

**Variabilität von CH₂O (Formaldehyd) - untersucht mit
Hilfe der solaren Absorptionsspektroskopie und Modellen**

**Variability of CH₂O (Formaldehyde) - determined by solar
absorption spectroscopy and model studies**

Torsten Albrecht

**Ber. Polarforsch. Meeresforsch. 401 (2001)
ISSN 1618 - 3193**

Torsten Albrecht

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

Ursprünglicher Titel der Dissertation: Variationen von CH_2O – untersucht mit Hilfe der solaren Absorptionsspektroskopie und Modellen

Diese Arbeit wurde am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung angefertigt und in inhaltlich unveränderter Form dem Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin im Juni 2001 als Dissertation vorgelegt.

Printed version of this dissertation thesis accepted by the Department of Earth Science of the Free University of Berlin on Juni 2001.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Summary	vi
1. Einleitung	1
2. Charakterisierung der Troposphäre in den Polargebieten und mittleren Breiten	6
2.1. Lokale Meteorologie und atmosphärische Zirkulation	6
2.1.1. Klimatologie der Polargebiete	6
2.1.2. Klimatologie der gemäßigten, mittleren Breiten	13
2.2. Chemie der troposphärischen Spurengase	16
2.2.1. Chemische Charakterisierung der arktischen Atmosphäre	22
2.2.2. Chemische Charakterisierung der antarktischen Troposphäre	24
2.2.3. Chemische Zusammensetzung der gemäßigten Troposphäre	24
3. Charakterisierung der polaren Meßorte, des mittleren gemäßigten Meßortes und des Schiffes	27
3.1. Svalbard, Ny-Ålesund und Koldewey-Station	27
3.2. Neumayer-Station	28
3.3. Potsdam, Meßort in gemäßigten, mittleren Breiten	29
3.4. Forschungsschiff „Polarstern“	30
4. Fernerkundung zur Messung atmosphärischer Spurengase mittels solarer Absorptionsspektroskopie	32
4.1. Solare Absorptionsspektroskopie	32
4.2. Grundlagen der FTIR-Spektroskopie	34
4.3. Theorie und Auswertung	35
4.4. Vorteile der FTIR-Spektroskopie gegenüber der Gitterspektroskopie	37
4.5. Verwendete FTIR-Spektrometer – Aufbau, Funktionsweise und Anwendung	38
5. Bestimmung der Gesamtsäulendichte und des Mischungsverhältnis der Spurengase	40
5.1. Bestimmung der Gesamtsäulendichte	40
5.2. Anfangskonzentrationsprofile	41
5.3. Vertikale Konzentrationsprofile	41
5.4. Fehlerquellen	45
6. Modellierung der troposphärischen Spurengaskonzentration	47
6.1. Bekannte Lagrangesche Modelle	47
6.2. Verwendetes Modell	50
7. Ergebnisse und Diskussion	53
7.1. Langzeitverhalten von troposphärischen Spurengasen in der Arktis	53
7.1.1. Analysemethode	53
7.1.2. Ergebnisse	54
7.2. Vergleich der arktischen und antarktischen Spurengasmessungen	62
7.3. Vergleich FTIR-Messung (AWI) - insitu-Messungen (NILU)	64

7.4. Luftmassenanalyse	66
7.4.1. Luftmassentrajektorien	66
7.4.2. Analyseverfahren	67
7.4.3. Ergebnisse	70
7.5. Vergleich der CH ₂ O-Messungen mit den Ergebnissen eines Boxmodells	83
7.5.1. CH ₂ O-Variationen und Modellrechnungen	84
7.5.2. Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Modellstudien	101
8. Zusammenfassung und Ausblick	104
9. Literatur	107
Liste der Akronyme und chemischen Formelzeichen	128
Danksagung	131

Zusammenfassung

Die Klimaforschung und damit die Fernerkundung der Atmosphäre hat durch die zunehmende Bedeutung von Umweltveränderungen für unsere Gesellschaft an Stellenwert gewonnen. Dadurch hat sie sich in den letzten Jahren als eine eigenständige Wissenschaft etabliert und wurde aufgrund der Aktualität ihrer Forschungsschwerpunkte stark gefördert. Öffentlichkeit, Politik und Wirtschaft erwarten daher verlässliche Erkenntnisse über den gegenwärtigen und zukünftigen Zustand des Klimaverhaltens und der globalen Umwelt. Ein wichtiger Punkt in diesem Forschungsbereich ist die Unterscheidung, ob Umweltveränderungen anthropogenen oder natürlichen Ursprungs sind. Dadurch kann abgeschätzt werden, wie sich das Klima in Zukunft ändern wird.

In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, sich zunächst mit den Prozessen in der unbelasteten oder wenig belasteten Atmosphäre zu befassen, um das Verhalten von Spurengasen in einer natürlichen Umgebung zu erforschen. Danach können diese Ergebnisse zum Vergleich an Untersuchungen in belasteten Regionen herangezogen werden. Die Polarregionen Arktis und Antarktis stellen weitestgehend unbelastete Gebiete dar, während z. B. Potsdam zu einer stark belasteten Region gehört. Ein Vergleich dieser Gebiete bietet sich für solche Analysen an.

Aus der Bedeutung der atmosphärischen Spurengase für unser Klimasystem erwuchs die Motivation für die vorliegende Arbeit. Der Focus liegt dabei in der Betrachtung der troposphärischen Spurengase in der Arktis (Ny-Ålesund, Spitzbergen).

Die in der arktischen Troposphäre gemessenen anthropogenen Spurengase stammen aus den mittleren Breiten, bzw. werden durch chemische Reaktionen aus Substanzen gebildet, die aus den mittleren Breiten stammen. Direkte Quellen sind in der Arktis kaum vorhanden. Damit war eine Analyse der Daten nur mit Messungen troposphärischer Spurengase in den mittleren Breiten sinnvoll. Die Messungen mit einem FourierTransformationsInfraRot (FTIR)-Spektrometer in Potsdam von 1997-1999 im Verbund mit denen in Ny-Ålesund geben Auskunft über die Stärke des anthropogenen Eintrags und über den photochemischen Abbau der Substanzen während des Transports aus den Quellregionen in die Arktis.

Die jahreszeitlichen Variationen troposphärischer Spurengase wurden bisher nur durch insitu Messungen festgestellt. Diese Messungen können jedoch nicht als repräsentativ für die gesamte Troposphäre angesehen werden. Die durchgeführten Gesamtsäulenmessungen hingegen ermöglichen eine Erfassung der freien Troposphäre in den Polargebieten und den mittleren Breiten. Der Vergleich gibt Anhaltspunkte darüber, wie die Spurengaskonzentrationen in den mittleren Breiten abgebaut werden.

Der Vergleich Arktis-Antarktis beruht auf der Fragestellung, wie sich die Spurengaskonzentrationen in beiden Polargebieten unterscheiden. Im Gegensatz zur Arktis können in der Antarktis, aufgrund der großen Entfernung zu den Kontinenten, anthropogene Belastungen der Atmosphäre ausgeschlossen werden. Ferntransporte der kurzlebigen Spurengase sind nicht möglich. Deshalb brauchen in der Chemie der antarktischen Troposphäre keine anthropogenen Quellen berücksichtigt werden.

Die Betrachtung der schiffsgetragenen FTIR-Messungen war für den Vergleich Messungsmodell von Interesse. Diese Studien dienen zur Untersuchung der Breitengradabhängigen Verteilung der Spurengase, die durch anthropogene und biogene Quellen verursacht werden.

Um einen Beitrag zur Beantwortung der Frage des Transportes der Spurengase in die Arktis zu leisten, wurde eine Luftmassenanalyse troposphärischer Trajektorien durchgeführt. Ziel war es, die anthropogenen Quellen auf dem eurasischem Kontinent und in Nordamerika besser charakterisieren zu können sowie unterschiedliche Transportmuster in den verschiedenen Jahreszeiten festzustellen.

In diesem Zusammenhang ergab sich auch die Frage wie sich das kurzlebige Spurengas Formaldehyd (CH_2O) in der unteren Atmosphäre verhält. Dazu gibt es bereits einige Untersuchungen, jedoch sind die Bildungs- und Abbauprozesse nur unvollständig erfaßt. Dies gab Anlaß auf diesem Gebiet verstärkt zu forschen. Dazu sind dann Modellsimulationen für Ny-Ålesund, Fairbanks, Potsdam, Pasadena, die Antarktis und für 3 Schiffsexpeditionen angestellt worden.

Durch den Vergleich der FTIR-Messungen mit den Modellrechnungen für die genannten Orte erwartete man neue Anhaltspunkte für die Chemie dieses Spurengases und einen Beitrag zur Klärung der Diskrepanz zwischen hohen Konzentrationen von Formaldehyd in den Polargebieten und Tropen einerseits und der Kurzlebigkeit dieses Spurengases andererseits.

Der Vergleich Arktis/Antarktis und Arktis/mittlere Breiten wurde erstmals mit Daten durchgeführt, die alle mittels FTIR-Spektrometer aufgenommen worden sind. Dadurch wurde die freie Troposphäre mit in die Untersuchungen einbezogen und somit die Spurengasverteilung in der gesamten polaren und gemäßigten Troposphäre repräsentativer erfaßt.

In diesem Zusammenhang erfolgte ein Vergleich der insitu Daten des NILU mit den FTIR-Daten, beide gemessen auf Spitzbergen. Aus der Vielzahl der Spurengase wurde Ethan (C_2H_6) und Acetylen (C_2H_2) für die Analyse der Schichtdicke ausgewählt, um mehr über die Vertikalverteilung der Spurengase zu erfahren. Es ergab sich für Ethan eine stärker variierende Schichtdicke als für Acetylen. Dagegen fluktuiert die effektive Schichtdicke von Acetylen kaum. Der Jahresgang der effektiven Schichtdicke von Ethan ist gleich der Tropopausenhöhe mit einem Maximum im Sommer. Die unterschiedlichen Schichtdicken beider Spurengase sind durch Transportphänomene in die Arktis zu erklären.

Die Analyse der bis dahin 7-jährigen FTIR-Datenreihe von Spitzbergen auf Langzeittrends zeigten bisher für Methan, als Vertreter der langlebigen troposphärischen Spurengase, einen Langzeitanstieg von 0.7 % pro Jahr. Kurzlebige troposphärische Spurengase zeigen keinen Langzeittrend.

Die Luftmassenanalyse ergab keine oder kaum Anhaltspunkte für einen Zusammenhang zwischen kurzlebigen troposphärischen Spurengasen und der Herkunft der Luftmassen. Das läßt darauf schließen, daß eine gute Durchmischung der arktischen Troposphäre vorherrscht und Ny-Ålesund als repräsentative Station für die Arktis angesehen werden kann.

Ein wesentlicher Punkt der vorliegenden Arbeit stellt die Simulation der Formaldehydkonzentration für Ny-Ålesund, Fairbanks, Potsdam, Pasadena, der Antarktis und den Schiffsexpeditionen mittels eines Modelles sowie deren Vergleich mit den FTIR-Messungen dar.

Es zeigt sich im Vergleich der Daten eine zeitliche Übereinstimmung der Extremwerte des Mischungsverhältnisses, jedoch keine Übereinstimmung in der Konzentration. Die simulierten Formaldehydkonzentrationen weichen je nach betrachtetem Ort zwischen 20 und 80 % von den Meßwerten ab. Die größten Unterschiede zeigen sich in den mittleren Breiten und bei den Polarstern-Expeditionen. In den Polargebieten werden die gemessenen Konzentrationen zum größten Teil mit dem Modell erfaßt.

Die Abweichungen von der Messung sind damit zu erklären, daß im Modell nur die Methanoxidation für die Bildung des Formaldehyds berücksichtigt wird. Es tragen jedoch noch andere Prozesse zur Konzentration bei. Diese zusätzlichen Bildungsprozesse variieren je nach Ort, bzw. Eintrag und Vorkommen von Spurengasen in der Troposphäre. So spielt in den Polargebieten die DMS-Oxidation eine Rolle für die Formaldehydbildung. Nur in der Arktis trägt die Reaktion von NO mit Nichtmethankohlenwasserstoffen dazu bei. In den mittleren Breiten müssen Methanol und Kohlenwasserstoffe in den Bildungsprozessen berücksichtigt

werden. Biogene Quellen, meist hervorgerufen durch Biomassenverbrennung, leisten in den Tropen einen Beitrag zur Steigerung der Formaldehydkonzentration.

Um die gemessene Formaldehyd-Konzentration vollständig simulieren zu können, bedarf es einer Berücksichtigung der diskutierten Substanzen im Reaktionsmechanismus des Modells. Weiterhin müssen Diffusion, Ein- und Ausströmen von biogenen und anthropogenen Emissionen zugelassen werden. Besonders in den mittleren Breiten und beim Transport in die Arktis spielen Emissionen eine bedeutende Rolle für den Spurengashaushalt in der Atmosphäre.

Durch die Implementierung der genannten Mechanismen erhofft man sich eine realere Modellierung der Spurengaskonzentration und somit einen weiteren Beitrag zur Lösung der Diskrepanz von Kurzlebigkeit und hohen Konzentrationen in der Arktis zu leisten.

Summary

Because of the increasing importance of the climate change the climate research and the remote sensing of the atmosphere are still important and they establish an independent science. Therefore, the politics, publicity and economy request reliable and consolidated findings about the present and future situation of the climate and global environment. A relevant point is the determination of anthropogenic and natural environment changes. Thereby, we can estimate the future climate change.

In this context it's suggestive to deal first with processes in the clean atmosphere in order to employ the behaviour of the trace gases in natural environment. These results could then be used to compare with results from anthropogenic regions. The polar regions Arctic and Antarctic are widely unpolluted areas, whereas e.g. Potsdam is located in the polluted region. The comparison of both regions are suggestive for the analyses.

The motivation of this work to determine from the importance of atmospheric trace gases for the climate system and is focused on the Arctic.

The measured anthropogenic trace gases in the arctic troposphere originate from the mid latitudes or from chemical reactions of precursors from mid latitudes. Direct sources don't play a role in the Arctic. Therefore the analyses of tropospheric trace gases of the mid latitudes, measured by FourierTransformInfraRed (FTIR) spectroscopy at Potsdam from 1997 to 1999, was suggestive. These measurements in context with the Arctic measurements give information about the anthropogenic pollution and the photochemical reduction of the species during transport from source regions into the Arctic.

So far the seasonal variations of tropospheric trace gases are measured by insitu methods. These measurements aren't representativ for the total troposphere. Whereas the measurements of the total column amount enabled the registration of the free troposphere in the polar regions and mid latitudes. The comparison of both allowed information about the reduction of trace gas concentrations in the mid latitudes.

The comparison of Arctic and Antarctic based on the differences of trace gase concentrations in both polar regions. In contrast to the Arctic in the Antarctic anthropogenic sources don't play a role, due to the great distances from the continents. Long range transport of short lived trace gases is impossible. Therefore anthropogenic sources don't play a role in the chemistry of the Antarctic troposphere.

From other interest were the shipborne FTIR measurements. The comparison of these with model results attended the investigation of latitudinal variations of the anthropogenic and biogenic trace gases.

In order to look at different transport pattern in different seasons and to investigate the transport from anthropogenic sources at Europe, Asia and North America tropospheric backwards trajectories have been used.

In this context the question about the variations of formaldehyde (CH_2O) in the lower atmosphere was from interest. Some works about this topic are present, but up to now the formation and reduction processes of this species are incompletely. In the investigations done within this work model simulations for Ny-Ålesund, Fairbanks, Potsdam, Pasadena, Antarctic und ship cruises have been progressed and compared with measurements in order to learn more about the chemical processes of formaldehyde as well as to contribute to clarify the discrepancy of short lifetime and high concentrations at the Arctic and Tropics.

The comparison of the FTIR data Arctic/Antarctic and Arctic/mid latitudes results in a representative trace gase distribution of the polar and mid latitude troposphere.

In order to learn more about the vertical distribution of the trace gases a analyse of effective layer thickness of Acetylen (C_2H_2) and Ethan (C_2H_6) have been progressed. The layer thickness of Ethan varied stronger than these of Acetylen. The seasonal variation is conform to the maximum of the tropopause hight in summer. The different layer thickness are caused by transport phenomenon into the Arctic.

The analyses of the longterm increase of tropospheric trace gases results for Methan (CH_4) in a increase of 0.7 % per year, short lived tropospheric trace gases don't show a longterm trend. The air mass analyses results showed only slight or no significances between short lived tropospheric trace gases and the origin of air masses. That conclude a good mixing of the Arctic troposphere. Therefore Ny-Ålesund can be considered as a representative station in the Arctic.

A substantial point in this work is the simulation of formaldehyde concentration in Ny-Ålesund, Fairbanks, Potsdam, Pasadena, Antarctic and during ship cruises with a model as well as the comparison of model results and measurements.

The comparison showed a temporal consistently of the extrema of the mixing ratios, but not in the concentrations. The simulated formaldehyde concentrations at the different between 20 to 80 %. The greatest differences showed the mid latitudes an ship cruises. In the polar regions the model can explain the greatest part of the measured values. The deviations in the model are caused by chemical mechanism in the model. The model used only the methane oxidation for the formaldehyde formation. However other chemical processes play a role for the formaldehyde formation. The formation processes depending on location, pollution and sources of trace gases in the troposphere. In the polar regions the DMS oxidation play a role for the formaldehyde formation. Only in the Arctic the reaction of NO with None Methane Hydro Carbons contribute to formaldehyde concentration. In the mid latitudes methanol play a role. Biogenic sources, caused by biomass burning, contribute to the tropic formaldehyde concentration.

In order to simulate the formaldehyde concentration, the discussed species, diffusion, entrancement and influence of anthropogenic and biogenic emissions should be considered in the model. The emissions play especially at the mid latitudes and by transport into the Arctic an important role for the atmospheric trace gase distribution.

A real simulated formaldehyde concentration can be achieved by implementation of the named mechanism. That can be contribute to the solution of the discrepance of short lifetime and high concentrations of formaldehyde.

1. Einleitung

In welchem Maß das Erdklima durch den Menschen beeinflusst wird, ist eine aktuelle Fragestellung in der Gesellschaft. Unser Klimasystem kann als eine große Wärmekraftmaschine betrachtet werden, welche ihre Energie von der Sonne bezieht. In verschiedener Literatur wird auf die Zusammenhänge zwischen Temperaturregelung der Erde, dem Gleichgewicht zwischen absorbierter, kurzwelliger Sonnenstrahlung und in den Welt- raum abgehende, langwellige Wärmestrahlung eingegangen.

Betrachtet man die Erde als Schwarzkörper mit einer mittleren Oberflächentemperatur von $T = 288 \text{ K}$ (Rossow und Schiffer, 1999) so liegt das Energiemaximum der terrestrischen Emission nach der Planck-Funktion (G.1.1.):

$$B(\nu, T) = \frac{2hc^2\nu^3}{\exp(hc\nu/kT) - 1} \quad (\text{G.1.1.})$$

im Spektralbereich des „thermischen Infrarots, (TIR)“ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 10 \mu\text{m}$ bzw. in Wellenzahlen ausgedrückt bei einer Wellenzahl von $\nu = 1/\lambda = 1000 \text{ cm}^{-1}$. In Formel (G.1.1.) stellt h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und k die Boltzmann-Konstante dar. Im TIR-Wellenlängenbereich ist auch die Durchlässigkeit der Atmosphäre (Transmissionsgrad) am höchsten (Rathke, 2000). Der spektral relativ breite Bereich von $\lambda = 8\text{-}13 \mu\text{m}$, der lediglich von einer Absorptionsbande des Ozonmoleküls um $9.6 \mu\text{m}$ unterbrochen wird, wird als thermisches Fenster der Atmosphäre (siehe etwa Weischert, 1995, Malberg, 1997) bezeichnet und ist von grundlegender Bedeutung für die Strahlungsbilanz. Jegliche Störung des Energieverlustes durch Abstrahlung in den Weltraum in diesem Spektralbereich, hervorgerufen durch dort absorbierende Gase wie Wasserdampf, Kohlendioxid, Methan oder Distickstoffoxid kann zu einer Temperaturänderung an der Erdoberfläche, was man als Treibhauseffekt bezeichnet, führen. Durch den raschen Weltbevölkerungszuwachs und der daraus resultierenden Ausbeutung der Ressourcen der Erde in bisher unbekanntem Ausmaß, greift der Mensch in die natürlichen Steuerprozesse ein und ändert dabei unkontrolliert die Lebensbedingungen auf der Erde. Im Zuge der Bewußtseinsbildung über die Bedeutung der Veränderungen unserer Umwelt hat die Klimaforschung und daraufhin die Fernerkundung an Bedeutung gewonnen. Dadurch hat sie sich als eigenständige Wissenschaft etabliert und wurde in den letzten Jahren aufgrund der Aktualität ihrer Forschungsthemen stark gefördert. Auf der Grundlage dessen erwartet die Öffentlichkeit, Politik und Wirtschaft verläßliche Erkenntnisse über den gegenwärtigen und zukünftigen Zustand der globalen Umwelt und des Klimaverhaltens. Die Forschung muß dabei in ihren Analysen Änderungen infolge menschlicher Aktivitäten von den natürlichen Klima- und Umweltänderungen unterscheiden können, damit abgeschätzt werden kann, wie sich unter dem gemeinsamen Einwirken natürlicher und menschlicher Einflüsse das Klima in Zukunft ändern wird. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll sich zunächst mit Prozessen in unbelasteten oder wenig belasteten Gebieten zu befassen, um das Verhalten von Spurenstoffen in einer natürlichen Umgebung zu erforschen, bevor man sich den komplexeren Vorgängen in belasteten Regionen widmet. Die Polarregionen Arktis und Antarktis, die Forschungsgebiete des *Alfred-Wegener-Instituts für Polar- und Meeresforschung (AWI)*, stellen weitestgehend unbelastete Gebiete dar und eignen sich daher für solche Analysen.

