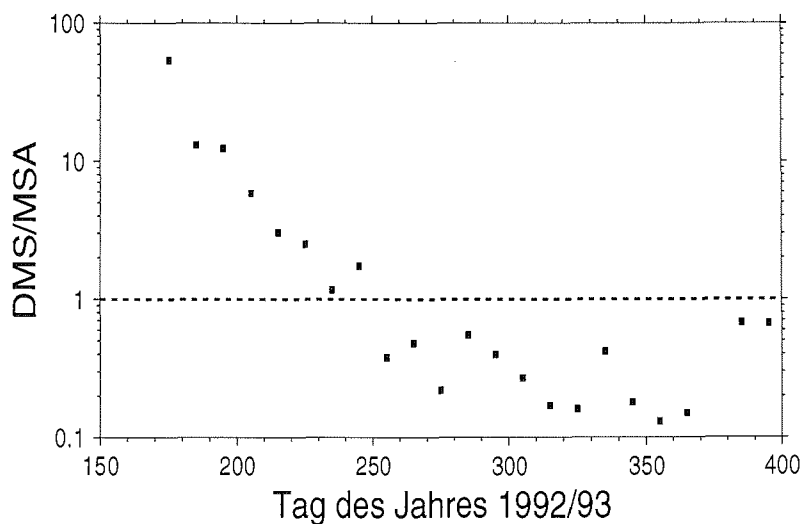


Abbildung 6.21 Verlauf des Massenverhältnisses DMS/MSA, logarithmisch dargestellt aus Dekadenmittelwerten.

Die Dynamik des DMS/MSA-Verhältnisses wird im folgenden unter Berücksichtigung der genannten Einflußfaktoren, also der Transportzeit und der Oxidations-Effizienz, interpretiert

Transportprozesse

Transportprozesse, welche Luftmassen von DMS-Quellgebieten heranführen, scheinen eine geringe Bedeutung für den zeitlichen Verlauf des Massenverhältnisses zu besitzen. Wie bereits in Kapitel 6.2.1 diskutiert, wird bis etwa zum 31.7.1992 (TdJ 216) die zeitliche Entwicklung der DMS-Mischungsverhältnisse aufgrund der zeitlich konstanten, minimalen und nahezu zeitlich konstanten DMS-Quellentätigkeit allein auf chemische Vorgänge zurückgeführt. Als Konsequenz sind Transportprozesse während dieser Periode zu vernachlässigen.

In dem nachfolgenden Zeitraum, der durch den Beginn des klimatologischen Sommers im Dezember begrenzt wird, ist keine Änderung der Transportzeit von Luftmassen aus potentiellen DMS-Quellgebieten zu erwarten, da die meridionale Meereisausdehnung mit einer relativen Standardabweichung von 9% bei einer mittleren Entfernung von 1700 km nahezu konstant bleibt. Mit den vorliegenden Trajektorien- und Daten kann die Transportzeit nicht näher bestimmt werden, weil die 5 Tage-Rückwärtstrajektorien im Mittel vollständig über dem antarktischen Kontinent verlaufen und der Luftmassentransport von DMS-Quellgebieten somit eine Zeitspanne von 5 Tagen überschreiten muß.

Während der hier erfaßten Sommermonate Dezember und Januar nimmt die Entfernung zu den Quellgebieten mit dem Meereisrückgang ab. Jedoch deutet die Kovarianzellipse der Luftmassentrajektorien auch in diesem Zeitraum auf einen mittleren Transport von 5 Tagen über die quellfreien Gebiete des Kontinents, so daß ein zu erwartender Zusammenhang zwischen Transportzeit und DMS/MSA-Massenverhältnis ebenfalls nicht aufgelöst werden kann.

Abhängigkeit der Massenverhältnisse von der Oxidations-Effizienz

Zur Darstellung der Abhängigkeit des DMS/MSA-Verhältnisses von der Oxidations-Effizienz der Atmosphäre sind in Abbildung 6.22 die Massenverhältnisse gegen die modellierten OH-Konzentrationen (für 65°S) in jeweils logarithmischer Skalierung aufgetragen. Die Daten gehen als Dekadenmittel in die Abbildung ein, wobei die Sommer-Werte von der Korrelation ausgenommen sind. Eine lineare Regression der logarithmierten Datenreihen liefert einen quadratischen Korrelationskoeffizienten von 0,94 bei 19 Wertepaaren. Als Regressionsgleichung wird die Potenzfunktion:

$$[\text{OH}] = 9,2 \cdot 10^4 \left[\frac{\text{DMS}}{\text{MSA}} \right]^{-1,1} \quad (6.15)$$

ermittelt.

Der mathematisch-funktionale Zusammenhang zwischen den DMS/nss Sulfat-Massenverhältnissen und den modellierten OH-Konzentrationen, illustriert in Abbildung 6.23, zeigt eine geringfügig schlechtere Korrelation mit einem quadratischen Korrelationskoeffizienten von 0,86 bei ebenfalls 19 Datenpunkten. Die Regressionsrechnung führt zu der Gleichung:

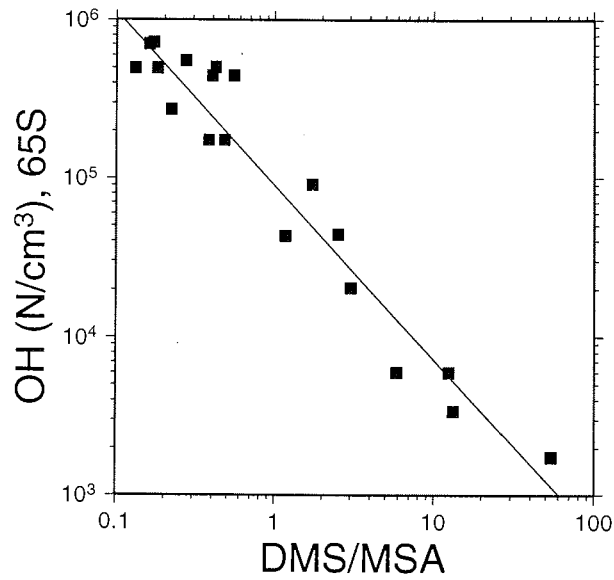


Abbildung 6.22 Korrelation zwischen den Dekadenmitteln der modellierten OH-Konzentrationen und der DMS/MSA-Massenverhältnisse ($n = 19$, $r^2 = 0,94$).

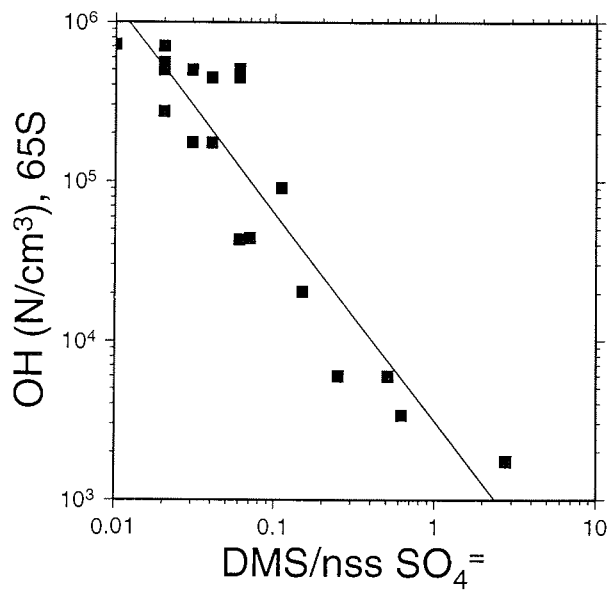


Abbildung 6.23 Korrelation zwischen den Dekadenmitteln der modellierten OH-Konzentrationen und der DMS/nss SO_4 -Massenverhältnisse ($n = 19$, $r^2 = 0,86$).

$$[\text{OH}] = 3,1 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{DMS}}{\text{nss SO}_4} \right]^{-1,3}. \quad (6.16)$$

Hinzuweisen ist auf das absolute Maximum der Hydroxylradikal-Konzentrationen von etwa $7,0 \cdot 10^5$ Moleküle/cm³ in der Abbildung 6.14. Das Maximum hebt sich deutlich aus dem Jahresgang der modellierten OH-Konzentrationen heraus und fügt sich mit dem zugehörigen Massenverhältnissen gut in die Korrelationen der Abbildungen 6.22 und 6.23 ein.

Die vergleichsweise schlechtere Korrelation des DMS/nss Sulfat-Massenverhältnisses mit den OH-Konzentrationen kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Sulfat bildet nicht nur das Endprodukt bei der DMS-Oxidation durch OH-Radikale, sondern entsteht auch bei der Oxidation von DMS durch BrO- oder NO₃-Radikale. Letztgenannte Oxidationsmechanismen können die Abnahme der DMS-Mischungsverhältnisse zu Beginn der Meßreihe erklären. Einen zusätzlichen episodischen Beitrag zum Sulfatexzeß-Budget liefert die Oxidation von stratosphärischem SO₂, das nach hochreichenden Vulkanausbrüchen in die Troposphäre eingetragen werden kann. Messungen von Methylmerkaptan im Bereich der Antarktischen Halbinsel [Berresheim, 1987] und von Schwefelkohlenstoff im Weddellmeer [Staubes-Diederich, 1992] zeigen, daß diese biogenen Schwefelverbindungen aufgrund ihrer niedrigen atmosphärischen Konzentrationen ebenso wie Dimethyldisulfid [Berresheim *et al.*, 1995] als Sulfat-Quelle vernachlässigt werden können.

Schlußfolgerungen

Die eindeutige Korrelation zwischen den Massenverhältnissen und den modellierten OH-Konzentrationen wird als Indiz für ein atmosphärisches DMS-Reservoir bewertet, welches einerseits durch chemische Prozesse abgebaut wird und andererseits durch die resultierenden Reaktionsprodukte zur Genese von Methansulfonat- und Sulfatpartikeln beiträgt.

Der Übergang von Schwefelatomen aus der Gasphase in die Partikelphase muß nicht spontan erfolgen, sondern kann mit einer Zeitverzögerung eintreten. So wiesen Berresheim *et al.* [1993] über dem nordöstlichen Pazifik und Jefferson *et al.* [1996] über der Antarktischen Halbinsel MSA_(g)-Konzentrationen nach, die unterhalb der von Hoppel [1987] bestimmten Gleichgewichtskonzentration von etwa 1 pptv liegen und daher keine heterogene Kondensation ermöglichen. Als weiteres Zwischenprodukt liefert die DMS-Oxidation SO₂, das zunächst über mehrere Zwischenschritte zu H₂SO₄ oxidiert werden muß, bevor ein Phasenübergang einsetzen kann. Die einleitende Oxidation von SO₂ durch OH-Radikale läuft um etwa einen Faktor 6,5 langsamer ab als die Reaktion von DMS mit OH-Radikalen, wobei sich für den Monat August die mittlere DMS-Lebensdauer bezüglich der modellierten OH-Konzentrationen bei einer Breite von 65°S auf etwa 80 Tage berechnet.

Die in den Spurenstoff-Datenreihen beobachtete Zeitdifferenz von etwa 30 Tagen zwischen dem Rückgang der DMS-Mischungsverhältnisse und dem Anstieg der MSA- und nss Sulfat-Konzentrationen erscheint aufgrund dieser Ausführungen

plausibel. Allerdings läßt sich die Zeitdifferenz wegen der Komplexität des Partikelbildungsprozesses an dieser Stelle nicht näher quantifizieren, so daß auf eine Diskussion des aus den Datenreihen ermittelten Zahlenwertes von 30 Tagen verzichtet werden muß.

Der Anstieg der MSA- und nss Sulfat-Konzentrationen im September verläuft parallel zur Zunahme der biologischen Produktivität des Südlichen Ozeans. Zu verweisen ist in diesem Zusammenhang sowohl auf die Darstellung des mittleren Jahresganges der Chlorophyll *a*-Konzentration in Abbildung 6.4 als auch auf die Zeitreihe der DMS-Konzentrationen im Oberflächenwasser vor Amsterdam Island in Abbildung 6.6. Untersuchungen von Ducroz [1996] belegen auch für die Station Dumont d'Urville, daß die Jahresgänge der partikulären Schwefelkomponenten und der biologischen Produktivität des Ozeans in Phase sind. Der Beitrag eines marinen DMS-Reservoirs zum Anstieg der MSA- und nss Sulfat-Konzentrationen im September wird in dieser Arbeit jedoch als gering eingeschätzt. Die DMS-Emissionen des Ozeans müssen zu dieser Jahreszeit gemäß der meridionalen Meereisausdehnung im Mittel über eine Entfernung von wenigstens 1700 km zur Neumayer-Station transportiert werden. Durch die Lage der Station innerhalb des Polarwirbels [König-Langlo *et al.*, 1997], der ab Mitte Juli bis auf eine Höhe von etwa 3 km in die Troposphäre reicht (Abbildung 6.11), wird aber ein effektiver polwärtiger Ferntransport verhindert. Auch die strenge Korrelation zwischen den Massenverhältnissen und den OH-Konzentrationen deutet an, daß Transportprozesse für die zeitliche Entwicklung der partikulären DMS-Oxidationsprodukte, ausgenommen der Sommermonate Dezember und Januar, nicht entscheidend sind.

Ein weiteres Indiz für die Invarianz der Produktausbeute gegen Transportprozesse ergibt sich aus der globalen Sicht verschiedener antarktischer Stationen. Die Konzentrationsverläufe schwefelhaltiger Partikel zeigen an den Stationen Neumayer, Dumont d'Urville und Halley [Minikin *et al.*, 1997] sowie an Mawson [Savoie *et al.*, 1993] die gleiche Phasenlage. Jedoch unterscheiden sich die Stationen hinsichtlich der meteorologischen Bedingungen, da Dumont d'Urville und Mawson von katabatischen Winden dominiert werden [König-Langlo *et al.*, 1997; Gras, 1993], während die Strömungsvorgänge an den Stationen Neumayer und Halley hauptsächlich durch zyklonale Aktivität bestimmt sind [König-Langlo *et al.*, 1997].

6.3.3 MSA-zu-nss-Sulfat-Verhältnis

Der ermittelte exponentielle Abfall der DMS-Mischungsverhältnisse im Zeitraum der Polarnacht führte in Kapitel 6.3.2 zur Postulierung eines DMS-Senkenprozesses, der ohne Beteiligung von OH-Radikalen abläuft. Als potentielle DMS-Oxidationsmittel wurden BrO- und NO₃-Radikale diskutiert, wobei aufgrund fehlender Messungen offen bleiben mußte, welche Radikalspezies den DMS-Abbau einleitet. Zeitgleich detektierte troposphärische Ozonminima sind als Indikatoren für die Anwesenheit von BrO-Radikale interpretiert worden [Wessel, 1996].

Die aus dem Oxidationsprozeß resultierende Produktausbeute hängt von den beteiligten Oxidationsmitteln ab. Demnach ist eine geringe MSA-Ausbeute bei der DMS-Oxidation durch BrO- und NO₃-Radikale zu erwarten, während der OH-

Oxidationsmechanismus die Bildung von MSA fördert.

Die Konkurrenz der Radikalspezies bei der DMS-Oxidation kann eine Erklärung für das zeitliche Verhalten der relativen Produktausbeute, dargestellt als MSA/nss Sulfat-Verhältnis in Abbildung 6.24, liefern. So weist das Massenverhältnis während der Abnahme der DMS-Mischungsverhältnisse, wenn also der Oxidationsprozeß durch BrO- oder NO₃-Radikale dominiert wird, minimale Werte um 5% auf. Im weiteren Verlauf wächst das MSA/nss Sulfat-Verhältnis mit Zunahme der modellierten OH-Konzentrationen (Abbildung 6.14) an und erreicht im Januar sein Maximum von etwa 48%. Offenbleiben muß an dieser Stelle, inwieweit die Phasenverschiebung zum OH-Maximum aus Unbestimmtheiten bei der OH-Modellierung oder aus der Konkurrenz der Oxidationsprozesse resultiert. Insbesondere ist die zeitliche Entwicklung der BrO- oder NO₃-Konzentrationen unklar, so daß ihre Beiträge zum DMS-Oxidationsprozeß nicht weiter abgeschätzt werden können.

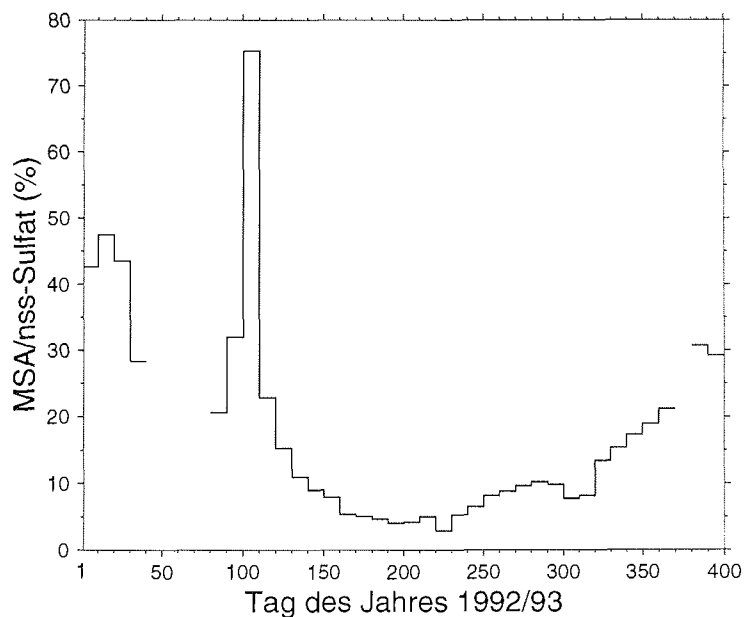


Abbildung 6.24 Verlauf des MSA/nss-Sulfat-Verhältnisses während Ant92, dargestellt als Dekadenmittelwerte [nach Minikin *et al.*, 1997].

Eine alternative Erklärungshypothese für die zeitliche Entwicklung des MSA/nss-Sulfat-Verhältnisses basiert auf dem Ansatz, daß die Umsetzung von DMS zu MSA mit einer höheren Geschwindigkeit erfolgt als die Umsetzung von DMS zu Sulfat, wobei SO₂ als Zwischenprodukt gebildet werden muß [Gravenhorst *et al.*, 1995]. Daraus leitet sich eine längere atmosphärische Verweilzeit des DMS-SO₂-Sulfat-Systems im Vergleich zum DMS-MSA-System ab, so daß sich der Jahresgang der relativen Produktausbeute MSA/nss Sulfat auf Änderungen von Transportprozessen zurückführen läßt. Bei maximaler Meereisausdehnung im polaren Winter muß wegen des längeren Luftmassentransportes die Sulfat-Ausbeute folglich höher sein als

im polaren Sommer mit minimaler Meereisausdehnung. Vor dem Hintergrund der bisherigen Ausführungen scheinen Transportprozesse als mögliche Einflußfaktoren eine geringe Bedeutung zu besitzen. Verwiesen werden muß auch auf den analogen MSA/nss Sulfat-Jahresgang von Cape Grim [Gillett *et al.*, 1993], wo ein Jahresgang in der Entfernung zu DMS-Quellen nicht zu erwarten ist.

Kapitel 7

Arktische DMS–Messungen und bipolarer Datenvergleich

In diesem Kapitel werden Ergebnisse von den DMS–Messungen in der Arktis vorgestellt und mit den Resultaten der antarktischen Messungen verglichen. Die arktischen DMS–Konzentrationen sind im Verlauf von zwei Frühjahrs–Meßkampagnen in den Jahren 1994 (Ark94) und 1995 (Ark95) ermittelt worden. Diese Kampagnen werden zunächst beschrieben. Die luftchemischen Verhältnisse im arktischen Frühjahr und damit auch während der Meßkampagnen sind im Gegensatz zu antarktischen Bedingungen durch den Eintrag anthropogener Luftbeimengungen charakterisiert. Daher schließt sich ein Kapitel zu dem Phänomen des *Arctic Haze* an. Es folgt eine Darstellung der arktischen DMS–Zeitreihen. Die Resultate werden anschließend vor dem Hintergrund der biologischen Produktivität des Arktischen Ozeans, der Oxidations–Effizienz der Atmosphäre und der wirksamen Transportprozesse interpretiert. Das Kapitel endet mit einer Gegenüberstellung der arktischen und antarktischen DMS–Daten. Bipolare Unterschiede hinsichtlich der, die DMS–Konzentrationsdynamik bestimmenden Faktoren werden herausgestellt.

7.1 Beschreibung der arktischen Meßkampagnen

Die Messungen von atmosphärischem Dimethylsulfid sind nahe der Siedlung Ny–Ålesund ($78^{\circ} 55'N$, $11^{\circ} 56'O$) auf Spitzbergen durchgeführt worden. Spitzbergen ist der unter norwegischer Verwaltung stehenden Inselgruppe Svalbard zugeordnet. Die geographische Lage der Inselgruppe illustriert Abbildung 7.1.

Die Probenahme erfolgte während der beiden Kampagnen in der japanischen Forschungsstation, die sich in einer Entfernung von etwa 1,5 km nordwestlich der Siedlung befindet. Die Station liegt in einer Höhe von etwa 40 m über NN. Zusätzlich konnten während der Kampagne 1995 DMS–Messungen auf dem etwa 2 km südöstlich gelegenen und etwa 474 m über NN hohen Zeppelinberg durchgeführt werden, auf dem das NILU (*Norsk institutt for luftforskning*) ein Spurenstoffobservatorium betreibt. Die ermittelte DMS–Datenreihe wird im folgenden zur Unterscheidung von den Meßwerten aus 40 m Höhe durch die Abkürzung Ark95/474m gekennzeichnet. Die Meßkampagne 1995 war in das EU–Forschungsprojekt ARCTOC (*Arctic Tropospheric Ozone Chemistry*) eingebunden.

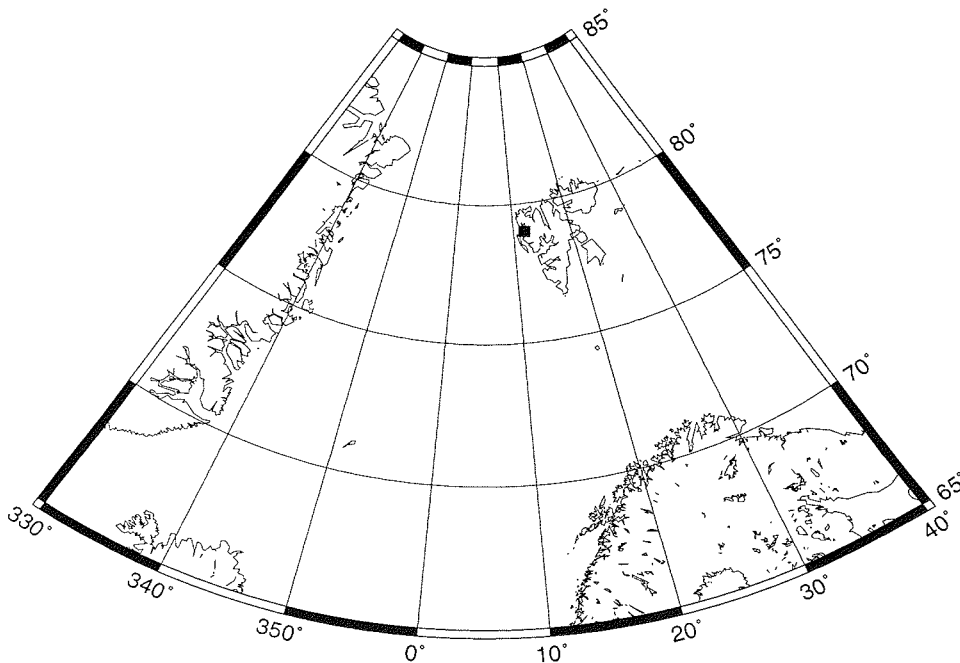


Abbildung 7.1 Geographische Lage der Inselgruppe Svalbard in polar-stereographischer Projektion. Die Siedlung Ny-Ålesund ist durch ein Quadrat markiert.

Während der Meßkampagne des Jahres 1994 (Ark94) wurden in der Zeit vom 22. März bis zum 9. Mai (TdJ 81 bis 129) DMS-Proben genommen. Für das Jahr 1995 (Ark95) liegen DMS-Konzentrationen vom 19. April bis zum 10. Juni (TdJ 109 bis 161) vor. Beide Datenreihen erfassen damit sowohl Phasen der Übergangszeit zwischen der Polarnacht und dem Polartag, also der Periode vom 20. Februar bis zum 20. April (TdJ 51 bis 110), als auch Phasen des Polartages, der am 25. August (TdJ 237) endet.

Die luftchemischen Verhältnisse während der Meßkampagnen im Frühjahr bzw. Frühlommer 1994 und 1995 sind durch die Einträge anthropogener Spurenstoffe in die arktische Troposphäre beeinflusst [Wessel, 1997]. Als Synonym für die arktischen Luftverunreinigungen findet der Begriff des *Arctic Haze* Verwendung. Die Prozesse, die zur Ausbildung des *Arctic Haze* führen, werden im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

7.2 Anthropogener Spurenstoffeintrag in die arktische Troposphäre

Die atmosphärische Zirkulation im Winter fördert den Eintrag von Luftverunreinigungen aus den Industrieregionen Nordamerikas und Eurasiens in die arktische Troposphäre. Dort können sich die Luftbeimengungen anreichern, da Depositionspro-

zesse jahreszeitlich bedingt weniger effektiv verlaufen. Mit dem Ende der Polarnacht werden photochemische Prozesse wirksam, welche anthropogenes Schwefeldioxid in die Partikelphase überführen. Die resultierenden Sulfat-Aerosole tragen zur Streuung der solaren Einstrahlung bei [Rahn *et al.*, 1980]. Die resultierende Trübung der arktischen Atmosphäre während des Frühjahrs und des Frühsommers bezeichnet im engeren Sinne das Phänomen des *arctic haze*. Nach Messungen bei Barrow, Alaska (71°N, 156°W) wird die Intensität der solaren Einstrahlung im grünen Spektralbereich (500 nm) um etwa 10 bis 30% reduziert [Shaw, 1994].