Der internationale Stand der Klimaforschung wird in den Berichten des *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)* ständig aktualisiert dargestellt. Diese IPCC-Berichte enthalten die unter Wissenschaftlern abgestimmte Einschätzung des komplexen Klimasystems

und seiner anthropogenen, d.h. menschlich verursachten, Änderungen. Im neuesten IPCC-Bericht (*IPPC, 2001*) wird bekräftigt, daß die Konzentrationen der Treibhausgase in der Atmosphäre seit vorindustriellen Zeiten erheblich angestiegen sind und sich das Klima in den letzten 100 Jahren geändert hat. Es ist mit einer Erderwärmung von zwei bis drei Grad Celsius im weltweiten Mittel in den kommenden 100 Jahren zu rechnen, wenn der Gehalt an Treibhausgasen in der Atmosphäre mit den bisherigen Raten wächst. Dies würde zu einer erheblichen Verschiebung der Klimazonen auf der Erde führen mit unabsehbaren Folgen für die Weltwirtschaft und die menschlichen Lebensräume und -bedingungen. Beispiele hierfür sind extreme Wetterereignisse, wie Stürme, Hochwasser und Trockenheit in verschiedenen Erdteilen. Auch die im Sommer 2000 von amerikanischen Wissenschaftlern beobachtete Verschiebung des Nordpoleises kann als Anzeichen einer beginnenden Erderwärmung angesehen werden.

Zur Untersuchung von Klimaänderungen dienen als wichtigste Werkzeuge gekoppelte Atmosphäre-Ozean-Zirkulationsmodelle (GCM, General Circulation Model). Diese werden häufig auch mit Chemietransportmodellen (CTM) im Verbund betrieben. Bei den Klimamodellen (GCM) und CTMs handelt es sich um mathematische Darstellungen der heute bereits verstandenen Prozesse im hochkomplexen Klimasystem der Erde. Die Modelle sind durch den Vergleich mit Beobachtungsdaten, z.B. die des *Earth Radiation Budget Experiment* (ERBE) (*Ramanathan et al., 1989*) und des *International Satellite Cloud Climatology Project* (ISCCP) (*Rossow und Schiffer, 1999*) intensiv getestet worden. Die GCMs simulieren das globale Klima auf kontinentaler Skala und für Zeiträume zwischen Jahrzehnten und Jahrhunderten zufriedenstellend. Sie weisen jedoch noch eine Reihe von Defiziten auf, so vor allem hinsichtlich der Berücksichtigung der Biosphäre, der Landnutzungsänderungen, der indirekten Aerosolwirkung sowie der Beschreibung des Wasserkreislaufs einschließlich der Wirkung von Wolken (*Wielicki et al., 1995, Senior, 1999*). Für die CTMs gilt ähnliches. Zwar werden die chemischen Prozesse und der Transport im Modell wiedergegeben, jedoch stimmen die simulierten Ergebnisse mit den Messungen sowohl für die troposphärischen als auch für die stratosphärischen Spurengase nicht überein. Beispielsweise zeigen Simulationen mit dem 3-D Chemietransportmodell der Universität Cambridge (*Chipperfield et al., 1993, 1997*) für die stratosphärischen Gase im Vergleich zu den FTIR-Messungen Unterschiede. Die Verbesserung der bereits vorhandenen chemischen Reaktionszyklen in den Modellen sowie die Implementierung weiterer chemischer Prozesse in die Modelle wird die Aufgabe der Klima- und Chemiemodellierung in der Zukunft sein, um somit das System Erde besser verstehen zu können.

Motivation der Arbeit

Aus der Bedeutung der atmosphärischen Spurengase für unser Klimasystem ergab sich die Motivation, verbunden mit der Fragestellung, für die vorliegende Arbeit. Der Focus liegt dabei in der Betrachtung der troposphärischen Spurengase in der hohen Arktis. Die in der arktischen Troposphäre gemessenen anthropogenen Spurengase stammen aus den mittleren Breiten bzw. werden durch chemische Reaktionen aus Substanzen gebildet, die aus den mittleren Breiten stammen. Direkte Quellen sind in der Arktis kaum vorhanden. Aufgrund dieser Tatsache ergab sich das Interesse für Messungen der troposphärischen Spurengase in den mittleren Breiten. Diese Messungen im Verbund mit denen in der hohen Arktis geben Auskunft über die Stärke des anthropogenen Eintrags und über den photochemischen Abbau der Substanzen während des Transportes aus den Quellregionen in die hohe Arktis. Weiterhin ermöglichen die Messungen über einen längeren Zeitraum, in Spitzbergen seit 1992 und in *Potsdam* von 1997-1999, die Erfassung eventueller Änderungen der Hydroxyl-Konzentration der Atmosphäre, zum Beispiel durch Änderungen der UV Strahlung. Die verschiedenen

Substanzen haben teilweise dieselben anthropogenen Quellen, jedoch unterschiedliche Abbauraten durch das Hydroxyl-Radikal ($\text{OH}\bullet$), dem Reinigungsmittel der Atmosphäre. Durch unsere Messungen möglichst vieler Verbindungen sollen Änderungen der Quellstärke und der Oxidationskapazität der Substanzen voneinander getrennt werden.

Die jahreszeitlichen und täglichen Variationen troposphärischer Spurengase in der hohen Arktis wurden bisher nur durch insitu Messungen (Bodenmessungen) des NILU (*Norsk Institutt for Luftforskning*) gemessen (Stordal, et al., 1993; Solberg et al., 1997). Diese Messungen können jedoch nicht repräsentativ für die gesamte Troposphäre sein. Die Messungen der Säulenkonzentration ermöglicht dagegen die Erfassung der gesamten Troposphäre. Messungen der täglichen Variationen der troposphärischen Spurengase in der hohen Arktis wurden bislang noch nicht durchgeführt, so daß 1999 die ersten dieser Art im Rahmen eines Spitzbergenaufenthalts erfolgten (siehe Albrecht, et al., 2000). Jahreszeitliche Variationen werden zwar von Notholt seit 1992 in der hohen Arktis im Rahmen des NDSC (*Network of Detection for Stratospheric Change*) gemessen, jedoch ist es für das bessere Verständnis des Langzeitverhaltens der Spurengase erforderlich diese begonnene Meßreihe kontinuierlich fortzusetzen.

Die Messungen in Potsdam ergaben sich aus dem Hintergrund jahreszeitliche Variationen der Spurengase in der anthropogen belasteten Troposphäre zu messen und diese dann mit denen in der hohen Arktis zu vergleichen. Dies gibt Auskünfte über die Spurengaskonzentrationen und Anhaltspunkte für die chemischen Reaktionsprozesse in den mittleren Breiten. Besonders interessant sind dabei die Abbauprozesse von Spurengasen in der Troposphäre im Vergleich zu denen in der arktischen Atmosphäre. Zwar gibt es gerade in den mittleren Breiten eine Vielzahl von Messungen der anthropogenen Spurenstoffe in der Troposphäre, jedoch sind auch diese meistens nur Bodenmessungen, so daß auch hier die gesamte Troposphäre nicht abgedeckt werden kann. Auch in den mittleren Breiten gilt, daß durch die Messungen der Säulenkonzentrationen mittels Fernerkundungsmethode FTIR eine repräsentativere Darstellung der Troposphäre erreicht wird.

Eine weitere Motivation war es, mittels der im Februar 2000 an der Neumayer-Station, sowie im Herbst 1986 von Toon an der Station Mc Murdo angestellten FTIR-Messungen, durch Vergleich zu den arktischen Messungen, Unterschiede in der Spurengaskonzentration in den beiden Polargebieten zu erkennen. Durch die große Entfernung der Antarktis von den Quellregionen kann man dort weitestgehend von einer anthropogen unbelasteten Atmosphäre ausgehen. Im Gegensatz zur Arktis sind Ferntransporte, gerade der kurzlebigen anthropogenen Spurengase, nicht möglich. Dies ermöglicht für diese Gase eine Betrachtung der Chemie ohne Berücksichtigung der anthropogenen Quellen.

Die Betrachtung von schiffsgetragenen FTIR-Messungen, durchgeführt auf dem Forschungsschiff „Polarstern“ 1996 und 1999-2000, war für den Vergleich Messung-Modell von Interesse. Sinn dieser Studien war es, die Breitengradabhängige Verteilung der troposphärischen Spurengase, die verursacht wird durch anthropogene Emissionen in der Nordhemisphäre, biogene Quellen (Methanemissionen in der arktischen Tundra) und Biomassenverbrennung in den Tropen, zu beobachten und zu analysieren.

Die Untersuchung der Transportphänomene von den Quellen in die Arktis ist ein weiterer Aspekt der Arbeit. Ein wichtiges Hilfsmittel dafür stellten troposphärische Trajektorien des Deutschen Wetterdienstes (Leiterer und Dier, 1999) für Spitzbergen und Lindenberg dar. Letzteres liegt ca. 30 km von Potsdam entfernt.

Ziel der Luftmassenanalyse war es, die anthropogenen Quellen auf dem eurasischen Kontinent und Nordamerika besser charakterisieren zu können sowie die unterschiedlichen Transportmuster zu den unterschiedlichen Jahreszeiten im Zusammenhang mit den troposphärischen Spurengaskonzentrationen festzustellen.

Eine weitere wichtige Fragestellung bestand darin, wie sich Formaldehyd, ein kurzlebiges troposphärisches Spurengas, in der unteren Atmosphäre verhält. Zur Klärung der Sachverhalte

betreffs dieses Spurengases wurden zwar schon einige Untersuchungen durchgeführt, z.B. (Cardenas *et al.*, 2000), jedoch konnten die Bildungs- und Abbauprozesse noch nicht vollständig geklärt werden. Dies gab Anlaß auf diesem Gebiet verstärkt Untersuchungen anzustellen. Dazu diente vorwiegend ein Chemiemodell des *Instituts für Troposphärenforschung e.V. (IFT) Leipzig* (Knoth und Wolke, 1995).

In den letzten Jahren wurden komplexe Chemietransportmodelle entwickelt, um die in der Atmosphäre stattfindenden chemischen und dynamischen Prozesse besser zu verstehen und Voraussagen treffen zu können, wie sich die Zusammensetzung der Atmosphäre aufgrund anthropogener Einträge ändert (Graedel und Crutzen, 1994). Derartige Modelle müssen in einem Vergleich mit Messungen validiert werden. Die FTIR-Messungen erlauben eine Validierung für alle Jahreszeiten. Insbesondere ist der Vergleich der troposphärischen Spurengasmessungen mit den Modellrechnungen interessant, da es auf diesem Gebiet noch große Diskrepanzen zwischen Modell und Messung gibt. Durch den Vergleich der FTIR-Messungen in Spitzbergen, sowie in *Fairbanks/Alaska* und an der *Neumayer-Station* sowie an der Station *Mc Murdo* mit Modellsimulationen können Anhaltspunkte für neue Reaktionsprozesse in der arktischen und antarktischen Atmosphäre aufgezeigt werden. Die Verfolgung dieser werden dann zu einem besseren Verständnis für die Chemie der polaren Troposphäre beitragen. Neue chemischen Prozesse werden in die Modelle implementiert und verbessern die Modellergebnisse.

Mit Hilfe der mit den Schiffsexpeditionen korrespondierenden Modellsimulationen lassen sich die angenommenen Prozesse verifizieren und gerade zum Thema Biomassenverbrennung und Austausch Troposphäre-Stratosphäre noch neue Erkenntnisse gewinnen.

Um das Bild der Breitengradabhängigen Spurengasvariationen zu vervollständigen erfolgte ein Vergleich der *Potsdam*-Messungen und *JPL (Jet Propulsion Laboratory Pasadena)*-Messungen, als Messungen in den anthropogen belasteten mittleren Breiten, mit demselben Modell.

Im speziellen Fall ergab sich bei beiden Betrachtungen das Interesse für Formaldehyd mit dem Hintergrund das Verständnis für dieses Spurengas zu verbessern.

Inhaltsübersicht

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den jahreszeitlichen und Breitengradabhängigen Variationen der troposphärischen Spurengase. Insbesondere wird das Verhalten der anthropogenen kurzlebigen Spurengase, wie C_2H_2 , C_2H_6 und CH_2O dargestellt. Diese Spurengase sind ein Bestandteil der arktischen Troposphäre und dienen als Indikator für den anthropogenen Transport von den Quellen der mittleren Breiten in die hohe Arktis.

Nach der gegebenen Einleitung im Kapitel 1 werden im 2. Kapitel die Grundlagen der Meteorologie und der troposphärischen Chemie sowie die Zusammensetzung der arktischen, antarktischen und gemäßigten Troposphäre beschrieben.

Das Kapitel 3 dient der kurzen Charakterisierung der Meßorte.

Aufgrund der experimentellen Ausrichtung der Arbeit ist es angebracht kurz auf die solare Absorptionsspektroskopie, das Meßverfahren, die verwendeten Geräte und das Auswertungsverfahren einzugehen. Dies geschieht im Kapitel 4 der Arbeit.

Das 5. Kapitel befaßt sich mit Bestimmung der Gesamtsäulendichte der Spurengase und der Ableitung von Konzentrationsprofilen (VMR-Profile). Diese Profile wurden benötigt um für den Vergleich mit den Modellergebnissen die Gesamtsäulen in Mischungsverhältnisse umzurechnen. Weiterhin war für den Vergleich der Daten *NILU-AWI* eine derartige Umrechnung nötig. Daher war es erforderlich in einem gesonderten Kapitel auf den Zusammenhang von Gesamtsäulendichte und VMR einzugehen.

Das Kapitel 6 beinhaltet eine kurze Modellbeschreibung und Ausführungen zu den Modelldaten. Dies begründet sich aus dem Vergleich von FTIR-Messungen und Modellstudien.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im 7. Kapitel dargestellt. Es beinhaltet Erkenntnisse aus der Analyse des Langzeitverhaltens der arktischen Spurengase sowie der Luftmassenanalyse mittels Trajektorien. Weiterhin wird der Vergleich der FTIR-Messungen von Spitzbergen mit denen von *Potsdam*, sowie denen der Antarktis diskutiert. Außerdem werden die arktischen FTIR-Messungen mit insitu Messungen des *NILU* auf Spitzbergen verglichen und erörtert. Ein wichtiger Teil in der Arbeit stellt der Vergleich der Langzeitmessungen in *Ny-Ålesund*, der Messungen in *Fairbanks*, in der Antarktis (*Neumayer-Station* und *Mc Murdo*), in *Potsdam*, sowie am *JPL* und der schiffsgetragenen Messungen entlang eines Meridians von Nord nach Süd mit Modellstudien dar. Dieser Vergleich erfolgt nur für das Spurengas Formaldehyd.

Mit dem 8. Kapitel „Zusammenfassung und Ausblick“, und dem 9. Kapitel „Literatur“ schließt die Arbeit ab.

2. Charakterisierung der Troposphäre in den Polargebieten und mittleren Breiten

Im Kapitel 2 werden die Grundlagen der Meteorologie und die Chemie der Atmosphäre betrachtet. Neben der allgemeinen Zirkulation und Klimatologie, wird auf die Troposphärenchemie, die chemische Zusammensetzung der polaren und gemäßigten Atmosphäre, die Spurengase und die troposphärische Ozonchemie eingegangen. Ziel dieses Kapitels ist es, die Verbindung zwischen der Meteorologie und der atmosphärischen Chemie darzustellen, weil diese Sachverhalte für die Darstellung und Interpretation der Ergebnisse benötigt werden.

2.1. Lokale Meteorologie und allgemeine Zirkulation

2.1.1. Klimatologie der Polargebiete

Arktis

Der arktische Ozean ist fast ganzjährig mit Eis bedeckt. Er ist Hauptbestandteil der Arktis. In ihm eingebettet ist *Spitzbergen* (norwegisch: *Svalbard*), welches zwischen *Europäischem Nordmeer* und der *Barentssee* liegt. Nach Norden hin begrenzt die Insel das *Nordpolarmeer*. Auf Abbildung 2.1.1.1.a. ist die Lage von Spitzbergen, in Abbildung 2.1.1.1.b. die Lage von *Ny-Ålesund* sichtbar.

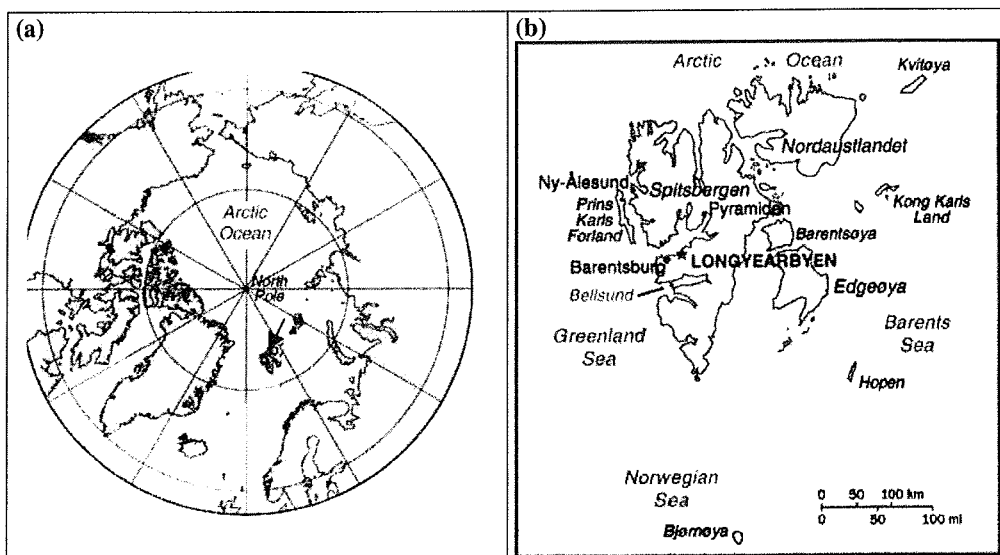


Abbildung 2.1.1.1.a., b. : Geographische Lage der Inselgruppe Svalbard (durch Pfeil gekennzeichnet) in polarstereographischer Darstellung mit angrenzenden Kontinenten (a) und kartesischer Darstellung mit angrenzenden Meeren (b).

2. Charakterisierung der Troposphäre in den Polargebieten und mittleren Breiten

Die polare Troposphäre ist im Jahresgang der meteorologischen Größen vom Wechsel zwischen Polartag und Polarnacht gekennzeichnet. Die Polarnacht ist in *Ny-Ålesund* von November bis Ende Januar vorherrschend. Im Februar bis Ende Oktober steht die Sonne über dem Horizont, 24-stündiges Tageslicht während des Polartages herrscht von Mitte April bis Ende August.

Die Polarfront hat für den Transport von Luftmassen zwischen der Arktis und den gemäßigten bzw. mittleren Breiten eine große Bedeutung. Sie entsteht an der Grenze zwischen der Polarluft, unterteilt in kontinentale und maritime Polarluft (cP und mP), und der Tropikluft, ebenfalls nach kontinentalen und maritimen Ursprung unterteilt (cT und mT). Beide Luftmassen werden als Hauptluftmassen bezeichnet.