7.2.1 Meteorologische Prozesse

Atmosphärische Zirkulation

Während des nordhemisphärischen Winters bilden sich über Sibirien und Nordamerika kalte Hochdruckgebiete aus. Aufgrund ihrer antizyklonalen Drehung werden an den Rückseiten der Hochdruckgebiete Luftmassen polwärts transportiert. Verstärkt wird diese Strömung durch die zyklonale Drehung der Tiefdruckgebiete über Island und über den Aleuten, die an ihren Vorderseiten atlantische bzw. pazifische Luft in die Arktis befördern. So resultiert aus dem Zusammenwirken des Islandtiefs und des Kältehochs über Sibirien ein Luftmassentransport von dem eurasischen Kontinent in die zentrale Arktis [Whelpdale und Moody, 1990]. Der analoge Eintragsweg für nordamerikanische Luftmassen ist weniger ausgeprägt, da das Kältehoch über Nordamerika eine geringere Intensität und eine geringere zeitliche Stationarität besitzt als das sibirische Hochdruckgebiet. Der episodische Eintrag von anthropogenen Luftmassen eurasischen Ursprungs über die zentrale Arktis in die nordamerikanische Troposphäre läßt sich auf diese Variabilität des Kältehochs zurückführen [Shaw, 1995; Barrie, 1990]. Im Sommer lösen sich die kalten Hochdruckgebiete auf, so daß der Luftmassentransport aus mittleren Breiten in die zentrale Arktis reduziert wird.

Dieses Zirkulationsmuster bestimmt die Lage der Polarfront, der Luftmassengrenze zwischen Polarluft und Tropikluft. Tiefdruckgebiete entwickeln im Winter eine größere Intensität als im Sommer, so daß in den Wintermonaten polare Luftmassen an ihren Rückseiten vergleichsweise weiter südwärts gelangen als in den Sommermonaten. Dadurch verschiebt sich die Polarfront im Winter nach Süden und schließt die Industrieregionen der mittleren Breiten ein. Im Sommer liegt die Polarfront nördlich der mittleren Breiten und schwächt dadurch den polwärtigen Transport anthropogener Luftbeimengungen ab.

Vertikale Austauschprozesse

Neben diesen Transportprozessen charakterisiert die Anreicherung von anthropogenen Luftbeimengungen in der arktischen Troposphäre das Phänomen des *Arctic Haze*. Die Akkumulation von Spurenstoffen resultiert aus einer verminderten Wirksamkeit von Depositionsmechanismen während der Polarnacht. Über dem eisbedeckten Ozean der Arktis können sich in der Polarnacht, bei negativer Strahlungsbilanz an der Schnee- bzw. Eisoberfläche, ausgeprägte bodennahe Temperaturinversionen aufbauen. Durch die stabile Temperaturschichtung der bodennahen Grenzschicht

werden vertikale Austauschprozesse und damit auch die trockene Deposition unterdrückt. Die nasse Deposition ist infolge der geringen Niederschlagsneigung während der Wintermonate ebenfalls vermindert, so daß sich die atmosphärische Lebensdauer von Spurenstoffen erhöhen kann. Mit dem Beginn des Frühjahrs ändern sich die meteorologischen Bedingungen, die Depositionsmechanismen werden effektiver und können die Spurenstoffe aus der Atmosphäre entfernen, so daß im Sommer die arktische Troposphäre als nahezu unbelastet von anthropogenen Spurenstoffen angesehen werden kann [Shaw, 1994].

7.2.2 Relevanz der chemischen Zusammensetzung des Arctic Haze für den Schwefelhaushalt

Schwefeltragende Aerosolkomponenten

Nss-Sulfate bilden in dem Größenbereich von Partikeln mit Durchmessern kleiner als $1 \mu\text{m}$ die dominierende Aerosol-Komponente des *Arctic Haze* [Barrie, 1995]. Die *Arctic Haze*-Perioden bestimmen den jahreszeitlichen Konzentrationsverlauf der nss-Sulfat-Partikel. So nehmen die Konzentrationen im Gegensatz zu den Verhältnissen in der unbelasteten Troposphäre der Antarktis ihr Minimum im Sommer an, während maximale Konzentrationswerte in den Winter- bzw. Frühjahrsmonaten Januar bis Mai detektiert werden. Das zeitliche Einsetzen der maximalen nss-Sulfat-Konzentrationen erklärt sich, wie bereits beschrieben, nach Rahn *et al.* [1980] durch die photochemische Umwandlung von anthropogenem Schwefeldioxid zu Sulfat.

Abbildung 7.2 zeigt exemplarisch den Jahresgang der nss-Sulfat-Konzentration auf dem Zeppelinberg bei Ny-Ålesund für das Jahr 1992 [Maenhaut *et al.*, 1994]. Den nss-Sulfat-Daten ist mit dem Jahresgang der MSA-Konzentration ein Indikator für die Aktivität mariner biogener Schwefel-Quellen gegenübergestellt worden. Die Abbildung veranschaulicht den gegenphasigen Verlauf beider Jahresgänge und deutet damit die Dominanz der anthropogenen nss-Sulfat-Komponente gegenüber der biogenen nss-Sulfat-Komponente an.

Die prozentualen Anteile anthropogener und biogener Quellen am Gesamt-Sulfat lassen sich über das Verhältnis der Schwefelisotope $\delta^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ im Sulfat identifizieren. Li und Barrie [1993] ermittelten durch Messungen des Isotopenverhältnisses in Alert, Kanada (82°N , 62°W), daß auch außerhalb der eigentlichen *Arctic Haze*-Periode in den Sommermonaten die Sulfat-Partikel zu 62 bis 74% anthropogenen Ursprungs sind. Der biogene Anteil beträgt im Sommer 25 bis 30% und sinkt während der verbleibenden Jahreszeiten auf Werte unterhalb von 14% ab.

Vergleich der Sulfat- und MSA-Konzentrationen mit antarktischen Werten

Aus den Aerosol-Messungen der Jahre 1991 bis 1993 auf dem Zeppelinberg bestimmten Maenhaut *et al.* [1994] für die Sommermonate Juni bis August eine mittlere MSA-Konzentration von $26 \text{ ng}/\text{m}^3$ und eine mittlere nss-Sulfat-Konzentration von $220 \text{ ng}/\text{m}^3$. Antarktische Sommerkonzentrationen nehmen vergleichsweise höhere

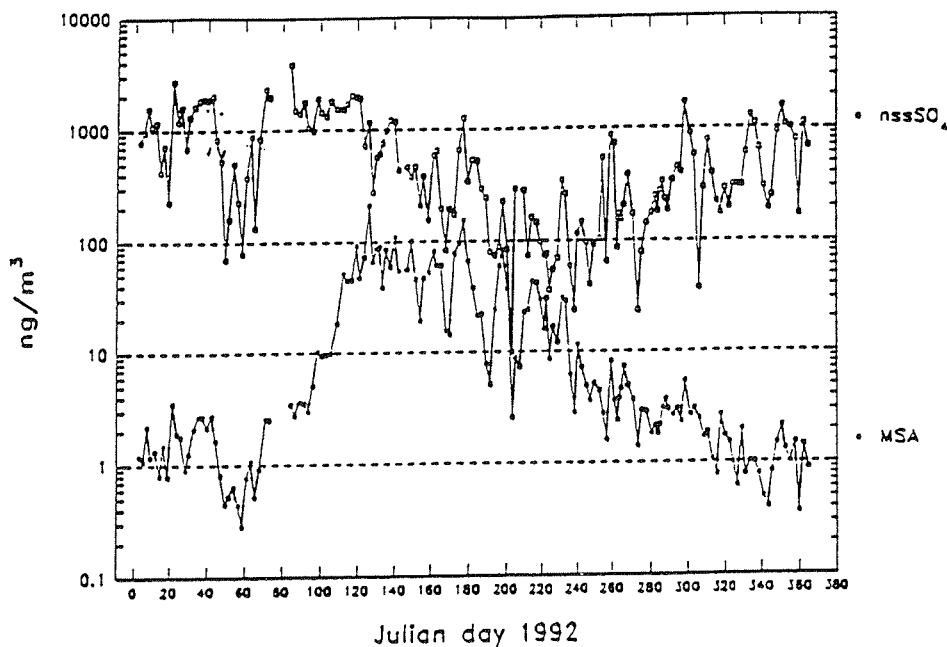


Abbildung 7.2 Jahresgänge der nss-Sulfat- (oben) und MSA-Konzentrationen (unten) für das Jahr 1992, gemessen auf dem Zeppelinberg (474 m NN), nach Maenhaut *et al.* [1994].

Werte an. Nach Wagenbach [1996] beträgt an der Neumayer-Station der 10jährige Mittelwert über die Monate Dezember und Januar für MSA $114 \text{ ng}/\text{m}^3$ und für nss-Sulfat $345 \text{ ng}/\text{m}^3$. Zu berücksichtigen sind die unterschiedlichen Meßhöhen von 474 m über NN (Zeppelinberg) und 40 m über NN (Neumayer-Station).

Stickstoffverbindungen

Eine weitere Komponente des *Arctic Haze* bilden Stickstoffverbindungen (NO_y), die ebenfalls aus anthropogenen Quellen eingetragen werden und sich im Winter in der arktischen Troposphäre anreichern. Für den Schwefelkreislauf sind Stickstoffdioxide von Relevanz, da ihre Reaktion mit Ozon zur Bildung von NO_3 -Radikalen führt. Diese können bei Dunkelheit als DMS-Oxidationsmittel wirken.

Eine dominierende Komponente der NO_y -Verbindungen stellt in der arktischen Troposphäre PAN (Peroxyacetylnitrat, $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$) dar. Die Bedeutung von PAN liegt in seiner Funktion als Reservoir-Spezies für NO_x -Verbindungen. Der Anstieg der Lufttemperatur im arktischen Frühjahr führt zur thermischen Dissoziation von PAN. Aus der resultierenden Zunahme der NO_x -Konzentrationen [Honrath und Jaffe, 1992] kann ein Konzentrationsanstieg von NO_3 -Radikalen abgeleitet werden.

7.3 Ergebnisse der arktischen DMS-Messungen

7.3.1 Beschreibung der Datenreihen

Der zeitliche Verlauf der DMS-Mischungsverhältnisse während der Meßkampagnen wird anhand von Tagesmittelwerten dargestellt. Die aus der arithmetischen Mittelwertbildung resultierenden Standardabweichungen sind als Fehlerbalken eingezeichnet. Datenpunkte ohne Fehlerbalken repräsentieren Tage, an denen lediglich zu einem einzigen Termin DMS-Werte ermittelt wurden. Die mittlere Nachweisgrenze betrug 0,4 pptv DMS (Ark94) bzw. 0,6 pptv DMS (Ark95). Die DMS-Mischungsverhältnisse sind im folgenden sowohl in linearer als auch in logarithmischer Skalierung aufgetragen.

Ark94

Die Abbildungen 7.3 bzw. 7.4 zeigen die DMS-Zeitreihe der Meßkampagne 1994. Am 23.3. und am 25.3. (TdJ 82 und 84) ließ sich kein DMS nachweisen, so daß diese Datenpunkte fehlen. Die DMS-Mischungsverhältnisse variieren über drei Größenordnungen mit einer Schwankungsbreite von 0,1 bis 89,6 pptv. Die logarithmische Auftragung der DMS-Volumenanteile verdeutlicht die Ausbildung von zwei Perioden hinsichtlich der mittleren DMS-Konzentrationen. Die Periode vom 22.3. bis 10.4.1994 (TdJ 81 bis 100) ist durch ein mittleres DMS-Mischungsverhältnis von $0,8 \pm 1,8$ pptv (1σ) charakterisiert. Einen um den Faktor von 19 höheren Wert nimmt das mittlere DMS-Mischungsverhältnis der nachfolgenden Periode vom 11.4. bis 9.5. (TdJ 101 bis 129) an. Der arithmetische Mittelwert beträgt $15,2 \pm 20,6$ pptv (1σ).

Ark95

Die DMS-Mischungsverhältnisse von Ark95 sind in den Abbildungen 7.5 und 7.6 aufgetragen. Unterhalb der Nachweisgrenze lagen die DMS-Werte am 22.4., am 25.4. und am 26.4. (TdJ 112, 115 und 116). Die DMS-Volumenanteile schwanken über einen Bereich von 0,5 bis 138,9 pptv und überdecken damit vier Größenordnungen. Auch diese Zeitreihe erlaubt eine Einteilung in zwei Perioden, wobei sich die mittleren DMS-Mischungsverhältnisse der Perioden um einen Faktor von etwa 41 unterscheiden. Die Perioden datieren auf den Zeitraum vom 19.4. bis zum 26.4. (TdJ 109 bis 116) und auf den Zeitraum vom 27.4. bis zum 10.6. (TdJ 117 bis 161). Die mittleren DMS-Mischungsverhältnisse berechnen sich zu $0,8 \pm 0,4$ pptv (1σ) respektive zu $33,1 \pm 30,1$ pptv (1σ). Für die Tage nach dem 27.5. (TdJ 147) deutet die Datenreihe einen mittleren Konzentrationsrückgang an.

Ark95/474m

Die in dem Spurenstoffobservatorium auf dem Zeppelinberg aufgenommene Meßreihe ist in den Abbildungen 7.7 und 7.8 wiedergegeben. Der Datenpunkt am 26.4. (TdJ 116) fehlt, da die DMS-Konzentrationen des Tages unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Die DMS-Datenreihe erfaßt den Zeitraum vom 25.4. bis zum 10.6. (TdJ 115 bis

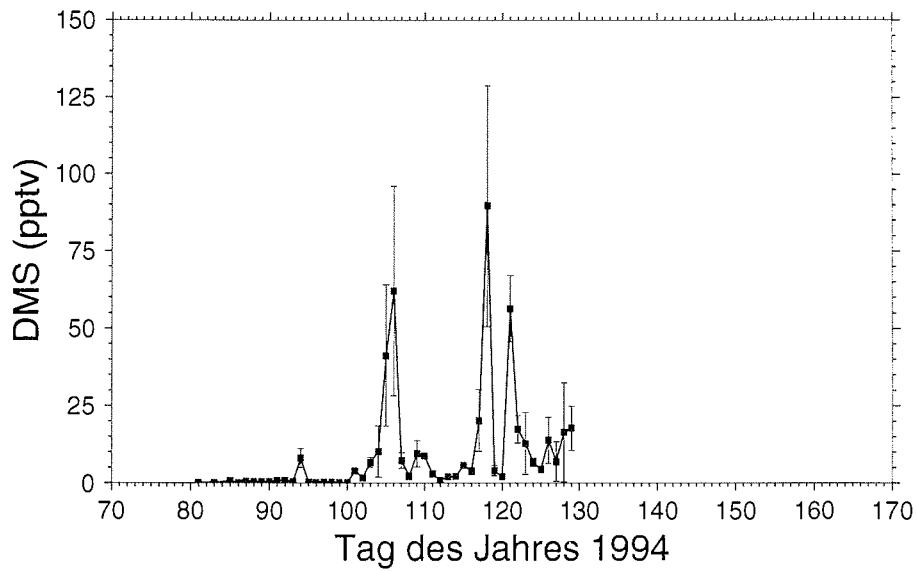


Abbildung 7.3 Tagesmittelwerte der DMS-Mischungsverhältnisse während Ark94 vom 22.3. bis zum 9.5.1994 (TdJ 81 bis 129).

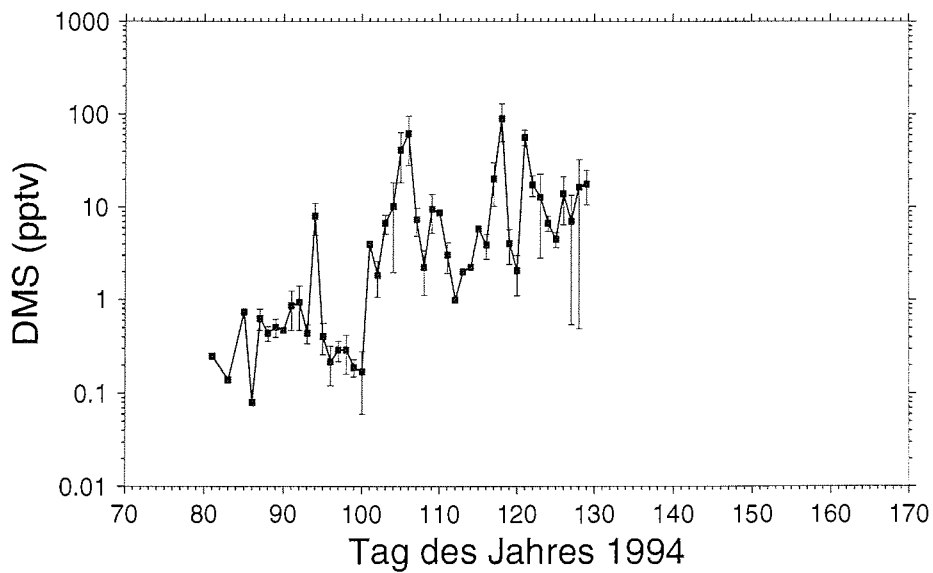


Abbildung 7.4 Wie Abbildung 7.3, aber logarithmische Auftragung der DMS-Mischungsverhältnisse.

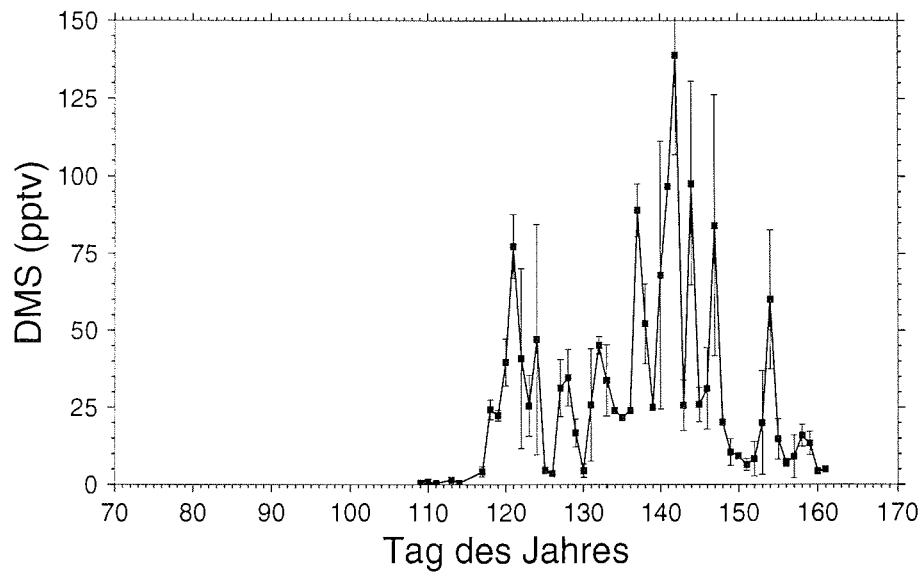


Abbildung 7.5 Tagesmittelwerte der DMS-Mischungsverhältnisse während Ark95 vom 20.4. bis zum 10.6.1995 (TdJ 109 bis 161).

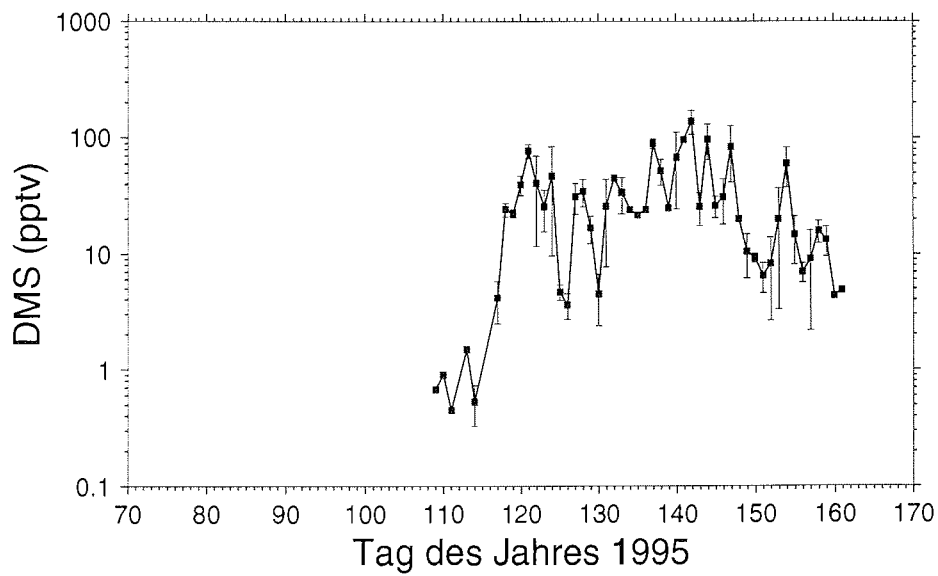


Abbildung 7.6 Wie Abbildung 7.5, aber logarithmische Auftragung der DMS-Mischungsverhältnisse.

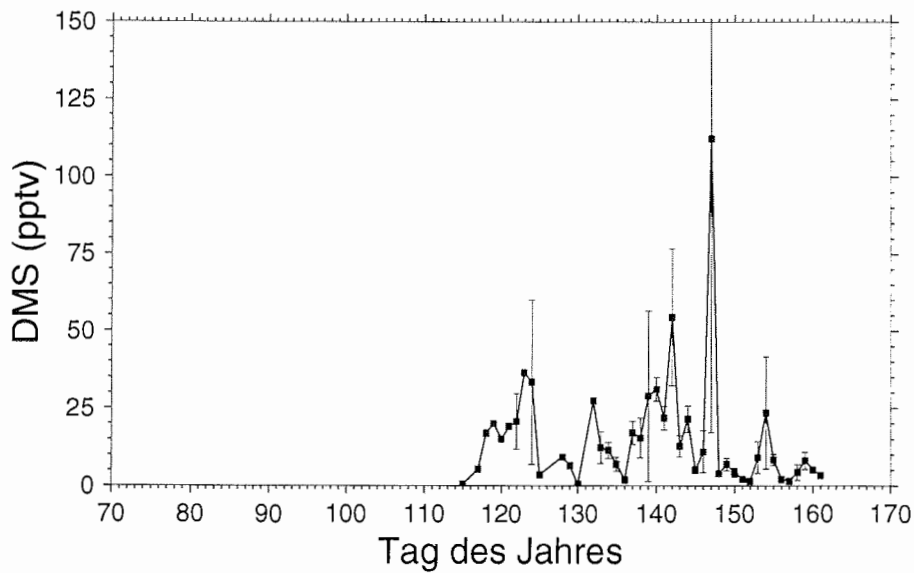


Abbildung 7.7 Tagesmittelwerte der DMS-Mischungsverhältnisse während Ark95/474m vom 26.4. bis zum 10.6.1995 (TdJ 115 bis 161).

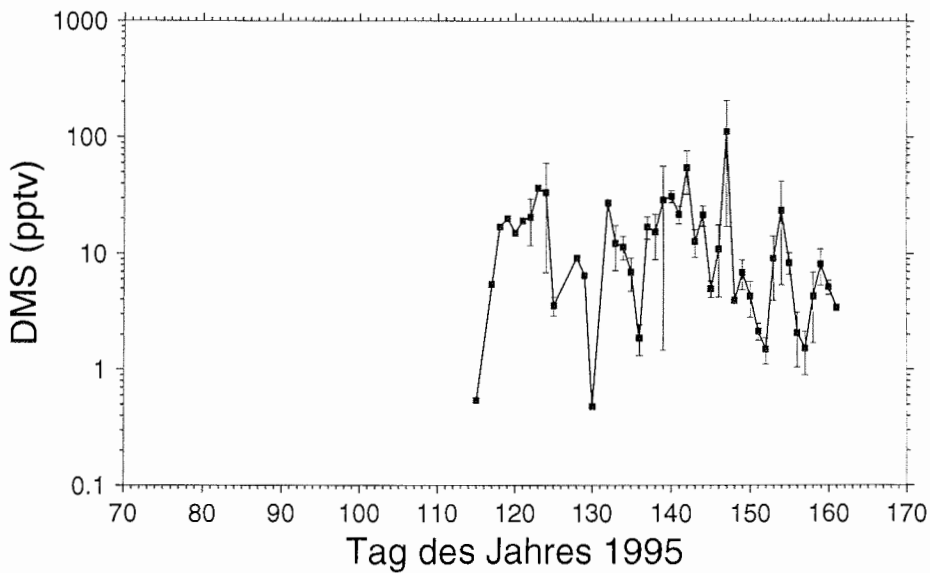


Abbildung 7.8 Wie Abbildung 7.7, aber logarithmische Auftragung der DMS-Mischungsverhältnisse.

161) und ist somit gegenüber Ark95 um sechs Tage verkürzt. Daher ist aus den Daten eine Periodisierung nicht eindeutig abzulesen. Die DMS-Mischungsverhältnisse nehmen Werte zwischen 0,5 und 112,3 pptv an. Die zu Ark95 analoge Mittelwertbildung über den Zeitraum vom 27.4. bis zum 10.6. (TdJ 117 bis 161) ergibt hier einen um den Faktor 2 niedrigeren Wert von $15,8 \pm 18,9$ pptv (1σ). Ebenso wie die Ark95-Zeitreihe weist auch der zeitliche Verlauf der DMS-Mischungsverhältnisse von Ark95/474m auf eine mittlere Konzentrationsabnahme nach dem 27.5. (TdJ 147) hin. Der Vergleich der Datenreihen Ark95 und Ark95/474m wird in einem eigenen Kapitel fortgeführt.

Zur Übersicht liefert Tabelle 7.1 eine Statistik der DMS-Mischungsverhältnisse, aufgeschlüsselt nach Meßkampagnen und Perioden.

Tabelle 7.1 Statistik zu den Tagesmittelwerten der DMS-Mischungsverhältnisse (in pptv) während der Meßkampagnen Ark94 und Ark95.