Im Bereich des Viererdruckfeldes, welches aus je zwei diagonal angeordneten und nahezu stationären Tiefdruckgebieten und Hochdruckgebieten zusammengesetzt ist, verläuft die Frontogenese (Frontenbildung) am wirksamsten. Die vier Druckgebilde sind im Nordostatlantik das Islandtief und dem gegenüber, als ausgleichendes Druckgebiet, das Grönlandhoch, sowie im Zentralatlantik das Azorenhoch und das zugehörige Bermudatief.

Durch das Heranführen der Luftmassen längs der Deformationsachse kann sich die Front oder anders gesagt die Luftmassengrenze ausbilden.

Die Polarfront selbst ist kein geschlossener Ring, denn die Luftdruckkonstellation ist nicht überall so ausgeprägt, daß Fronten entstehen können.

Die Ausbildung der Polarfront im Bereich der kontinentalen Hochdruckgebiete ist durch die vorherrschende Strömung nicht immer möglich.

Die mittlere Lage der Polarfront ist von der jeweiligen Jahreszeit abhängig, d.h. sie ist variabel. So liegt sie im Winter südlicher als im Sommer, und ist durch den starken zonalen Temperaturunterschied besser ausgebildet. Daraus folgt, daß während des Winters die Kontinente nördlich des mittleren Polarfrontverlaufs liegen (*Liljequist, Cehak 1990; Malberg, 1997*).

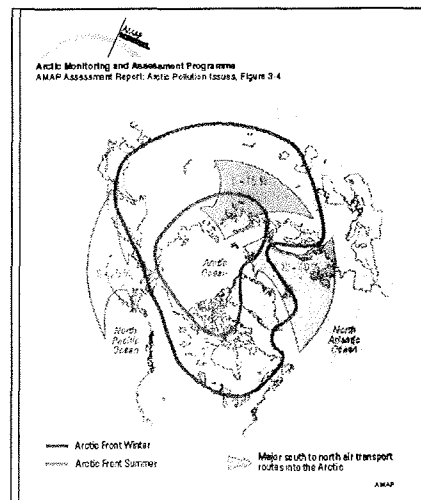


Abbildung 2.1.1.2.: Lage Polarfront in unterschiedlichen Jahreszeiten. In dunkel ist die Winterlage und in hell die Sommerlage dieser dargestellt. Die Pfeile zeigen das Einströmen der Luftmassen in die Arktis bei den verschiedenen Polarfrontlagen (Bild nach *AMAP, 1998*).

Anthropogen angereicherte Luftmassen können durch die genannten Mechanismen in die Polargebiete geführt werden. Ist die Polarfront weit nach Norden verschoben, liegt sie also nördlich der Kontinente bzw. der Industrieregionen, wie dies im Sommer der Fall ist, so verringert sich nach (Barrie, 1993) der Transport von angereicherten Luftmassen aus den gemäßigten Breiten. In der Abbildung 2.1.1.2. (AMAP, 1998) ist die unterschiedliche Lage der Polarfront im Sommer und Winter gut ersichtlich.

Für weitere Ausführungen zur Frontentheorie und Polarfront sei auf die Literatur wie (Bjerknes, 1919), (Bjerknes und Solberg 1922), (Bergeron, 1936), (Roedel, 1994) und (Geb, 1971) hingewiesen.

Die arktische Zirkulation wird von der Lage der Hochs und Tiefs bestimmt. Im Winter sind je ein Hochdruckgebiet über Sibirien und Kanada im klimatologischen Mittel dominierend, wobei zum sibirischen Hoch gesagt werden muß, daß es sich um ein vertikal schwach ausgeprägtes Kältehoch handelt. Es ist in den Höhenwetterkarten nur bis 700 Hektopascal (hPa), also ca. 3000 geopotentiellen Metern (gpm) sichtbar (Malberg, 1997). Betrachtet man sich die 500 hPa absolute Topographie, so ist von diesem Kältehoch nichts mehr erkennbar. Kanadisches Hoch und sibirisches Hoch sind miteinander über einen Hochdruckrücken über dem Nordpolarmeer verbunden.

Das Islandtief im Nordatlantik und das Aleutintief im nördlichen Pazifik sind ebenfalls zirkulationsbestimmende Druckgebilde (Vorwinckel, Orvig, 1970, Barrie 1993).

Die sich aus der Anordnung der Druckgebiete ergebende Hauptströmung der Luftmassen von Mittelsibirien und Westsibirien in Richtung Pol ändert sich nach Erreichen desselben in eine südwärtsgerichtete Komponente, in Richtung Grönland und Spitzbergen, und eine westwärtsgerichtete Komponente, zur Kanadischen Inselwelt (Vorwinckel, Orvig, 1970).

Die Advektion atlantischer Luft von Süden in Richtung zentrale Arktis kann durch das Islandtief erfolgen. Nach (Vorwinckel und Orvig, 1970) entwickelt sich ein Tiefdruckgebiet über dem Nordpol mit schwachen Hochzellen an der arktischen Peripherie im Sommer. Nach Barrie (1993) sind diese Druckgebilde so abgeschwächt, daß nur ein reduzierter Transport von gemäßigten Luftmassen in die Polarregionen erfolgt.

Dieses Zirkulationsbild erlaubt eine Hauptströmungsrichtung von der Zentralarktis auf die eurasische Küste mit einer NE-Komponente, sowie vom zentralarktischen Gebiet in Richtung der norwegischen Küste mit starker NW-Anströmung.

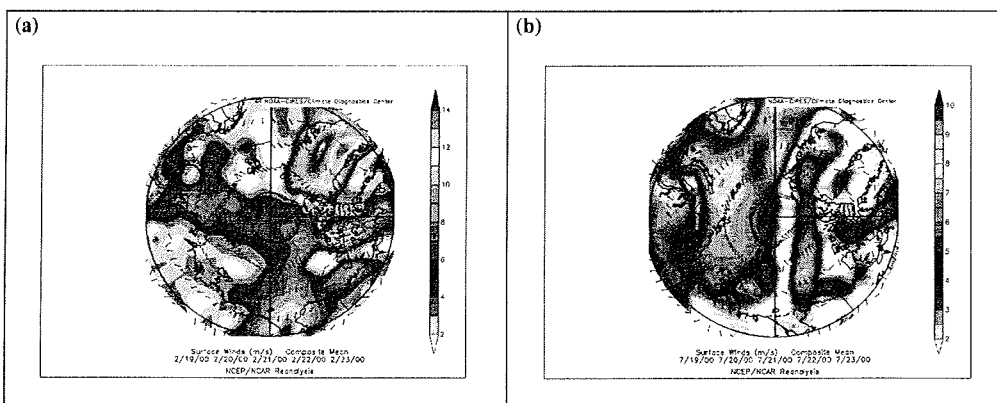


Abbildung 2.1.1.3.a., b.: Bodenwindverhältnisse in m/s im arktischen Winter (hier als Beispiel: Zeitraum 19.02.-23.02.2000) (a) und im Sommer (hier dargestellt: Zeitraum 19.07.-23.07.2000) (b). Die Darstellungen beruhen auf Daten von NOAA (NOAA, 2000).

Die Übergangsjahreszeiten Frühling und Herbst sind durch eine Luftmassenströmung nach Spitzbergen entlang der eurasischen Küste gekennzeichnet. Hervorgerufen wird diese Anströmung durch das zentralarktische Hochdruckgebiet. In der Abbildung 2.1.1.3.a. und .b. sind die Windverhältnisse in der Arktis für den Winter (Februar 2000) und Sommer (Juli 2000) dargestellt.

Die Transportwege nach Spitzbergen sind schematisch mit Beleg durch ein Beispiel von Luftmassentrajektorien im Frühjahr 1999 in Abbildung 2.1.1.4. dargestellt.

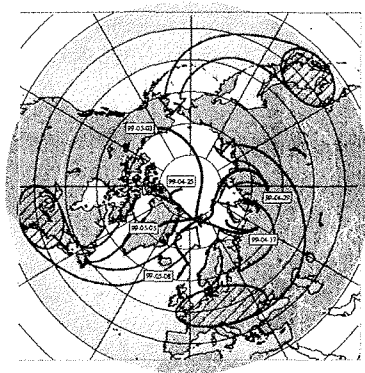


Abbildung 2.1.1.4.: Schematische Darstellung der Luftmassentracks von den Hauptindustriegebieten (schattierte Ellipsen) nach Spitzbergen. Innerhalb dieser Tracks sind als Beispiel troposphärische Luftmassentrajektorien vom Frühjahr 1999 eingezeichnet.

Die vertikale Schichtung der Troposphäre ist durch Temperaturinversionen gekennzeichnet. Diese treten in der Arktis über das gesamte Jahr fast dauernd auf. Bodeninversionen, eine der Inversionsarten, treten vorwiegend im Winter auf. Die Höhen – oder freien Inversionen sind im Sommerhalbjahr (Mai bis September) vorherrschend (*Vorwinckel und Orvig, 1970*).

Die Bodeninversionen werden durch starke Strahlungsverluste an der Erdoberfläche hervorgerufen und bilden sich in einem schmalen Band über dem Erdboden aus. Freie Inversionen, beobachtbar in einigen hundert Metern Höhe, entstehen durch Vertikalbewegungen. Aus den höheren Troposphärenschichten sinkt Luft zum Erdboden. Dabei erwärmt diese sich adiabatisch. Dadurch bildet sich über eine bestimmte Zeitdauer eine neutrale Schichtung aus.

An der oberen Begrenzung der Schicht bilden sich starke stabile Temperaturinversionen aus, die als Sperrschicht wirken und damit den vertikalen Luftaustausch behindern (*Liljequist, Cehak, 1990; Malberg, 1998*).

Die genannte Stabilität einer Luftschicht wird durch die meteorologische Größe der potentiellen Temperatur Θ bestimmt, welche sich aus der Formel (G.2.1.1.1.) ergibt:

$$\Theta = T \cdot \left(\frac{p_0}{p} \right)^\kappa \quad (G.2.1.1.1.)$$

Dabei ist T die Temperatur des Luftpaketes in Kelvin (K), p_0 der Standardluftdruck von 1000 hPa, p der Luftdruck (in hPa), den das Luftpaket in seiner Umgebung erfährt und κ der Adiabatenkoeffizient mit dem Wert von 0,286 (Malberg, 1997).

Nach der Definition ist Θ die Temperatur, welche ein Luftpaket, das abgeschlossen ist, bei konstantem Druck p und mit einer konstanten Temperatur T annehmen würde, wenn es trockenadiabatisch, also ohne Kondensationsprozesse und Wärmeaustausch mit der umgebenden Luft, auf den Standardluftdruck von 1000 hPa absinken würde.

Nimmt Θ mit der Höhe zu, so liegt eine stabile Schichtung vor, bleibt Θ gleich, ist die Schichtung neutral bzw. indifferent. Bei labiler Schichtung nimmt die potentielle Temperatur ab (Liljequist, Cehak, 1990; Malberg, 1997).

In den Polargebieten verläuft die Temperatur in der Troposphäre annähernd entlang der Trockenadiabaten. Dadurch kann eine feuchtadiabatische Temperaturänderung, die Kondensationsprozesse in der Atmosphäre berücksichtigt, vernachlässigt werden (Liljequist, Cehak, 1990).

Die Meereisbedeckung des arktischen Ozeans hat ihr Maximum in den Wintermonaten mit 6.3×10^6 km². Im August/September tritt das Minimum mit 3.8 Mio. km² auf (Parkinson et al., 1987; Wessel, 1996).

In der Arktis weist die Niederschlagssumme in der Regel niedrige Werte auf und zeigt eine starke räumliche Variabilität. Sie liegt im Jahresmittel zwischen 150 mm im zentral-arktischen Bereich, und 500 mm in den Randgebieten (Barrie, 1993). Erkennbar ist diese geringe Niederschlagsmenge in den Abbildungen 2.1.1.5.a., .b .

Im Sommer fällt unter dem verstärkten Einfluß von Zyklonen die größte Niederschlagsmenge. Im Herbst und Winter kann außerdem die Eiskristallbildung beobachtet werden, wenn Feuchtigkeit über dem kalten arktischen Ozean kondensiert (Polarschnee). Zum Gesamtniederschlag trägt die Deposition durch Eiskristalle wenig bei (Vorwinckel, Orvig, 1970, Wessel, 1996).

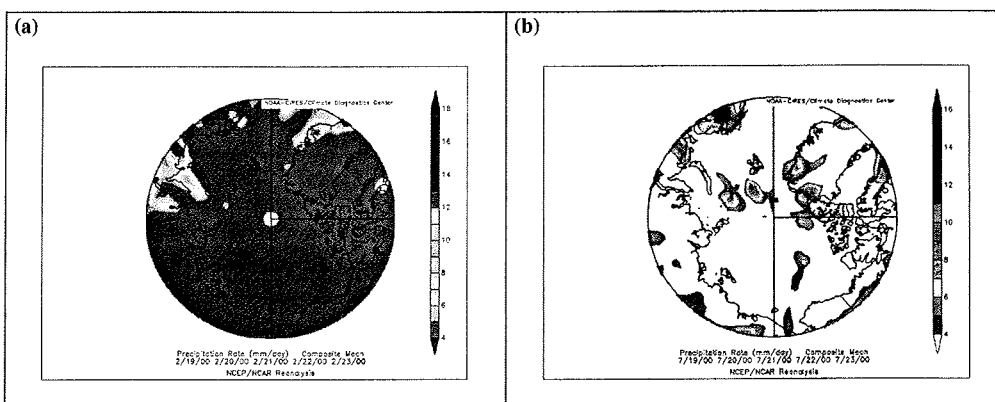


Abbildung 2.1.1.5.a., b.: Niederschlagsmenge in mm/Tag im arktischen Winter (hier als Beispiel: Zeitraum 19.02.-23.02.2000) (a) und im Sommer (hier dargestellt: Zeitraum 19.07.-23.07.2000) (b). Diese Darstellungen beruhen ebenfalls auf Daten von NOAA (NOAA, 2000).

Antarktis

Die Antarktis besteht aus einem schneebedeckten Kontinent. Dieser ist von im Winter eisbedeckten Ozeanen umgeben. In der Zeit vom 19.05. bis 27.07. herrscht in den Küstenregionen der Antarktis, in der auch die *Neumayer-Station* angesiedelt ist, Polarnacht. Im Zeitraum 19.11. bis 24.01. wird das Wettergeschehen von 24-stündiger Sonneneinstrahlung beeinflusst (*Schwerdtfeger, 1984*). In der Abbildung 2.1.1.6. ist die Lage des antarktischen Kontinents, die Sektoren und die umgebenden Ozeane erkennbar.

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

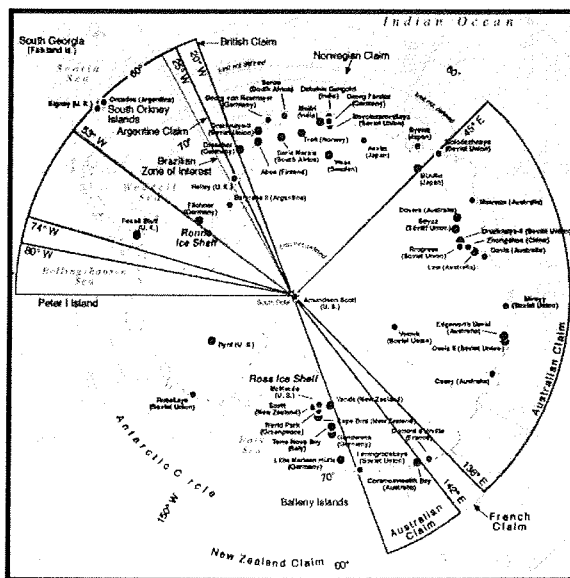


Abbildung 2.1.1.6.: Lage des antarktischen Kontinents und der angrenzenden Ozeane. Außerdem sind die einzelnen Sektoren der verschiedenen Staaten und Forschungsstationen sichtbar.

Die antarktischen Küstenstationen, zu denen die deutsche *Neumayer-Station* gehört, befinden sich ganzjährig im Übergangsbereich zwischen dem kontinentalen Hochdrucksystem und marinen Tiefdruckgebieten. Der kontinentale Einfluß macht sich durch vom Pol nach Norden abfließende katabatische Winde bemerkbar. Die Winde werden durch die Corioliskräfte nach Osten abgelenkt und passieren so die Station aus Richtung SE bis E. Luftmassen mit Quellregionen über dem antarktischen Plateau werden als kontinentale Antarktisluf bezeichnet (*Pfaff, 1993*). In den Abbildungen 2.1.1.7.a.,b. (*NOAA-NCEP, 2000*) sind die

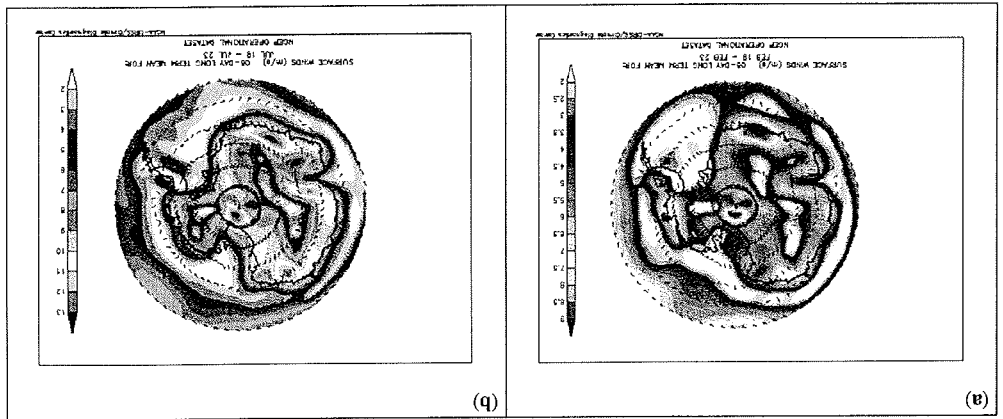
Niederschlagsmessungen sind aufgrund starker Winde und Schneedrift in der Antarktis sehr schwierig durchzuführen und dementsprechend ungenau. Neben Schnee und Regen ist der

(Schwerdfeger, 1984). Die angrenzenden Ozeane Atlantik, Pazifik und Indischer Ozean zum größten Teil eisfrei Minimum der Eisbedeckung tritt im März mit $4 \times 10^6 \text{ km}^2$ auf. In den Sommermonaten sind 10^6 km^2 . Die nördliche Eisgrenze liegt in diesem Zeitraum zwischen 60° S und 65° S . Das Die Meereisbedeckung in der Antarktis erreicht im September ihr Maximum mit etwa $22 \times 10^6 \text{ km}^2$. wie sie für die Arktis beschrieben wurden, zeigen ebenfalls ein häufiges Auftreten.

erreicht zum Teil eine vertikale Ausdehnung bis zu 2 km (Wessel, 1997). Höheninversionen, langwellige Strahlungsverluste, im Südwinter (Wagenbach, 1996). Die Inversionshöhe ausgeprägt sind die Inversionen, bedingt durch die Abkühlung der Schneeoberfläche durch Antarktis ist durch ganzjährig auftretende Temperaturinversionen charakterisiert. Besonders großer Bedeutung sind dabei die Temperaturinversionen. Die untere Troposphäre in der Neben dem horizontalen Transport ist wiederum der vertikale Transport zu nennen. Von Nordhalbkugel dagegen entgegen dem Uhrzeigersinn verläuft.

Umströmungsrichtung von Zyklonen auf der Südhalbkugel im Uhrzeigersinn, auf der bis E-Winde beim Antransport mariner Luftmassen. Hier ist hinzuzufügen, daß die Meßorten hat man, bedingt durch die Zirkulation innerhalb der Zyklonen, vorherrschend NE- in dieser Region eine erhöhte Zyklonenaktivität zu beobachten (Wagenbach, 1996). An den die Zyklonenbewegung einem nach Osten gerichteten Transport (Belliz, 1989). Im Winter ist Quellregionen von mariner Polarluft und mariner Antarktisluft, der Westwindzone, entspricht eisbedeckten Gürtel vor der Küste der Antarktis formiert (Belliz, 1989). Innerhalb der Antarktislufte beobachtet werden, welche sich über dem ca. 15 Breitengrade umfassenden antarktischen, eisfreien Ozean (Pfaff, 1993). Im Winter kann zusätzlich die Bildung mariner Advektion von feuchter, maritimer Luft ist dagegen mit Zyklonen gekoppelt (Wagenbach,

Abbildung 2.1.1.7.a, b.: Bodenwindverhältnisse in m/s im antarktischen Sommer (hier als Beispiel: Zeitraum 19.02.-23.02.2000) (a) und im Winter (hier dargestellt: Zeitraum 19.07.-23.07.2000) (b). Diese Darstellungen beruhen auf Daten von NOAA (NOAA, 2000). Erkennbar ist das Abfließen der Luftmassen vom antarktischen Kontinent.