Zeitraum	Bereich	Median	arithmetische Mittel	1σ	Anzahl
Ark94					
22.3. – 10.4.1994 (TdJ 81 – 100)	0,1 – 8,0	0,4	0,8	1,8	18
11.4. – 9.5.1994 (TdJ 101 – 129)	1,0 – 89,6	7,0	15,2	20,6	29
Ark95					
19.4. – 26.4.1995 (TdJ 109 – 116)	0,5 – 1,5	0,7	0,8	0,4	5
27.4. – 10.6.1995 (TdJ 117 – 161)	3,6 – 138,9	24,3	33,1	30,1	45
Ark95/474m					
27.4. – 10.6.1995 (TdJ 117 – 161)	0,5 – 112,3	10,1	15,8	18,9	42

7.3.2 Vergleich der DMS-Konzentrationen mit den Ergebnissen anderer arktischer DMS-Messungen

Vergleichswerte von DMS-Konzentrationen liegen für den Zeitraum des arktischen Sommers vor. So bestimmten Leck *et al.* [1996] im August 1991 über dem eisfreien arktischen Ozean DMS-Mischungsverhältnisse, die bei einem Medianwert von 197 pptv zwischen 25 und 380 pptv variierten. DMS-Messungen in Barrow, Alaska während der Monate Mai bis August 1991 lieferten Werte zwischen 1 und 100 pptv [Ferek *et al.*, 1995]. Die zitierten DMS-Mischungsverhältnisse stimmen in ihren Größenordnungen mit den Meßwerten aus den Endphasen der Kampagnen Ark94 und Ark95, also den Monaten Mai bis Juni, überein. Deutlich höhere DMS-Werte von im Mittel 943 pptv mit maximalen Mischungsverhältnissen von bis zu 3440 pptv

fand Staubes-Diederich [1992] bei Messungen in der Grönlandsee und dem Europäischen Nordmeer im Juli und August 1990.

7.4 Interpretation und Diskussion der arktischen Daten

In den DMS-Zeitreihen sowohl von Ark94 als auch von Ark95 lassen sich zwei Perioden mit unterschiedlichen mittleren DMS-Konzentrationsniveaus identifizieren. Die Anhebung des mittleren Konzentrationsniveaus im April 1994 (ungefähr am 11.4.1994, TdJ 101) wird auf das Einsetzen der DMS-Produktion durch marine Quellen zurückgeführt. Der nachfolgenden Argumentation liegen Analysen des Luftmassentransportes während der Meßkampagnen und Literaturdaten zur biologischen Produktivität des Arktischen Ozeans zugrunde. Es schließt sich eine Diskussion der atmosphärischen Oxidations-Effizienz an. Das Kapitel endet mit einer Untersuchung der vertikalen Verteilung der DMS-Mischungsverhältnisse während Ark95.

7.4.1 Die DMS-Konzentrationsniveaus

Die Luftmassenherkunft wird anhand von 5 Tage-Rückwärtstrajektorien beurteilt, die für Ny-Ålesund mit einer Ankunftshöhe im Bodendruckniveau ermittelt worden sind. Die untersuchten Trajektorien beider Kampagnen weisen auf keine Hebung oder Senkung von Luftmassen sondern folgen der modellierten Geländeoberfläche. Analog zur Meßreihen-Periodisierung werden die Trajektorien gruppiert. Anschließend werden aus diesen Trajektorienkollektiven Kovarianzellipsen berechnet, die den mittleren Einzugsbereich der Trajektorien zu den Zeitpunkten 5 Tage und 2,5 Tage vor Ankunft beschreiben.

Ark94

Die Abbildungen 7.9 und 7.10 zeigen die Kovarianzellipsen für die Kampagne Ark94. Zusätzlich ist in den Abbildungen der mittlere Verlauf der Meereisgrenze in der Woche vor dem 28.3.1994 (TdJ 87) bzw. in der Woche vor dem 25.4.1994 (TdJ 115) für den Bereich von Svalbard eingefügt. Die Meereiskante wird in diesem Zusammenhang als Grenze zwischen eisfreien potentiellen DMS-Quellgebieten und eisbedeckten DMS-quellfreien Gebieten interpretiert.

Der Vergleich der Ellipsen deutet an, daß sich die DMS-Perioden in ihrem Luftmassen-Einzugsbereich relativ zur Meereisausdehnung wenig unterscheiden. So befinden sich die Luftmassen 5 Tage bevor sie Ny-Ålesund erreichen im Mittel über dem eisbedeckten Arktischen Ozean und über Teilen des eurasischen Kontinents. Hingegen überdecken die Kovarianzellipsen 2,5 Tage vor Ankunft der Trajektorien die Meereisgrenze sowie eisfreie Gebiete der Barentssee und der Grönlandsee. Bei zeitlicher Invarianz der Transportpfade über die gesamten Kampagne wird aus dem DMS-Konzentrationsanstieg Mitte April auf die beginnende Aktivität von DMS-Quellen geschlossen. Potentielle Quellgebiete sind dabei die Eisrandzonen in der

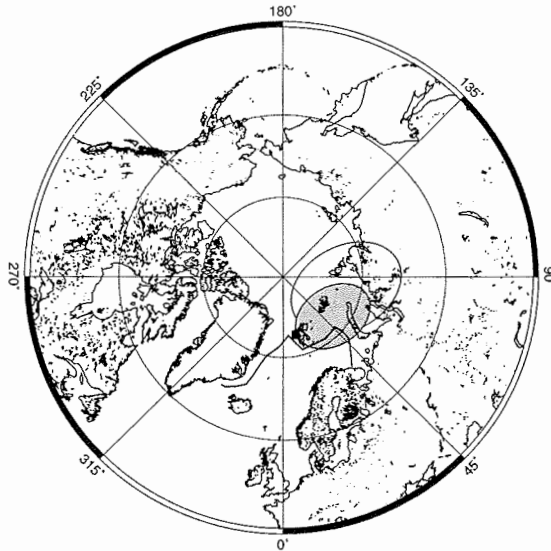


Abbildung 7.9 Kovarianzellipsen für den Zeitraum vom 22.3. bis zum 10.4.1994 (TdJ 81 bis 100). Die Ellipsen markieren die Zeitpunkte 5 Tage (hell) und 2,5 Tage (dunkel) vor Ankunft der Trajektorien ($n = 11$). Eingezeichnet ist der mittlere Verlauf der Meereisgrenze in der Woche vor dem 28.3.1994 (TdJ 87).

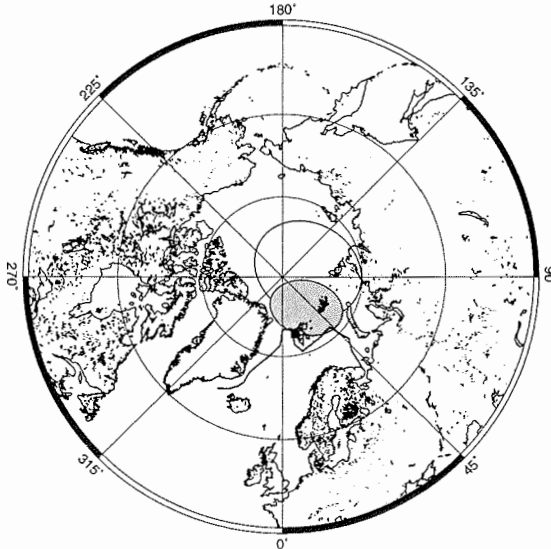


Abbildung 7.10 Kovarianzellipsen für den Zeitraum vom 11.4. bis zum 9.5.1994 (TdJ 101 bis 129). Die Ellipsen markieren die Zeitpunkte 5 Tage (hell) und 2,5 Tage (dunkel) vor Ankunft der Trajektorien ($n = 24$). Eingezeichnet ist der mittlere Verlauf der Meereisgrenze in der Woche vor dem 25.4.1994 (TdJ 115).

Barentssee und in der Grönlandsee.

Der Zeitpunkt ist in etwa konsistent mit Literaturdaten. So nehmen im Mai und Juni die Monatsmittel der Chlorophyll *a*-Konzentrationen, berechnet aus den CZCS-Daten für einen Breitengrad-Sektor von 40°N bis 80°N, ihr Maximum an [Yoder *et al.*, 1993]. Diese Frühjahrsblüte des Phytoplanktons macht nach Rey [1993] in der nördlichen Barentssee im Bereich der Meereiskante etwa 60% der gesamten jährlichen Primärproduktion aus. Der DMS-Produzent *Phaeocystis pouchetii* stellt dabei eine dominierende Spezies dar.

Die Ergebnisse sowohl hinsichtlich der Zuordnung von Quellregionen als auch hinsichtlich des zeitlichen Einsetzens der biologischen Produktivität werden durch Untersuchungen von Jahregängen des DMS-Oxidationsproduktes MSA bestätigt. Heintzenberg und Leck [1994] weisen anhand von Trajektorienanalysen und MSA-Jahregängen auf dem Zeppelinberg nach, daß bereits im März die marine DMS-Quelle im Bereich der Barentssee und des Nordatlantiks aktiv werden kann. Ebenso zeigt die Anwendung von Rezeptor-Modellen auf den MSA-Jahresgang in Alert, Kanada, daß eine Luftmassenadvektion aus dem Nordatlantik im April und Mai zu einem Anstieg der MSA-Konzentrationen führt [Hopke *et al.*, 1995].

Während der 1. Periode von Ark94 ist bei einem mittleren DMS-Niveau von 0,8 pptv am 4.4.1994 (TdJ 94) ein isolierter Konzentrations*peak* mit einem DMS-Mischungsverhältnis von 8,0 pptv zu beobachten (siehe Abbildung 7.4). Eine ähnliche Konzentrationsdynamik weisen im Frühjahr auch arktische MSA-Zeitreihen auf. So lassen sich in Alert [Hopke *et al.*, 1995; Li *et al.*, 1993] und auf dem Zeppelinberg [Heintzenberg und Leck, 1994] im Frühjahr ebenfalls kurzzeitig erhöhte MSA-Konzentrationen bei einem niedrigen mittleren MSA-Konzentrationsniveau registrieren. Der Trajektorienverlauf vom 4.4.1994, dargestellt in Abbildung 7.11, weicht von den mittleren Transportverhältnissen der 1. Periode ab und zeigt die Advektion von Luftmassen aus dem Bereich des Nordatlantiks. Da zu diesem Zeitpunkt ein Beitrag von regionalen DMS-Quellen vernachlässigbar scheint, wird der Konzentrations*peak* auf eine im Jahresverlauf früher einsetzende DMS-Quellentätigkeit im Nordatlantik zurückgeführt. Die Untersuchungen von Hopke *et al.* [1995] und Li *et al.* [1993] identifizieren ebenfalls den Nordatlantischen Ozean als potentielles DMS-Quellgebiet, wobei Li *et al.* [1993] eine Korrelation zwischen dem zeitlichen Auftreten von MSA-Maxima und von Anomalien in der Oberflächenwassertemperatur des Ozeans nachweisen. Diese Korrelation deutet an, daß in ozeanischen Regionen mit einer erhöhten Oberflächentemperatur die Primärproduktivität und damit die Abgabe von DMS stimuliert werden kann.

Ark95

Ein zu Ark94 analoges Bild des Luftmassentransportes ergibt sich für die 2. Periode der Ark95-Meßreihe, wobei die Kovarianzellipsen, siehe Abbildung 7.12, gegenüber den Ark94-Ellipsen weiter nach Süden verlagert sind. Der skizzierte Verlauf der Meereisgrenze für den Bereich von Svalbard basiert auf den Daten der Woche vor dem 15.5.1995 (TdJ 135).

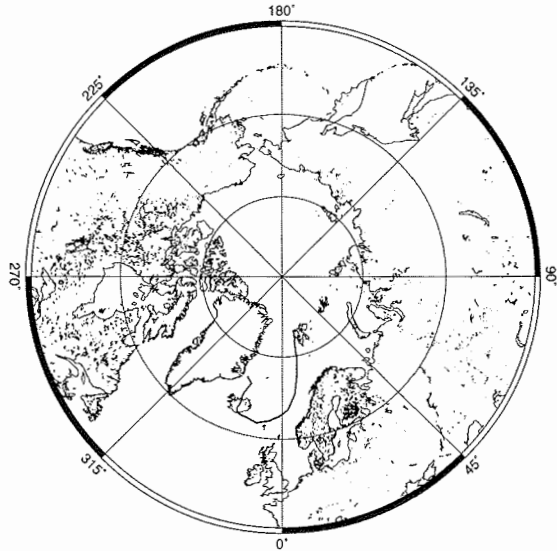


Abbildung 7.11 5 Tage-Rückwärtstrajektorie für den 4.4.1994 (TdJ 94). Die Ankunftshöhe liegt im Bodendruckniveau.

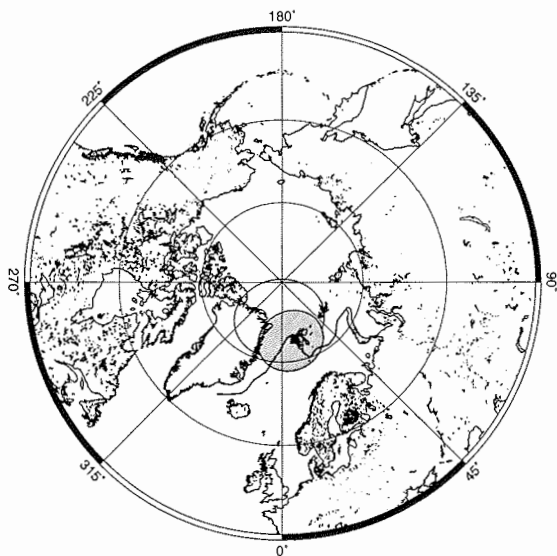


Abbildung 7.12 Kovarianzellipsen für den Zeitraum vom 27.4. bis zum 10.6.1995 (TdJ 117 bis 161). Die Ellipsen markieren die Zeitpunkte 5 Tage (hell) und 2,5 Tage (dunkel) vor Ankunft der Trajektorien ($n = 44$). Eingezeichnet ist der mittlere Verlauf der Meereisgrenze in der Woche vor dem 15.5.1995 (TdJ 135).

Die 2. Periode umfaßt mit 44 von 52 Meßtagen nahezu vollständig die Kampagne Ark95. Für den Zeitraum der 1. Periode stehen Luftmassentrajektorien lediglich an drei Tagen zur Verfügung, so daß auf eine Berechnung von Kovarianzellipsen verzichtet wird. Eine Beschreibung der Luftmassenherkunft erfolgt während dieses Zeitraums exemplarisch am Beispiel der 5 Tage-Rückwärtstrajektorie des 21.4.1995 (TdJ 111) in Abbildung 7.13. Die Trajektorie weist auf eine Luftmassenadvektion aus dem Bereich des eisbedeckten zentralen Arktischen Ozeans, also aus Gebieten mit potentiell niedriger oder verschwindender DMS-Quellstärke [Aagaard *et al.*, 1996; Leck und Persson, 1996]. Da während der 1. Periode die Transportpfade nicht über eisfreie Gebiete führen, können keine Aussagen über die Aktivität von DMS-Quellen in diesem Zeitraum abgeleitet werden. Folglich muß offen bleiben, ob die Anhebung des mittleren DMS-Konzentrationsniveaus in der Ark95-Zeitreihe durch eine Änderung der Transportprozesse oder durch eine Veränderung in der DMS-Quellstärke hervorgerufen worden ist.

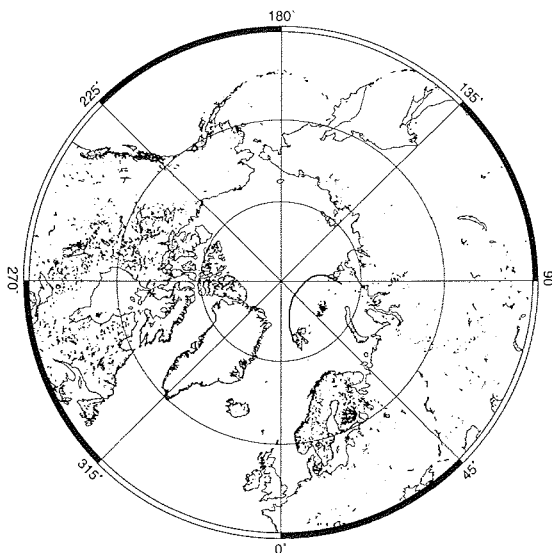


Abbildung 7.13 5 Tage-Rückwärtstrajektorie für den 21.4.1995 (TdJ 111). Die Ankunftshöhe liegt im Bodendruckniveau.

7.4.2 Oxidations-Effizienz der Atmosphäre

Im folgenden wird die Oxidations-Effizienz der arktischen Troposphäre für den Zeitraum der Meßkampagnen qualitativ beschrieben. Diskutiert wird in diesem Zusammenhang das Vorkommen der Radikalspezies NO_3 , OH und BrO sowie ihre Relevanz für die zeitliche Entwicklung der DMS-Konzentrationen.

Nitrat-Radikale

Der Vorläufer des DMS-Oxidationsmittels NO_3 , Stickstoffdioxid, zeigt im Frühjahr einen Konzentrationsanstieg. Ausgelöst wird der Anstieg durch die thermische Dis-

soziation von NO_y -Verbindungen infolge der Erwärmung der Troposphäre [Honrath und Jaffe, 1992].

Die NO_2 -Mischungsverhältnisse in den Frühjahrsmonaten April und Mai 1995, gemessen auf dem Zeppelinberg bei Ny-Ålesund, lagen nach Angaben von Stordal [1996] im Mittel zwischen 20 und 30 pptv. Aus diesem NO_2 -Konzentrationsbereich lassen sich nach Modellrechnungen sowohl von Koga und Tanaka [1996] als auch von Yvon *et al.* [1996] NO_3 -Konzentrationswerte ableiten, die eine effektive Entfernung von DMS aus der Atmosphäre ermöglichen.

Da dieser Senkenmechanismus lediglich bei Dunkelheit abläuft, kann aus der Berechnung der täglichen astronomischen Sonnenscheindauer auf die Relevanz einer DMS-Oxidation durch NO_3 -Radikale geschlossen werden. So ist dieser Oxidationsprozeß bezüglich der DMS-Konzentrationen von Ark95 zu vernachlässigen, weil die Kampagne, abgesehen vom 1. Meßtag, in den Zeitraum des Polartages fällt. Während der Kampagne Ark94 steht die Sonne an 20 von insgesamt 49 Meßtagen oberhalb des Horizontes. Die astronomische Sonnenscheindauer des 1. Meßtages beträgt 12,2 Stunden. Aufgrund des ausgeprägten Wechsels von Tag und Nacht zu Beginn der Meßkampagne kann der DMS-Abbau durch NO_3 -Radikale hier eine potentiell wirksame Senke darstellen.

Hydroxyl-Radikale

Modellierte Hydroxylradikal-Konzentrationen stehen für die arktische Atmosphäre nicht zur Verfügung, da der unbestimmte anthropogene Eintrag von Stickoxiden eine Senkenwirkung auf OH-Radikale ausübt und somit zu Unsicherheiten in der Berechnung der OH-Konzentrationen führt [persönliche Mitteilung, Brühl, 1995].

Um trotzdem eine mögliche Auswirkung von photochemisch produzierten OH-Radikalen auf die Variabilität der DMS-Konzentrationen näherungsweise untersuchen zu können, werden Strahlungsmeßdaten zur Auswertung herangezogen. Den Hintergrund für die Verwendung von Strahlungsmeßdaten liefern die Ergebnisse von Feldmessungen [z.B. Staubes-Diederich, 1992; Andreae *et al.*, 1985], die auf einen Anstieg der DMS-Konzentrationen weisen, wenn aufgrund von Bewölkung oder Nebel der Strahlungsfluß und damit die photochemische Aktivität verringert ist. Zur Parametrisierung der aktuellen Bewölkungsverhältnisse wird der Quotient R aus den Tagesmittelwerten der gemessenen Globalstrahlung (Global) und der berechneten mittleren solaren Einstrahlung an der Obergrenze der Atmosphäre (EI)

$$R = \frac{\text{Global}}{\text{EI}} \quad (7.1)$$

bestimmt. Dabei leitet sich EI aus der Solarkonstante ab. Der Quotient beschreibt die Abschwächung des gesamten Spektrums der solaren Strahlung beim Passieren der Atmosphäre. Zu beachten ist, daß die solare Einstrahlung nicht nur durch synoptische Prozesse eine Extinktion erfährt, sondern allgemein durch die Wechselwirkung

mit Aerosolen und Gasmolekülen abgeschwächt wird. Für die hier relevante Zeitskala von 45 Tagen wird vorausgesetzt, daß die zeitlichen Änderungen von Global/EI hauptsächlich auf die lokale Meteorologie, also auf die wechselnden Bewölkungsverhältnisse zurückzuführen sind.

Die Korrelation zwischen den Tagesmittelwerten des Quotienten Global/EI und den DMS-Mischungsverhältnissen, in logarithmischer Auftragung, zeigen die Streudiagramme der Abbildungen 7.14 und 7.15 für Ark94 respektive Ark95. In die Korrelation gehen nur Meßwerte aus dem Zeitraum des Polartages ein, so daß eine Beeinflussung der DMS-Konzentrationsdynamik durch den NO_3 -Oxidationsprozeß ausgeschlossen werden kann.

Die Abbildungen deuten einen Zusammenhang zwischen den DMS-Mischungsverhältnissen und der normierten Globalstrahlung an. In Übereinstimmung mit der Literatur [z.B. Staubes-Diederich, 1992; Andreae *et al.*, 1985] verteilen sich hohe DMS-Konzentrationen auf Episoden mit geringer solarer Einstrahlung. Die Regressionsrechnung liefert quadratische Korrelationskoeffizienten von 0,38 (Ark94) bzw. 0,16 (Ark95). Die niedrigen Werte dieser Koeffizienten weisen auf einen schwachen mathematisch-funktionalen Zusammenhang der betrachteten Datenreihen. Dabei ist zu beachten, daß die Ozonphotolyse zur Erzeugung von OH-Radikalen einen Ausschnitt aus dem solaren Spektrum, Wellenlängen kürzer als 310 nm, benötigt und nicht das gesamte Spektrum. Des weiteren wird die Bildung von OH-Radikalen durch die solare Einstrahlung lediglich initiiert, so daß eine Parametrisierung der zeitlichen Entwicklung von OH-Konzentrationen einen wesentlich komplexeren Ansatz [z.B. Armerding *et al.*, 1987] erfordert. Ferner kann ein zusätzlicher Beitrag zur DMS-Oxidation durch die Gegenwart von BrO-Radikalen nicht abgeschätzt werden.

Es ist nicht zu erwarten, daß die DMS-Konzentrationsdynamik allein über Oxidationsmechanismen bestimmt wird. So bleibt bei der Korrelation die zeitliche Variabilität der DMS-Quellstärke unberücksichtigt. Ebenfalls nicht zu vernachlässigen ist der Effekt einer sich verändernden Mischungschichthöhe auf die bodennah gemessenen Konzentrationen [Suhre und Rosset, 1994].

Bromoxid-Radikale

Während Ark95 wurden im Rahmen der ARCTOC-Kampagne mittels DOAS-Messungen (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) BrO-Konzentrationen bestimmt [Platt *et al.*, 1996]. Die BrO-Mischungsverhältnisse bleiben an einer überwiegenden Anzahl von Meßtagen unterhalb der Nachweisgrenze von 2 pptv. Lediglich in dem Zeitraum vom 24.4. bis zum 25.4.1995 (TdJ 110 bis 115) zu Beginn der Kampagne können BrO-Mischungsverhältnisse um einen mittleren Wert von 15 pptv mit Konzentrationspeaks von bis zu 33 pptv detektiert werden [Lorenzen-Schmidt *et al.*, 1995].

Die hohen BrO-Mischungsverhältnisse koinzidieren mit den niedrigen DMS-Mischungsverhältnissen der 1. Periode vom 19.4. bis zum 26.4.1995 (TdJ 109 bis 116). Die Interpretation der Koinzidenz ist nicht eindeutig, da die Rückwärtstrajektorien dieses Zeitraums auf eine Advektion von Luftmassen aus potentiell DMS-

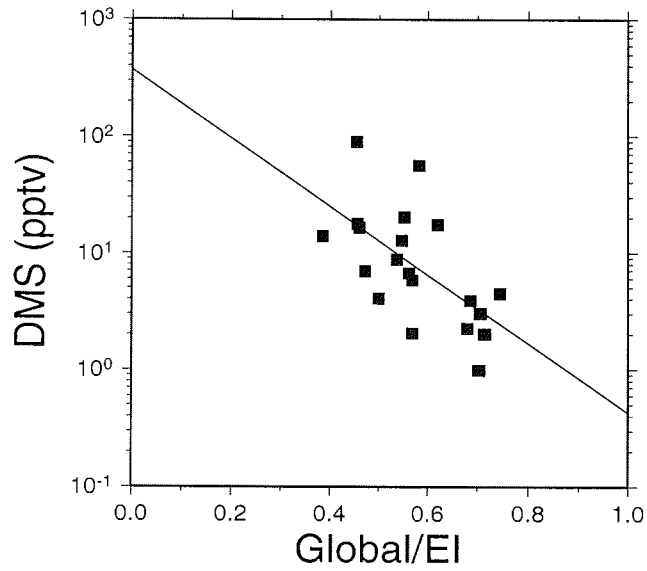


Abbildung 7.14 Korrelation zwischen den Tagesmittelwerten der DMS-Mischungsverhältnisse und des Quotienten Global/EI für die Kampagne Ark94 ($n = 20$, $r^2 = 0,38$).