Bodenwindverhältnisse im antarktischen Sommer (Februar 2000) und Winter (Juli 2000) graphisch dargestellt. Das Abfließen vom antarktischen Kontinent ist darin erkennbar.

2. Charakterisierung der Troposphäre in den Polargebieten und mittleren Breiten

Niederschlag von Eiskristallen bei wolkenlosem Himmel ebenfalls zu berücksichtigen (*Schwerdtfeger, 1984*). In (*Liljequist und Cehak, 1984*) ist ein Jahresmittel für den Niederschlag, für die antarktische Küstenregion bis etwa 60° S, von 125 mm bis 500 mm angegeben. Die Abbildung 2.1.1.8.a., .b. (*NOAA-NCEP, 2000*) verdeutlicht die geringen Niederschlagssummen im antarktischen Sommer (a) und Winter (b).

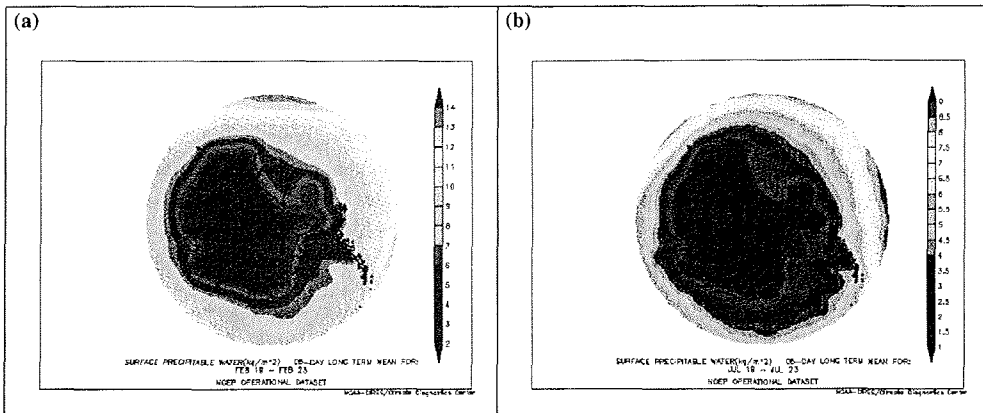


Abbildung 2.1.1.8.a., b.: Niederschlagsmenge in kg/m^2 im antarktischen Sommer (hier als Beispiel: Zeitraum 19.02.-23.02.2000) (a) und im Winter (hier dargestellt: Zeitraum 19.07.-23.07.2000) (b). Diese Darstellungen beruhen auf Daten von NOAA (*NOAA, 2000*). Erkennbar ist im Vergleich zu den angrenzenden Gebieten die geringe Niederschlagsmenge über dem antarktischen Kontinent.

2.1.2. Klimatologie der gemäßigten, mittleren Breiten

Anhand der klimatischen Bedingungen von *Potsdam* wird in diesem Abschnitt die Klimatologie der gemäßigten, mittleren Breiten dargestellt.

Für die Betrachtung in den mittleren Breiten, hier vertreten durch den *Potsdamer* Raum, müssen verschiedene Klimafaktoren angesehen werden. Dies sind, wie auch schon bei der Klimabetrachtung der Arktis, neben den Wetterelementen die charakteristischen Verhältnisse der allgemeinen Zirkulation der Atmosphäre, sowie insbesondere der anthropogene Faktor und seine Auswirkungen. Letzterer Faktor tritt dabei im Gegensatz zu polaren Gebieten verstärkt in den Vordergrund, weil die verursachenden Quellen in den mittleren Breitengraden liegen.

Nach der Köppen'schen Klimaklassifikation von 1931 gehört *Potsdam* und Umgebung bzw. Brandenburg zum sogenannten Buchenklima (Cfb-Klima). Das C bedeutet dabei, daß der kälteste Monat hinsichtlich seiner Mitteltemperatur zwischen 18 und $-3\text{ }^\circ\text{C}$ liegt, f besagt, daß genügend Regen oder Schnee in allen Monaten des Jahres fällt, und b bedeutet, daß die Temperatur des wärmsten Monats im Mittel unter $22\text{ }^\circ\text{C}$ bleibt (*Hupfer et al., 1990*).

Der Klimaeinteilung des Gebietes der ehemaligen DDR nach (*Böer, 1965*) folgend, gehört *Potsdam* zusammen mit dem Nordwestteil von Brandenburg zu dem stärker maritim beeinflussten Binnentiefeland. Das Gebiet ist gekennzeichnet durch eine Monatsmitteltemperatur im Januar von $-0.6\text{ }^\circ\text{C}$ und im Juli von $18.3\text{ }^\circ\text{C}$. Die daraus resultierende Jahresschwankung ist $18.9\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Tagesmitteltemperatur und die Tagesextreme der Lufttemperatur haben einen synchronen Verlauf, wobei die größten mittleren Tagesschwankungen im Sommer und die geringsten in den Wintermonaten auftreten.

Die mittleren Jahresgänge der Dampfdrucktagesmittel und der Tagesmittel der relativen Luftfeuchte sind invers mit einer Phasenverschiebung von 2 Monaten. Die Abnahme der relativen Luftfeuchte vom Winter zum Sommer geht schneller vonstatten als die Zunahme des Dampfdruckes im gleichen Zeitraum. Dieser Effekt ist dem ausgeprägten Jahresgang der Lufttemperatur zuzuschreiben.

Ebenfalls gegensätzlich sind die Sonnenscheindauer und der Bedeckungsgrad.

Der Winter hat einen generell höheren Bedeckungsgrad als der Sommer (Mittelwerte > 80 % gegenüber Mittelwerten zwischen 65 und 70 % (Lehmann und Kalb, 1993). Die stärkste Bewölkung wird in der kalten Jahreszeit in den frühen Vormittagsstunden beobachtet (Nebel und Hochnebel) und im Sommer mittags und nachmittags, hervorgerufen durch die infolge der Tageserwärmung sich ausbildende Quellbewölkung.

Die mittlere jährliche Niederschlagssumme von 590 mm zeigt, daß *Potsdam* zu den relativ trockenen Gebieten in Deutschland gehört. Die größten Niederschlagssummen werden in den Sommermonaten gemessen. Zwei Drittel des gesamten Jahresniederschlags fällt in der Vegetationsperiode von Ende März bis Mitte November. Der Juni ist mit 70 mm mittlerer Monatssumme der niederschlagsreichste Monat. In der Abbildung 2.1.2.1.a., .b. sind die Niederschlagsverhältnisse für den mitteleuropäischen Winter und Sommer erkennbar.

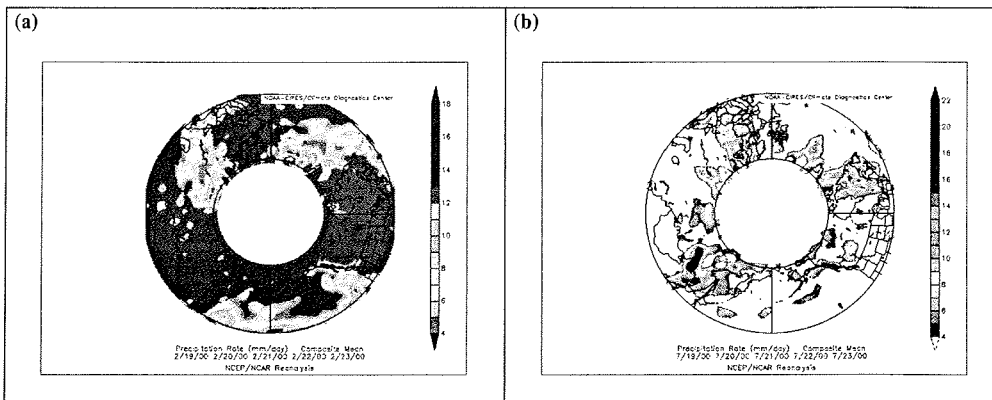


Abbildung 2.1.2.1.a., b.: Niederschlagsmenge in mm/Tag im mitteleuropäischen Winter (hier als Beispiel: Zeitraum 19.02.-23.02.2000) (a) und im Sommer (hier dargestellt: Zeitraum 19.07.-23.07.2000) (b). Diese Darstellungen von 40°- 66° N beruhen ebenfalls auf Daten von NOAA (NOAA, 2000).

Im Zusammenhang mit dem Niederschlag ist der Schneefall und die Schneebedeckung noch zu nennen. Die Schneedeckenandauer in strengen Wintern beträgt im Raum *Potsdam* und sinngemäß für größere Gebiete des norddeutschen Tieflandes 60-100 Tage, während die mittlere Andauer im Gebiet der ehemaligen DDR bis zu Höhen von 400 m Seehöhe zwischen 30 und 50 Tagen schwankt. Mit zunehmender Seehöhe nimmt die Andauer schnell zu. Als mittleres Eintrittsdatum für das Auftreten einer Schneedecke in *Potsdam* wird der 29.11., und als mittleres Enddatum der 18.03. angegeben (Antonik, 1961). Meistens ist die Andauer der Schneedecke 1 bis 5 Tage. Eine geschlossene Schneedecke von längerer Dauer tritt im Flachland erst im Januar und Februar auf. Diese Monate weisen auch die höchsten Schneehöhen auf. Von allen auftretenden Niederschlagstagen, die in den mittleren Breiten ca. die Hälfte aller Tage im Jahr ausmachen (Antonik, 1961), sind ein fünftel Tage mit Schneefall.

2. Charakterisierung der Troposphäre in den Polargebieten und mittleren Breiten

Diese Daten zeigen, daß der *Potsdamer* Raum von charakteristischen Übergangsverhältnissen zwischen dem maritimen und dem kontinentalen Klima geprägt ist. Alle Klimaelemente weisen vorallem eine hohe zirkulationsbedingte Veränderlichkeit auf. Obwohl das Klima als gemäßigt temperiert gekennzeichnet ist, können sowohl im Sommer als auch im Winter die extremen Verhältnisse des maritimen wie auch kontinentalen Typs herrschen. Bei Betrachtung der monatlichen relativen Häufigkeit des Auftretens von Großwetterlagen aus West, Südwest, Nordwest, Süd, Nord, Ost und Hoch über Mitteleuropa zeigt sich der größte Anteil im westlichen Typ (*Hess und Brezowsky, 1977*). Das heißt, der größte Anteil der Großwetterlagen ist mit einer Zufuhr maritimer Luftmassen aus westlichen Richtungen verbunden. Belegt werden kann dieser Sachverhalt an Hand der Windrichtungshäufigkeit, dabei nimmt der Westquadrant im Jahresmittel 48.4 %, im Juli ein Maximum von 60,2 % und im Mai ein Minimum von 39,8 % ein (*Hupfer et al., 1990*). Der Ostquadrant hingegen belegt nur 27.6 % im Jahresmittel, im Mai ein Maximalwert von 35.5 % und im Juli ein Minimum von 19.3 %. Die Abbildungen 2.1.2.2.a.und .b. zeigen die Windverhältnisse in Mitteleuropa von 40° bis 66° N.

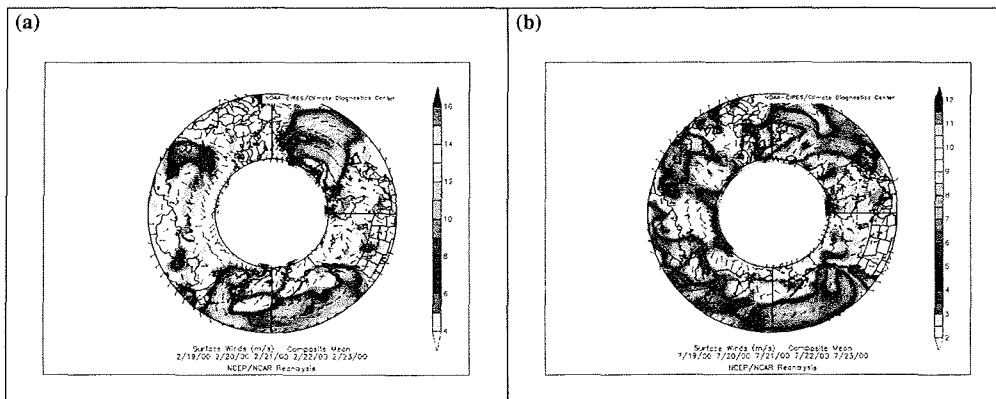


Abbildung 2.1.2.2.a, b.: Bodenwindverhältnisse in m/s im mitteleuropäischen Winter (hier als Beispiel: Zeitraum 19.02.-23.02.2000) (a) und im Sommer (hier dargestellt: Zeitraum 19.07.-23.07.2000) (b). Diese Darstellungen von 40°- 66° N beruhen ebenfalls auf Daten von NOAA (NOAA, 2000).

Bezüglich des Zusammenhangs von Schneefall und Großwetterlagen ergibt die Klimastatistik, daß reine Schneefälle bei meridionalen Großwetterlagen und Schnee-/ Regenfälle bei zonalen Großwetterlagen auftreten. Winterliche Schnee-/Regenfälle sowie Schneefälle größerer Intensität treten besonders oft bei Großwetterlagen auf, die in der warmen Jahreszeit ebenfalls zu großen Regenfällen führen können. Für die Schneebedeckung ergeben sich ebenfalls Unterschiede zwischen den meridionalen und zonalen Großwetterlagentyp. So treten häufiger beim meridionalen Zirkulationstyp und bei Ostwetterlagen im Winter Schneedecken auf als dies beim zonalen Typ der Fall ist. Begünstigt wird die Schneedeckenbildung bei Vorhandensein von zyklonalen Wetterlagen. Bei antizyklonalen Lagen ist das Auftreten einer Schneedecke vermindert.

Es kann gesagt werden, daß der *Potsdamer* Raum einem Mesoklima zugeordnet ist, das durch die Aufeinanderfolge der Platten und Niederungen sowie durch die Oberflächenbeschaffenheit geprägt ist. Landrücken und feuchte Niederungen (Auen und Luchgebiete) sind hinsichtlich der Temperaturverhältnisse benachteiligt. Die der Solarstrahlung stärker ausgesetzten Hangbereiche und die Sandplatten sind durch höhere Temperaturen ausgezeichnet. Die absoluten Unterschiede sind jedoch gering.

Beträchtliche Unterschiede der mittleren jährlichen Niederschlagshöhen von 50 bis 140 mm zeigen sich aufgrund der Ausbildung von Stau und Leeffekten. Selbst geringe Höhenunterschiede bilden sich im Niederschlagsfeld gut aus.

Im Gegensatz zur arktischen Atmosphäre treten in den mittleren Breiten neben den Immissionen auch Emissionen in Erscheinung. Das sind Schad- und Spurenstoffe, die von Verbrennungsvorgängen, Schornsteinen, Auspuffanlagen und Industrieanlagen herrühren bzw. diese verlassen und in die Atmosphäre entweichen. Im Vergleich: Immissionen sind die in der Luft enthaltenen Spurenstoffe an einem Ort. Diese werden jedoch nicht dort anthropogen erzeugt, sondern herantransportiert.

Der Grad der Schadstoffkonzentrationen wird zum einen von der Höhe der Emission bestimmt, die Luft ist dort am meisten belastet, wo der Ausstoß an Schad- und Spurenstoffen groß ist. Jedoch zeigen sich in den täglichen Schadstoffwerten, daß die meteorologische Situation eine wichtige Bedeutung einnimmt. Bei hoher Emission in einem Gebiet kann die Immission wetterbedingten Schwankungen unterliegen. Das extreme Beispiel dafür ist der Smog, der in den mittleren Breiten nur bei bestimmten Wettersituationen auftritt.

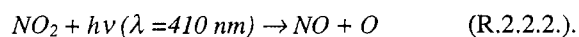
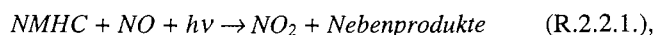
2.2. Chemie der troposphärischen Spurengase

Die meisten der natürlichen und anthropogen verursachten Spurengaskonzentrationen, die in der Erdatmosphäre auftreten, weisen keine erheblichen Mengen in dieser auf. Verglichen mit der Ausstoßrate an Gasen ist in der Atmosphäre nur ein Bruchteil der ursprünglichen Konzentration beobachtbar. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß in der Lufthülle der Erde Abbauprozesse für die Spurengase ablaufen, welche vor ca. 20 Jahren von Wissenschaftlern erkannt und verstanden wurden.

Die meisten der Abbauprozesse in der Troposphäre laufen über chemische Reaktionen mit dem Hydroxylradikal ($\text{OH}\bullet$, in der Chemie werden Radikale immer durch einen Punkt (\bullet) hinter dem Formelzeichen gekennzeichnet) ab. Das OH-Radikal entsteht durch das Auftreffen von solarer UV-Strahlung auf Ozon (O_3) und Wasserdampf (H_2O).

Bodengebundene, flugzeug- und ballongestützte Messungen von Ozon zeigen, daß das Hauptmaximum dieses Spurengases in der Stratosphäre bei 15 bis 30 km liegt. In den Anfängen der Ozonforschung galt die Annahme, daß troposphärisches Ozon aus der Stratosphäre stammt und durch Erdoberflächenkontakt zerstört wird. Es war bekannt, daß O_3 durch Photodissoziation von Sauerstoff (O_2) entsteht. Dieser Vorgang ist aber nur bei Wellenlängen unter 242 Nanometer (nm) möglich. Solche kurzwellige Strahlung tritt aber nur in der Stratosphäre auf, so daß über den Prozeß kein troposphärisches Ozon entstehen kann. Die Produktion von $\text{O}_{3\text{tropos}}$ ist in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts bewiesen worden. Dort erkannte man auch, daß dieses Gas ein bedeutender Bestandteil des Photosmogs, oft im Sommer auftretend, und somit ein für Mensch und Natur giftiges Spurengas ist.

Die chemische Reaktion zum troposphärischen O_3 läuft über die Nonmethanhydrocarbons (NMHC = Nichtmethankohlenwasserstoffe) und die Stickoxide in Verbindung mit solarer Strahlung, deren Wellenlänge bei ca. 410 nm liegt, ab. Die Ozonbildung erfolgt durch das Eindringen der Strahlung dieser Wellenlänge in die Troposphäre, und das dadurch verursachte Aufbrechen des NO_2 (Stickstoffdioxid) (Crutzen, Graedel, (1994)). Die nachfolgenden Gleichungen stellen den Prozeß der Bildung dar:



Den obigen Reaktionen nachfolgend, bildet sich Ozon durch die schnelle Rekombination von atomarem Sauerstoff (O) mit molekularem Sauerstoff (O₂):



Zusammen mit der folgenden Reaktion (R.2.2.4.) bilden die letzten beiden Reaktionen eine chemische Dreiergruppe, welche NO₂ und O₃ verbindet.

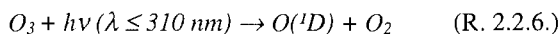


Diese drei obigen chemischen Reaktionen erstellen einen photostationären Zustand unter den Konzentrationen NO, O₃, NO₂, der in der Literatur (*etwa Crutzen, Graedel, 1994*) auch als:

$$[NO_2]/[NO] = k_{2.2.4} [O_3] / J_{2.2.2} \quad (\text{R.2.2.5.})$$

dargestellt ist. Die Nettoproduktion von Ozon wird aber nicht durch die drei obigen Gleichungen erreicht. Erst durch die Umwandlung von NO in NO₂, indem NO mit einem Gas reagiert, welches nicht O₃ ist, (siehe R.2.2.1.), kann Ozon entstehen (*Crutzen und Graedel, 1994*).

Ein grundlegender Aspekt der atmosphärischen Photochemie ist die Ozonphotolyse durch Sonnenstrahlung bei Wellenlängen kleiner gleich 310 nm. Durch sie entsteht das Hydroxylradikal OH•. Die beiden nachfolgenden Reaktionen zeigen die Produktion des OH-Radikals.