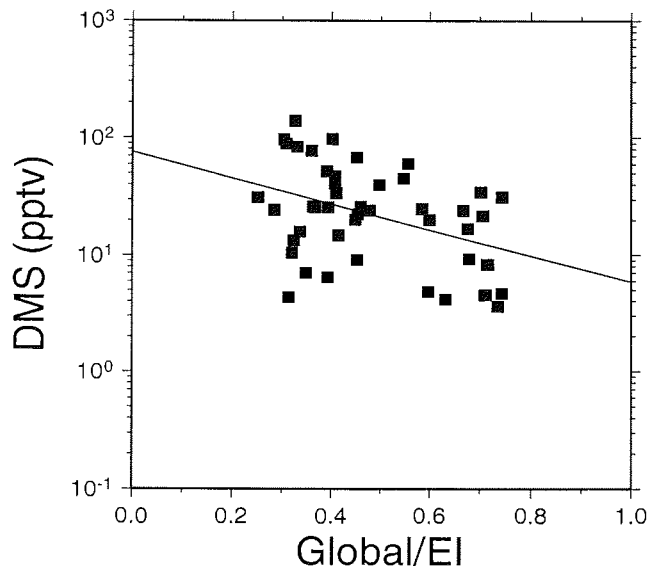


Abbildung 7.15 Korrelation zwischen den Tagesmittelwerten der DMS-Mischungsverhältnisse und des Quotienten Global/EI für die Kampagne Ark95 ($n = 45$, $r^2 = 0,16$).

quellfreien Gebieten der Zentralen Arktis weisen. Somit sind die niedrigen DMS-Konzentrationen vermutlich auf eine geringe DMS-Quellstärke zurückzuführen und resultieren nicht aus einer effektiveren DMS-Oxidation aufgrund erhöhter BrO-Konzentrationen.

7.4.3 Vertikalverteilung von DMS

Die vertikale Verteilung der DMS-Mischungsverhältnisse wird anhand der DMS-Zeitreihen Ark95 und Ark95/474m untersucht. Die Höhendifferenz beträgt etwa 434 m. Die Tagesmittelwerte der Differenz der Mischungsverhältnisse $\Delta[\text{DMS}]$:

$$\Delta[\text{DMS}] = [\text{DMS}]_{474\text{m}} - [\text{DMS}]_{40\text{m}} \quad (7.2)$$

mit

$[\text{DMS}]_{474\text{m}}$ DMS-Mischungsverhältnisse in 474 m Höhe
 $[\text{DMS}]_{40\text{m}}$ DMS-Mischungsverhältnisse in 40 m Höhe

sind in ihrem zeitlichen Verlauf in Abbildung 7.16 dargestellt.

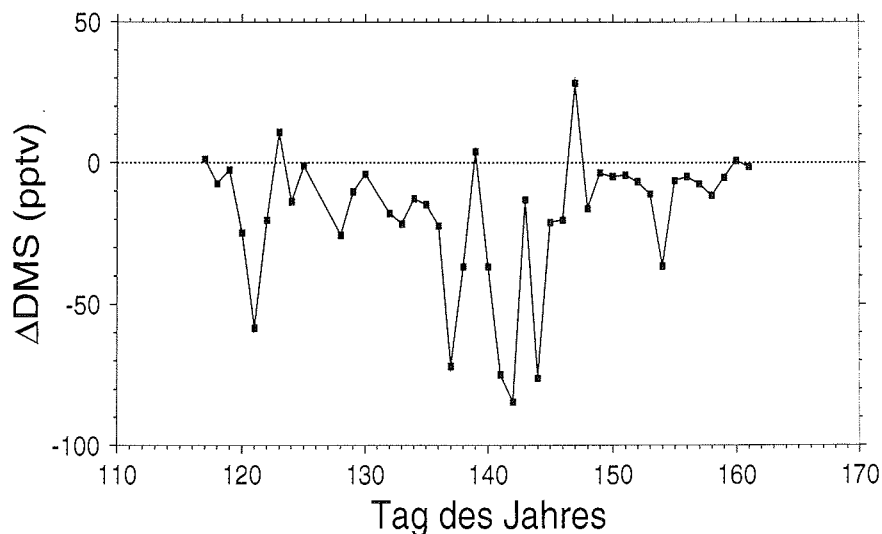


Abbildung 7.16 Zeitlicher Verlauf der Tagesmittelwerte von $\Delta[\text{DMS}]$ während Ark95.

In Übereinstimmung mit Ergebnissen für die marine Grenzschicht [Bürgermeister, 1991], zeigen die DMS-Werte einen Konzentrationsrückgang mit der Höhe, der im Mittel einen Faktor 2 ausmacht. An 5 Meßtagen nimmt $\Delta[\text{DMS}]$ positive Werte an. Diese DMS-Konzentrationszunahmen mit der Höhe werden als nicht signifikant

angesehen, da die Differenzen innerhalb der Fehlergrenze der Meßwerte liegen. Die Fehlergrenze ist durch die Reproduzierbarkeit von 26,7%, bezogen auf die jeweilige Absolutkonzentration, vorgegeben.

Eine Korrelationsanalyse der Datenreihen Ark95 und Ark95/474m zeigt, daß die DMS-Mischungsverhältnisse in 40 m Höhe und in 474 m Höhe miteinander verknüpft sind. Der mathematisch-funktionale Zusammenhang wird durch die Potenzfunktion:

$$[\text{DMS}]_{40\text{m}} = 4,9 \cdot [\text{DMS}]_{474\text{m}}^{0,7} \quad (7.3)$$

beschrieben und ist mit einem quadratischen Korrelationskoeffizienten von:

$$r^2 = 0,63$$

abgesichert. Das zugehörige Streudiagramm mit logarithmischer Achsenskalierung gibt Abbildung 7.17 wieder.

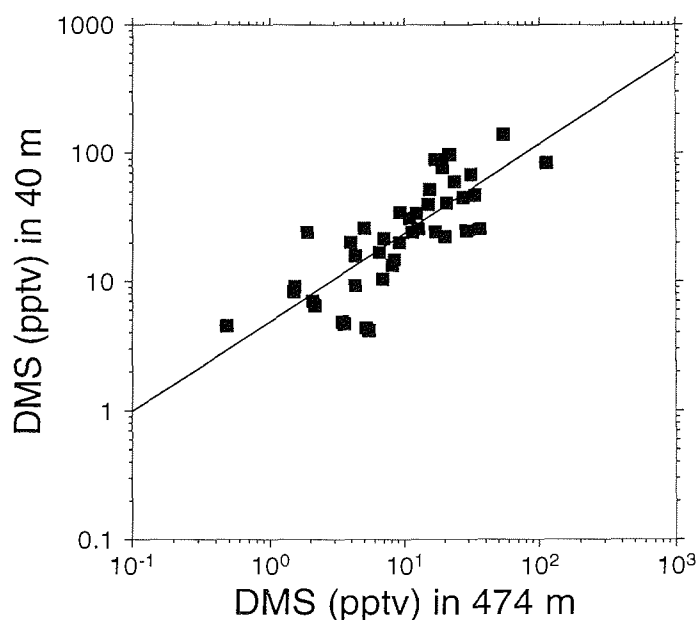


Abbildung 7.17 Korrelation zwischen den Tagesmittelwerten der DMS-Mischungsverhältnisse der Meßhöhen in 40 m und in 474 m ($n = 42$, $r^2 = 0,63$).

Der Prozeß, auf den diese starke Korrelation zurückzuführen ist, bleibt unbestimmt. Einen möglichen Einflußfaktor stellen vertikale Luftmassenaustauschprozesse dar, die hier über den einfachen Ansatz der Inversionsstärke parametrisiert worden sind,

wobei die mittlere Inversionshöhe während Ark95 99,2 m betrug. Ein Zusammenhang zwischen der Inversionsstärke und der Konzentrationsdifferenz $\Delta[\text{DMS}]$ konnte aus der Korrelationsrechnung nicht abgeleitet werden ($r^2 = 0,01$). Bei einer stark strukturierten Orographie wie in Spitzbergen setzt das Verständnis des vertikalen Luftmassenaustauschs im allgemeinen komplexere Ansätze voraus als die Berechnung der Inversionstärke oder einer RICHARDSON-Zahl, die eine horizontal homogene Geländeoberfläche erfordert [z.B. Stull, 1988]. So kann der Einfluß der Schichtungsstabilität auf die DMS-Konzentrationsdynamik in 474 m Höhe nicht näher charakterisiert werden.

7.5 Vergleich der arktischen und antarktischen DMS-Daten

In diesem Kapitel werden zunächst Unterschiede und Gemeinsamkeiten in den luftchemischen Verhältnissen an den beiden Meßorten herausgestellt. Es schließt sich der Vergleich der antarktischen und arktischen DMS-Zeitreihen an. Die DMS-Datenreihen werden sowohl hinsichtlich ihres zeitlichen Verlaufs als auch hinsichtlich ihrer Absolutkonzentrationen verglichen.

Merkmale der luftchemischen Verhältnisse an den Meßorten

Die Stationen unterscheiden sich in der Polnähe ihrer geographischen Lage. Ny-Ålesund ist gegenüber der Neumayer-Station etwa 10 Breitengrade polwärts verschoben, wodurch sich Differenzen im Strahlungshaushalt ergeben. Insbesondere verlängern sich die Zeitspannen des Polartages und der Polarnacht.

Als gemeinsames Merkmal weisen beide Stationen eine küstennahe Lage auf. Dieses Charakteristikum spiegelt sich in den Seesalzkonzentrationen wider, die an beiden Meßorten vergleichbare Größenordnungen annehmen [Lehrer, 1995]. Sowohl an der Neumayer-Station als auch auf dem Zeppelinberg bei Ny-Ålesund wird der Konzentrationsverlauf des Seesalzes durch die Variation der lokalen Windgeschwindigkeit bestimmt [Wagenbach, 1996; Heintzenberg und Leck, 1994].

Während die luftchemischen Verhältnisse an der Neumayer-Station weitgehend unbeeinflusst sind durch anthropogene Spurenstoffemissionen, können in Ny-Ålesund Einträge von Luftverunreinigungen verzeichnet werden. Zurückzuführen sind diese Kontaminationen sowohl auf das Phänomen des *arctic haze* als auch auf lokale Emissionen in der Siedlung durch fossile Energienutzung.

Vergleich der DMS-Konzentrationsdynamik

Den DMS-Zeitreihen Ark94 und Ark95 werden in den Abbildungen 7.18 und 7.19 DMS-Daten von Ant92 gegenübergestellt. Die DMS-Datenreihen sind auf eine gemeinsame Zeitachse gebracht worden, die in Tagen nach Mittwinter (abgekürzt durch

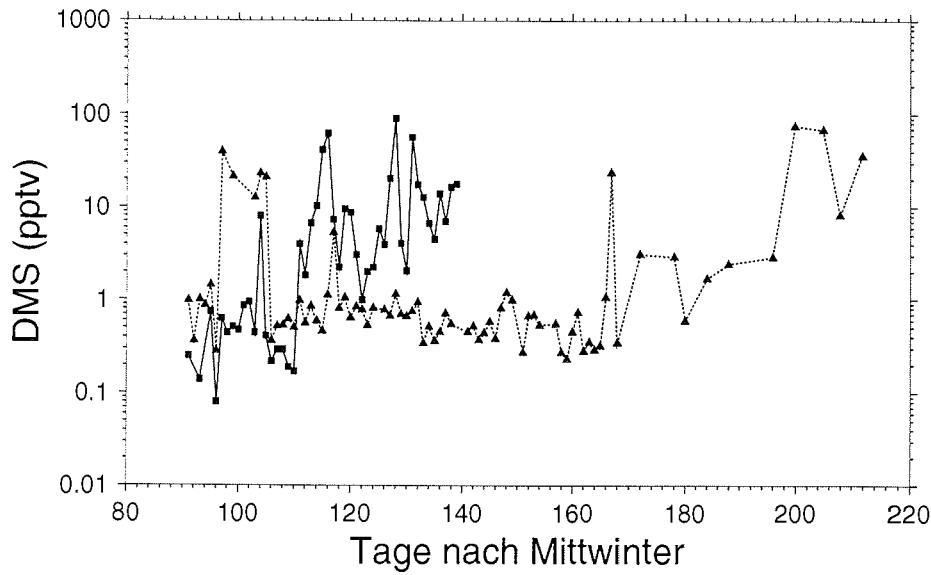


Abbildung 7.18 Gegenüberstellung der DMS-Zeitserien (in pptv) von Ant92 (Dreiecke) und von Ark94 (Quadrate). Die Zeitachse zählt in Tage nach Mittwinter. Der gewählte Ausschnitt (TnM 91 bis 212) entspricht dem Zeitraum vom 22.3. bis 21.7. (NH) bzw. dem Zeitraum vom 20.9. bis 19.1. (SH).

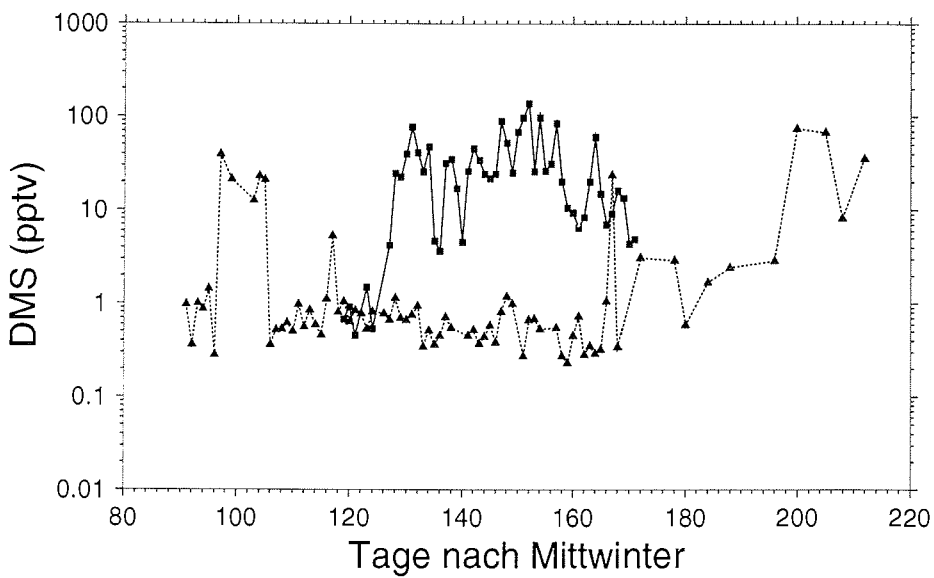


Abbildung 7.19 Wie Abbildung 7.18, aber Gegenüberstellung der DMS-Zeitserien (in pptv) von Ant92 (Dreiecke) und von Ark95 (Quadrate).

TnM) zählt und damit den zwischen Nord- und Südhemisphäre verschobenen Verlauf der Jahreszeiten berücksichtigt. Die DMS-Mischungsverhältnisse sind dabei logarithmisch aufgetragen. Von der Ant92-Datenreihe wird in den Abbildungen ein Ausschnitt wiedergegeben, der mit dem 1. Meßtag von Ark94 beginnt und den DMS-Konzentrationsanstieg im antarktischen Sommer einschließt. Der gewählte Zeitraum (TnM 91 bis 212) entspricht auf der Nordhemisphäre der Periode vom 22.3. bis zum 21.7. (TdJ 81 bis 212) und auf der Südhemisphäre der Periode vom 20.9. bis zum 19.1. (TdJ 264 bis 385).

Die Gegenüberstellung der DMS-Zeitreihen zeigt, daß in Ny-Ålesund der DMS-Konzentrationsanstieg relativ zum Mittwinter früher einsetzt als an der Neumayer-Station. Das 9 Tage umfassende DMS-Konzentrationsmaximum von Ant92 wird als Überlagerung des eigentlichen Jahresganges angesehen und deshalb hier nicht berücksichtigt. Die Zeitpunkte der Konzentrationsanstiege datieren gemäß der vorangehenden Kapitel während Ark94 auf den 11. April (TnM 111) und während Ant92 auf den 1. Dezember (TnM 163). Daraus bestimmt sich die Phasendifferenz zu 52 Tagen, also zu etwa zwei Monaten. Eine entsprechende Phasendifferenz zwischen Ant92 und Ark95 kann nicht quantifiziert werden, da aufgrund von Variationen in der Luftmassenherkunft der Zeitpunkt der DMS-Konzentrationszunahme während Ark95 nicht mit dem Beginn der DMS-Quellaktivität übereinstimmen muß.

Im interhemisphärischen Vergleich findet sich sowohl im Jahresgang der biologischen Produktivität, parametrisiert durch die Chlorophyll *a*-Verteilung [Yoder *et al.*, 1993], als auch im Jahresgang des DMS-Oxidationsproduktes MSA [Lehrer, 1995] eine analoge Phasenverschiebung von etwa zwei Monaten wieder. Dabei bezieht sich die Phasenverschiebung auf die jeweiligen Konzentrationsmaxima und nicht auf das zeitliche Einsetzen der Konzentrationsanstiege wie im Falle der DMS-Zeitreihen. Die Untersuchungen von Lehrer [1995] zur MSA-Dynamik basieren auf Konzentrationsdaten von Alert, Ny-Ålesund und der Neumayer-Station. Der Analyse der Chlorophyll *a*-Verteilung liegen CZCS-Fernerkundungsdaten zugrunde.

Abweichend von den südhemisphärischen Verhältnissen weisen die Monatsmittel der nordhemisphärischen Chlorophyll *a*-Konzentrationen im Spätsommer ein sekundäres Maximum auf [Yoder *et al.* 1993]. In den MSA-Jahresgängen läßt sich ebenfalls im Spätsommer ein sekundäres Maximum identifizieren [Hopke *et al.*, 1995; Li *et al.*, 1993], das von den Autoren auf eine erhöhte biologische Produktivität im Nordatlantik zurückgeführt wird und daher mit den Chlorophyll *a*-Daten konsistent ist.

Die Dynamik der DMS-Konzentrationsanstiege unterscheidet sich zwischen den Meßorten. An der Neumayer-Station wird ein exponentieller Anstieg registriert, der dem Meereisrückgang folgt. Dagegen zeigen die in Ny-Ålesund gemessenen DMS-Mischungsverhältnisse eine spontane Erhöhung des mittleren Konzentrationsniveaus.

Vergleich der DMS-Absolutkonzentrationen

Da die DMS-Zeitreihen eine Phasenverschiebung aufweisen, gehen in den folgenden Vergleich der DMS-Absolutkonzentrationen lediglich DMS-Werte aus dem Zeitraum des Polartages ein, wobei der Polartag auf der Breite der Neumayer-Station bezüglich Mittwinter 30 Tage später beginnt.

Die DMS-Absolutkonzentrationen sind in Tabelle 7.2 aufgeführt. Zu beachten ist, daß in die arktischen Mittelwerte bezogen auf die untersuchten Zeiträume eine größere Anzahl von Einzelwerten eingehen. Somit weisen die mittleren arktischen Mischungsverhältnisse eine höhere statistische Sicherheit auf als die antarktischen Monatsmittel.

Tabelle 7.2 Mittlere DMS-Mischungsverhältnisse (in pptv) im Zeitraum des Polartages während der Kampagnen Ant92, Ark94 und Ark95.

Datum	arithmetische Mittel	1σ	Anzahl
Ant92			
Dezember 1992 (TnM 163 – 193)	3,3	6,5	11
Januar 1993 (TnM 194 – 224)	27,9	29,1	7
Ark94			
21.4. – 9.5. (TnM 121 – 139)	15,0	21,0	19
Ark95			
21.4. – 10.6. (TnM 121 – 181)	29,3	30,2	51

Mit Ausnahme der Daten vom Dezember 1992 fallen die DMS-Mischungsverhältnisse in die gleiche Größenordnung und stimmen gut überein.

Die beiden Meßorte unterscheiden sich in dem betrachteten Zeitraum hinsichtlich des Luftmassentransportes. So können marine Luftmassen im Mittel die Neumayer-Station nach 5 Tagen erreichen während in Ny-Ålesund die Advektion mariner Luftmassen bereits in weniger als 2,5 Tagen erfolgen kann. Im bipolaren Vergleich unterscheidet sich die Oxidations-Effizienz der polaren Troposphäre während des Polartages, parametrisiert durch modellierte mittlere Hydroxylradikal-Konzentrationen, nicht wesentlich [Graedel und Crutzen, 1994]. Daraus resultiert, daß der längere Transportweg zum antarktischen Meßort einen effektiveren DMS-Abbau ermöglichen kann. Zusätzlich können Diffusionsprozesse über einen längeren Zeitraum wirken, so daß eine größere Verdünnung von DMS, bezogen auf ein Luftpaket, zu erwarten ist. Die Übereinstimmung der mittleren DMS-Mischungsverhältnisse deutet somit auf eine stärkere Ausprägung der regionalen DMS-Quelle in dem südhe-

misphärischen Polargebiet für den hier betrachteten Zeitraum. Globale Modellrechnungen von Langner und Rodhe [1991] bestätigen die höheren DMS-Emissionsraten der Südhemisphäre im Sommer.

Literaturverzeichnis

- Aagaard, K., L.A. Barrie, E.C. Carmack, C. Garrity, E.P. Jones, D. Lubin, R.W. McDonald, J.H. Swift, W.B. Tucker, P.A. Wheeler und R.H. Whritner, U.S., Canadian researchers explore Arctic Ocean, *Eos. Trans. AGU*, **77**, (22), S. 209, 213, 1996.
- Ammons, J.M., *Preconcentration methods for the determination of gaseous sulfur compounds in air*, Ph. D. Thesis, Univ. of South Florida, Tampa, 1980.
- Ammons, J.M., *Selective metal surfaces for the analysis of ambient concentrations of H₂S*, Master Thesis, Univ. of South Florida, Tampa, 1976.
- Andreae, M.O., *The global biogeochemical sulfur cycle: a review*, Global Change Institute, Snowmass, 1988.
- Andreae, M.O., R.J. Ferek, F. Bermond, K.P. Byrd, R.T. Engstrom, S. Hardin, P.D. Houmère, F. LeMarrec, H. Raemdonck und R.B. Chatfield, Dimethyl sulfide in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **90**, (D7), S. 12891–12900, 1985.
- Andreae, T.W., M.O. Andreae, H.G. Bingemer und C. Leck, Measurements of DMS and H₂S over the western North Atlantic and the tropical Atlantic, *J. Geophys. Res.*, **98**, S. 23389–23396, 1993.
- Armerding, W., F.J. Comes, und K.-H. Gericke, Untersuchungen zum troposphärischen OH, in: *Atmosphärische Spurenstoffe, Ergebnisse aus dem gleichnamigen Sonderforschungsbereich*, R. Jaenicke (Hrsg.), S. 103–119, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr und J.A. Kerr, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV, *Atm. Env.*, **26A**, S. 1187–1230, 1992.
- Ayers, G.P., S.T. Bentley, J.P. Ivey und B.W. Forgan, Dimethylsulfide in marine air at Cape Grim, 41°S, *J. Geophys. Res.*, **100**, (D10), S. 21013–21021, 1995.
- Bandy, A.R., D.L. Scott, B.W. Blomquist, S.M. Chen und D.C. Thornton, Low yields of SO₂ from dimethyl sulfide oxidation in the marine boundary layer, *Geophys. Res. Letts.*, **19**, S. 1125–1127, 1992.
- Barnard, W.R., M.O. Andreae, W.E. Watkins, H. Bingemer und H.-W. Georgii, The flux of dimethylsulfide from the oceans to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **87**, (C11), S. 8787–8793, 1982.

- Barnes, I., Overview and atmospheric significance of the results from laboratory kinetic studies performed within the CEC project OCEANO-NO_x, in: *Dimethylsulfide: oceans, atmosphere and climate*, G. Restelli und G. Angeletti (Hrsg.), S. 223–237, Kluwer, Dordrecht, 1993.
- Barnes, I., V. Bastian, K.H. Becker und R.D. Overath, Kinetic studies of the reactions of IO, BrO and ClO with DMS, *Int. J. Chem. Kin.*, **23**, S. 579–591, 1991.
- Barnes, I., V. Bastian, K.H. Becker und D. Martin, Fourier Transform IR studies of the reactions of dimethyl sulfoxid with OH, NO₃ and Cl radicals, in: *Biogenic sulfur in the environment*, E.S. Saltzman und W.J. Cooper (Hrsg.), S. 476–488, American Chemical Society, 1989.
- Barone, S.B., A.A. Turnipseed und A.R. Ravishankara, Role of adducts in the atmospheric oxidation of dimethyl sulfide, *Faraday Discuss.*, **100**, S. 1–16, 1995.
- Barrie, L.A., Arctic aerosols: Composition, sources and transport, in: *Ice core studies of global biogeochemical cycles*, R.J. Delmas (Hrsg.), NATO ASI Series, **30**, S. 1–22, 1995.
- Barrie, L.A., Arctic air pollution: A case study of continent-to-ocean-to-continent transport, in: *The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances*, A.H. Knap (Hrsg.), NATO ASI Series, **297**, S. 137–148, 1990.
- Barrie, L.A., J.W. Bottenheim, R.C. Schnell, P.J. Crutzen und R.A. Rasmussen, Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, *Nature*, **334**, S. 138–141, 1988.
- Bates, T.S., B.K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon und R.E. Stoiber, Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources, *J. Atmos. Chem.*, **14**, S. 315–337, 1992.
- Belitz, H.-J., *Impuls- und Energietransporte über einem antarktischen Schelfeis*, Dissertation, Universität Hannover, 1989.
- Berresheim, H., Biogenic sulfur emissions from the Subantarctic and Antarctic Oceans, *J. Geophys. Res.*, **92**, (D11), S. 13245–13262, 1987.
- Berresheim, H. und F.L. Eisele, Project SCATE: An overview, *J. Geophys. Res.*, eingereicht, 1996.
- Berresheim, H., J.W. Huey, R.P. Thorn, F.L. Eisele, D.J. Tanner und A. Jefferson, Measurements of Dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, dimethylsulfone, aerosol sulfur ions and cloud condensation nuclei at Palmer Station, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, eingereicht, 1996.
- Berresheim, H., P.H. Wine und D.D. Davis, Sulfur in the atmosphere, in: *Composition, chemistry and climate of the atmosphere*, H.B. Singh (Hrsg.), S. 251–307, Van Nostrand Reinhold Publishers, New York, 1995.

- Berresheim, H., F.L. Eisele, D.J. Tanner, L.M. McInnes, D.C. Ramsey-Bell und D.S. Covert, Atmospheric sulfur chemistry and cloud condensation nuclei (CCN) concentrations over the northeastern Pacific coast, *J. Geophys. Res.*, **98**, (D7), S. 12701–12711, 1993.
- Berresheim, H., M.O. Andreae, G.P. Ayers, R.W. Gillet, J.T. Merrill, V.J. Davis und W.L. Chameides, Airborne measurements of dimethylsulfide, sulfur dioxide and aerosol ions over the Southern Ocean south of Australia, *J. Atmos. Chem.*, **10**, S. 341–370, 1990.
- Beyermann, K., *Organische Spurenanalyse*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1982.
- Bingemer, H., *Dimethylsulfid in Ozean und mariner Atmosphäre – Experimentelle Untersuchung einer natürlichen Schwefelquelle für die Atmosphäre*, Dissertation, Universität Frankfurt, 1984.
- Bürgermeister, S., *Atmosphärische Verteilung von Methansulfonat und Sulfat als Oxidationsprodukte von Dimethylsulfid*, Dissertation, Universität Frankfurt, 1991.
- Bürgermeister, S., *Gaschromatographische Messungen von Bodenemissionen und atmosphärischen Konzentrationen des Dimethylsulfids*, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, 1983.
- Carlo Erba Strumentazione, *Bedienungshandbuch*, Mailand, 1986.
- Chameides, W.L. und A.W. Stelson, Aqueous-phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols: A mechanism that couples the atmospheric cycle of S and sea salt, *J. Geophys. Res.*, **97**, (D18), S. 20565–20580, 1992.
- Charlson, R.J., J.E. Lovelock, M.O. Andreae und S.G. Warren, Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature*, **326**, S. 655–661, 1987.
- Chatfield, R.B. und P.J. Crutzen, Sulfur dioxide in remote oceanic air: Cloud transport of reactive precursors, *J. Geophys. Res.*, **89**, (D5), S. 7111–7132, 1984.
- Chatfield, R.B. und P.J. Crutzen, Are there interactions of iodine and sulfur species in marine air photochemistry?, *J. Geophys. Res.*, **95**, (D13), S. 22319–22341, 1990.
- Chin, M. und D.D. Davis, A reanalysis of carbonyl sulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol, *J. Geophys. Res.*, **100**, (D15), S. 8993–9005, 1995.
- Comiso, J.C., C.R. McClain, C.W. Sullivan, J.P., Ryan und C.L. Leonard, Coastal zone color scanner pigment concentrations in the Southern Ocean and relationships to geophysical surface features, *J. Geophys. Res.*, **98**, (C2), S. 2419–2451, 1993.

- Comiso, J.C., N.G. Maynard, W.O. Smith Jr. and C.W. Sullivan, Satellite ocean color studies of Antarctic ice edges in summer and autumn, *J. Geophys. Res.*, **95**, (C6), S. 9481–9496, 1990.
- Dacey, J.W.H. und S.G. Wakeham, Oceanic dimethylsulfide: production during zooplankton grazing on phytoplankton, *Science*, **233**, S. 1314–1316, 1986.
- Dacey, J.W.H., S.G. Wakeham und B.L. Howes, Henry's law constant for dimethylsulfide in freshwater and seawater, *Geophys. Res. Letts.*, **11**, S. 991–994, 1984.
- Davis, D.D., G. Chen, F.L. Eisele, D.J. Tanner, A. Jefferson und H. Berresheim, A comparison of model evaluated and measured DMSO profiles as observed during project SCATE, *EOS Supplement, American Geophysical Union Spring Meeting 1996*, **77**, S. S60, 1996.
- DiTullio, G.R. und W.O. Smith Jr, Relationship between dimethylsulfide and phytoplankton pigment concentrations in the Ross Sea, Antarctica, *Deep-Sea Res.*, **42**, (6), S. 873–892, 1995.
- DiTullio, G.R. und W.O. Smith Jr, Dimethyl sulfide concentrations near the Antarctic Peninsula: November 1992, *Antarctic Journal of the U.S.*, **28–5**, S. 130–132, 1993.
- Ducroz, F., *Etude de la composition chimique de la basse atmosphère des régions côtières antarctiques (station française de Dumont d'Urville)*, Dissertation, Universität Grenoble, 1996.
- Eisele, F.L. und H. Berresheim, High-pressure chemical ionization flow reactor for real-time mass spectrometric detection of sulfur gases and unsaturated hydrocarbons in air, *Anal. Chem.*, **64**, S. 283–288, 1992.
- Erickson III, D.J., S.J. Ghan und J.E. Penner, Global ocean-to-atmosphere dimethyl sulfide flux, *J. Geophys. Res.*, **95**, (D6), S. 7543–7552, 1990.
- Fabian, P., *Atmosphäre und Umwelt*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- Ferek, R.J., P.V. Hobbs, L.F. Radke, J.A. Herring, W.T. Sturges und G.F. Cota. Dimethyl sulfide in the Arctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **100**, (D12), S. 26093–26104, 1995.
- Finlayson-Pitts, B.J. und J.N. Pitts, *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*, John Wiley & sons, New York, 1986.
- Fogelqvist, E., Dimethylsulphide (DMS) in the Weddell Sea surface and bottom water, *Mar. Chem.*, **35**, S. 169–177, 1991.
- Georgii, H.-W., *Beeinflussen biogene atmosphärische Schwefelverbindungen das Klima?*, Sitzungsbericht der Wissenschaftlichen Gesellschaft an der Johann-

- Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt, Main, Steiner Verlag, Stuttgart, 1990.
- Gibson, J.A.E., R.C. Garrick, H.R. Burton und A.R. McTaggart, Dimethylsulfide and the alga *Phaeocystis pouchetii* in antarctic coastal waters, *Mar. Biol.*, **104**, S. 339–346, 1990.
- Gillet, R.W., G.P. Ayers, J.P. Ivey und J.L. Gras, Measurement of dimethylsulfide, sulfur dioxide, methansulfonic acid and non sea salt sulfate at Cape Grim Baseline Station, in: *Dimethylsulfide: oceans, atmosphere and climate*, G. Restelli und G. Angeletti (Hrsg.), S. 117–128, Kluwer, Dordrecht, 1993.
- Giovinetto, M.B., N.M. Waters und C.R. Bentley, Dependence of Antarctic surface mass balance on temperature, elevation and distance to open water, *J. Geophys. Res.*, **95**, (D4), S. 3517–3531, 1990.
- Graedel, T.E. und P.J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994.
- Gras, J.L., Condensation nucleus size distribution at Mawson, Antarctica: Microphysics and Chemistry *Atm. Env.*, **27A**, S. 1427–1434, 1993.
- Gravenhorst, G., D. Fellert, H. Hennies, H.G. Bingemer, P. Otto, C. Kleefeld und M. Rex, *Atmosphärisches Dimethylsulfid über dem Antarktischen Schelf*, Bericht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1995.
- Handorf, D., *Zur Parametrisierung der stabilen atmosphärischen Grenzschicht über einem antarktischen Schelfeis*, Dissertation, Universität Berlin, 1996.
- Hatakeyama, S., K. Izumi und H. Akimoto, Yield of SO₂ and formation of aerosols in the photooxidation of DMS under atmospheric conditions, *Atm. Env.*, **19**, S. 135–141, 1985.
- Hausmann, M. und U. Platt, Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, **99**, (D12), S. 25399–25413, 1994.
- Heintzenberg, J. und C. Leck, Seasonal variation of the atmospheric aerosol near the top of the marine boundary layer over Spitsbergen related to the Arctic sulphur cycle, *Tellus*, **46B**, S. 52–67, 1994.
- Honrath, R.E. und D. Jaffe, The seasonal cycle of nitrogen oxides in the Arctic troposphere at Barrow, Alaska, *J. Geophys. Res.*, **97**, (D18), S. 20615–20630, 1992.
- Hopke, P.K., L.A. Barrie, S.-M. Li, M.-D. Cheng, C. Li und Y. Xie, Possible sources and preferred pathways for biogenic and non-sea-salt sulfur for the high Arctic, *J. Geophys. Res.*, **100**, (D8), S. 16595–16603, 1995.
- Hoppel, W.A., Nucleation in the MSA-water vapour system, *Atm. Env.*, **21**, S. 2703–

- 2709, 1987.
- Huebert, B.J., S. Howell, P. Laj, L.E. Johnson, T.S. Bates, P.K. Quinn, V. Yegorow, A.D. Clarke und J.N. Porter, Observations of the atmospheric sulfur cycle on SAGA 3, *J. Geophys. Res.*, **98**, (D9), S. 16985–16995, 1993.
- Hynes, A.J. und P.H. Wine, The atmospheric chemistry of dimethylsulfoxide (DMSO) kinetics and mechanism of the OH+DMSO reaction *J. Atmos. Chem.*, **24**, S. 23–37, 1996.
- Hynes, A.J., P.H. Wine und D.H. Semmes, Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides, *J. Phys. Chem.*, **90**, S. 4148–4156, 1986.
- IPPC (Intergovernmental Panel on Climate Change), *Climate Change 1994: Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios*, J.T. Houghton, L.G. Meira Filho, J. Bruce, Hoesung Lee, B.A. Callander, E. Haites, N. Harris und K. Maskell (Hrsg.), Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- IfAG (Institut für angewandte Geodäsie), *EKSTRÖMISEN, Topographische und Satellitenkarte, 1:50000*, Frankfurt, 1989.
- Jacka, T.H., L. Christou und B.J. Cook, *A data bank of monthly and annual surface temperatures for Antarctica, the Southern Ocean and South Pacific Ocean*, ANARE Research Notes, **22**, 1984.
- Jaenicke, R., V. Dreiling, E. Lehmann, P.K. Koutsenogui und J. Stingl, Condensation nuclei at the German Antarctic Station Georg von Neumayer, *Tellus*, **44B**, S. 311–317, 1992.
- Jefferson, A., D.J. Tanner und F.L. Eisele, Sulfate balance in the remote marine boundary layer, *EOS Supplement, American Geophysical Union Spring Meeting 1996*, **77**, S. S59, 1996.
- Jensen, N.R., J. Hjorth, C. Lohse, H. Skov und G. Restelli, Products and mechanism of the reaction between NO₃ and dimethylsulfide in air, *Atm. Env.*, **25A**, S. 1897–1904, 1991.
- Junge, C.E., Residence time and variability of tropospheric trace gases, *Tellus*, **4**, S. 477–488, 1974.
- Kahl, J.D., J.M. Harris, G.A. Herbert und M.P. Olson, Intercomparison of three long-range trajectory models applied to Arctic haze, *Tellus*, **41B**, S. 524–536, 1989.
- Kaiser, H. und H. Specker, Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren, *Z. anal. Chem.*, **149**, S. 46–66, 1956.

- Karsten, U., Ökophysiologische Untersuchungen zur Salinitäts- und Temperaturtoleranz antarktischer Grünalgen unter besonderer Berücksichtigung des β -Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)-Stoffwechsels, *Berichte zur Polarforschung*, **79**, 1991.
- Keller, M.D., W.K. Bellows und R.R.L. Guillard, Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton, in: *Biogenic sulfur in the environment*, E.S. Saltzman und W.J. Cooper (Hrsg.), S. 167–182, American Chemical Society, Washington, 1989.
- Kirst, G.O., M. Wanzek, R. Haase, S. Rapsomanikis, S. de Mora, G. Schebeske und M.O. Andreae, Ecophysiology of ice algae (Antarctica): Dimethylsulfoniopropionate content and release of dimethylsulfide during ice melt, in: *Dimethylsulfide: oceans, atmosphere and climate*, G. Restelli und G. Angeletti (Hrsg.), S. 23–36, Kluwer, Dordrecht, 1993.
- Kirst, G.O., C. Thiel, H. Wolff, J. Nothnagel, M. Wanzek und R. Ulmke, Dimethylsulfoniopropionat (DMSP) in ice-algae and its possible biological role, *Mar. Chem.*, **35**, S. 381–388, 1991.
- König, G., Roughness length of an Antarctic ice shelf, *Polarforschung*, **55**, S. 27–32, 1985.
- König-Langlo, G. und B. Marx, The meteorological information system at the Alfred-Wegener-Institute, in: *Climate and environmental database systems*, M. Lautenschlager und M. Reinke (Hrsg.), Kluwer Academic Publisher, Norwell, S. 117–125, 1997.
- König-Langlo, G. und A. Herber, The meteorological data of the Neumayer Station (Antarctica) for 1992, 1993 and 1994, *Berichte zur Polarforschung*, **187**, 1996.
- Koga, S. und H. Tanaka, Numerical study of the oxidation process of dimethylsulfide in the marine atmosphere, *J. Atmos. Chem.*, **17**, (3), S. 201–228, 1993.
- Koga, S. und H. Tanaka, Simulations of seasonal variations of sulfur compounds in the remote marine atmosphere, *J. Atmos. Chem.*, **23**, S. 163–192, 1996.
- Kottmeier, C., *Atmosphärische Strömungsvorgänge am Rande der Antarktis*, Habilitation, Universität Hannover, 1988.
- Kottmeier, C. und B. Fay, Trajectories in the Antarctic lower troposphere, *J. Geophys. Res.*, eingereicht, 1997.
- Kottmeier, C. und E. Fahrbach, Wechselwirkungen zwischen Wasser, Eis und Luft in der antarktischen Küstenzone, *Promet*, **1/2**, S. 15–22, 1989.
- Langner, J. und H. Rodhe, A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *J. Atmos. Chem.*, **13**, S. 225–263, 1991.

- LeBras, G. und U. Platt, A possible mechanism for combined chlorine and bromine catalysed destruction of tropospheric ozone in the Arctic, *Geophys. Res. Letts.*, **22**, S. 599–602, 1995.
- Leck, C., U. Larsson, L.E. Bågander, S. Johansson und S. Hajdu, Dimethyl sulfide in the Baltic Sea: Annual variability in relation to biological activity, *J. Geophys. Res.*, **95**, (C3), S. 3353–3363, 1990.
- Leck, C. und C. Persson, The central Arctic Ocean as a source of dimethyl sulfide. seasonal variability in relation to biological activity, *Tellus*, **48B**, S. 156–177, 1996.
- Lehrer, E., *Variabilität der arktischen Aerosolchemie im Verlauf troposphärischer Ozonabnahme-Episoden*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1995.
- Li, S.-M. und L.A. Barrie, Biogenic sulfur aerosol in the Arctic troposphere: 1. Contributions to total sulfate, *J. Geophys. Res.*, **98**, (D11), S. 20613–20622, 1993.
- Li, S.-M., L.A. Barrie und A. Sirois, Biogenic sulfur aerosol in the Arctic troposphere: 2. Trends and seasonal variations, *J. Geophys. Res.*, **98**, (D11), S. 20623–20631, 1993.
- Liss, P.S., G. Malin, S.M. Turner und P.M. Holligan, Dimethyl sulphide and *phaeocystis*: A review, *J. Mar. Syst.*, **5**, S. 41–53, 1994.
- Liss, P.S., G. Malin und S.M. Turner, Production of DMS by marine phytoplankton, in: *Dimethylsulfide: oceans, atmosphere and climate*, G. Restelli und G. Angeletti (Hrsg.), S. 1–14, Kluwer, Dordrecht, 1993.
- Lorenzen-Schmidt, H., U. Platt und W. Unold, *On the influence of halogen oxides on tropospheric ozone chemistry*, Posterpräsentation, IUGG, Boulder, 1995.
- Lovelock, J.E., R.J. Maggs und R.A. Rasmussen, Atmospheric dimethyl sulfide and the natural sulphur cycle, *Nature*, **237**, S. 452–453, 1972.
- Maenhaut, W., G. Ducastel, K. Beyaert und J.E. Hanssen, *Chemical composition of the summer aerosol at Ny-Ålesund, Spitsbergen, and relative contribution of natural and anthropogenic sources to the non-sea-salt sulfate*, Vortrag, Eurotrac-Symposium, Garmisch-Patenkirchen, 1994.
- Markus, T., *Bestimmung von Küstenpolynyen mit Daten passiver Mikrowellensensoren und Abschätzung ihres Einflusses auf Ozean und Atmosphäre*, Dissertation, Universität Bremen, 1995.
- Maroulis, P.J. und A.R. Bandy, Estimate of the contribution of biologically produced dimethyl sulfide to the global sulfur cycle, *Science*, **196**, S. 647–648, 1977.
- Matrai, P.A. und M.D. Keller, Dimethylsulfide in a large-scale coccolithophore

- bloom in the Gulf of Maine, *Cont. Shelf Res.*, **13**, S. 831–843, 1993.
- McTaggart, A.R., H.R. Burton und B.C. Nguyen, Emission and flux of DMS from the Australian Antarctic and Subantarctic Oceans during the 1988/1989 summer, *J. Atmos. Chem.*, **20**, S. 59–69, 1995.
- Minikin, A., *Spurenstoff-glaziologische Untersuchungen von Eisbohrkernen des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis: Bestimmung der Tiefenverteilung und der Kontinentaleffekte ionischer Aerosolkomponenten*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1994.
- Minikin, A., *Ionenchromatographische Messungen von Methansulfonsäure (MSA) im antarktischen Aerosol*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1989.
- Minikin, A., M. Legrand, J. Hall, D. Wagenbach, C. Kleefeld, E. Wolff, E.C. Pasteur und F. Ducroz, Sulfur-containing species (sulfate and MSA) in coastal Antarctic aerosol and precipitation, *J. Geophys. Res.*, eingereicht, 1997.
- Mroz, E.J., M. Alei, J.H. Cappis, P.R. Guthals, A.S. Mason und D.J. Rokop, Antarctic atmospheric tracer experiments, *J. Geophys. Res.*, **94**, (D6), S. 8577–8583, 1989.
- Münnich, K.O. und R. Jaenicke, Luftchemische Untersuchungen an der Georg-von-Neumayer-Station, *Promet*, **19**, S. 48–56, 1989.
- Nguyen, B.C., N. Mihalopoulos und S. Belviso, Seasonal variation of atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, **11**, S. 123–141, 1990.
- Nguyen, B.C., S. Belviso, N. Mihalopoulos, J. Gostan und P. Nival, Dimethyl sulfide production during natural phytoplanktonic blooms, *Mar. Chem.*, **24**, S. 133–141, 1988.
- Pfaff, K., *^2H - und ^{18}O -Gehalte in den Niederschlägen in Abhängigkeit von der meteorologischen Situation im Bereich der Georg-von-Neumayer-Station, Antarktis*, Dissertation, Universität Innsbruck, 1993.
- Phillipot, H.R. und J.W. Zillman, The surface temperature inversion over the Antarctic continent, *J. Geophys. Res.*, **75**, (21), S. 4161–4169, 1970.
- Plane, J.M.C., Gas-phase atmospheric oxidation of biogenic sulfur compounds: A review, in: *Biogenic sulfur in the environment*, E.S. Saltzman und W.J. Cooper (Hrsg.), S. 404–423, American Chemical Society, Washington, 1989.
- Platt, U., H. Lorenzen-Schmidt, W. Unold, E. Lehrer und M. v. König, *Arctic tropospheric ozone chemistry (ARCTOC)*, Environmental Research Programme, Research Area: Physics and chemistry of the troposphere, Progress Report No. 2, 1996.

- Rahn, K.A., E. Joranger, A. Semb und T.J. Conway, High winter concentrations of SO₂ in the Norwegian Arctic and transport from Eurasia, *Nature*, **287**, S. 824–826, 1980.
- Rey, F., *Phytoplankton and its primary production in the northern Barents Sea*, Fiskeri-Havet, Havforskningsinstituttet, **10**, Bergen, 1993.
- Roedel, W., *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- Saltelli, A. und J. Hjorth, Uncertainty and sensitivity analyses of OH-initiated dimethyl sulphide (DMS) oxidation kinetics, *J. Atmos. Chem.*, **21**, S. 187–221, 1995.
- Saltzman, E.S., Ocean/atmosphere cycling of Dimethylsulfide, in: *Ice core studies of global biogeochemical cycles*, R.J. Delmas (Hrsg.), NATO ASI Series, **30**, S. 65–89, 1995.
- Saltzman, E.S., D.L. Savoie, J.M. Prospero und R.G. Zika, Methanesulfonic acid and non-sea salt sulfate in Pacific air: regional and seasonal variations, *J. Atmos. Chem.*, **4**, S. 227–240, 1986.
- Savoie, D.L., J.M. Prospero, R.J. Larsen, F. Huang, M.A. Izaguirre, T. Huang, T.H. Snowdon, L. Custals und C.G. Saanderson, Nitrogen and sulfur species in antarctic aerosols at Mawson, Palmer Station and Marsh (King Georg Island), *J. Atmos. Chem.*, **17**, S. 95–122, 1993.
- Schwertfeger, W., *Weather and climate of the Antarctic*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- Shaw, G.E., Contamination of the Arctic, in: *Topics in atmospheric and interstellar physics and chemistry*, C.F. Boutron (Hrsg.), S. 367–386, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1994.
- Sheppard, J.C., R.J. Hardy und J.F. Hopper, Antarctic hydroxyl radical measurements, *Antarctic Journal of the U.S.*, **18**, S. 243–244, 1983.
- Simmonds, I. und T.H. Jacka, Relationship between the interannual variability of Antarctic sea ice and the southern oscillation, *J. of Climate*, **8**, S. 637–647, 1995.
- Smetacek, V., R. Scharek, L.I. Gordon, H. Eicken, E. Fahrback, G. Rohardt und S. Moore, Early spring phytoplankton blooms in ice platelet layers of the southern Weddell Sea, Antarctica, *Deep-Sea Res.*, **39**, (2), S. 153–168, 1992.
- Staubes-Diederich, R., *Verteilung von Dimethylsulfid, Carbonylsulfid und Schwefelkohlenstoff in Ozean und mariner Atmosphäre*, Dissertation, Universität Frankfurt, 1992.
- Staubes, R. und H.-W. Georgii, Biogenic sulfur compounds in seawater and the atmosphere of the Antarctic region, *Tellus*, **45B**, S. 127–137, 1993.

- Stuedler, P.A. und W. Kijowski, Determination of reduced sulfur gases in air by solid adsorbent preconcentration and gas chromatography, *Anal. Chem.*, **56**, S. 1432–1436, 1984.
- Stordal, F., *Arctic tropospheric ozone chemistry (ARCTOC)*, Environmental Research Programme, Research Area: Physics and chemistry of the troposphere, Progress Report No. 2, 1996.
- Streten, N.A. und A.J. Troup, A synoptic climatology of satellite observed cloud vortices over the southern hemisphere, *Quart. J. R. Met. Soc.*, **99**, S. 56–72, 1973.
- Stull, R.B., *An introduction to boundary layer meteorology*, Kluwer, Dordrecht, 1988.
- Sturges, W.T., G.F. Cota und P.T. Buckley, Bromoform emission from Arctic ice algae, *Nature.*, **358**, S. 660–662, 1992.
- Sturges, W.T., C.W. Sullivan, R.C. Schnell, L.E. Heidt und W.H. Pollock, Bromoalkane production by Antarctic ice algae, *Tellus*, **45B**, S. 120–126, 1993.
- Suhre, K. und R. Rosset, DMS oxidation and turbulent transport in the marine boundary layer: A numerical study, *J. Atmos. Chem.*, **18**, S. 379–395, 1994.
- Thompson, A.M., W.E. Esaias und R.L. Iverson, Two approaches to determining the sea-to-air flux of dimethyl sulfide: Satellite ocean color and a photochemical model with atmospheric measurements, *J. Geophys. Res.*, **95**, (D12), S. 20551–20558, 1990.
- Toumi, R., BrO as a sink for dimethylsulphide in the marine atmosphere, *Geophys. Res. Letts.*, **21**, S. 117–120, 1994.
- Tuncel, G., N.K. Aras und W.H. Zoller, Temporal variations and sources of elements in the South Pole atmosphere, 1. Nonenriched and moderately enriched elements, *J. Geophys. Res.*, **94**, (D10), 13025–13038, 1989.
- Turnipseed, A.A. und A.R. Ravishankara, The atmospheric oxidation of dimethylsulfide: elementary steps in a complex mechanism, in: *Dimethylsulfide: oceans, atmosphere and climate*, G. Restelli und G. Angeletti (Hrsg.), S. 185–195, Kluwer, Dordrecht, 1993.
- Van Loon, H., The half-yearly oscillation in middle and high southern latitudes and the coreless winter, *J. Atmos. Sci.*, **24**, S. 472–486, 1967.
- Vairavamurthy, A., M.O. Andreae und R.L. Iverson, Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by *Hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations, *Limnol. Oceanogr.*, **30**, S. 59–70, 1985.
- Wagenbach, D., Coastal Antarctica: Atmospheric chemical composition and atmospheric transport, in: *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*,

- E.W. Wolff und R.C. Bales (Hrsg.), NATO ASI Series, **43**, S. 173–200, 1996.
- Wagenbach, D., U. Görlach, K. Moser und K.O. Münnich, Coastal Antarctic Aerosol: the seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content, *Tellus*, **40B**, S. 426–436, 1988.
- Wamser, C. und M. Gube-Lenhardt, Klimatische Bedingungen an der Georg-von-Neumayer-Station in der Antarktis, *Promet*, **1/2**, S. 1–6, 1989.
- Warneck, P., *Chemistry of the natural atmosphere*, Academic Press, San Diego, 1988.
- Wessel, S., *Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen*, Dissertation, Universität Bremen, 1996.
- Whelpdale, D.M. und J.L. Moody, Large-scale meteorological regimes and transport processes, in: *The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances*, A.H. Knap (Hrsg.), NATO ASI Series, **297**, S. 3–36, 1990.
- Wolff, E.W., Nitrate in polar ice, in: *Ice core studies of global biogeochemical cycles*, R.J. Delmas (Hrsg.), NATO ASI Series, **30**, S. 195–224, 1995.
- Wylie, D.J., M.J. Harvey, S.J. de Mora, I.S. Boyd und J.B. Liley, Dimethylsulfide and aerosol measurements at Ross Island, Antarctica, in: *Dimethylsulfide: oceans, atmosphere and climate*, G. Restelli und G. Angeletti (Hrsg.), S. 85–94, Kluwer, Dordrecht, 1993.
- Wyputta, U., *Untersuchungen zum Spurenstofftransport in die Antarktis anhand von Messungen an der Georg-von-Neumayer-Station*, Dissertation, Universität Hamburg, 1994.
- Yin, F., D. Grosjean und J.H. Seinfeld, Photooxidation of dimethyl sulfid and dimethyl disulfid, *J. Atmos. Chem.*, **11**, S. 309–399, 1990.
- Yoder, J.A., C.R. McClain und G.C. Feldman, Annual cycles of phytoplankton chlorophyll concentrations in the global ocean: A satellite view, *Global Biogeochem. Cycles*, **7**, (1), S. 181–193, 1993.
- Yvon, S.A., J.M.C. Plane, C.-F. Nien, D.J. Cooper und E.S. Saltzman, Interaction between nitrogen and sulfur cycles in the polluted marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, **101**, (D1), S. 1379–1386, 1996.
- Zwally, H.J., Observing polar-ice variability, *Annals of Glaciology*, **5**, S. 191–198, 1984.