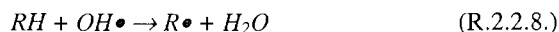


sowie



Das entstandene OH-Radikal kann aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit mit einer Vielzahl von Molekülen reagieren. In der Atmosphärenchemie wird das Hydroxyl-Radikal auch als Waschmittel der Atmosphäre genannt (*Armerding et al., 1987*). Darauf soll weiter hinten in diesem Abschnitt eingegangen werden.

Verbunden mit dem OH-Radikal ist die Rolle der Kohlenwasserstoffe (NMHC) in der Reaktion (R.2.2.1.). Diese ist die Bildung eines R•-Radikals, (R = Rest, ist die chemische Schreibweise für ein organisches Fragment), welches ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, wie beispielsweise C₂H₂, C₂H₅, C₂H₆ oder C₃H₇, (*Crutzen, Graedel, 1994*). Die drei folgenden Reaktionen (R.2.2.8.), (R.2.2.9.) und (R.2.2.10.) verdeutlichen obige Aussage:



sowie

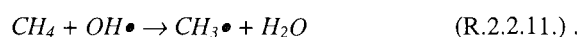


Die obigen drei Reaktionen bewirken eine Umgehung der Reaktion (R.2.2.4.), bei der Ozon verbraucht bzw. zerstört wird. Es kann dadurch NO zu Stickstoffdioxid oxidieren ohne das Ozon zerstört wird. Daraus ergeben sich erhöhte Ozonkonzentrationen, falls genügend Mengen von NO_x und NMHC vorhanden sind (*Crutzen et al., 1999*).

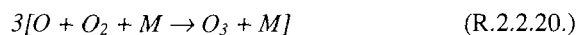
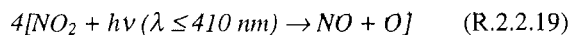
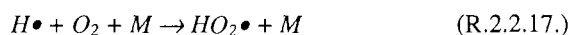
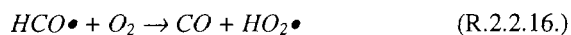
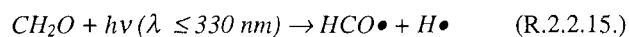
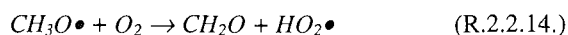
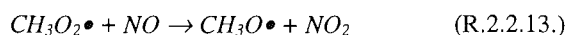
Große Mengen von Ozon können nur dort auftreten, wo durch Abgase, insbesondere Autoabgase, die Atmosphäre stark verschmutzt wird, und es unter stabilen meteorologischen

Bedingungen viel Sonnenlicht gibt. Ergebnis ist dann der bereits oben genannte photochemische Smog.

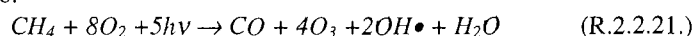
Ozon kann aber auch außerhalb von industriellen und stark besiedelten Gebieten durch Methan (CH₄) und/oder Kohlenmonoxid-Oxidationszyklen (CO) produziert werden (*Crutzen, Graedel, 1994; Crutzen et al., 1999*). Diese Zyklen sind abhängig von der Anwesenheit des NO und NO₂ als Katalysatoren. Der Reaktionszyklus beginnt mit der Reaktion des Hydroxyl-Radikals mit Methan, dargestellt in (R.2.2.11.).



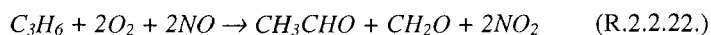
Dieser Reaktion nachfolgend sind die Reaktionen (R.2.2.12.) bis (R.2.2.21.):



ergibt Netto:

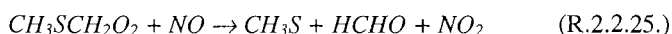
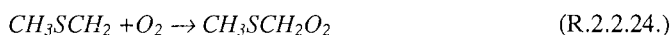
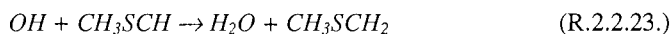


Aus der Reaktion (R.2.2.21.) ist erkennbar, daß als Nettoprodukt vier Ozonmoleküle und zwei Hydroxylradikale für jedes Methan-Molekül, welches zu CO oxidiert wird, entstehen. Dabei wird auch Formaldehyd (CH₂O) (in der Literatur, etwa *Crutzen, Graedel (1994)* und *Crutzen et al. (1999)* auch als HCHO geschrieben) als stabiles Zwischenprodukt, mit einer Lebensdauer von mehreren Stunden gebildet. Es ist deshalb ein guter Indikator für die photochemischen Prozesse, die in der Troposphäre über Ketten von Radikalreaktionen verlaufen. Das Formaldehyd wird zu einem Großteil über den obigen Reaktionsablauf (R.2.2.11. – R.2.2.14.) gebildet. Eine Vielzahl anderer Reaktionen, wie etwa die DMS-Oxidation, die Oxidation von Methanol (CH₃OH), Ethen (C₂H₄), sowie Propen (C₃H₆) und Isopren (C₅H₈) oder die Reaktion des Propens mit NO, tragen ebenfalls zur CH₂O-Konzentration in der Atmosphäre bei. Letztere Bildungsreaktionen können nach (*Arlander et al., 1992, 1995b*) und (*Altshuller, 1991b*) innerhalb der planetaren Grenzschicht mit hohen NMHC-Emissionen von Bedeutung sein. In der Reaktion (R.2.2.22.) nach (*Riedel, 1994*) ist die Formaldehydbildung über Propen und NO dargestellt.



CH₂O greift durch seine Oxidation bzw. Aufspaltung und durch seine photolytische Spaltung in die HO_x-Radikalchemie ein (HO_x-Radikale = Hydroxyl (OH)- + Hydroperoxy (HO₂)-Radikal). Bei Aufspaltung von Formaldehyd durch das OH-Radikal kommt es zur Bildung des HO₂-Radikals, wodurch es ähnlich wie CO oder CH₄ das OH/HO₂-Verhältnis durch die Umwandlung von OH nach HO₂ beeinflussen kann. Die Photolyse von CH₂O führt zur Bildung des freien Radikals HCO (Reaktion R.2.2.15.). Dieses reagiert mit molekularem Sauerstoff (O₂) und führt zur Bildung von HO₂. Hierdurch ist wiederum eine Ankopplung an die HO_x-Radikalchemie im Sinne der primären Radikalbildung gegeben. Wird der Abbau von CH₄ durch die Oxidation mit OH in der Troposphäre bei hohen NO-Mischungsverhältnissen betrachtet, so kommt es nach der Photolyse des im Oxidationsprozess gebildeten CH₂O bezogen auf ein CH₄-Molekül zur Netto-Bildung von HO₂-Radikalen. Dies bedeutet, daß bei genügend hohen NO-Konzentrationen mehr HO_x in Form von HO₂ zurückgebildet als in Form von OH aufgewendet wird. Durch die Photolyse von Formaldehyd kommt es also bei der Oxidation von Methan zu einer Radikalverstärkung (Benning, 1997). Die unter diesen Bedingungen gebildeten HO₂-Radikale führen nach der Reaktion mit NO zur Bildung von NO₂ (R.2.2.18.), was nach der Photolyse von NO₂ (R.2.2.19.) in einer Netto-Produktion von Ozon (R.2.2.20., R.2.2.21.) endet.

Zur DMS-Bildung und dessen Oxidation sei zu bemerken, daß zur wichtigsten biogenen Quelle für den Schwefelhaushalt gerade in der Antarktis neben den Algen und Plankton im Wasser auch solche im Eis zählen. Im antarktischen Eis selbst werden DMS bzw. dessen Vorläufersubstanz DMSP (Dimethylsulfoniumpropionat) gebildet, (Bartsch, 1989, Ayers, 2000, Curran und Graham, 2000). Im Eis sind Algen, die hohe DMSP-Konzentrationen enthalten, eingeschlossen und vermehren sich dort. In den Eiskavernen werden ca. 100-500 mal mehr Planktonorganismen gefunden, als in der Wassersäule unter dem Eis (das Algen enthaltende Eis nennt man auch Brauneis). Diese Algen setzen selbst das DMSP frei oder es wird durch die Fraßräuber ins Meer als Ausscheidungsprodukt geführt. Unter der Einwirkung von Mikroorganismen und durch den alkalischen pH-Wert des Meerwassers wird DMSP zu DMS und Acrylsäure zerlegt. DMS entweicht dann in die Atmosphäre (global ca. 30-40 Mill. T/Jahr an Schwefel aus dem Ozean, das sind ca. 50 % des anthropogenen Beitrags aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe). DMS wird in der Atmosphäre binnen 8-72 Stunden durch Nitrat- und OH-Radikale zu SO₂ oxidiert. Dieses hat dann eine Verweildauer von ca. 12-17 Stunden und wird zu Sulfat und Methansulfonsäure oxidiert. Durch die geringe Lebensdauer und den großen Anteil der anderen Oxidationsprodukte bleibt für CH₂O nur eine untergeordnete Rolle, d.h. geringe Mengen, übrig. In den Formeln (R.2.2.23.) bis (R.2.2.25.) ist die Bildung von CH₂O über DMS dargestellt.

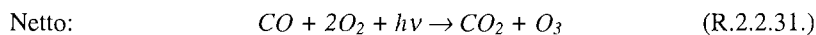
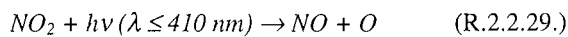
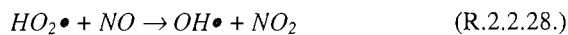
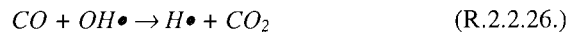


Methanol trägt nach Ergebnissen der TROPOZ II -Kampagne (Arlander et al, 1992, 1995b), aufgrund seines Vorkommens als Treibstoffzusatz (wegen seiner guten Oktanzahlen) im Benzin oder Diesel, in den mittleren Breiten zur CH₂O-Konzentration bei.

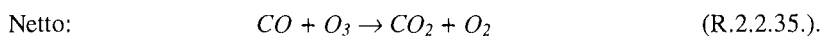
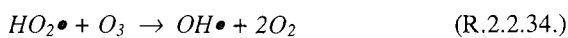
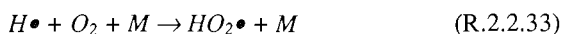
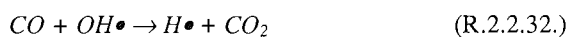
Im Zusammenhang mit der Klärung der Bildungsreaktionen für Formaldehyd muß jedoch gesagt werden, daß die Dunkelziffer der Formaldehyd-bildenden chemischen Reaktionen recht hoch ist (Platt, pers. Mit., 2000) und auf diesem Gebiet noch Forschungsbedarf besteht. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu diesem Thema liefern.

Das Kohlenmonoxid (CO), welches durch die Methanreaktionskette produziert oder direkt aus der fossilen Verbrennung abgegeben wird, kann selbst mit dem OH-Radikal reagieren. Dieser

Oxidationskreislauf und sein Nettoergebnis hängt von der lokalen NO_x – Konzentration ab. Die CO – Oxidation kann durch zwei Arten von Reaktionen erfolgen: entweder durch eine Reaktion, die in Anwesenheit der Katalysatormoleküle NO und NO_2 Ozon produziert ((R.2.2.26.) bis (R.2.2.31.) stellen diese dar) oder bei niedrigen NO_x – Konzentrationen durch Reaktionen, die Ozon zerstören (dargestellt in (R.2.2.32.) bis (R.2.2.35.)).



und



In beiden Reaktionszyklen tritt keine Zerstörung von Radikalen ($\text{H}\bullet$, $\text{OH}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$, $\text{NO}\bullet$, $\text{NO}_2\bullet$, $\text{M}\bullet$) auf. Der ozonproduzierende Zweig der Kohlenmonoxidoxidation ist aufgrund seiner höheren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion (R.2.2.28.) (4000 mal größer) gegenüber der in (R.2.2.34.) wichtiger, wenn das Verhältnis NO zu O_3 1 : 4000 übersteigt. Dies trifft für Volumenmischungsverhältnisse (VMR) über 5 bis 10×10^{12} (5 bis 10 pptv, (parts per trillion volume), in der unteren Troposphäre zu (Crutzen, Graedel, 1994).

Komplexere, aber ähnliche Reaktionen laufen bei der atmosphärischen Oxidation von Kohlenwasserstoffgasen ab. Methan ist für diese in weiten Teilen der Atmosphäre, insbesondere in abgelegenen marinen Verhältnissen, das wichtigste Beispiel.

Durch den Überschuß von Methan spielt es zusätzlich zur CO – Oxidation eine wichtige Rolle im troposphärischen Ozon – und Hydroxyl-Radikal-Gleichgewicht. Das Ergebnis wird auch hier durch die Verfügbarkeit von NO bestimmt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Oxidation eines Methanmoleküls zu CO und dann zu Kohlendioxid nach (Crutzen, Graedel, 1994, und Crutzen et al., 1999) folgendes Ergebnis bringt:

In NO-armen Umgebungen ist ein Nettoverlust von 3 bis 4 HO_x -Radikalen ($\text{OH}\bullet$ und $\text{HO}_2\bullet$) sowie in NO-reichen Umgebungen ein Nettogewinn von 0.5 bis 1 OH_x -Radikal und 3 bis 4 Ozonmoleküle zu beobachten.

Diese Erkenntnisse sind wichtig für die Hintergrundchemie in der Troposphäre, denn die Atmosphäre wird seit einiger Zeit durch NO-, CO- und CH_4 -Emissionen, hervorgerufen durch menschliche Aktivitäten, beeinflusst. Besonders CO und CH_4 stellen in der Atmosphäre die Hauptreaktionspartner mit dem OH-Radikal dar.

Würden außer den obigen Reaktionen von NO und NO₂ keine weiteren Reaktionen in der Atmosphäre ablaufen, wäre die atmosphärisch-chemische Lebensdauer der NO_x-Moleküle unendlich. Es findet jedoch eine Umwandlung von NO_x in Salpetersäure (HNO₃) innerhalb weniger Tage statt, das heißt NO₂ reagiert mit OH•. Die Salpetersäure ist im Gaszustand reaktionsträge, jedoch sehr wasserlöslich. Deshalb wird sie sehr schnell aus der Troposphäre durch Regen ausgewaschen (teilweise auch saurer Regen genannt, jedoch nach Definition ist der saure Regen ein Regen mit pH-Werten unter 5), so daß letztendlich durch die Bildung von HNO₃ NO_x aus der Troposphäre entfernt wird.

Die atmosphärische Lebensdauer des NO_x beträgt nur wenige Tage (zu den Lebensdauern von atmosphärischen Spurengasen siehe Kapitel 2.2.1., Tabelle 2.2.1.1.), im Vergleich zu anderen chemischen Verbindungen also sehr gering. Dies führt zu einer Abnahme der Konzentration um einen Faktor 10 pro 1000 km Abstand von der Quellregion (*Crutzen, Graedel, 1994*). Hohe zweistellige Werte von NO_x-Konzentrationen treten in städtischen Regionen auf, weil dort die anthropogenen Quellen der Stickoxide liegen. Außerhalb dieser Regionen fallen die Werte der Stickoxidkonzentration schnell auf niedrige Werte. Über den Ozeanen betragen diese nur einige pptv.

Die Katalysatoren NO und NO₂ begrenzen also die troposphärische Ozonbildung. Würden alle CO und Kohlenwasserstoffemissionen eine Ozonbildung bewirken, wäre der Ozonanteil bedeutend höher als der natürliche Anteil. Folge wäre dann, wegen der toxischen Wirkung des Ozons, eine Umweltgefährdung und eine Gesundheitsbeeinträchtigung der Menschen, hervorgerufen durch vermehrt auftretenden Photosmog.

Aus den obigen Ausführungen ist erkennbar, daß das troposphärische Ozon größte Bedeutung in der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre hat. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die troposphärische Ozonchemie sich von der stratosphärischen unterscheidet. In der Troposphäre wird die Ozonkonzentration besonders durch Bromverbindungen, etwa BrO, beeinflusst. Diese sind Schlüsselkomponenten für den photochemischen Ozonabbau. Arbeiten dazu wurden unter anderem von (*Wessel, 1997* und *Crutzen et al., 1999*) angefertigt. In der Stratosphäre wird die Ozonkonzentration weitgehend über Chlorverbindungen, etwa ClO oder FCKW's, bestimmt. Zu dieser Thematik sei auf die Arbeit von (*Solomon, 1999, Schulz, 2000*) verwiesen.

Troposphärisches Ozon spielt eine große Rolle bei der Entstehung des Hydroxylradikals, siehe (R.2.2.6.) und (R.2.2.7.), weil es ein Fragment des sehr stabilen Wasserstoffmoleküls ist, zu dem es sich durch Übernahme eines Wasserstoffatoms von einem nahegelegenen Molekül zurück verwandeln will (*Armerding, 1987; Crutzen, Graedel, 1994; Crutzen et al., 1999*). Die Reaktionen (R.2.2.8.) und (R.2.2.9.) treten recht häufig auf, denn ein Großteil der abgegebenen Moleküle enthält ein oder mehrere Wasserstoffmoleküle. Die Bedeutung der Reaktionen liegt darin, daß die Reaktion mit OH• die Reaktivität, die Wasserlöslichkeit und damit die Geschwindigkeit des Auswaschungsprozesses aus der Atmosphäre, welcher schon weiter oben genannt wurde, erhöht (*Crutzen et al., 1999*). Ohne das OH-Radikal wäre die atmosphärische Zusammensetzung völlig anders und für die Umwelt schädlich, weil es zu einer großen Ansammlung von Spurengasen kommen würde, die durch ihren meist anthropogenen Eintrag in die Atmosphäre als Schadstoffe und Treibhausgase wirken würden. Geringe Konzentrationen des OH-Radikals langen bereits aus, um die Reinigung der Atmosphäre zu gewährleisten. Reaktionen der atmosphärischen Gase mit molekularem Sauerstoff, welcher zu 21 % in der Atmosphäre vorhanden ist, sind unbedeutend für den Reinigungsprozeß, weil diese zu langsam ablaufen. Für den Auswaschungsprozeß sind die OH-Radiakle unabdingbar, neben den Kohlenwasserstoffen, die ausgewaschen werden, oxidieren die Hydroxylradikale, wie oben beschrieben, das NO_x zu HNO₃ und Schwefelwasserstoff (H₂S).

2.2.1. Chemische Charakterisierung der arktischen Atmosphäre

In diesem Unterkapitel soll nun die chemische Zusammensetzung der arktischen Atmosphäre, insbesondere der arktischen Troposphäre, dargestellt werden. Weiterhin wird eine Unterteilung, sowie eine kurze klimatologische Beschreibung der troposphärischen Spurengase gegeben.

Die chemische Zusammensetzung der arktischen Troposphäre ist stark durch die umgebenden Kontinente beeinflusst. Der anthropogene Einfluß in der Arktis wird am deutlichsten durch den "Arctic Haze", einer 1950 erstmals festgestellte Dunstschicht in der Troposphäre.

Nach (Shaw, 1995) werden Sulfat-Aerosole, in Form von Schwefeldioxid (SO₂) vom eurasischen Kontinent in die Arktis transportiert.

Im Spätherbst und frühen Frühling erreicht diese Dunstschicht ihr Maximum. Das Minimum liegt im Frühling und Sommer.

In der Polarnacht können sich die durch die mittlere Lage der Polarfront im Winter herangeführten anthropogen belasteten Luftmassen akkumulieren. Diese Akkumulation wird durch die Dunkelheit während der Polarnacht begünstigt. Eine stabile Atmosphärenschichtung, darauffolgende geringe vertikale Turbulenzen und verringerte Deposition der Aerosole durch geringe Niederschläge wirken ebenfalls vorteilhaft auf die Akkumulation (Shaw, 1995).

Der „Arctic Haze“ besteht zu 62 % aus anthropogenen Sulfat-Aerosolen, was nach (Staebler et al., 1994) charakteristisch für den Akkumulationsmode der Aerosole ist.

Weitere Bestandteile der arktischen Atmosphäre sind Seesalz-Aerosole mit einem Minimum im Dezember und photochemische Komponenten wie Bromid und Sulfat aus natürlichen biologischen Quellen mit einem Maximum im Frühjahr (Barrie & Barrie, 1990).

Bromid wird aus halogenierten Kohlenwasserstoffen von Algen produziert. Sulfat biologischen Ursprungs entsteht meist durch Oxidation von Dimethylsulfid, das von Algen an die Atmosphäre abgegeben wird (Wessel, 1997; Kleefeld, 1998).

Die Wüsten-Aerosole, herrührend vom Ferntransport aus Asien und Afrika, sind ebenfalls Bestandteil der arktischen Troposphäre (Barrie und Barrie, 1990).

Stickstoffoxide nehmen in der polaren Atmosphäre eine wichtige Rolle ein, denn sie stellen einen Indikator für den anthropogenen Einfluß dar. Die Hauptkomponente der Gesamtstickstoff-Verbindungen (NO_y) ist das Peroxyacetylnitrat (PAN) (Wessel, 1997). Durch den Ferntransport aus den mittleren Breiten ist ein zweites Maximum der Stickstoffoxide im arktischen Frühling vorhanden (Barrie, 1993).

Die troposphärischen Spurengase, wie Acetylen (C₂H₂), Ethan (C₂H₆), Formaldehyd (CH₂O), Carbonylsulfid (OCS), Kohlenmonoxid (CO), Distickstoffoxid (N₂O) und Methan (CH₄) haben wie die Aerosole natürliche und anthropogene Quellen. Ihre Hauptsenke ist die Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal (OH•). Durch die Reaktion mit diesem werden einige der Spurengase in kurzer Zeit abgebaut.

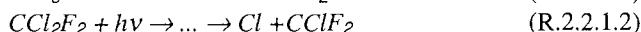
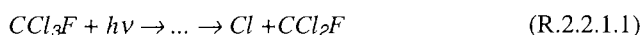
Potentielle Quellen für den anthropogenen Eintrag an kurzlebigen troposphärischen Spurengasen, wie C₂H₂, C₂H₆, CH₂O und CO, befinden sich auf dem eurasischen und nordamerikanischen Kontinent. Von dort erfolgt, wie auch für die Aerosole, der meridionale Ferntransport der Spurengase. In die freie, höhere Troposphäre wird wegen der geringen Lebensdauer der kurzlebigen Spurengase nur ein geringer Anteil der bodennahen, reaktiven Spurengase und auch der emittierten Aerosole gelangen.

Die Spurengase unterscheiden sich in ihrer Lebensdauer, ihrem Jahresgang und ihrer jährlichen Schwankung. In Kapitel 7 soll auf diese Punkte näher eingegangen werden.

An dieser Stelle sei nochmals bemerkt, daß C₂H₂, C₂H₆, CH₂O zu denen im Jahresverlauf stark variierenden und kurzlebigen troposphärischen Spurengasen gehören, während CH₄ und

OCS zu den wenig schwankenden und langlebigen troposphärischen Gasen gezählt werden. Dazu sei noch bemerkt, daß OCS zwar ein troposphärisches Spurengas ist, jedoch sich in der Troposphäre chemisch inaktiv verhält, und erst in der Stratosphäre zu einem chemisch aktiven Gas wird.

Ebenso verhält es sich mit dem Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW, Anm.; international wird für FCKW der englische Name verwendet: CFC = Chlorofluorocarbons), welche langlebige Gase sind. Sie haben ihren Ursprung in der Troposphäre, werden jedoch in der Stratosphäre erst chemisch aktiv. Dort tragen sie aktiv durch Photolyse, hervorgerufen durch die Einwirkung von UV-Licht, und unter Freisetzung von Chlor (Cl) in der oberen Stratosphäre zum Ozonabbau bei. Die beiden nachfolgenden Formeln (R.2.2.1.1.) und (R.2.2.1.2.) zeigen die Reaktion von CFC.



Darstellungen zu den Spurengasen in der mittleren Atmosphäre (Stratosphäre) sind in (Notholt, 1994, 1994a, 1997), (Notholt, et al., 1994, 1995a) und (Rinsland, 1990, 1991a, 1991b, 1996) zu finden.

Als Abschluß von 2.2.1. wird eine Unterteilung der atmosphärischen Spurengase vorgenommen.

In der Tabelle T.2.2.1.1. sind Spurengase nach ihrer Unterteilung und ihrer Lebensdauer dargestellt.

Unterteilung	Spurengas	Lebensdauer		
		mittlere Breiten	arkt. Sommer	arkt. Winter
Spurengase mit bekanntem VMR	CO ₂	200 Jahre	200 Jahre	200 Jahre
langlebige Spurengase	CH ₄	3 - 11 Jahre	8 Jahre	9,5 Jahre
troposphärisch	N ₂ O	120 Jahre	106 Jahre	120 Jahre
	F11 (CFCl ₃)	50 Jahre	45 Jahre	60 Jahre
	F12 (CF ₂ Cl ₂)	102 Jahre	100 Jahre	149 Jahre
	F22 (CHClF ₂)	13,3 Jahre	keine Daten	keine Daten
	CF ₄	50000 Jahre	keine Daten	keine Daten
stratosphärisch	HF	6 Monate	Monate	Monate
stratosphärische Spurengase	HCl (stratos)	2 Monate	10-1000 Tage, T -abhängig	
	HNO ₃	1 Monat	Tage bis Wochen, Photolyseabh.	
	ClONO ₂	2 Monate	Tage bis Wochen, Photolyseabh.	
	NO	100 s, Photolyseabh., existiert nur tagsüber		
	NO ₂	100 s, Photolyseabh., existiert nur tagsüber		
	N ₂	in der Stratosph. unendl., Photolyse in Mesosphäre		
troposphärische Spurengase	CO	einige Monate	einige Wochen	Monate
	C ₂ H ₂	einige Wochen	24 Tage	160 Tage
	C ₂ H ₆	einige Wochen	87 Tage	594 Tage
	OCS	2 - 7 Jahre	1,8 Jahre	5 Jahre
	SF ₆	500 Jahre	500 Jahre	500 Jahre
	CH ₂ O	einige Stunden	12 Stunden	600 Tage
	HCN	einige Mon.	Wochen	Monate

Tabelle T.2.2.1.1.: Lebensdauer von atmosphärischen Spurengasen. Die Lebensdauern der troposphärischen Spurengase beziehen sich auf die freie Troposphäre in den mittleren Breiten und der Arktis (nach Atkinson, 1990).

Es werden vier Gruppen unterschieden:

Zum einen sind es die Gase mit einem bekannten und konstanten Volume Mixing Ratio-Profil (VMR-Profil, deutsch: Mischungsverhältnisprofil), zu denen gehören nur Stickstoff (N_2) und Kohlendioxid (CO_2). Die nächste Gruppe bilden die langlebigen Spurengase, diese sind HF, N_2O , CFC-12, CFC-22.

Die zwei weiteren Unterteilungen sind die nach stratosphärischen und troposphärischen Gasen.

Zu den stratosphärischen Spurengasen zählen, wie oben schon genannt, HCl, HNO_3 , $ClONO_2$, NO, NO_2 , N_2 .

Troposphärische Gase sind CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , CH_2O (oft auch H_2CO geschrieben), Schwefelfluorid (SF_6), OCS (oft auch COS geschrieben) und HCN.

2.2.2. Chemische Zusammensetzung der antarktischen Troposphäre

Im Gegensatz zur Nordhemisphäre weist die Südhemisphäre eine geringere Industrialisierung auf. Bedingt durch die Land-See-Verteilung ist außerdem, im Gegensatz zur Arktis, die Distanz zwischen dem antarktischen Kontinent und den Landmassen in niedrigeren Breiten sehr groß. Die Südspitze Amerikas, Feuerland, liegt zum Beispiel etwa 3800 km von der antarktischen Küste entfernt. Aus diesen Gründen und einer verminderten meridionalen Zirkulation durch die Westwindzone, welche als aktive Barriere für den Transport von Norden nach Süden wirkt, ist die antarktische Troposphäre nicht anthropogen belastet (Shaw, 1979, Kottmeier, 1986, 1998, 2000). Hauptbestandteil der troposphärischen Spurenstoffe stellen Sulfat-Aerosole mit marinen biologischen Quellen, etwa DMS, dar. Sie machen etwa 83 % der Gesamt-Aerosole aus und zeigen ein Maximum im antarktischen Winter bis Frühling. Einen geringen Beitrag leisten kontinentale Spurenstoffe aus gemäßigten Breiten mit etwa 4 % und extraterrestrischen Quellen mit 6 % (Shaw, 1979). Es zeigt sich also, daß die Spurenstoffe der antarktischen Troposphäre mit Ausnahme der 4 %, welche vorwiegend niedrig konzentrierte Schwermetalle und künstliche Radionuklide sind, aus natürlichen Quellen eingetragen werden. Der Eintrag von kurzlebigen anthropogenen Spurenstoffen in die Troposphäre ist aufgrund der oben bereits genannten Gründe kaum möglich. Potentielle Quellregionen für diese Spurenstoffe befinden sich auf den umliegenden Kontinenten, die wenigstens 20 Breitengrade vom Antarktistrand 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. Jedoch wird nur ein geringer Anteil der bodennah emittierten Aerosole und reaktiven Spurengase wegen ihrer geringen atmosphärischen Lebensdauer in die freie Troposphäre getragen.

Als Beispiel seien Schätzungen über die Schwefelemissionen aus anthropogenen Quellen auf der Südhalbkugel von (Bates et al., 1992) genannt. Die Emissionen werden um einen Faktor 10 niedriger als auf der Nordhalbkugel eingestuft.

Die Einteilung der Spurengase ist analog zu der in der Arktis und den mittleren Breiten. Es sei an dieser Stelle auf die Tabelle 2.2.1.1. verwiesen.

2.2.3. Chemische Zusammensetzung der gemäßigten Troposphäre

Die chemische Zusammensetzung der Troposphäre in den mittleren Breiten unterscheidet sich von der in der Arktis. Die Immission von Spurenstoffen in der gemäßigten Troposphäre wird nicht nur, wie etwa in der Arktis, durch Transporte beeinflusst, sondern auch durch Emissionen von in den mittleren Breiten liegenden anthropogenen Quellen. Am deutlichsten wird diese Beeinflussung durch das Auftreten von Sommersmog oder dem Londonnebel.

Wie auch in der arktischen Atmosphäre unterliegen die Spurenstoffe in der gemäßigten Troposphäre tages- und jahreszeitlichen Schwankungen. Die Höhe der Schwankungen wird vorwiegend durch den Umfang der Emissionen, der Schadstoffableitungsbedingungen, der Orographie sowie der meteorologischen Ausbreitungsbedingungen bestimmt. Das heißt, die meteorologischen Verhältnisse nehmen, wie auch in der Arktis, eine bedeutende Rolle für den Transport, die Verdünnung und chemische Umsetzung der Luftverunreinigungen in der gemäßigten Troposphäre ein. Aufgrund des Vorhandenseins von Emitierenden bzw. anthropogenen Quellen prägen SO_2 , NO_x und CO die chemische Zusammensetzung der Troposphäre in den mittleren gemäßigten Breiten.

Die SO_2 -Werte sind im Laufe der neunziger Jahre deutlich abgesunken, insbesondere in der westlichen Welt sind wenig regionale Unterschiede zu erkennen. Durch meteorologische Ausbreitungsbedingungen können jedoch Belastungsfluktuationen hervorgerufen werden. Diese Abnahmen rühren von dem verminderten Schadstoffausstoß der Kraftwerksanlagen und der Anwendung von alternativen Energien her.

Die Werte an Stickstoffdioxid werden vorwiegend durch die straßenverkehrsbedingte Luftverunreinigung bestimmt. Im Zuge der Zunahme des Straßenverkehrs sind die NO_2 -Immissionen in den letzten Jahren in den mittleren Breiten angestiegen. Mit verstärkter Nutzung des G-Kats in den Fahrzeugen werden jedoch die Werte, wie beim Schwefeldioxid, abnehmen. Die so verminderten Immissionen, die sich im Hintergrundwertniveau bewegen werden, unterliegen dann, wie die SO_2 -Werte, interannuellen Schwankungen, beeinflusst durch die meteorologischen Ausbreitungsbedingungen.

Flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC) sind in der Troposphäre in den verschiedenen Formen enthalten und haben verschiedene Verursacher. Dazu zählen Benzol, von der chemischen Industrie und dem Kfz-Verkehr hervorgerufen, Toluol, aus Motorkraftstoffen und Lösungsmittel herrührend, Xylole, von Produktionsprozessen der chemischen Industrie und von hochwertigen Motorkraftstoffen stammend, Pentane, von der chemischen Industrie verursacht, und Halogenkohlenwasserstoffe, wie etwa Tri- und Tetrachlorethen, die durch die chemische Industrie verbreitet werden. Diese Komponenten zeigen keine erhöhten, bzw. Grenzwert überschreitenden Werte. In der Troposphäre, über den Ballungszentren treten erhöhte Immissionen auf. Spurengase wie Methanol, Formaldehyd, Ethan, Acetylen, Ethylbenzol und Cyclohexan zeigen in der westlichen Welt aufgrund der Filteranlagen der Industrie verminderte anthropogen beeinflusste Werte. In den Ballungszentren der Industrie liegen die Konzentrationen diese Gase in einem für diese Bereiche üblichen Belastungsniveau.

Anders verhält es sich in der Troposphäre über östlichen, insbesondere osteuropäischen Staaten. Dort treten die genannten Spurenstoffe in verstärktem Maße aufgrund fehlender oder unzureichender Filteranlagen der industriellen und privaten Verbrennungsanlagen sowie des fehlenden Einsatzes des G-Kats im Straßenverkehr auf.

Infolge von Transportprozessen bzw. meteorologischen Ausbreitungsbedingungen gelangen die stark angereicherten Luftmassen nach Mittel- und Westeuropa, was dort zu erhöhten Immissionen in der Troposphäre führt.

Ein weiteres wichtiges Gas in der Troposphäre ist das troposphärische Ozon. Die chemischen Bildungsprozesse wurden unter 2.2. beschrieben. Für Ozon ergeben sich relativ geringe regionale Belastungsunterschiede. Das ist darauf zurückzuführen, daß Ozon nicht primär emittiert wird, sondern sich großräumig in der Atmosphäre aus Vorläufersubstanzen, etwa NO_x und VOC, bildet.

Für die mittleren Breiten zeigt die Klimastatistik, hier bezogen auf den Brandenburger Raum, daß durch die Hochdruckwetterlagen in den letzten Jahren vor allem Luftströmungen auftraten, welche nur sehr beschränkte Ozon-Vorläufersubstanzen-Emissionen transportierten. Hauptwindrichtung, bei der vermindert belastete Luft heranströmt, ist Südwest.

In der Atmosphäre kann nicht davon ausgegangen werden, daß die Ozonimmission der tendenziellen Abnahme von NO / NO₂ und vor allen der VOC-Emission proportional folgt, da die Ozonbildung nach komplizierten nichtlinearen photochemischen Prozessen abläuft (dazu siehe etwa (Wessel, 1997)). Wie schon angedeutet spielen für die Zusammensetzung der Troposphäre besonders die meteorologischen Bedingungen eine Rolle. Noch mehr als bei den anderen bereits genannten Spurenstoffen in der Troposphäre sind bei den Ozonkonzentrationen die Schwankungen der meteorologischen Parameter, insbesondere die Großwetterlagenhäufigkeiten mit ihren spezifischen Luftmassen-Transportrichtungen, zu berücksichtigenden (LUA, 1998).

Schwebstaub, zu dem toxische Schwermetalle (z.B. Cadmium, Nickel und Arsen) gehören, sind ebenfalls Bestandteil der gemäßigten Troposphäre. Ihre Konzentrationen, verursacht durch Verkehrsabgase und Hausbrand, sind bei den Schwermetallen rückläufig. Bei den Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zeigen sich höhere Konzentrationen. Im Zusammenhang mit den genannten Stoffen müssen auch die Sulfat – und Nitrat-aerosole aus der Industrie und dem Verkehr sowie die Ammoniumaerosole der Landwirtschaft und die Rußemissionen des Verkehrs als Vertreter des Feinstaubes genannt werden. Ihre Konzentrationen werden in den nächsten Jahren aufgrund der Verminderung des Schadstoffausstoßes zurückgehen.

In den Industrieregionen, insbesondere den Tagebauregionen, ist der Staubbiederschlag eine chemische Komponente der Troposphäre. In ihm sind toxisch relevante Schwermetalle enthalten. Gerade in den genannten Regionen mit ihren Tagebauen und Kippen treten erhöhte Depositionen bei Arsen, Cadmium, Chrom und Nickel auf. Die Staubbiederschlagsbelastung der unteren Troposphäre wird in nächster Zeit durch die verminderte Verfeuerung fester Brennstoffe abnehmen. Lokale diffuse Quellen, wie Baustellen und Güterumschlagplätze, werden eine zunehmende Rolle für das Vorhandensein des Staubbiederschlags spielen. Zu berücksichtigen sind dabei jedoch auch die Niederschlagsverhältnisse in den einzelnen Regionen.

Wie auch schon in Kapitel 2.2.1. erwähnt, sind die troposphärischen Spurengase, wie Acetylen, Ethan usw., stark durch die OH-Reaktionen beeinflusst. Ihre Lebensdauer ist ähnlich wie in der Arktis. Aufgrund der Emission der Spurengase und Aerosole in den mittleren Breiten, wie oben beschrieben, treten höhere Werte in der gemäßigten Troposphäre auf. Ihr chemisches Verhalten und auch die Lebensdauer sind leicht modifiziert gegenüber den arktischen Bedingungen.

Die Unterteilung der Spurengase nach den 4 Gruppen kann für die Spurengase in den mittleren Breiten genau so vorgenommen werden wie bei den arktischen. Alle im Kapitel 2.2.1. eingeteilten Spurengase kommen auch in der Einteilung der gemäßigten Atmosphäre vor. Jedoch unterscheiden sie sich, insbesondere im Herbst und Winter, von denen in der Arktis in ihrer atmosphärischen Lebensdauer.

3. Charakterisierung der polaren Meßorte, des mittleren gemäßigten Meßortes und des Schiffes

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick zur Historie und zu den geographischen Gegebenheiten erfolgen. Dabei werden sowohl *Spitzbergen*, *Ny-Ålesund*, die *Koldewey-Station*, die *Neumayer-Station*, als auch *Potsdam*, als Meßort in den mittleren gemäßigten Breiten, betrachtet.

3.1. Svalbard, Ny-Ålesund und die Koldewey-Station

Die Inselgruppe *Svalbard* hat eine Größe von 62700 km². Zu dieser gehören die Inseln *Spitzbergen*, *Nordaustlandet*, *Kong Karls Land*, *Barenstøya*, *Edgeøya*, *Hopen*, *Prins Karls Forland*, *Bjørnøya* und einige kleine Inseln. In Abbildung 2.1.1.a ist die Lage der Inselgruppe erkennbar.

In der Geschichte von *Spitzbergen* heißt es, daß die Wikinger sie als erste um 1200 unserer Zeitrechnung entdeckten. Den Namen *Spitzbergen* erhielt die Insel um 1596 von *William Barents* gegeben. Er war der Ansicht, daß dies die beste und kürzeste Beschreibung für die sehr steilen und spitzen Berge auf der Insel sei.

Seit 1925 ist das Archipel unter norwegischer Verwaltung, die vom norwegischen Gouvernement „*Syssekmannen*“, eingesetzt vom norwegischen König, wahrgenommen wird. Die Hauptstadt von *Svalbard* ist *Longyearbyen*, eine Stadt mit ca. 1000 Einwohnern, einer eigenen Universität und dem nördlichsten regulären Flughafen.

Ny-Ålesund

Der Ort *Ny-Ålesund* ist am *Kongsfjord* (norweg., in engl.: *Kings Bay*) bei 78° 55' 25" N und 11° 55' 21" E gelegen (siehe Abb. 2.1.1.) und wurde durch den Steinkohlebergbau gegründet. Die Steinkohle wurde von 1918 bis 1963 von der „*Kings Bay Kull Compani*“ abgebaut.

Ny-Ålesund war Ausgangspunkt für verschiedene Nordpolexpeditionen und Zeppelinflüge, unter anderen von *Amundsen* und *Nobile*.

Nach einem schweren Minenunglück im Jahre 1962 wurde die Kohleförderung 1963 eingestellt. Im selben Jahr errichtete das Norwegische Polarinstitut (*Norsk Polarinstittutt*) die erste Forschungsstation in *Ny-Ålesund*.

Durch die Einstellung der Kohleförderung verlor die „*Kings Bay Kull Compani*“ ihre Bedeutung und Existenz. Sie wurde umstrukturiert und nimmt seitdem die logistische Betreuung der Forschungsstationen vor Ort wahr.