Datenanhang

A. DMS-Daten von Ant92

Datum	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
22.06.1992	174	6,9	9,1	8
25.06.1992	177	63,5	42,4	52,95
26.06.1992	178	59,5	74,5	67
27.06.1992	179	37,7	40,4	39,05
30.06.1992	182	9,6	10,9	10,25
01.07.1992	183	9	10	9,5
03.07.1992	185	9	8,4	8,7
05.07.1992	187	5,6	7,6	6,6
06.07.1992	188	6,2	8,3	7,25
07.07.1992	189	10,7	8,8	9,75
08.07.1992	190	8,8	6,5	7,65
09.07.1992	191	38,7	7,7	23,2
10.07.1992	192	5,2	5	5,1
11.07.1992	193	4,8	2,7	3,75
12.07.1992	194	6,5	4	5,25
14.07.1992	196	1,2	0,9	1,05
16.07.1992	198	2	1,2	1,6
18.07.1992	200	2,06	1,63	1,85
20.07.1992	202	2,5	2,62	2,56
21.07.1992	203	3,12	2,55	2,84
22.07.1992	204	1,99	3,07	2,53
23.07.1992	205	1,22	1,15	1,19
24.07.1992	206	2,06	1,52	1,79
25.07.1992	207	2,02	0,88	1,45
26.07.1992	208	1,02	1,48	1,25
28.07.1992	210	0,93	1,95	1,44
30.07.1992	212	1,57	1,82	1,7
31.07.1992	213	1,02	1,09	1,06
01.08.1992	214	3,28	2,65	2,97
03.08.1992	216	0,87	0,84	0,86

Datum	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
04.08.1992	217	1,12	0,7	0,91
05.08.1992	218	0,55	0,41	0,48
06.08.1992	219	1,14	-	1,14
07.08.1992	220	0,52	1,47	1
08.08.1992	221	0,45	0,39	0,42
10.08.1992	223	0,42	0,22	0,32
12.08.1992	225	1,06	-	1,06
14.08.1992	227	0,17	0,19	0,18
16.08.1992	229	0,81	0,67	0,74
17.08.1992	230	0,46	0,25	0,36
18.08.1992	231	0,57	0,28	0,43
19.08.1992	232	0,47	0,69	0,58
20.08.1992	233	0,29	-	0,29
21.08.1992	234	0,59	0,75	0,67
22.08.1992	235	0,95	0,88	0,92
23.08.1992	236	1,06	0,57	0,82
24.08.1992	237	0,57	-	0,57
25.08.1992	238	0,99	1,45	1,22
26.08.1992	239	0,91	-	0,91
27.08.1992	240	0,88	1,61	1,25
28.08.1992	241	1,5	-	1,5
29.08.1992	242	0,9	0,8	0,85
30.08.1992	243	0,87	-	0,87
31.08.1992	244	0,83	1,03	0,93
01.09.1992	245	0,73	0,73	0,73
02.09.1992	246	2,32	0,85	1,59
03.09.1992	247	1,45	-	1,45
04.09.1992	248	0,91	0,9	0,91
05.09.1992	249	2,22	2,02	2,12
06.09.1992	250	1,4	1,64	1,52
07.09.1992	251	1,03	-	1,03
08.09.1992	252	0,64	-	0,64
09.09.1992	253	0,38	-	0,38
10.09.1992	254	0,44	0,51	0,48
11.09.1992	255	0,4	-	0,4
12.09.1992	256	1,09	-	1,09
13.09.1992	257	0,59	-	0,59
14.09.1992	258	0,53	0,73	0,63
15.09.1992	259	0,44	-	0,44
16.09.1992	260	0,63	0,56	0,6
17.09.1992	261	1	-	1
18.09.1992	262	0,94	0,85	0,9
19.09.1992	263	0,75	0,79	0,77
20.09.1992	264	1,11	0,85	0,98

Datum	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
21.09.1992	265	0,36	–	0,36
22.09.1992	266	0,95	1,05	1
23.09.1992	267	0,87	–	0,87
24.09.1992	268	1,44	–	1,44
25.09.1992	269	0,28	–	0,28
26.09.1992	270	39,47	–	39,47
28.09.1992	272	21,21	–	21,21
02.10.1992	276	12,57	–	12,57
03.10.1992	277	22,95	–	22,95
04.10.1992	278	20,95	–	20,95
05.10.1992	279	0,32	0,4	0,36
06.10.1992	280	0,59	0,44	0,52
07.10.1992	281	0,51	0,54	0,53
08.10.1992	282	0,62	0,61	0,62
09.10.1992	283	0,6	0,4	0,5
10.10.1992	284	1,09	0,87	0,98
11.10.1992	285	0,58	0,54	0,56
12.10.1992	286	0,8	0,89	0,85
13.10.1992	287	0,73	0,44	0,59
14.10.1992	288	0,38	0,53	0,46
15.10.1992	289	1,12	1,11	1,12
16.10.1992	290	4,83	5,78	5,31
17.10.1992	291	0,88	0,72	0,8
18.10.1992	292	1,1	0,99	1,05
19.10.1992	293	0,54	0,73	0,64
20.10.1992	294	0,8	0,88	0,84
21.10.1992	295	0,6	0,96	0,78
22.10.1992	296	0,47	0,59	0,53
23.10.1992	297	0,81	–	0,81
25.10.1992	299	0,62	0,93	0,78
26.10.1992	300	0,86	0,47	0,67
27.10.1992	301	0,8	1,48	1,14
28.10.1992	302	0,69	0,7	0,7
29.10.1992	303	0,66	–	0,66
30.10.1992	304	0,84	0,66	0,75
31.10.1992	305	1,24	0,64	0,94
01.11.1992	306	0,41	0,26	0,34
02.11.1992	307	0,46	0,56	0,51
03.11.1992	308	0,32	0,39	0,36
04.11.1992	309	0,47	0,42	0,45
05.11.1992	310	0,78	0,63	0,71
06.11.1992	311	0,59	0,5	0,55
09.11.1992	314	0,45	–	0,45
10.11.1992	315	0,4	0,64	0,52

Datum	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
11.11.1992	316	0,35	0,39	0,37
12.11.1992	317	0,39	0,48	0,44
13.11.1992	318	0,55	0,61	0,58
14.11.1992	319	0,48	0,27	0,38
15.11.1992	320	0,52	1,1	0,81
16.11.1992	321	1,3	1,08	1,19
17.11.1992	322	0,83	1,14	0,99
19.11.1992	324	0,24	0,29	0,27
20.11.1992	325	0,46	0,87	0,67
21.11.1992	326	0,88	0,48	0,68
22.11.1992	327	0,38	0,68	0,53
25.11.1992	330	0,42	0,67	0,55
26.11.1992	331	0,17	0,37	0,27
27.11.1992	332	0,22	0,24	0,23
28.11.1992	333	0,39	0,51	0,45
29.11.1992	334	0,86	0,59	0,73
30.11.1992	335	0,28	-	0,28
01.12.1992	336	0,35	-	0,35
02.12.1992	337	0,27	0,31	0,29
03.12.1992	338	0,23	0,4	0,32
04.12.1992	339	0,93	1,19	1,06
05.12.1992	340	23,42	23,49	23,46
06.12.1992	341	0,26	0,42	0,34
10.12.1992	345	3,11	-	3,11
16.12.1992	351	2,91	-	2,91
18.12.1992	353	0,59	-	0,59
22.12.1992	357	1,7	-	1,7
26.12.1992	361	2,42	-	2,42
03.01.1993	369	2,86	-	2,86
07.01.1993	373	74,46	-	74,46
12.01.1993	378	67,2	-	67,2
15.01.1993	381	8,14	-	8,14
19.01.1993	385	35,15	-	35,15
23.01.1993	389	6,15	-	6,15
27.01.1993	393	1,68	-	1,68
01.02.1993	398	27,35	-	27,35

B. DMS-Daten von Ark94

Datum	Uhrzeit	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
22.03.	09:30	81,4	0,2	0,3	0,25
24.03.	09:20	83,4	0,1	0,1	0,1
26.03.	18:40	85,8	0,7	–	0,7
27.03.	19:30	86,8	0,1	–	0,1
28.03.	11:35	87,5	0,5	0,6	0,55
28.03.	21:20	87,9	0,5	0,9	0,7
29.03.	10:35	88,4	0,5	0,5	0,5
29.03.	14:55	88,6	0,3	0,3	0,3
29.03.	21:45	88,9	0,5	0,5	0,5
30.03.	10:30	89,4	0,4	–	0,4
30.03.	15:35	89,7	0,6	0,6	0,6
30.03.	20:30	89,9	0,5	0,7	0,6
31.03.	11:10	90,5	0,6	–	0,6
31.03.	20:55	90,9	0,3	–	0,3
01.04.	10:25	91,4	0,4	0,5	0,45
01.04.	20:20	91,9	1,2	1,3	1,25
02.04.	11:10	92,5	1,4	1,4	1,4
02.04.	19:45	92,8	0,3	0,6	0,45
03.04.	11:05	93,5	0,3	0,6	0,45
03.04.	20:30	93,9	0,5	0,5	0,5
04.04.	10:55	94,5	4	4,2	4,1
04.04.	16:05	94,7	11,3	8,3	9,8
04.04.	21:35	94,9	8,6	11,8	10,2
05.04.	11:05	95,5	0,6	0,5	0,55
05.04.	15:45	95,7	0,3	0,3	0,3
05.04.	22:50	97	0,4	0,3	0,35
06.04.	08:45	96,4	0,1	0,1	0,1
06.04.	13:35	96,6	0,3	0,2	0,25
06.04.	18:05	96,8	0,2	0,1	0,15
07.04.	10:30	97,4	0,2	0,2	0,2
07.04.	19:35	97,8	0,4	0,3	0,35
08.04.	10:35	98,4	0,5	0,3	0,4
08.04.	22:00	98,9	0,2	0,2	0,2
09.04.	11:05	99,5	0,2	0,2	0,2
09.04.	21:15	99,9	0,2	0,1	0,15
10.04.	10:55	100,5	0,1	0,1	0,1
10.04.	19:30	100,8	0,2	0,3	0,25
11.04.	21:50	101,9	3,6	4,3	3,95
12.04.	09:50	102,4	2,5	2,6	2,55
12.04.	21:10	102,9	1,5	0,7	1,1

Datum	Uhrzeit	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
13.04.	10:30	103,4	4,5	-	4,5
13.04.	14:50	103,6	8,6	8,1	8,35
13.04.	19:20	103,8	6,3	8,1	7,2
14.04.	03:25	104,1	6,2	2,4	4,3
14.04.	10:25	104,4	2,2	3,3	2,75
14.04.	15:55	104,7	11	13,9	12,45
14.04.	21:25	104,9	28,2	15	21,6
15.04.	11:45	105,5	61,6	66,5	64,05
15.04.	22:25	105,9	19,3	17,7	18,5
16.04.	09:15	106,4	96,7	85,8	91,25
16.04.	14:35	106,6	76,6	-	76,6
16.04.	19:50	106,8	19,7	17,3	18,5
17.04.	10:50	107,5	5,8	12,4	9,1
17.04.	16:00	107,7	5	5,7	5,35
17.04.	22:45	108	8,2	6,8	7,5
18.04.	09:50	108,4	1,2	1	1,1
18.04.	16:30	108,7	4,5	2,1	3,3
18.04.	21:20	108,9	2,7	2,1	2,4
19.04.	10:00	109,4	4,4	6,8	5,6
19.04.	14:40	109,6	11,4	15,3	13,35
20.04.	21:15	110,9	4,4	13,1	8,75
21.04.	10:25	111,4	2,6	4,8	3,7
21.04.	16:00	111,7	1,9	2,8	2,35
22.04.	15:45	112,7	1,1	0,8	0,95
23.04.	22:45	114	1,7	2,3	2
24.04.	21:50	114,9	2,3	2,2	2,25
25.04.	19:35	115,8	5,7	6	5,85
26.04.	10:50	116,5	5,6	4,2	4,9
26.04.	20:55	116,9	3,2	2,5	2,85
27.04.	10:45	117,5	13,9	22,4	18,15
27.04.	16:40	117,7	9,4	10,2	9,8
27.04.	21:55	117,9	29,3	36,2	32,75
28.04.	10:45	118,5	62,7	68,2	65,45
28.04.	16:00	118,7	75	45,1	60,05
28.04.	22:15	118,9	139,4	147,3	143,35
29.04.	11:00	119,5	4,8	-	4,8
29.04.	15:50	119,7	6	5,3	5,65
29.04.	22:10	119,9	1,7	-	1,7
30.04.	09:45	120,4	2	-	2
30.04.	15:20	120,6	2,6	1,1	1,85
30.04.	21:15	120,9	1,1	3,5	2,3
01.05.	11:10	121,5	57,2	47	52,1
01.05.	15:20	121,6	43,3	52,5	47,9
01.05.	22:20	121,9	75,5	62,8	69,15

Datum	Uhrzeit	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
02.05.	10:20	122,4	21,8	16,4	19,1
02.05.	15:20	122,6	19,6	23	21,3
02.05.	23:40	123	12,2	11,7	11,95
03.05.	10:10	123,4	8,2	6,4	7,3
03.05.	15:20	123,6	5,4	-	5,4
03.05.	21:40	123,9	20,3	31,3	25,8
04.05.	10:00	124,4	8,5	5,3	6,9
04.05.	15:20	124,6	5,8	5,4	5,6
04.05.	21:20	124,9	7,6	7,7	7,65
05.05.	09:20	125,4	3,7	-	3,7
05.05.	15:20	125,6	5,8	4,6	5,2
06.05.	00:00	126	5,8	4,7	5,25
06.05.	08:40	126,4	6,9	12,7	9,8
06.05.	15:20	126,6	22,3	14,1	18,2
06.05.	21:25	126,9	18,6	26	22,3
07.05.	10:25	127,4	17,4	14,1	15,75
07.05.	15:15	127,6	3,5	4,4	3,95
07.05.	21:10	127,9	1,2	-	1,2
08.05.	10:20	128,4	1,4	-	1,4
08.05.	15:15	128,6	6,3	11	8,65
08.05.	22:30	128,9	34,6	44,2	39,4
09.05.	10:05	129,4	19,3	-	9,65
09.05.	15:20	129,6	17,6	29,5	23,55
09.05.	22:40	129,9	12,4	8,4	10,4

C. DMS-Daten von Ark95

Datum	Uhrzeit	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
19.4.	19:20	109,9	0,5	0,9	0,7
20.4.	11:40	110,4	0,9	0,9	0,9
21.4.	21:10	111,9	0,5	-	0,5
23.4.	16:15	113,5	1,6	1,4	1,5
24.4.	10:00	114,4	0,8	0,4	0,6
24.4.	20:25	114,9	0,4	-	0,4
27.4.	09:50	117,4	1,9	-	1,9
27.4.	23:05	117,9	5	5,7	5,35
28.4.	09:30	118,4	20,7	28,7	24,7
28.4.	23:10	118,9	25,9	21,9	23,9
29.4.	09:30	119,4	22,4	20,4	21,4
29.4.	19:15	119,8	21,8	25,2	23,5
30.4.	10:45	120,4	34,3	37	35,65
30.4.	22:45	120,9	52,7	35	43,85
1.5.	06:45	121,4	63,8	71,5	67,65
1.5.	20:30	121,9	84,3	90	87,15
2.5.	06:45	122,4	62,4	76,8	69,6
2.5.	20:25	122,9	10,1	14,3	12,2
3.5.	07:00	123,4	17,3	16,2	16,75
3.5.	21:20	123,9	28,1	40,9	34,5
4.5.	07:05	124,4	84,1	87,5	85,8
4.5.	22:55	124,9	10,2	11,6	10,9
5.5.	06:55	125,4	3,6	4,9	4,25
5.5.	21:15	125,9	4,6	5,6	5,1
6.5.	06:55	126,4	3	2,5	2,75
6.5.	22:35	126,9	4,9	4,1	4,5
7.5.	10:30	127,4	21,9	41,2	31,55
7.5.	21:05	127,9	22,3	40,2	31,25
8.5.	07:00	128,4	46,2	-	46,2
8.5.	22:40	128,9	23,9	34,2	29,05
9.5.	09:05	129,4	9,3	20,8	15,05
9.5.	22:05	129,9	17,5	19,7	18,6
10.5.	06:55	130,4	6,7	6,6	6,65
10.5.	21:10	130,9	2,9	1,9	2,4
11.5.	06:55	131,4	11,8	12,5	12,15
11.5.	23:00	131,9	56,5	22,9	39,7
12.5.	09:10	132,4	41,3	-	41,3
12.5.	21:35	132,9	47,4	46,9	47,15
13.5.	06:50	133,4	49,9	25	37,45
13.5.	22:50	133,9	39,6	21	30,3

Datum	Uhrzeit	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
14.5.	08:50	134,4	25,1	23,9	24,5
14.5.	20:40	134,9	22,8	24,7	23,75
15.5.	06:45	135,4	21,9	21,6	21,75
15.5.	22:25	135,9	12,9	3,4	8,15
16.5.	09:00	136,4	5,3	5,2	5,25
16.5.	21:35	136,9	61,8	-	61,8
17.5.	06:55	137,4	84,1	83,8	83,95
17.5.	21:45	137,9	84,5	103,7	94,1
18.5.	08:55	138,4	63,9	66,3	65,1
18.5.	22:30	138,9	37,9	40,8	39,35
19.5.	06:40	139,4	116,9	5,7	61,3
19.5.	23:20	139,9	22,9	27,2	25,05
20.5.	08:40	140,4	24	25,1	24,55
20.5.	21:25	140,9	110,2	112,2	111,2
21.5.	06:45	141,4	209,5	48,2	128,85
21.5.	21:20	141,9	77,8	115,7	96,75
22.5.	08:55	142,4	118,2	159,3	138,75
22.5.	22:00	142,9	179,3	98,9	139,1
23.5.	06:45	143,4	24,9	12,9	18,9
23.5.	20:25	143,9	30,9	34,4	32,65
24.5.	08:50	144,4	64,2	65,8	65
24.5.	21:10	144,9	133,8	127	130,4
25.5.	06:40	145,4	19,9	21,2	20,55
25.5.	21:10	145,9	31,1	32,1	31,6
26.5.	08:45	146,4	17,2	18,9	18,05
26.5.	20:55	146,9	42,2	46,4	44,3
27.5.	07:00	147,4	121,1	130,8	125,95
27.5.	20:05	147,9	37,6	46,7	42,15
28.5.	09:05	148,4	20	21,6	20,8
28.5.	21:10	148,9	19,2	19,8	19,5
29.5.	07:00	149,4	10,7	17,4	14,05
29.5.	21:10	149,9	8	5,8	6,9
30.5.	08:50	150,4	10,5	9,4	9,95
30.5.	20:40	150,9	8,3	9	8,65
31.5.	06:55	151,4	5,2	5	5,1
31.5.	22:15	151,9	9,7	6	7,85
1.6.	08:40	152,4	2,8	2,5	2,65
1.6.	22:10	152,9	14,2	13,8	14
2.6.	06:55	153,4	4,5	4	4,25
2.6.	19:10	153,9	43,8	28,2	36
3.6.	10:35	154,4	74,6	88,5	81,55
3.6.	21:15	154,9	31,6	45,7	38,65
4.6.	06:55	155,4	42,3	10,7	26,5
4.6.	20:35	155,9	7,2	9,3	8,25

Datum	Uhrzeit	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
5.6.	06:55	156,4	8,6	8	8,3
5.6.	21:35	156,9	9,1	3,6	6,35
6.6.	06:55	157,4	2,6	2,1	2,35
6.6.	22:25	157,9	17,9	13,8	15,85
7.6.	09:05	158,4	16,1	11,5	13,8
7.6.	22:00	158,9	14,8	21,2	18
8.6.	07:05	159,4	12,8	15,5	14,15
8.6.	22:30	159,9	17,7	7,5	12,6
9.6.	08:50	160,4	6,1	2,6	4,35
10.6.	20:00	161,9	6	3,7	4,85

D. DMS-Daten von Ark95/474m

Datum	Uhrzeit	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
25.4.	14:55	115,5	0,5	-	0,5
27.4.	15:25	117,5	6,3	4,5	5,4
28.4.	15:25	118,5	17,3	16,7	17
29.4.	13:45	119,5	21	18,9	19,95
30.4.	15:20	120,5	15,1	35,3	25,2
1.5.	15:15	121,5	19,1	41,8	30,45
2.5.	09:40	122,4	24,4	32,2	28,3
2.5.	19:15	122,9	7,9	17,9	12,9
3.5.	09:15	123,4	3,7	44,2	23,95
3.5.	19:15	123,9	26,5	46,1	36,3
4.5.	09:25	124,4	41,1	73,1	57,1
4.5.	19:15	124,9	5	14,2	9,6
5.5.	09:20	125,4	2,6	3,8	3,2
5.5.	19:15	125,9	4,4	3,4	3,9
8.5.	09:30	128,4	9,5	8,9	9,2
8.5.	19:20	128,9	11,6	1,4	6,5
9.5.	10:30	129,4	18,4	6,5	12,45
10.5.	15:20	130,5	0,5	1,8	1,15
12.5.	15:20	132,5	31,1	23,6	27,35
13.5.	09:45	133,4	8,9	8,5	8,7
13.5.	19:15	133,9	19,6	-	19,6
14.5.	09:35	134,4	15,9	10,8	13,35
14.5.	15:15	134,9	9,4	9,6	9,5
15.5.	09:45	135,4	9,8	5,6	7,7
15.5.	19:15	135,9	8,2	4,2	6,2
16.5.	10:15	136,4	2,6	2	2,3
16.5.	19:15	136,9	1	2	1,5
17.5.	09:35	137,4	14,8	12,1	13,45
17.5.	19:15	137,9	21,1	20,1	20,6
18.5.	09:05	138,4	11	7,9	9,45
18.5.	19:15	138,9	24,4	18,2	21,3
19.5.	09:25	139,4	67,7	41,9	54,8
19.5.	19:15	139,9	3,4	2,7	3,05
20.5.	09:45	140,4	36,3	26,4	31,35
20.5.	19:15	140,9	29	32,8	30,9
21.5.	10:00	141,4	16,3	20,5	18,4
21.5.	19:15	141,9	25,4	25,1	25,25
22.5.	09:15	142,4	46	25,3	35,65
22.5.	19:15	142,9	86	60,3	73,15
23.5.	09:25	143,4	14,8	10,8	12,8

Datum	Uhrzeit	TdJ	Messung 1 (pptv)	Messung 2 (pptv)	Mittelwert (pptv)
23.5.	19:10	143,9	17	8,3	12,65
24.5.	09:10	144,4	24,8	17,7	21,25
24.5.	19:10	144,9	26,5	16,7	21,6
25.5.	09:25	145,4	5	5,9	5,45
25.5.	19:10	145,9	3,8	5,4	4,6
26.5.	09:15	146,4	4,9	4	4,45
26.5.	19:10	146,9	19,8	15,2	17,5
27.5.	10:15	147,4	223,9	189,4	206,65
27.5.	19:10	147,9	17,6	18,1	17,85
28.5.	09:35	148,4	27,7	4,6	16,15
28.5.	19:10	148,9	3,7	4,2	3,95
29.5.	09:20	149,4	10,1	6,3	8,2
29.5.	19:10	149,9	6,5	4,6	5,55
30.5.	09:25	150,4	6,6	4,1	5,35
30.5.	19:10	150,9	3,9	2,5	3,2
31.5.	09:20	151,4	2,3	1,5	1,9
31.5.	19:10	151,9	2,4	2,4	2,4
1.6.	09:35	152,4	1,1	1,4	1,25
1.6.	19:10	152,9	1,4	2,1	1,75
2.6.	10:00	153,4	5,1	3	4,05
2.6.	19:10	153,9	13,3	15	14,15
3.6.	09:20	154,4	53,9	19,4	36,65
3.6.	19:10	154,9	14	6,7	10,35
4.6.	09:25	155,4	11,1	8,5	9,8
4.6.	19:10	155,9	6,5	7,4	6,95
5.6.	09:15	156,4	1,1	1,9	1,5
5.6.	19:10	156,9	3,8	1,4	2,6
6.6.	09:05	157,4	1,4	2,4	1,9
6.6.	19:10	157,9	1,5	0,7	1,1
7.6.	09:00	158,4	2,3	1,9	2,1
7.6.	19:10	158,9	8,5	4,5	6,5
8.6.	09:30	159,4	5,3	10,8	8,05
8.6.	19:10	159,9	5,4	11	8,2
9.6.	09:30	160,4	5,9	4,1	5
9.6.	19:10	160,9	5,7	4,8	5,25
10.6.	10:00	161,4	0,6	3,4	2

Danksagung

Während meiner Arbeit über den 'Atem der Meere' haben mich eine Vielzahl von Menschen begleitet. Ohne ihre Mitwirkung wäre die vorliegende Dissertation nicht entstanden, hätten die aufwendigen Meßkampagnen nicht durchgeführt werden können. Ich danke