Ny-Ålesund hat das nördlichste Postamt der Welt. Im Ort leben im Sommer bis zu 200 Leute, im Winter dagegen sind es nur ca. 20. Zur Sommerzeit wird *Ny-Ålesund* zur Touristenattraktion durch die im *Kongsfjord* festmachenden Kreuzfahrtschiffe.

Koldewey-Station

Das *Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung* betreibt seit 1990 ganzjährig die *Koldewey-Station* mit ihrem „*Blauen Haus*“.

Im Jahre 1994 wurde zum „*Blauen Haus*“ ein neues Gebäude, das *NDSC-Gedäude* hinzugenommen (Anm.: *NDSC* ist ein Langzeitprojekt, und bedeutet *Network for Detection of Stratospheric Change*).

Dort sind verschiedene Meßgeräte vom *AWI*, wie das *FTIR* (*Fourier Transform InfraRed*)-Spektrometer, das Stern- und Sonnenphotometer, ein Troposphärenlidar, ein Stratosphärenlidar und ein *UV-B*-Meßgerät, stationär untergebracht. Das *Institut für Umweltphysik der Universität Bremen* ist mit seinem *Radiometer of Atmospheric Measurements* (*RAM*) und dem *Differential Optical Absorptions Spectroscopy-Instrument* (*DOAS*) an der Station beteiligt.

Die genannten Geräte messen im Rahmen des oben genannten Langzeitprojekts *NDSC* die Zusammensetzung und Variation der polaren Atmosphäre, insbesondere die Spurengas-, Aerosol- und Ozonkonzentration. Ergänzt werden diese Messungen durch Radiosonden- und Ozonsondenaufstiege.

Die Messungen mit dem hochauflösendem *FTIR*-Spektrometer wurden im März 1992 aufgenommen.

Der Meßbetrieb an der *Koldewey-Station* und die Unterstützung der Projekte aus allen *AWI*-Forschungsbereichen (etwa der Biologie, Chemie, Meeresphysik) wird über das gesamte Jahr von einem Stationsleiter und einem Stationsingenieur versehen. Über das Jahr verteilt gastieren zahlreiche Wissenschaftler vom *AWI* und von kooperierenden Instituten an der Station.

3.2. Neumayer-Station

Die *Neumayer-Station* ($70^{\circ} 39' S$, $8^{\circ} 15' W$) liegt im nordöstlichen Bereich des Weddellmeers auf dem Ekström-Schelfeis in einer Höhe von 42 m über Normal Null (NN). Die Lage der Station ist in der Abbildung 3.3.1. links dargestellt. Beim Vergleich der Lage der beiden deutschen Polarstationen ist erkennbar, daß die *Koldewey-Station* näher (ca. 10 Breitengrade) am Nordpol liegt als die *Neumayer-Station* am Südpol. 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 NNE (*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 einer Rauigkeitslänge 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 luftchemischen Messungen durchgeführt werden. Die Lage des Observatoriums markiert einen Reinluftsektor, da aufgrund der meteorologischen Bedingungen eine lokale Kontamination durch die Abluft der Station weitestgehend ausgeschlossen werden kann.

Die astronomischen Bedingungen bezüglich der Sonneneinstrahlung sind so, daß ganztägige Dunkelheit an 70 Tagen im Zeitraum 19.05. bis 27.07. (139.-208. Tag des Jahres) herrschen. 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 vom 19.11. bis 24.01. (323.-24. Tag des Jahres).

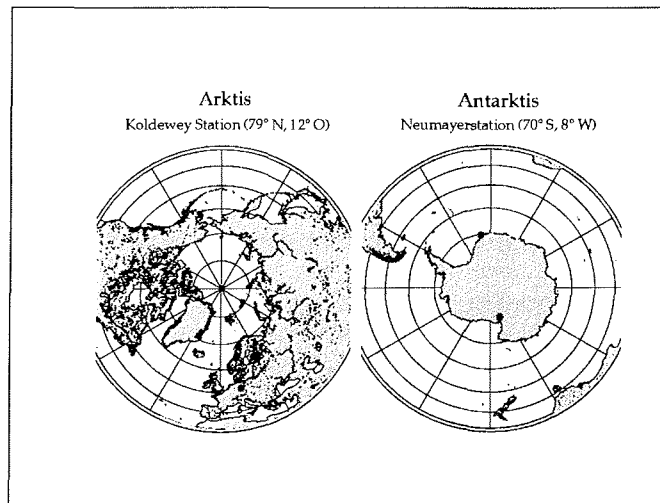


Abbildung 3.3.1.: Geographische Lage der *Neumayer-Station* (70.6° S, 8.4° W) (Punkt linke Seite oben) in der Antarktis im Vergleich mit der *Koldewey-Station* in der Arktis.

3.3. Potsdam

Die 1992 gegründete Forschungsstelle *Potsdam* des *AWI* ist auf dem Telegrafenberg (53° N, 13° E, bewaldetes Gebiet) angesiedelt. Zusammen mit dem *Geoforschungszentrum (GFZ) Potsdam*, dem *Potsdam Institut für Klimafolgenforschung (PIK)* und dem *Astrophysikalischen Institut Potsdam (AIP)* führt sie im wesentlichen die Forschungsaufgaben des ehemaligen Zentralinstituts für Physik der Erde an der Akademie der Wissenschaften der DDR in Zusammenarbeit mit der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der *Universität Potsdam* weiter.

Der Ursprung der geophysikalischen Forschung auf dem Telegrafenberg geht jedoch noch weiter zurück. Namen wie *Euler*, *Michelson*, *Schwarzschild*, *Helmholtz* und *Einstein* sind mit den Vorläuferinstituten des Wissenschaftsparkes „*Albert Einstein*“ verbunden. So wurde die Lichtgeschwindigkeit 1881 von *A.A. Michelson* erstmals auf dem Telegrafenberg bestimmt. *Karl Schwarzschild* gründete dort 1909 das Astrophysikalische Observatorium *Potsdam* und berechnete als erster eine exakte Lösung von den *Einstein'schen* Gleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie.

An der *AWI*-Forschungsstelle ist neben der Periglazialforschung die Atmosphärenforschung angesiedelt. Ihr Forschungsfeld liegt in der Modellierung der atmosphärischen Prozesse in den Polargebieten und in der Messung von chemischen Spurenstoffen in der polaren Atmosphäre, sowie der Geräteentwicklung.

Im Zeitraum 1997 bis 1999 sind mit dem mobilen FTIR-Spektrometer Messungen von Spurengasen auf dem Telegrafenberg durchgeführt worden. Aufgrund der nahen Lage *Potsdams* zu Quellgebieten von anthropogenen Schadstoffen (Berlin und Polen) war es interessant die Verteilung in dieser durch Buchenklima gekennzeichneten Region zu untersuchen (zu Klima und Chemie siehe Kapitel 2.1.2., 2.2. und 2.2.3.).

3.4. Forschungsschiff „Polarstern“

Das wichtigste Werkzeug der deutschen Polarforschung ist das Forschungs- und Versorgungsschiff „Polarstern“. Es ist Eigentum der Bundesrepublik Deutschland. Betreiber ist das Alfred-Wegener-Institut. Die Bereederung erfolgt durch die Reederei Laisz in Hamburg/Rostock.

Seit der Indienststellung, 1982, hat die „Polarstern“ 32 Expeditionen in die Arktis und Antarktis abgeschlossen. Sie wurde eigens für die Arbeit in den Polarmeeren konzipiert und ist gegenwärtig das leistungsfähigste Polarforschungsschiff der Welt.

An nahezu 320 Tagen im Jahr ist das Schiff auf See. Gewöhnlich bereist es zwischen November und März die Antarktis und im Nordsommer die arktischen Gewässer.

Das Schiff ist für biologische, geologische, geophysikalische, glaziologische, chemische, meteorologische und ozeanographische Forschungsarbeiten ausgerüstet und verfügt über neun wissenschaftliche Labors. Zusätzliche Laborcontainer können auf und unter Deck gestaut werden. Kühlräume und Aquarien erlauben den Transport von Proben und lebenden Meerestieren.

Forschungsgeräte und Meßinstrumente werden mit Hilfe von Kränen und Winden ausgebracht und bis in große Tiefen herabgelassen. Spezielle Vermessungslote, die bis in 10000 Meter Tiefe reichen und bis 150 Meter in den Meeresboden eindringen können, stehen für wissenschaftliche Untersuchungen zur Verfügung. Das Bordrechnersystem erfasst und speichert laufend meteorologische, ozeanographische und weitere Daten nach Bedarf.

Das Schiff hat eine Besatzung von maximal 44 Personen und bietet zusätzlich Arbeitsmöglichkeiten für 50 Wissenschaftler und Techniker.

Die „Polarstern“ ist ein doppelwandiger Eisbrecher, der bei Außentemperaturen bis zu -50° Celsius arbeiten und gegebenenfalls im Eis der polaren Meere überwintern kann. „Polarstern“ kann 1.5 Meter dickes Eis mit einer Geschwindigkeit von ca. 5 Knoten (kn) durchfahren. Dickeres Eis muß durch Rammen gebrochen werden.

Die technischen Daten des Schiffes sind in Tabelle T.3.4.1. zusammengestellt.

Bau	Howaldtswerke/Deutsche Werft, Kiel Werft Nobisburg Rendsburg
Eisbrecherkonzept	Hamburgische Schiffbau-Versuchsanstalt
Länge über alles	118 m
Breite auf Spanten	Maximal 25 m
Seitenhöhe bis Hauptdeck	13.6 m
Tiefgang	Maximal 11.21 m
Verdrängung bei maximalen Tiefgang	17.300 t
Leergewicht	11.820 t
Motorleistung (4 Maschinen)	ca. 14000 kW (20000 PS)
Höchstgeschwindigkeit	16 kn

Tabelle T.3.4.1.: Technische Daten des „Forschungsschiffes Polarstern“

3. Charakterisierung der polaren Meßorte, des mittleren gemäßigten Meßortes und des Schiffes

Für die Schiffsexpeditionen wurde das FTIR-Spektrometer in einem klimatisierten Laborcontainer einmal auf dem Helicopterdeck der „*Polarstern*“ (ANT XIV-1) im Heck des Schiffes, ca. 10 m über der Wasseroberfläche, und das andere Mal (ANT XVII-1/2) auf dem Peildeck, auf dem Brückenaufbau, des Schiffes, montiert.

4. Fernerkundung zur Messung atmosphärischer Spurengase mittels solarer Absorptionsspektroskopie

In den folgenden Ausführungen soll ein Abriß über die solare Absorptionsspektroskopie, die FTIR-Meßmethode und die Theorie gegeben werden. Auf eine ausführliche Beschreibung des mathematischen Formalismus der Fouriertransformation (FT) und des Auswertalgorithmus wird verzichtet, weil dies im Rahmen dieser Arbeit nicht notwendig ist. Zwar wurden selbst Messungen auf Spitzbergen, in *Potsdam* und an Bord des Forschungsschiffes „*Polarstern*“ durchgeführt, jedoch liegt der Schwerpunkt in der meteorologisch-chemischen Interpretation der FTIR-Daten. Ausführliche Darstellungen der FT sind bei (*Becker, 1997*) und (*Notholt, 1998*) nachzulesen. Zum Schluß werden die Vor- und Nachteile der FTIR-Spektroskopie und die verwendeten Fourier Transform InfraRed-Spektrometer genannt.

4.1. Solare Absorptionsspektroskopie

Die in der Atmosphäre vorkommenden Spurengase besitzen fast alle Absorptionslinien im ultravioletten (UV) -, sichtbaren (vis) -, infraroten (IR) - oder im Mikrowellen-Bereich, die durch Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit den Molekülen entstehen. Die energetische Lage der Absorptionslinien hängt von den beteiligten Übergängen im Molekül ab. Reine Rotationsübergänge innerhalb eines Moleküls führen zu Spektrallinien, welche im Mikrowellenbereich oder fernen IR-Spektralbereich beobachtet werden können. Die energetische Lage von Schwingungs- und gekoppelten Schwingungs-Rotationsübergängen liegt im IR. Elektronische Übergänge werden typischerweise im UV bzw. im sichtbaren Spektralbereich beobachtet. Jedes Molekül besitzt mit seinen charakteristischen Spektrallinien einen eindeutigen „Fingerabdruck“ im Spektrum, der auf der Kombination der Vielzahl von Rotations-, Schwingungs-, und elektronischen Übergängen beruht.

Die spektroskopischen Meßmethoden sind für die Fernerkundung in der Atmosphäre besonders gut geeignet. Sie ermöglichen die Messung einer Vielzahl von Spurengasen, der atmosphärischen Temperatur, sowie von Wolken und Aerosolen in der Troposphäre und Stratosphäre. Es wird zwischen aktiven und passiven Meßverfahren unterschieden. Zu ersteren zählt die LIDAR-Technik. Dieses Verfahren ist jedoch nicht Gegenstand der Arbeit und wird nicht weiter verfolgt. Dazu sei auf die Arbeiten von (*Immler, 1999*) und (*Schumacher, 2000*) verwiesen. Bei den passiven Verfahren unterscheidet man Emissions- und Absorptionsmessungen.

Bei der Absorptionsspektroskopie werden unter Verwendung natürlicher und künstlicher Lichtquellen Spektren aufgenommen. Als natürliche Quelle wird die Sonne oder der Mond verwendet. Bevorzugt wird als Lichtquelle die Sonne, da deren Lichtintensität um fünf Größenordnungen höher ist als die des Mondes. In der Polarnacht muß jedoch ausschließlich auf den Mond (Vollmond) als Lichtquelle zurückgegriffen werden. Ist die Spektralverteilung der Lichtquelle bekannt, so können aus gemessenen Transmissionsspektren die gewünschten Parameter abgeleitet werden. Als Beispiel sei ein Sonnenabsorptionsspektrum im IR in Abbildung 4.1.1. gezeigt. Die Abbildung zeigt eine der Absorptionslinien des troposphärischen Spurengases Formaldehyd (CH_2O). Der recht schwache Peak läßt auf eine schwache Absorption des Spurengases in diesem Spektralbereich schließen.

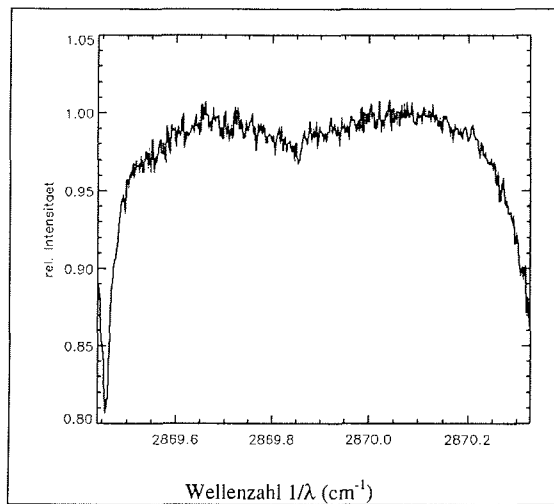


Abbildung 4.1.1.: Solares Absorptionsspektrum von CH_2O , aufgenommen im Juli 1998 in *Ny-Ålesund*, Spitzbergen. Der Absorptionspeak liegt bei 2869.85 cm^{-1} . Am linken Rand (2869.46 cm^{-1}) ist eine Absorptionslinie von Ozon erkennbar.

Im Vergleich zur Emissionsspektroskopie, auf die hier nicht weiter eingegangen wird, ist zu bemerken, daß bei kurzen Wellenlängen (fernes IR, vis oder UV) Absorptionsmessungen mit der Sonne als Lichtquelle eine höhere Intensität und somit ein besseres Signal-zu-Rauschverhältnis (S/N) liefern als Emissionsmessungen. Die Erklärung dafür ist in Abbildung 4.1.2. sichtbar. Sie zeigt den Intensitätsverlauf der Planckkurve, d.h. der Intensität eines Schwarzkörpers in Abhängigkeit von der Wellenlänge für zwei Temperaturen. Die Temperatur von 6000 K entspricht dabei der Oberflächentemperatur der Sonne und die Temperatur von 250 K einer mittleren Temperatur der Atmosphäre. Es ist erkennbar, daß bei kurzen Wellenlängen (λ), also hohen Wellenzahlen ($1/\lambda$), die Intensität der Sonne um ein Vielfaches höher ist die Abstrahlung der Atmosphäre. Im langwelligen Bereich dagegen unterscheiden sich beide Kurven nur um einen Faktor von ca. 20. Daher ist bei langen Wellenlängen der Intensitätsunterschied zwischen Sonne und Atmosphäre wesentlich geringer, so daß hier die Emissions- und Absorptionsmessungen ein vergleichbares S/N liefern. Da Emissionsmessungen keine externe Lichtquelle (Sonne, Mond oder künstliches Licht) benötigen und vielseitiger eingesetzt werden können, werden sie bei Wellenlängen oberhalb von $10 \mu\text{m}$ bevorzugt benutzt.

Anzumerken ist noch, daß bei den Absorptionsmessungen zusätzlich zur Absorption durch die Moleküle entsprechend dem Kirchhoffschen Gesetz auch Emission der Moleküle auftritt, Insbesondere bei der Verwendung des Mondes als Lichtquelle kann dies nicht vernachlässigt werden. Umgekehrt muß bei Emissionsmessungen, etwa mittels Satelliten, die Reabsorption der emittierten Strahlung durch andere Moleküle berücksichtigt werden.

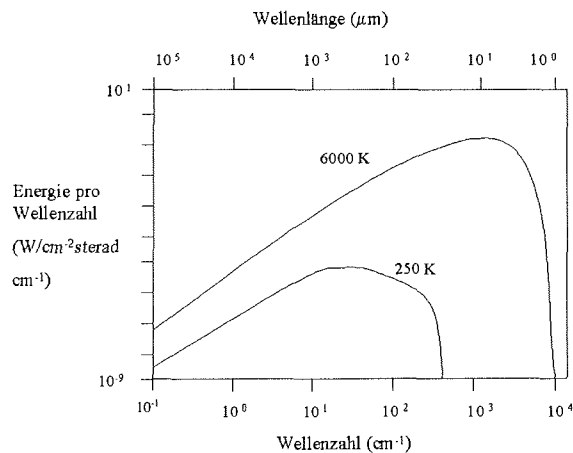


Abbildung 4.1.2.: Intensitätsverteilung der Schwarzkörperstrahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge, berechnet für zwei verschiedene Temperaturen welche in etwa der Sonnentemperatur (6000 K) und einer mittleren Atmosphärentemperatur (250 K) entsprechen, Abbildung nach (Notholt, 1998).

Die solare Absorptionsspektroskopie wird zur Untersuchung eventueller Langzeitänderungen in den atmosphärischen Spurengasen verwendet. Durch ihre Anwendung konnte beispielsweise der Nachweis des anthropogenen FCKW's CFC-12 erbracht werden. Beim Vergleich von solaren Absorptionsmessungen des *ISSJ (International Science Station of Jungfrauoch, 46.6° N, 8° E)* aus dem Jahre 1951 mit dem Jahre 1986 zeigte sich im letzteren Jahr eine Absorptionsbande, die dem CFC-12 zugeordnet werden konnte. An diesem Beispiel wird die Bedeutung dieser Meßmethode nochmals deutlich.

In den nächsten Abschnitten wird dann speziell auf die Fouriertransformations-Infrarot-Spektroskopie und ihre Anwendung im Rahmen dieser Arbeit eingegangen.

4.2. Grundlagen der FTIR-Spektroskopie

Die Fourier-Transform-Spektroskopie ist eine Methode, bei der die Absorption der Atmosphäre in ausgesuchten Wellenlängenbereichen des infraroten bis ultravioletten Lichtes aufgenommen wird. Im Infraroten können zudem auch Messungen der atmosphärischen Emission durchgeführt werden. Aus der Tiefe von charakteristischen Absorptionsstrukturen der Spurengase kann auf die Gesamtzahl der Absorber entlang des Lichtweges geschlossen werden. Das Grundprinzip der Apparatur geht schon auf Michelson ins 19. Jahrhundert zurück. Zur Messung der atmosphärischen Zusammensetzung wird die Methode seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts verwendet, z.B. (Farmer et al., 1980).