Herrn Prof. Dr. O. Schrems, meinem Doktorvater, für seine Unterstützung, welche die Durchführung des 'DMS-Projektes' überhaupt erst ermöglichte und für seine Geduld, die er über allen Irritationen hinsichtlich meiner Terminvorgaben nicht verloren hatte

Herrn Prof. Dr. G. Gravenhorst vom Institut für Bioklimatologie der Universität Göttingen, meinem Koreferenten, für die Heranführung an die Atmosphärenchemie der biogenen Schwefelverbindungen

Herrn Dr. H. Bingemer vom Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt für seine unverzichtbare Mithilfe bei der Spurensuche

meinen Überwinterungs-Kollegen und den Sommergästen der Neumayer-Station für ihre Unterstützung der gewichtigen 'Luftchemie Kleefeld'

Frau S. Unverricht und Herrn Th. Bluszsc für ihre Mitwirkung bei der Vorbereitung der Meßkampagnen, gerade ihr Einsatz im Vorfeld meiner Überwinterung blieb von mir nur wenig beachtet

den Überwinterern der Koldewey-Station Frau U. Schwarz und Herrn H. Schütt für ihre vielfältigen Hilfestellungen bei, im weitesten Sinne, logistischen Problemen

Herrn Dr. A. Minikin und Herrn Dr. G. König-Langlo für ihre allzeit ganz spontane Diskussionsbereitschaft und den resultierenden Anmerkungen im Manuskript

Herrn Dr. R. Weller und Herrn Dr. M. Kriews, daß sie all meine Fragen geduldig anhörten – und auch beantworteten

Kerstin Stebel und Katja Riedel für die anregende Atmosphäre, sowie Volker Wagner und allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für ihre Freundschaft und Kollegialität

für die Ablenkung von der reinen Wissenschaft der mittäglichen Kaffeerunde im 'Caspar David' und dem 'ÜWI-Stammtisch'

Herrn Dr. D. Wagenbach vom Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg für die – soweit ich mich erinnern kann – mitternächtlichen Diskussionen während der Anfangsphase meiner Promotion

Herrn Dr. Ch. Brühl vom MPI für Chemie in Mainz für die Überlassung der modellierten Hydroxylradikal-Konzentrationen

Silke und meinen Eltern, daß sie mir während dieser Zeit verständnisvoll zur Seite standen

Folgende Hefte der Reihe „Berichte zur Polarforschung“ sind bisher erschienen:

- * **Sonderheft Nr. 1/1981** – „Die Antarktis und ihr Lebensraum“,
Eine Einführung für Besucher – Herausgegeben im Auftrag von SCAR
- Heft Nr. 1/1982** – „Die Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“,
zusammengestellt von Heinz Kohnen
- * **Heft Nr. 2/1982** – „Deutsche Antarktis-Expedition 1980/81 mit FS 'Meteor'“,
First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Liste der Zooplankton- und Mikronektonnetzfüge
zusammengestellt von Norbert Klages
- Heft Nr. 3/1982** – „Digitale und analoge Krill-Echolot-Rohdatenerfassung an Bord des Forschungs-
schiffes 'Meteor'“ (im Rahmen von FIBEX 1980/81, Fahrtabschnitt ANT III), von Bodo Morgenstern
- Heft Nr. 4/1982** – „Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“,
Liste der Planktonfänge und Lichtstärkemessungen
zusammengestellt von Gerd Hubold und H. Eberhard Drescher
- * **Heft Nr. 5/1982** – „Joint Biological Expedition on RRS 'John Biscoe', February 1982“,
by G. Hempel and R. B. Heywood
- * **Heft Nr. 6/1982** – „Antarktis-Expedition 1981/82 (Unternehmen 'Eiswarte')“,
zusammengestellt von Gode Gravenhorst
- Heft Nr. 7/1982** – „Marin-Biologisches Begleitprogramm zur Standorterkundung 1979/80 mit MS 'Polarsirke' (Pre-Site Survey)“ – Stationslisten der Mikronekton- und Zooplanktonfänge sowie der Bodenfischerei
zusammengestellt von R. Schneppenheim
- Heft Nr. 8/1983** – „The Post-Fibex Data Interpretation Workshop“,
by D. L. Cram and J.-C. Freytag with the collaboration of J. W. Schmidt, M. Mall, R. Kresse, T. Schwinghammer
- * **Heft Nr. 9/1983** – „Distribution of some groups of zooplankton in the inner Weddell Sea in summer 1979/80“,
by I. Hempel, G. Hubold, B. Kaczmaruk, R. Keller, R. Weigmann-Haass
- Heft Nr. 10/1983** – „Fluor im antarktischen Ökosystem“ – DFG-Symposium November 1982
zusammengestellt von Dieter Adelung
- Heft Nr. 11/1983** – „Joint Biological Expedition on RRS 'John Biscoe', February 1982 (II)“,
Data of micronekton and zooplankton hauls, by Uwe Piatkowski
- Heft Nr. 12/1983** – „Das biologische Programm der ANTARKTIS-I-Expedition 1983 mit FS 'Polarstern'“,
Stationslisten der Plankton-, Benthos- und Grundscheppnetzfüge und Liste der Probenahme an Robben
und Vögeln, von H. E. Drescher, G. Hubold, U. Piatkowski, J. Plötz und J. Voß
- * **Heft Nr. 13/1983** – „Die Antarktis-Expedition von MS 'Polarbjörn' 1982/83“ (Sommerkampagne zur
Atka-Bucht und zu den Kraul-Bergen), zusammengestellt von Heinz Kohnen
- * **Sonderheft Nr. 2/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition von FS 'Polarstern' (Kapstadt, 20. Januar 1983 –
Rio de Janeiro, 25. März 1983)“, Bericht des Fahrtleiters Prof. Dr. Gotthilf Hempel
- Sonderheft Nr. 3/1983** – „Sicherheit und Überleben bei Polarexpeditionen“,
zusammengestellt von Heinz Kohnen
- * **Heft Nr. 14/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition (ANTARKTIS I) von FS 'Polarstern' 1982/83“,
herausgegeben von Gotthilf Hempel
- Sonderheft Nr. 4/1983** – „On the Biology of Krill *Euphausia superba*“ – Proceedings of the Seminar
and Report of the Krill Ecology Group, Bremerhaven 12.-16. May 1983, edited by S. B. Schnack
- Heft Nr. 15/1983** – „German Antarctic Expedition 1980/81 with FRV 'Walther Herwig' and RV 'Meteor'“ –
First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Data of micronekton and zooplankton hauls
by Uwe Piatkowski and Norbert Klages
- Sonderheft Nr. 5/1984** – „The observatories of the Georg von Neumayer Station“, by Ernst Augstein
- Heft Nr. 16/1984** – „FIBEX cruise zooplankton data“,
by U. Piatkowski, I. Hempel and S. Rakusa-Suszczewski
- Heft Nr. 17/1984** – „Fahrtbericht (cruise report) der 'Polarstern'-Reise ARKTIS I, 1983“,
von E. Augstein, G. Hempel und J. Thiede
- Heft Nr. 18/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS 'Polarstern' 1983/84“,
Bericht von den Fahrtabschnitten 1, 2 und 3, herausgegeben von D. Fütterer
- Heft Nr. 19/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS 'Polarstern' 1983/84“,
Bericht vom Fahrtabschnitt 4, Punta Arenas-Kapstadt (Ant-II/4), herausgegeben von H. Kohnen
- Heft Nr. 20/1984** – „Die Expedition ARKTIS II des FS 'Polarstern' 1984, mit Beiträgen des FS 'Valdivia'
und des Forschungsflugzeuges 'Falcon 20' zum Marginal Ice Zone Experiment 1984 (MIZEX)“,
von E. Augstein, G. Hempel, J. Schwarz, J. Thiede und W. Weigel
- Heft Nr. 21/1985** – „Euphausiid larvae in plankton samples from the vicinity of the Antarctic Peninsula,
February 1982“, by Sigrid Marschall and Elke Mizdalski

- Heft Nr. 22/1985** – „Maps of the geographical distribution of macrozooplankton in the Atlantic sector of the Southern Ocean“, by Uwe Piatkowski
- Heft Nr. 23/1985** – „Untersuchungen zur Funktionsmorphologie und Nahrungsaufnahme der Larven des Antarktischen Krills *Euphausia superba* Dana“, von Hans-Peter Marschall
- Heft Nr. 24/1985** – „Untersuchungen zum Periglazial auf der König-Georg-Insel Südshetlandinseln/ Antarktika. Deutsche physiogeographische Forschungen in der Antarktis. – Bericht über die Kampagne 1983/84“, von Dietrich Barsch, Wolf-Dieter Blümel, Wolfgang Flügel, Roland Mäusbacher, Gerhard Stäblein, Wolfgang Zick
- * **Heft Nr. 25/1985** – „Die Expedition ANTARKTIS III mit FS 'Polarstern' 1984/85“, herausgegeben von Gotthilf Hempel
- * **Heft Nr. 26/1985** – „The Southern Ocean“; A survey of oceanographic and marine meteorological research work by Hellmer et al.
- Heft Nr. 27/1986** – „Spätpleistozäne Sedimentationsprozesse am antarktischen Kontinentalhang vor Kapp Norvegia, östliche Weddell-See“, von Hannes Grobe
- Heft Nr. 28/1986** – „Die Expedition ARKTIS III mit 'Polarstern' 1985“, mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Rainer Gersonde
- * **Heft Nr. 29/1986** – „5 Jahre Schwerpunktprogramm 'Antarktisforschung' der Deutschen Forschungsgemeinschaft.“ Rückblick und Ausblick. Zusammengestellt von Gotthilf Hempel, Sprecher des Schwerpunktprogramms
- Heft Nr. 30/1986** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station for 1981 and 1982“, by Marianne Gube and Friedrich Obleitner
- Heft Nr. 31/1986** – „Zur Biologie der Jugendstadien der Notothenioidei (Pisces) an der Antarktischen Halbinsel“, von A. Kellermann
- Heft Nr. 32/1986** – „Die Expedition ANTARKTIS-IV mit FS 'Polarstern' 1985/86“, mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Dieter Fütterer
- Heft Nr. 33/1987** – „Die Expedition ANTARKTIS-IV mit FS 'Polarstern' 1985/86 – Bericht zu den Fahrtabschnitten ANT-IV/3-4“, von Dieter Karl Fütterer
- Heft Nr. 34/1987** – „Zoogeographische Untersuchungen und Gemeinschaftsanalysen an antarktischem Makroplankton“, von U. Piatkowski
- Heft Nr. 35/1987** – „Zur Verbreitung des Meso- und Makrozooplanktons in Oberflächenwasser der Weddell See (Antarktis)“, von E. Boysen-Ennen
- Heft Nr. 36/1987** – „Zur Nahrungs- und Bewegungsphysiologie von *Salpa thompsoni* und *Salpa fusiformis*“, von M. Reinke
- Heft Nr. 37/1987** – „The Eastern Weddell Sea Drifting Buoy Data Set of the Winter Weddell Sea Project (WWSP) 1986“, by Heinrich Hoerber und Marianne Gube-Lehnhardt
- Heft Nr. 38/1987** – „The Meteorological Data of the Georg von Neumayer Station for 1983 and 1984“, by M. Gube-Lehnhardt
- Heft Nr. 39/1987** – „Die Winter-Expedition mit FS 'Polarstern' in die Antarktis (ANT V/1-3)“, herausgegeben von Sigrid Schnack-Schiel
- Heft Nr. 40/1987** – „Weather and Synoptic Situation during Winter Weddell Sea Project 1986 (ANT V/2) July 16 – September 10, 1986“, by Werner Rabe
- Heft Nr. 41/1988** – „Zur Verbreitung und Ökologie der Seegurken im Weddellmeer (Antarktis)“, von Julian Gutt
- Heft Nr. 42/1988** – „The zooplankton community in the deep bathyal and abyssal zones of the eastern North Atlantic“, by Werner Beckmann
- Heft Nr. 43/1988** – „Scientific cruise report of Arctic Expedition ARK IV/3“, Wissenschaftlicher Fahrtbericht der Arktis-Expedition ARK IV/3, compiled by Jörn Thiede
- Heft Nr. 44/1988** – „Data Report for FV 'Polarstern' Cruise ARK IV/1, 1987 to the Arctic and Polar Fronts“, by Hans-Jürgen Hirche
- Heft Nr. 45/1988** – „Zoogeographie und Gemeinschaftsanalyse des Makrozoobenthos des Weddellmeeres (Antarktis)“, von Joachim Voß
- Heft Nr. 46/1988** – „Meteorological and Oceanographic Data of the Winter-Weddell-Sea Project 1986 (ANT V/3)“, by Eberhard Fahrbach
- Heft Nr. 47/1988** – „Verteilung und Herkunft glazial-mariner Gerölle am Antarktischen Kontinentalrand des östlichen Weddellmeeres“, von Wolfgang Oskierski
- Heft Nr. 48/1988** – „Variationen des Erdmagnetfeldes an der GvN-Station“, von Arnold Brodscholl
- * **Heft Nr. 49/1988** – „Zur Bedeutung der Lipide im antarktischen Zooplankton“, von Wilhelm Hagen
- Heft Nr. 50/1988** – „Die gezeitenbedingte Dynamik des Ekström-Schelfeises, Antarktis“, von Wolfgang Kobarg
- Heft Nr. 51/1988** – „Ökomorphologie nototheniider Fische aus dem Weddellmeer, Antarktis“, von Werner Ekau
- Heft Nr. 52/1988** – „Zusammensetzung der Bodenfauna in der westlichen Fram-Straße“, von Dieter Piepenburg
- * **Heft Nr. 53/1988** – „Untersuchungen zur Ökologie des Phytoplanktons im südöstlichen Weddellmeer (Antarktis) im Jan./Febr. 1985“, von Eva-Maria Nöthig

- Heft Nr. 54/1988** – „Die Fischfauna des östlichen und südlichen Weddellmeeres: geographische Verbreitung, Nahrung und trophische Stellung der Fischarten“, von Wiebke Schwarzbach
- Heft Nr. 55/1988** – „Weight and length data of zooplankton in the Weddell Sea in austral spring 1986 (ANT V/3)“, by Elke Mizdalski
- Heft Nr. 56/1989** – „Scientific cruise report of Arctic expeditions ARK IV/1, 2 & 3“, by G. Krause, J. Meincke und J. Thiede
- Heft Nr. 57/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS V mit FS 'Polarstern' 1986/87“, Bericht von den Fahrtabschnitten ANT V/4-5 von H. Müller und H. Oerter
- * **Heft Nr. 58/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS VI mit FS 'Polarstern' 1987/88“, von D. K. Fütterer
- Heft Nr. 59/1989** – „Die Expedition ARKTIS V/1a, 1b und 2 mit FS 'Polarstern' 1988“, von M. Spindler
- Heft Nr. 60/1989** – „Ein zweidimensionales Modell zur thermohalinen Zirkulation unter dem Schelfeis“, von H. H. Hellmer
- Heft Nr. 61/1989** – „Die Vulkanite im westlichen und mittleren Neuschwabenland, Vestfjella und Ahlmannryggen, Antarktika“, von M. Peters
- * **Heft-Nr. 62/1989** – „The Expedition ANTARKTIS VII/1 and 2 (EPOS I) of RV 'Polarstern' in 1988/89“, by I. Hempel
- Heft Nr. 63/1989** – „Die Eisalgenflora des Weddellmeeres (Antarktis): Artenzusammensetzung und Biomasse, sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten“, von Annette Bartsch
- Heft Nr. 64/1989** – „Meteorological Data of the G.-v.-Neumayer-Station (Antarctica)“, by L. Helmes
- Heft Nr. 65/1989** – „Expedition Antarktis VII/3 in 1988/89“, by I. Hempel, P. H. Schalk, V. Smetacek
- Heft Nr. 66/1989** – „Geomorphologisch-glaziologische Detailkartierung des arid-hochpolaren Borgmassivet, Neuschwabenland, Antarktika“, von Karsten Brunk
- Heft-Nr. 67/1990** – „Identification key and catalogue of larval Antarctic fishes“, edited by Adolf Kellermann
- Heft-Nr. 68/1990** – „The Expedition Antarktis VII/4 (Epos leg 3) and VII/5 of RV 'Polarstern' in 1989“, edited by W. Arntz, W. Ernst, I. Hempel
- Heft-Nr. 69/1990** – „Abhängigkeiten elastischer und rheologischer Eigenschaften des Meereises vom Eisgefüge“, von Harald Hellmann
- Heft-Nr. 70/1990** – „Die beschalten benthischen Mollusken (Gastropoda und Bivalvia) des Weddellmeeres, Antarktis“, von Stefan Hain
- Heft-Nr. 71/1990** – „Sedimentologie und Paläomagnetik an Sedimenten der Maudkuppe (Nordöstliches Weddellmeer)“, von Dieter Cordes
- Heft-Nr. 72/1990** – „Distribution and abundance of planktonic copepods (Crustacea) in the Weddell Sea in summer 1980/81“, by F. Kurbjweit and S. Ali-Khan
- Heft-Nr. 73/1990** – „Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen und östlichen Weddellmeeres“, von M. Schlüter
- Heft-Nr. 74/1991** – „Expeditionen ANTARKTIS-VIII/3 und VIII/4 mit FS 'Polarstern' 1989“, von Rainer Gersonde und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 75/1991** – „Quartäre Sedimentationsprozesse am Kontinentalhang des Süd-Orkney-Plateaus im nordwestlichen Weddellmeer (Antarktis)“, von Sigrun Grünig
- Heft-Nr. 76/1991** – „Ergebnisse der faunistischen Arbeiten in Benthäl von King George Island (Südshetlandinseln, Antarktis)“, Martin Rauschert
- Heft-Nr. 77/1991** – „Verteilung von Mikroplankton-Organismen nordwestlich der Antarktischen Halbinsel unter dem Einfluß sich ändernder Umweltbedingungen in Herbst“, von Heinz Klöser
- Heft-Nr. 78/1991** – „Hochauflösende Magnetostratigraphie spätquartärer Sedimente arktischer Meeresgebiete“, von Norbert R. Nowaczyk
- Heft-Nr. 79/1991** – „Ökophysiologische Untersuchungen zur Salinitäts- und Temperaturtoleranz antarktischer Grünalgen unter besonderer Berücksichtigung des β -Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) – Stoffwechsels“, von Ulf Karsten
- Heft-Nr. 80/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII/1 mit FS 'POLARSTERN' 1990“, herausgegeben von Jörn Thiede und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 81/1991** – „Paläoglaziologie und Paläozoographie im Spätquartär am Kontinentalrand des südlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Martin Melles
- Heft-Nr. 82/1991** – „Quantifizierung von Meereiseigenschaften: Automatische Bildanalyse von Dünnschnitten und Parametrisierung von Chlorophyll- und Salzgehaltsverteilungen“, von Hajo Eicken
- Heft-Nr. 83/1991** – „Das Fließen von Schelfeisen – numerische Simulationen mit der Methode der finiten Differenzen“, von Jürgen Determann
- Heft-Nr. 84/1991** – Die Expedition ANTARKTIS VIII/1-2, 1989 mit der Winter Weddell Gyre Study der Forschungsschiffe 'Polarstern' und 'Akademik Fedorov“, von Ernst Augstein, Nicolai Bagriantsev und Hans Werner Schenke
- Heft-Nr. 85/1991** – „Zur Entstehung von Unterwassereis und das Wachstum und die Energiebilanz des Meereises in der Atka Bucht, Antarktis“, von Josef Kipfstuhl

- Heft-Nr. 86/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS 'Polarstern' 1989/90. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-VIII/5", herausgegeben von Heinz Miller und Hans Oerter
- Heft-Nr. 87/1991** – „Scientific cruise reports of Arctic expeditions ARK-VI/1-4 of RV 'Polarstern' in 1989", edited by G. Krause, J. Meincke & H. J. Schwarz
- Heft-Nr. 88/1991** – „Zur Lebensgeschichte dominanter Copepodenarten (*Calanus finmarchicus*, *C. glacialis*, *C. hyperboreus*, *Metridia longa*) in der Framstraße", von Sabine Diel
- Heft-Nr. 89/1991** – „Detaillierte seismische Untersuchungen am östlichen Kontinentalrand des Weddell-Meeres vor Kapp Norvegia, Antarktis", von Norbert E. Kaul
- Heft-Nr. 90/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS VIII mit FS 'Polarstern' 1989/90. Bericht von Fahrtabschnitten ANT VIII/6-7", herausgegeben von Dieter Karl Fütterer und Otto Schrems
- Heft-Nr. 91/1991** – „Blood physiology and ecological consequences in Weddell Sea fishes (Antarctica)", by Andreas Kunzmann.
- Heft-Nr. 92/1991** – „Zur sommerlichen Verteilung des Mesozooplanktons im Nansen-Becken, Nordpolarmeer", von Nicolai Mumm.
- Heft-Nr. 93/1991** – Die Expedition ARKTIS VII mit FS 'Polarstern' 1990. Bericht von Fahrtabschnitten ARK VII/2", herausgegeben vom Gunther Krause.
- Heft-Nr. 94/1991** – „Die Entwicklung des Phytoplanktons im östlichen Weddellmeer (Antarktis) beim Übergang vom Spätwinter zum Frühjahr", von Renate Scharek.
- Heft-Nr. 95/1991** – „Radioisotopenstratigraphie, Sedimentologie und Geochemie jungquartärer Sedimente des östlichen Arktischen Ozeans", von Horst Bohrmann.
- Heft-Nr. 96/1991** – „Holozäne Sedimentationsentwicklung im Scoresby Sund, Ost-Grönland", von Peter Marienfeld
- Heft-Nr. 97/1991** – „Strukturelle Entwicklung und Abkühlungsgeschichte der Heimefrontfjella (Westliches Dronning Maud Land / Antarktika)", von Joachim Jacobs
- Heft-Nr. 98/1991** – „Zur Besiedlungsgeschichte des antarktischen Schelfes am Beispiel der Isopoda (Crustacea, Malacostraca)", von Angelika Brandt
- Heft-Nr. 99/1992** – „The Antarctic ice sheet and environmental change: a three-dimensional modelling study", by Philippe Huybrechts
- * **Heft-Nr. 100/1992** – „Die Expeditionen ANTARKTIS IX/1-4 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1990/91", herausgegeben von Ulrich Bathmann, Meinhard Schulz-Baldes, Eberhard Fahrbach, Victor Smetacek und Hans-Wolfgang Hubberten
- Heft-Nr. 101/1992** – „Wechselbeziehungen zwischen Spurenmetallkonzentrationen (Cd, Cu, Pb, Zn) im Meerwasser und in Zooplanktonorganismen (Copepoda) der Arktis und des Atlantiks", von Christa Pohl
- Heft-Nr. 102/1992** – „Physiologie und Ultrastruktur der antarktischen Grünalge *Prasiola crista* ssp. *antarctica* unter osmotischem Streß und Austrocknung", von Andreas Jacob
- Heft-Nr. 103/1992** – „Zur Ökologie der Fische im Weddellmeer", von Gerd Hubold
- Heft-Nr. 104/1992** – „Mehrkanalige adaptive Filter für die Unterdrückung von multiplen Reflexionen in Verbindung mit der freien Oberfläche in marinen Seismogrammen", von Andreas Rosenberger
- Heft-Nr. 105/1992** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1991 (REFLEX I)", von Jörg Hartmann, Christoph Kottmeier und Christian Wamser
- Heft-Nr. 106/1992** – „Ostracoden im Epipelagial vor der Antarktischen Halbinsel - ein Beitrag zur Systematik sowie zur Verbreitung und Populationsstruktur unter Berücksichtigung der Saisonalität", von Rüdiger Kock
- Heft-Nr. 107/1992** – „ARCTIC '91: Die Expedition ARK-VIII/3 mit FS 'Polarstern' 1991", herausgegeben von Dieter K. Fütterer
- Heft-Nr. 108/1992** – „Dehnungsbeben an einer Störungszone im Ekström-Schelfeis nördlich der Georg-von-Neumayer Station, Antarktis. - Eine Untersuchung mit seismologischen und geodätischen Methoden", von Uwe Nixdorf
- Heft-Nr. 109/1992** – „Spätquartäre Sedimentation am Kontinentalrand des südöstlichen Weddellmeeres, Antarktis", von Michael Weber
- Heft-Nr. 110/1992** – „Sedimentfazies und Bodenwasserstrom am Kontinentalhang des nordwestlichen Weddellmeeres", von Isa Brehme
- Heft-Nr. 111/1992** – „Die Lebensbedingungen in den Solekanälchen des antarktischen Meereises", von Jürgen Weissenberger
- Heft-Nr. 112/1992** – „Zur Taxonomie von rezenten benthischen Foraminiferen aus dem Nansen Becken, Arktischer Ozean", von Jutta Wollenburg
- Heft-Nr. 113/1992** – „Die Expedition ARKTIS VIII/1 mit FS 'Polarstern' 1991", herausgegeben von Gerhard Kattner
- * **Heft-Nr. 114/1992** – „Die Gründungsphase deutscher Polarforschung, 1865-1875", von Reinhard A. Krause
- Heft-Nr. 115/1992** – „Scientific Cruise Report of the 1991 Arctic Expedition ARK VIII/2 of RV 'Polarstern' (EPOS II)", by Eike Rachor

- Heft-Nr. 116/1992** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station (Antarctica) for 1988, 1989, 1990 and 1991”, by Gert König-Langlo
- Heft-Nr. 117/1992** – „Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der zentralen Heimfrontfjella (westliches Dronning Maud Land / Antarktis)”, von Peter Schulze
- Heft-Nr. 118/1993** – „Die mafischen Gänge der Shackleton Range / Antarktika: Petrographie, Geochemie, Isotopengeochemie und Paläomagnetik”, von Rüdiger Hotten
- * **Heft-Nr. 119/1993** – „Gefrierschutz bei Fischen der Polarsee”, von Andreas P. A. Wöhrmann
- * **Heft-Nr. 120/1993** – „East Siberian Arctic Region Expedition '92: The Laptev Sea – its Significance for Arctic Sea-Ice Formation and Transpolar Sediment Flux”, by D. Dethleff, D. Nürnberg, E. Reimnitz, M. Saarsø and Y.P. Savchenko. – „Expedition to Novaja Zemlja and Franz Josef Land with RV 'Dalnie Zelentsy'”, by D. Nürnberg and E. Groth
- * **Heft-Nr. 121/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/3 mit FS 'Polarstern' 1992”, herausgegeben von Michael Spindler, Gerhard Dieckmann und David Thomas
- Heft-Nr. 122/1993** – „Die Beschreibung der Korngestalt mit Hilfe der Fourier-Analyse: Parametrisierung der morphologischen Eigenschaften von Sedimentpartikeln”, von Michael Diepenbroek
- * **Heft-Nr. 123/1993** – „Zerstörungsfreie hochauflösende Dichteuntersuchungen mariner Sedimente”, von Sebastian Gerland
- Heft-Nr. 124/1993** – „Umsatz und Verteilung von Lipiden in arktischen marinen Organismen unter besonderer Berücksichtigung unterer trophischer Stufen”, von Martin Graeve
- Heft-Nr. 125/1993** – „Ökologie und Respiration ausgewählter arktischer Bodenfischarten”, von Christian F. von Dorrien
- Heft-Nr. 126/1993** – „Quantitative Bestimmung von Paläoumweltparametern des Antarktischen Oberflächenwassers im Spätquartär anhand von Transferfunktionen mit Diatomeen”, von Ulrich Zielinski
- Heft-Nr. 127/1993** – „Sedimenttransport durch das arktische Meereis: Die rezente lithogene und biogene Materialfracht”, von Ingo Wollenburg
- Heft-Nr. 128/1993** – „Cruise ANTARKTIS X/3 of RV 'Polarstern': CTD-Report”, von Marek Zwierz
- Heft-Nr. 129/1993** – „Reproduktion und Lebenszyklen dominanter Copepodenarten aus dem Weddellmeer, Antarktis”, von Frank Kurbjeweit
- Heft-Nr. 130/1993** – „Untersuchungen zu Temperaturregime und Massenhaushalt des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis, unter besonderer Berücksichtigung von Anfrier- und Abschmelzprozessen”, von Klaus Grosfeld
- Heft-Nr. 131/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/5 mit FS 'Polarstern' 1992”, herausgegeben von Rainer Gersonde
- Heft-Nr. 132/1993** – „Bildung und Abgabe kurzketziger halogenierter Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen”, von Frank Laturnus
- Heft-Nr. 133/1994** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1993 (REFLEX II)”, by Christoph Kottmeier, Jörg Hartmann, Christian Wamser, Axel Bochert, Christof Lüpkes, Dietmar Freese and Wolfgang Cohrs
- * **Heft-Nr. 134/1994** – „The Expedition ARKTIS-IX/1”, edited by Hajo Eicken and Jens Meincke
- Heft-Nr. 135/1994** – „Die Expeditionen ANTARKTIS X/6-8”, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Victor Smetacek, Hein de Baar, Eberhard Fahrbach und Gunter Krause
- Heft-Nr. 136/1994** – „Untersuchungen zur Ernährungsökologie von Kaiserpinguinen (*Aptenodytes forsteri*) und Königspinguinen (*Aptenodytes patagonicus*)”, von Klemens Pütz
- * **Heft-Nr. 137/1994** – „Die känozoische Vereisungsgeschichte der Antarktis”, von Werner U. Ehrmann
- Heft-Nr. 138/1994** – „Untersuchungen stratosphärischer Aerosole vulkanischen Ursprungs und polarer stratosphärischer Wolken mit einem Mehrwellenlängen-Lidar auf Spitzbergen (79°N, 12°E)”, von Georg Beyerle
- Heft-Nr. 139/1994** – „Charakterisierung der Isopodenfauna (Crustacea, Malacostraca) des Scotia-Bogens aus biogeographischer Sicht: Ein multivariater Ansatz”, von Holger Winkler
- Heft-Nr. 140/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS X/4 mit FS 'Polarstern' 1992”, herausgegeben von Peter Lemke
- Heft-Nr. 141/1994** – „Satellitaltimetrie über Eis – Anwendung des GEOSAT-Altimeters über dem Ekströmen, Antarktis”, von Klemens Heidland
- Heft-Nr. 142/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Scientific cruise report of RV 'Polarstern' Arctic cruises ARK IX/2 and 3, USCG 'Polar Bear' cruise NEWP and the NEWLand expedition”, edited by Hans-Jürgen Hirche and Gerhard Kattner
- Heft-Nr. 143/1994** – „Detaillierte refraktionsseismische Untersuchungen im inneren Scoresby Sund/ Ost Grönland”, von Notker Fechner
- Heft-Nr. 144/1994** – „Russian-German Cooperation in the Siberian Shelf Seas: Geo-System Laptev Sea”, edited by Heidmarie Kassens, Hans-Wolfgang Hubberten, Sergey M. Pryamikov and Rüdiger Stein
- * **Heft-Nr. 145/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report of RV 'Polarstern' Arctic Cruises IX/2 and 3”, edited by Gerhard Kattner and Hans-Jürgen Hirche
- Heft-Nr. 146/1994** – „Radiation Measurements at the German Antarctic Station Neumeyer 1982 – 1992”, by Torsten Schmidt and Gert König-Langlo

- Heft-Nr. 147/1994** – „Krustenstrukturen und Verlauf des Kontinentalrandes im Weddell Meer/Antarktis“, von Christian Hübscher
- Heft-Nr. 148/1994** – „The expeditions NORILSK/TAYMYR 1993 and BUNGER OASIS 1993/94 of the AWI Research Unit Potsdam“, edited by Martin Melles
- Heft-Nr. 149/1994** – „Die Expedition ARCTIC '93. Der Fahrtabschnitt ARK-IX/4 mit FS 'Polarstern' 1993“, herausgegeben von Dieter K. Fütterer
- Heft-Nr. 150/1994** – „Der Energiebedarf der Pygoscelis-Pinguine: eine Synopse“, von Boris M. Culik
- Heft-Nr. 151/1994** – „Russian-German Cooperation: The Transdrift I Expedition to the Laptev Sea“, edited by Heidemarie Kassens and Valeriy Y. Karpiy
- Heft-Nr. 152/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS-X mit FS 'Polarstern' 1992. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT X/1a und 2“, herausgegeben von Heinz Miller
- Heft-Nr. 153/1994** – „Aminosäuren und Huminstoffe im Stickstoffkreislauf polarer Meere“, von Ulrike Hubberten
- Heft-Nr. 154/1994** – „Regional and seasonal variability in the vertical distribution of mesozooplankton in the Greenland Sea“, by Claudio Richter
- Heft-Nr. 155/1995** – „Benthos in polaren Gewässern“, herausgegeben von Christian Wiencke und Wolf Arntz
- Heft-Nr. 156/1995** – „An adjoint model for the determination of the mean oceanic circulation, air-sea fluxes and mixing coefficients“, by Reiner Schlitzer
- Heft-Nr. 157/1995** – „Biochemische Untersuchungen zum Lipidstoffwechsel antarktischer Copepoden“, von Kirsten Fahl
- * **Heft-Nr. 158/1995** – „Die deutsche Polarforschung seit der Jahrhundertwende und der Einfluß Erich von Drygalskis“, von Cornelia Lüdecke
- Heft-Nr. 159/1995** – „The distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in the Arctic Ocean: Implications for the freshwater balance of the halocline and the sources of deep and bottom waters“, by Dorothea Bauch
- * **Heft-Nr. 160/1995** – „Rekonstruktion der spätquartären Tiefenwasserzirkulation und Produktivität im östlichen Südatlantik anhand von benthischen Foraminiferenvergesellschaftungen“, von Gerhard Schmiedl
- Heft-Nr. 161/1995** – „Der Einfluß von Salinität und Lichtintensität auf die Osmolytkonzentrationen, die Zellvolumina und die Wachstumsraten der antarktischen Eisdiatomeen *Chaetoceros* sp. und *Navicula* sp. unter besonderer Berücksichtigung der Aminosäure Prolin“, von Jürgen Nothnagel
- Heft-Nr. 162/1995** – „Meereistransportiertes lithogenes Feinmaterial in spätquartären Tiefseesedimenten des zentralen östlichen Arktischen Ozeans und der Framstraße“, von Thomas Letzig
- Heft-Nr. 163/1995** – „Die Expedition ANTARKTIS-XI/2 mit FS 'Polarstern' 1993/94“, herausgegeben von Rainer Gersonde
- Heft-Nr. 164/1995** – „Regionale und altersabhängige Variation gesteinsmagnetischer Parameter in marinen Sedimenten der Arktis“, von Thomas Frederichs
- Heft-Nr. 165/1995** – „Vorkommen, Verteilung und Umsatz biogener organischer Spurenstoffe: Sterole in antarktischen Gewässern“, von Georg Hanke
- Heft-Nr. 166/1995** – „Vergleichende Untersuchungen eines optimierten dynamisch-thermodynamischen Meereismodells mit Beobachtungen im Weddellmeer“, von Holger Fischer
- Heft-Nr. 167/1995** – „Rekonstruktionen von Paläo-Umweltparametern anhand von stabilen Isotopen und Faunen-Vergesellschaftungen planktischer Foraminiferen im Südatlantik“, von Hans-Stefan Niebler
- Heft-Nr. 168/1995** – „Die Expedition ANTARKTIS XII mit FS 'Polarstern' 1994/95. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT XII/1 und 2“, herausgegeben von Gerhard Kattner und Dieter Karl Fütterer
- Heft-Nr. 169/1995** – „Medizinische Untersuchung zur Circadianrhythmik und zum Verhalten bei Überwinterern auf einer antarktischen Forschungsstation“, von Hans Wortmann
- Heft-Nr. 170/1995** – DFG-Kolloquium: Terrestrische Geowissenschaften – Geologie und Geophysik der Antarktis
- Heft-Nr. 171/1995** – „Strukturentwicklung und Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der nördlichen Heimefrontfjella (westliches Dronning Maud Land/Antarktika)“, von Wilfried Bauer
- Heft-Nr. 172/1995** – „Die Struktur der Erdkruste im Bereich des Scoresby Sund, Ostgrönland: Ergebnisse refraktionsseismischer und gravimetrischer Untersuchungen“, von Holger Mandler
- Heft-Nr. 173/1995** – „Paläozoische Akkretion am paläopazifischen Kontinentalrand der Antarktis in Nordvictorialand – P-T-D-Geschichte und Deformationsmechanismen im Bowers Terrane“, von Stefan Matzer
- Heft-Nr. 174/1995** – „The Expedition ARKTIS-X/2 of RV 'Polarstern' in 1994“, edited by Hans-W. Hubberten
- Heft-Nr. 175/1995** – „Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1994“, edited by Christine Siegert and Dmitry Bolshiyarov
- Heft-Nr. 176/1995** – „Russian-German Cooperation: Laptev Sea System“, edited by Heidemarie Kassens, Dieter Piepenburg, Jörn Thiede, Leonid Timokhov, Hans-Wolfgang Hubberten and Sergey M. Priamikov
- Heft-Nr. 177/1995** – „Organischer Kohlenstoff in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans: Terrigener Eintrag und marine Produktivität“, von Carsten J. Schubert
- Heft-Nr. 178/1995** – „Cruise ANTARKTIS XII/4 of RV 'Polarstern' in 1995: CTD-Report“, by Jüri Sildam
- Heft-Nr. 179/1995** – „Benthische Foraminiferenfaunen als Wassermassen-, Produktions- und Eisdriftanzeiger im Arktischen Ozean“, von Jutta Wollenburg

- Heft-Nr. 180/1995** – „Biogenopal und biogenes Barium als Indikatoren für spätquartäre Produktivitätsänderungen am antarktischen Kontinentalhang, atlantischer Sektor“, von Wolfgang J. Bonn
- Heft-Nr. 181/1995** – „Die Expedition ARKTIS X/1 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1994“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach
- Heft-Nr. 182/1995** – „Laptev Sea System: Expeditions in 1994“, edited by Heidemarie Kassens
- Heft-Nr. 183/1996** – „Interpretation digitaler Parasound Echolotaufzeichnungen im östlichen Arktischen Ozean auf der Grundlage physikalischer Sedimenteigenschaften“, von Uwe Bergmann
- Heft-Nr. 184/1996** – „Distribution and dynamics of inorganic nitrogen compounds in the troposphere of continental, coastal, marine and Arctic areas“, by María Dolores Andrés Hernández
- Heft-Nr. 185/1996** – „Verbreitung und Lebensweise der Aphroditiden und Polynoiden (Polychaeta) im östlichen Weddellmeer und im Lazarevmeer (Antarktis)“, von Michael Stiller
- Heft-Nr. 186/1996** – „Reconstruction of Late Quaternary environmental conditions applying the natural radionuclides ^{230}Th , ^{10}Be , ^{231}Pa and ^{238}U : A study of deep-sea sediments from the eastern sector of the Antarctic Circumpolar Current System“, by Martin Frank
- Heft-Nr. 187/1996** – „The Meteorological Data of the Neumayer Station (Antarctica) for 1992, 1993 and 1994“, by Gert König-Langlo and Andreas Herber
- Heft-Nr. 188/1996** – „Die Expedition ANTARKTIS-XI/3 mit FS 'Polarstern' 1994“, herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe
- Heft-Nr. 189/1996** – „Die Expedition ARKTIS-VII/3 mit FS 'Polarstern' 1990“, herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe
- Heft-Nr. 190/1996** – „Cruise report of the Joint Chilean-German-Italian Magellan 'Victor Hensen' Campaign in 1994“, edited by Wolf Arntz and Matthias Gorny
- Heft-Nr. 191/1996** – „Leitfähigkeits- und Dichtemessung an Eisbohrkernen“, von Frank Wilhelm
- Heft-Nr. 192/1996** – „Photosynthese-Charakteristika und Lebensstrategien antarktischer Makroalgen“, von Gabriele Weykam
- Heft-Nr. 193/1996** – Heterogene Reaktionen von N_2O_5 und HBr und ihr Einfluß auf den Ozonabbau in der polaren Stratosphäre“, von Sabine Seisel
- Heft-Nr. 194/1996** – „Ökologie und Populationsdynamik antarktischer Ophiuroiden (Echinodermata)“, von Corinna Dahm
- Heft-Nr. 195/1996** – „Die planktische Foraminifere *Neoglobobulimina pachyderma* (Ehrenberg) im Weddellmeer, Antarktis“, von Doris Berberich
- Heft-Nr. 196/1996** – „Untersuchungen zum Beitrag chemischer und dynamischer Prozesse zur Variabilität des stratosphärischen Ozons über der Arktis“, von Birgit Heese
- Heft-Nr. 197/1996** – „The Expedition ARKTIS-XI/2 of RV 'Polarstern' in 1995“, edited by Gunther Krause
- Heft-Nr. 198/1996** – „Geodynamik des Westantarktischen Riftsystems basierend auf Apatit-Spaltspuranalysen“, von Frank Lisker
- Heft-Nr. 199/1996** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report on CTD Measurements of RV 'Polarstern' Cruises ARKTIS IX/2 and 3“, by Gereon Budéus and Wolfgang Schneider
- Heft-Nr. 200/1996** – „Stability of the Thermohaline Circulation in analytical and numerical models“, by Gerrit Lohmann
- Heft-Nr. 201/1996** – „Trophische Beziehungen zwischen Makroalgen und Herbivoren in der Potter Cove (King George-Insel, Antarktis)“, von Katrin Iken
- Heft-Nr. 202/1996** – „Zur Verbreitung und Respiration ökologisch wichtiger Bodentiere in den Gewässern um Svalbard (Arktis)“, von Michael K. Schmid
- Heft-Nr. 203/1996** – „Dynamik, Rauigkeit und Alter des Meereises in der Arktis – Numerische Untersuchungen mit einem großskaligen Modell“, von Markus Harder
- Heft-Nr. 204/1996** – „Zur Parametrisierung der stabilen atmosphärischen Grenzschicht über einem antarktischen Schelfeis“, von Dörthe Handorf
- Heft-Nr. 205/1996** – „Textures and fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation“, by Thorsteinn Thorsteinsson
- Heft-Nr. 206/1996** – „Der Ozean als Teil des gekoppelten Klimasystems: Versuch der Rekonstruktion der glazialen Zirkulation mit verschiedenen komplexen Atmosphärenkomponenten“, von Kerstin Fieg
- Heft-Nr. 207/1996** – „Lebensstrategien dominanter antarktischer Oithonidae (Cyclopoida, Copepoda) und Oncaidae (Poecilostomatoida, Copepoda) im Bellingshausenmeer“, von Cornelia Metz
- Heft-Nr. 208/1996** – „Atmosphäreinfluß bei der Fernerkundung von Meereis mit passiven Mikrowellenradiometern“, von Christoph Oelke
- Heft-Nr. 209/1996** – „Klassifikation von Radarsatellitendaten zur Meereisererkennung mit Hilfe von Line-Scanner-Messungen“, von Axel Bochert
- Heft-Nr. 210/1996** – „Die mit ausgewählten Schwämmen (Hexactinellida und Demospongiae) aus dem Weddellmeer, Antarktis, vergesellschaftete Fauna“, von Kathrin Kunzmann
- Heft-Nr. 211/1996** – „Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1995 and the Expedition KOLYMA 1995“, by Dima Yu. Bolshiyarov and Hans-W. Hubberten

Heft-Nr. 212/1996 – „Surface-sediment composition and sedimentary processes in the central Arctic Ocean and along the Eurasian Continental Margin“, by Ruediger Stein, Gennadij I. Ivanov, Michael A. Levitan, and Kirsten Fahl

Heft-Nr. 213/1996 – „Gonadenentwicklung und Eiproduktion dreier *Calanus*-Arten (Copepoda): Freilandbeobachtungen, Histologie und Experimente“, von Barbara Niehoff

Heft-Nr. 214/1996 – „Numerische Modellierung der Übergangszone zwischen Eisschild und Eisschelf“, von Christoph Mayer

Heft-Nr. 215/1996 – „Arbeiten der AWI-Forschungsstelle Potsdam in Antarktika, 1994/95“, herausgegeben von Ulrich Wand

Heft-Nr. 216/1996 – „Rekonstruktion quartärer Klimaänderungen im atlantischen Sektor des Südpolarmeeres anhand von Radiolarien“, von Uta Brathauer

Heft-Nr. 217/1996 – „Adaptive Semi-Lagrange-Finite-Elemente-Methode zur Lösung der Flachwassergleichungen: Implementierung und Parallelisierung“, von Jörn Behrens

Heft-Nr. 218/1997 – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1995 (REFLEX III)“, by Jörg Hartmann, Axel Bochert, Dietmar Freese, Christoph Kottmeier, Dagmar Nagel, and Andreas Reuter

Heft-Nr. 219/1997 – „Die Expedition ANTARKTIS-XII mit FS 'Polarstern' 1995. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XII/3“, herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter

Heft-Nr. 220/1997 – „Ein Beitrag zum Schwerfeld im Bereich des Weddellmeeres, Antarktis. Nutzung von Altimetermessungen des GEOSAT und ERS-1“, von Tilo Schöne

Heft-Nr. 221/1997 – „Die Expedition ANTARKTIS-XIII/1-2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1995/96“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Mike Lucas und Victor Smetacek

Heft-Nr. 222/1997 – „Tectonic Structures and Glaciomarine Sedimentation in the South-Eastern Weddell Sea from Seismic Reflection Data“, by László Oszkó

Heft-Nr. 223/1997 – „Bestimmung der Meereisdicke mit seismischen und elektromagnetisch-induktiven Verfahren“, von Christian Haas

Heft-Nr. 224/1997 – „Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen“, von Silke Wessel

Heft-Nr. 225/1997 – „Biologische und ökologische Untersuchungen zur kryopelagischen Amphipodenfauna des arktischen Meereises“, von Michael Poltermann

Heft-Nr. 226/1997 – „Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XI/1 of RV 'Polarstern' in 1995“, edited by Eike Rachor

Heft-Nr. 227/1997 – „Der Einfluß kompatibler Substanzen und Kryoprotektoren auf die Enzyme Malatdehydrogenase (MDH) und Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase (G6P-DH) aus *Acrosiphonia arcta* (Chlorophyta) der Arktis und Antarktis“, von Katharina Kück

Heft-Nr. 228/1997 – „Die Verbreitung epibenthischer Mollusken im chilenischen Beagle-Kanal“, von Katrin Linse

Heft-Nr. 229/1997 – „Das Mesozooplankton im Laptevmeer und östlichen Nansen-Becken – Verteilung und Gemeinschaftsstrukturen im Spätsommer“, von Hinrich Hanssen

Heft-Nr. 230/1997 – „Modell eines adaptierbaren, rechnergestützten, wissenschaftlichen Arbeitsplatzes am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung“, von Lutz-Peter Kurdelski

Heft-Nr. 231/1997 – „Zur Ökologie arktischer und antarktischer Fische: Aktivität, Sinnesleistungen und Verhalten“, von Christopher Zimmermann

Heft-Nr. 232/1997 – „Persistente chlororganische Verbindungen in hochantarktischen Fischen“, von Stephan Zimmermann

Heft-Nr. 233/1997 – „Zur Ökologie des Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)-Gehaltes temperierter und polarer Phytoplanktongemeinschaften im Vergleich mit Laborkulturen der Coccolithophoridae *Emiliania huxleyi* und der antarktischen Diatomee *Nitzschia lecointeii*“, von Doris Meyerdierks

Heft-Nr. 234/1997 – „Die Expedition ARCTIC '96 des FS 'Polarstern' (ARK XIII) mit der Arctic Climate System Study (ACSYS)“, von Ernst Augstein und den Fahrtteilnehmern

Heft-Nr. 235/1997 – „Polonium-210 und Blei-210 im Südpolarmeer: Natürliche Tracer für biologische und hydrographische Prozesse im Oberflächenwasser des Antarktischen Zirkumpolarstroms und des Weddellmeeres“, von Jana Friedrich

Heft-Nr. 236/1997 – „Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic“, by Arndt Meier

Heft-Nr. 237/1997 – „Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR / SEVERNAYA ZEMLYA 1996“, edited by Martin Møller, Birgit Hagedorn and Dmitri Yu. Bolshiyarov.

Heft-Nr. 238/1997 – „Life strategy and ecophysiology of Antarctic macroalgae“, by Iván M. Gómez.

Heft-Nr. 239/1997 – „Die Expedition ANTARKTIS XIII/4-5 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1996“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach und Dieter Gerdes.

Heft-Nr. 240/1997 – „Untersuchungen zur Chrom-Speziation in Meerwasser, Meereis und Schnee aus ausgewählten Gebieten der Arktis“, von Heide Giese.

Heft-Nr. 241/1997 – „Late Quaternary glacial history and paleoceanographic reconstructions along the East Greenland continental margin: Evidence from high-resolution records of stable isotopes and ice-rafted debris“, by Seung-Il Nam.

- Heft-Nr. 242/1997** – „Thermal, hydrological and geochemical dynamics of the active layer at a continuous permafrost site, Taymyr Peninsula, Siberia“, by Julia Boike.
- Heft-Nr. 243/1997** – „Zur Paläoozeanographie hoher Breiten: Stellvertreterdaten aus Foraminiferen“, von Andreas Mackensen.
- Heft-Nr. 244/1997** – „The Geophysical Observatory at Neumayer Station, Antarctica. Geomagnetic and seismological observations in 1995 and 1996“, by Alfons Eckstaller, Thomas Schmidt, Viola Gaw, Christian Müller and Johannes Rogenhagen.
- Heft-Nr. 245/1997** – „Temperaturbedarf und Biogeographie mariner Makroalgen – Anpassung mariner Makroalgen an tiefe Temperaturen“, von Bettina Bischoff-Bäsmann.
- Heft-Nr. 246/1997** – „Ökologische Untersuchungen zur Fauna des arktischen Meereises“, von Christine Friedrich.
- Heft-Nr. 247/1997** – „Entstehung und modifizierung von marinen gelösten organischen Substanzen“, von Berit Kirchhoff.
- Heft-Nr. 248/1997** – „Laptev Sea System: Expeditions in 1995“, edited by Heidemarie Kassens.
- Heft-Nr. 249/1997** – „The Expedition ANTARKTIS XIII/3 (EASIZ I) of RV ‚Polarstern‘ to the eastern Weddell Sea in 1996“, edited by Wolf Arntz and Julian Gutt.
- Heft-Nr. 250/1997** – „Vergleichende Untersuchungen zur Ökologie und Biodiversität des Mega-Epibenthos der Arktis und Antarktis“, von Andreas Starmans.
- Heft-Nr. 251/1997** – „Zeitliche und räumliche Verteilung von Mineralvergesellschaftungen in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans und ihre Nützlichkeit als Klimaindikatoren während der Glazial/Interglazial-Wechsel“, von Christoph Vogt.
- Heft-Nr. 252/1997** – „Solitäre Ascidien in der Potter Cove (King George Island, Antarktis). Ihre ökologische Bedeutung und Populationsdynamik“, von Stephan Kühne.
- Heft-Nr. 253/1997** – „Distribution and role of microprotozoa in the Southern Ocean“, by Christine Klaas.
- Heft-Nr. 254/1997** – „Die spätquartäre Klima- und Umweltgeschichte der Bunger-Oase, Ostantarktis“, von Thomas Kulbe.
- Heft-Nr. 255/1997** – „Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/2 of RV ‚Polarstern‘ in 1997“, edited by Ruediger Stein and Kirsten Fahl.
- Heft-Nr. 256/1998** – „Das Radionuklid Tritium im Ozean: Meßverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddellmeer“, von Jürgen Sültenfuß.
- Heft-Nr. 257/1998** – „Untersuchungen der Saisonalität von atmosphärischem Dimethylsulfid in der Arktis und Antarktis“, von Christoph Kleefeld.