Wird in Absorptionsgeometrie gemessen, kann sowohl die Sonne als auch der Mond als Strahlungsquelle dienen (Notholt, 1994). Bei Sonnenmessungen kann praktisch die Eigenemission der Atmosphäre und der Komponenten des Meßgerätes vernachlässigt werden. Mit dem Mond als Strahlungsquelle reduziert sich die Strahlungsleistung wellenlängenabhängig auf $1/50$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ und die Emissions-Effekte lassen sich nicht mehr vernachlässigen. (Notholt, 1994a) hat eine Methode entwickelt, um diesen Beitrag zu

korrigieren. Die Korrektur wird ermittelt zum einen aus der abwechselnden Messung in Richtung des Mondes und in die entgegengesetzte atmosphärische Richtung und zum anderen aus der Absorption von CO₂ mit seinem bekannten Mischungsverhältnis. Die Messungen mit dem FTIR-Spektrometer sind nur bei wolkenlosem Himmel und freier Sicht zur Sonne bzw. zum Mond möglich. Der ausgewertete Sonnen- und Mond-Zenitwinkelbereich umfaßt 72° bis 89°. Vordringliches Ziel der Messungen mit dem FTIR-Gerät ist nicht die Ermittlung der Ozonsäule, sondern die Quantifizierung von atmosphärischen Komponenten, die beim chemischen Ozonabbau eine Rolle spielen. Ebenfalls gemessen werden die troposphärischen Spurengase. Die Kenntnis über deren Konzentration gibt Aufschlüsse über die Verunreinigung der unteren Atmosphäre und der Ausbreitung der Spurengase von den Quellen.

Für die Auswertung gilt deshalb, daß sie nicht speziell auf Ozon, trotz dessen Bedeutung, optimiert ist, sondern auch andere Spurengaskonzentrationen in guter Qualität wiedergegeben werden.

4.3. Theorie und Auswertung

Bei der Fourier-Transform-Spektroskopie wird nicht das atmosphärische Spektrum direkt aufgenommen, sondern die Fouriertransformation des Spektrums. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß der Detektor ein Breitbandempfänger ist und somit die Gesamtleistung aller Wellenlängen empfängt. Damit sind zum einen geringe Strahlungsleistungen pro Wellenlängenintervall detektierbar. Zum anderen wird das Problem umgangen, daß die Detektoren in diesem Wellenlängenbereich eine schlechte Empfindlichkeit besitzen. Das Interferogramm wird durch ein Michelson Interferometer erzeugt. In dem Interferometer wird der Eingangsstrahl geteilt und nach Durchlaufen unterschiedlicher Weglängen interferiert.

Durch Abtasten vieler Wellenlängendifferenzen erhält man direkt die Fouriertransformierte des Spektrums. Diese kann durch eine Rücktransformation wieder in das atmosphärische Spektrum umgerechnet werden. Das Wellenlängenaufhebungsvermögen wird durch die maximale Weglängendifferenz im Interferometer bestimmt. In die Auswertung gehen als weitere Eigenschaften des Instrumentes die Empfindlichkeit des Detektors in Abhängigkeit der Wellenlänge ein sowie die Apparatefunktion, die durch die optischen Abbildungseigenschaften des FTIR vorgegeben werden.

Das Prinzip der Auswertung basiert auf der Anpassung von theoretischen Absorptionsspektren aus Strahlungstransferrechnungen an die gemessenen Spektren. Dabei beeinflußt die breitbandige Absorption des Wassers oder des Aerosols die Auswertung nicht, da nur relative Intensitätsänderungen zwischen Wellenlängen aufgrund der Spurengasabsorption betrachtet werden. Diese Intensitätsverhältnisse jedoch bleiben erhalten bei breitbandigen Absorptionen. In der IR-Spektroskopie ist die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Linienform nicht mehr vernachlässigbar. Deshalb ist es für die Berechnung der theoretischen Spektren notwendig, sowohl die Profilform als auch den Gesamtgehalt des jeweiligen Spurengases zu variieren. Für das FTIR wurde für die Bestimmung der Profilform folgender Ansatz gewählt, der hier am Beispiel des Ozons dargestellt werden soll (Notholt, 1997):

- Die Profilform variiert hauptsächlich oberhalb der Tropopausenhöhe. Die Tropopausenhöhe ist aus täglichen meteorologischen Messungen zugänglich.
- Die Profilform in der Stratosphäre bleibt im Laufe des Winters im wesentlichen erhalten und läßt sich durch die geometrische Höhe des Ozonsmaximums beschreiben. Die Höhe des Maximums wird aus den simultanen FTIR-Messungen von HF bestimmt. Die HF-Säule

ist ein gutes Maß für das Absinken der Luftmassen in der Stratosphäre und somit ein guter Anhaltspunkt für die Höhe des Ozonmaximums.

Für unterschiedliche Höhen des Ozons- bzw. Spurengasmaximums und unterschiedliche Gesamtspurengas- bzw. Gesamtzongehalte wird ein simuliertes Spektrum unter der Annahme eines bestimmten Atmosphärenzustandes und des instrumentellen Einflusses errechnet. Aus der besten Anpassung des simulierten Spektrums an die Messung wird der Gesamtspurengasgehalt bzw. die Gesamtsäule der Spurengase bestimmt.

Für das FTIR werden kleine Spektralfenster in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen für Sonnen- bzw. Mondmessungen zur Auswertung verwendet.

Prinzipiell beinhalten die Spektren der FTIR-Methode Informationen über die vertikale Profilform der Spurengase. (Pougatchev et al., 1995) haben aus FTIR-Messungen am Kitt Peak Höhenverteilungen des Ozons abgeleitet. Die Höhengauflösung wird von den Autoren auf 10 km in der unteren Stratosphäre und Troposphäre angegeben. Erste Validierung der Methode zur Ermittlung von FTIR-Ozonprofilen wurden von (Pougatchev et al., 1996) anhand von Messungen an der NDSC-Station *Lauder*, Neuseeland, durchgeführt. Es ergab sich, daß die FTIR-Profile gut mit den Profilen aus Sonden und RAM übereinstimmen. Es muß jedoch eingeschränkt werden, daß sich die Auflösung von FTIR-Profilen oberhalb 20 km sich schnell verschlechtert. Die FTIR-Daten aus *Ny-Ålesund* eignen sich aufgrund ihrer guten Frequenzauflösung zur Ermittlung von Profilen (etwa von Ozon, HCl, N₂O), (siehe dazu Kapitel 5.2. und 5.3.). Die entsprechenden Auswerteverfahren werden ständig verbessert und eine Profilauswertung der FTIR-Spektren hat begonnen. Dazu wird im Kapitel 5 ausgeführt. Zur Zeit werden jedoch nur die Gesamtsäulen des FTIR berücksichtigt und für Analysen herangezogen.

Instrument	Messungen
<u>Meßmethode</u>	<u>Meßgröße</u>
- bodengebunden	Gesamtsäule der Spurengase
- optisches System	
- direkte Sonnen- und Mondmessungen	<u>zeitliche Auflösung</u>
	- maximal 1x pro Stunde
- Messungen der atmosphärischen Extinktion im IR-Bereich	<u>Meßzeitraum</u>
	- ganzjährig, wolkenloser Himmel notwendig, in der Polarnacht nur bei nahezu Vollmond
<u>Einschränkungen</u>	
- benötigt direkte Sicht zur Sonne oder zum Mond. Für Mondmessungen ist nahezu Vollmond nötig.	- seit 1992 in Spitzbergen - 1997-1999 in Potsdam
- keine Messungen bei Wolkenbedeckung	
- Abhängigkeit der Auswertung von der Annahme eines Profiles für das auszuwertende Spurengas	

Tabelle T.4.3.1.: Eigenschaften des FTIR-Gerätes

Zur Auswertung sei noch bemerkt, daß zur Berechnung der theoretischen Absorptionsspektren eine line-by-line Berechnung gekoppelt mit einem ray-tracing Algorithmus zur Bestimmung des Lichtweges durch die Atmosphäre verwendet wird, (siehe dazu *Notholt et al., 1997*). Der Spurengasgehalt entlang des Lichtwegs wird auf die Zenitblickrichtung transformiert. Zur Auswertung der Sonnenmessungen ist eine Integrationszeit von etwa 5 min und für die Mondmessungen von 30 min notwendig.

Einen Überblick über die Eigenschaften des FTIR-Gerätes gibt nochmals die Tabelle T.4.3.1..

4.4. Vorteile der FTIR-Spektroskopie

In diesem Abschnitt sollen nun kurz die Vorteile der FTIR-Spektroskopie gegenüber der Gitter- und Prismenspektroskopie betrachtet werden.

Verglichen mit den allgemein üblichen Gitter- und Prismenspektrometern haben Fouriertransformationinfrarotspektrometer (FTIRS) eine Anzahl von wichtigen Vorteilen.

Als erstes sei der *Jaquinot- oder Strahldurchsatzvorteil* genannt.

Die Strahlungsleistung durch das Instrument ist begrenzt durch das Produkt aus dem Öffnungswinkel und der Fläche des Einlaßspaltes für IR-Gitter- und Prismenspektrometer (*Meier, 1997*).

Ein FTIRS benötigt keinen Einlaßspalt. Es ist mit einer kreisrunden Blende versehen. Diese erlaubt einen höheren Strahldurchsatz (für gleiche Öffnungswinkel und Einlaßoptiken der gleichen Größe). Es wird weder die vorausgesetzte Intensitätsfähigkeit(/-empfindlichkeit) des Detektors ausgeschöpft noch ist die Größe der Quelle ein begrenzender Faktor.

Als nächstes sei der *Fellget- oder Multiplexvorteil* erwähnt.

Die spektrale Intensität einer breiten Bandweite ist gleichzeitig aufgenommen. Die verbessert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) in Breitband-IR-Spektren für die gleiche Aufnahmezeit oder erlaubt eine schnellere Aufnahme mit dem gleichen S/N, vorausgesetzt der Detektor ist die dominierende Stör- bzw. Rauschquelle.

Die *höhere spektrale Auflösung* ist ebenfalls ein Vorteil der FTIRS gegenüber der Gitter- und Prismenspektroskopie.

Zur Verdeutlichung ein Vergleich dazu: Um eine mit einem FTIRS mögliche Auflösung von 0.0035 cm^{-1} mit einem Gitterspektrometer zu erreichen, müßte ein Gitter mit einer Größe von mehr als 2 Metern (mechanische Größe, also Länge und Breite) eingebaut werden. Dies ist technologisch bei den üblichen Gitter- und Prismenspektrometern nicht möglich.

Arbeitet das FTIRS mit einer höheren Auflösung, dann benötigt es mehr Aufnahmezeit bei Beibehaltung des gleichen S/N. Für die Aufnahmezeit der im AWI verwendeten FTIRS, die im nächsten Kapitel genannt und beschrieben werden, sei hier ein Beispiel genannt: Für einen Scan, d.h. um den beweglichen Spiegel über die maximale optische Weglänge (MPD = Maximum Path Difference) zu bewegen, werden etwa 12 Sekunden, bei einer Auflösung vom 0.1 cm^{-1} benötigt. Die gleiche Spiegelbewegung dauert bei einer Auflösung von 0.05 cm^{-1} und bei gleichem Signal/Rauschverhältnis acht mal länger.

Der eingebaute frequenzstabilisierte Laser, welcher für die exakte Bestimmung der Position des beweglichen Spiegels benötigt wird, dient für eine hochqualitative Frequenzkalibrierung der aufgenommenen Spektren (*Beel, 1972, Beer, 1992*). Dieser Vorteil wird als *Connesvorteil* bezeichnet.

Es sei noch bemerkt, daß die FTIRS in ihren Varianten universell einsetzbar sind. Sie erlauben bspw. einen Einsatz mit Ballonen zur Stratosphärenerkundung (an der Universität Denver, *Goldmann, 1989*), den Einsatz im Flugzeug (z.B.: MIPAS-Instrument des Forschungszentrums Karlsruhe, (*Blom et al., 1994*) oder die Installation auf Satelliten (genannt sei hier das ATMOS = Atmospheric Trace MOlecule Spectroscopy, durch die NASA (*Norton und Rinsland, 1991*), (*Brown et al., 1996*)). Auch für den schiffsgetragenen Einsatz ist das FTIRS geeignet, so bspw. auf dem Forschungsschiff „Polarstern“ des AWI, (*Notholt et al., 1995, 2000*).

Im letzten, nun folgenden, Unterkapitel des Abschnitts 4 soll auf die im AWI verwendeten FTIRS eingegangen werden.

4.5. Verwendete FTIRS – Aufbau und Funktionsweise

In diesem Abschnitt werden die zur Spurengasmessung eingesetzten Fourier Transform Infrared Spektrometer vorgestellt.

Es stehen dem AWI zwei kommerziell gebaute FTIRS zur Verfügung. Dies sind das IFS-120 HR und das IFS-120 M, wobei HR für High Resolution und M für Mobile steht. Beide Geräte unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, etwa in der maximal möglichen Auflösung. Diese ist beim IFS-120 HR 0.0025 cm^{-1} (maximaler Verstellweg von 3.6 m) und beim IFS-120 M 0.0035 cm^{-1} (maximaler Verstellweg von 1.5 m).

Der Verlauf der Sonne oder des Mondes wird mit Hilfe eines „solar trackers“ bzw. Sonnen- / Mondsuchers automatisch verfolgt. Durch ein Spiegelsystem wird das Licht in das Interferometer eingekoppelt.

Die in den Geräten verwendeten Strahlteiler bestehen aus Germanium, Aluminium oder Silizium sowie empfindlichen Substraten (KBr, CaF_2 , SiO_2). Zu nennen sind:

Der Kalium-Bromid (KBr)- Strahlteiler zur Messung im Infrarotbereich bis 2500 cm^{-1} , der Calciumdifluorid (CaF_2) – Strahlteiler für Messungen im IR-Bereich ab 2500 cm^{-1} und der Quarz (Siliziumdioxid - (SiO_2)) – Strahlteiler für Messungen im UV – Bereich.

Installiert sind in den FTIRS folgende Detektoren: Einmal der MCT (Mercury-Cadmium-Tellurium)- Detektor für den Einsatz im Wellenzahlbereich $600 - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Bei diesem ist das Detektorelement aus Quecksilber-Cadmium-Tellur-Legierung. Als zweites der InSb – Detektor. Diese hat ein Detektorelement aus Indium-Antimon, und werden im Wellenzahlbereich von 2000 bis 6000 cm^{-1} eingesetzt.

Für Absorptionsmessungen kommen alle zwei Detektorarten zum Einsatz, wohingegen bei Emissionsmessungen nur der MCT-Detektor verwendet wird.

Die Meßzeit der atmosphärischen Absorptionsmessung beträgt eine Stunde bis vier Stunden, die für Emissionsspektren nach (*Becker, 1998*) im Mittel eine Stunde.

In Abb. 4.5.1 ist der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise der FTIRS dargestellt. Die Geräte arbeiten nach dem in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Prinzip.

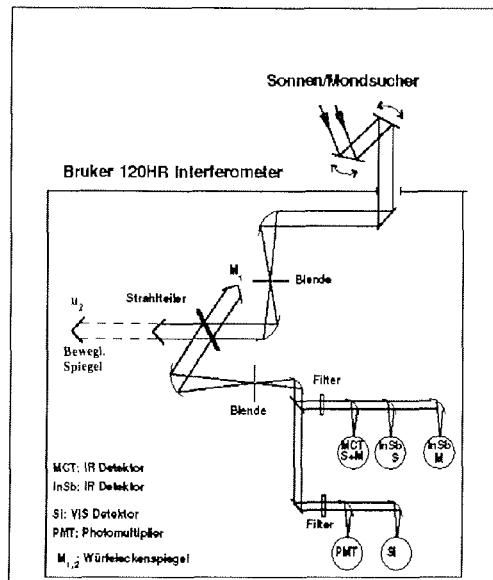


Abbildung 4.5.1.: Optischer Aufbau der benutzten Interferometer zusammen mit dem Sonnen/Mondsücher

Das IFS-120 HR ist stationär an der Koldewey-Station in *Ny-Ålesund* / Spitzbergen installiert und wird dort für Absorptions- und Emissionsmessungen verwendet.

Das IFS-120 M ist durch seine Unterbringung in einem Laborcontainer mobil einsetzbar. So wurden mit ihm, wie in den Abschnitten 3.4. und 4.4. schon angesprochen, von (Notholt *et al.*, 1995c, 1996, 2000) Spurengasmessungen auf dem Forschungsschiff (FS) „*Polarstern*“ vorgenommen. Jüngster Einsatz des IFS-120 M auf dem FS „*Polarstern*“ war von Dezember 1999 bis März 2000 sowie im Juli 2000.

Weiterhin war das Gerät in der Arktis im Einsatz.

Schließlich wurden auch von 1997-1999 Spurengasmessungen am Institutsstandort *Potsdam* durchgeführt (zu diesen Meßergebnissen gibt das Kapitel „*Ergebnisse und Diskussion*“ Auskunft).

Für weitere Ausführungen zum Meßgerät und zur Auswertung wird auf (Notholt, 1992, 1993, 1994 a-c) und (Notholt *et al.*, 1995) verwiesen.

Als Literatur für die Emissionsspektroskopie seien (Bernath, 1996) und (Becker, 1998) genannt.

Im 4. Kapitel wurden die solare Absorptionsspektroskopie, die FTIR-Spektroskopie und die zur Spurengasmessung eingesetzten Geräte dargestellt.

In den folgenden Abschnitten soll nun auf die Herleitung der Gesamtsäulendichte und des Mischungsverhältnisses der Spurengase, sowie auf den Zusammenhang zwischen beiden eingegangen werden.

5. Bestimmung der Gesamtsäulendichte und des Mischungsverhältnisses der Spurengase

In diesem Kapitel soll gesondert auf die Auswertung der Spektren eingegangen werden. Es wird dabei die Bestimmung der Gesamtsäulendichte und die Ableitung von Konzentrationsprofilen (VMR-Profile) der Spurengase, sowie die Fehlerquellen dargestellt. Diese Ausführungen stellen die Grundlage für die Anwendung im Abschnitt 7 dar. So werden in 7.3. und 7.5. für Vergleiche der FTIR-Meßergebnisse mit den *NILU*-Daten und mit den Modellergebnissen Umrechnungen von Gesamtsäulen in Mischungsverhältnisse (VMR) und umgekehrt durchgeführt.

5.1. Bestimmung der Gesamtsäulendichte

Die Spektrenauswertung zur Bestimmung der Spurengaskonzentrationen beruht auf den Vergleich der gemessenen Spektren mit den simulierten Spektren. Unter der Annahme eines bestimmten Atmosphärenzustands (bestimmten Druck- und Temperaturprofil) wird unter Berücksichtigung des instrumentellen Einflusses ein Transmissionsspektrum der Atmosphäre gerechnet. Durch die Variationen der gewünschten Parameter in der Simulation, beispielsweise der Spurengaskonzentrationen der absorbierenden Verbindungen, wird das berechnete Spektrum an das gemessene angepaßt. Werden in der Anpassung die gewählten Konzentrationsprofile skaliert, erhält man die Säulenkonzentration der verschiedenen Spurengase. Die Auswertung erfolgt mit verschiedenen Programmen, zu nennen sind SFIT2 (Rinsland *et al.*, 1998), GFIT (Toon *et al.*, 1999), RAT (v. Clarmann, 1990) und FASCOD3 (Clough *et al.*, 1988).

Am häufigsten werden GFIT und SFIT2 für die Auswertung benutzt. Ersteres berechnet unter Berücksichtigung der atmosphärischen Brechung monochromatisch durch line-by-line-Berechnungen ein Transmissionsspektrum der Atmosphäre in 76 Höhengstufen, von 0-76 km. Durch ein Voigtprofil wird die spektrale Linienform approximiert (Notholt, 1998). Die endliche Auflösung und der Öffnungswinkel des Spektrometers werden berücksichtigt, indem das simulierte Spektrum mit den berechneten instrumentellen Linienfunktionen gefaltet wird. Die Anpassung des simulierten Spektrums an das gemessene Spektrum geschieht durch die Variation der Konzentrationsprofile von bis zu sechs Substanzen durch multiplikative Skalierungsfaktoren mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Aktuelle Druck- und Temperaturprofile werden operationell täglich an der Koldewey-Station in *Ny-Ålesund*, der *Neumayer-Station*, am Meteorologischen Observatorium *Lindenberg*, in der Nähe von *Potsdam*, und an Bord der „*Polarstern*“ durchgeführten aerologischen Ballonsondierungen entnommen. Oberhalb des Platzpunktes des Ballons bei ca. 35 km werden Standard-Druck- und Temperaturprofile benutzt.

Es werden vier Gruppen von Spurengasen unterschieden. Diese sind in der Tabelle 2.2.1.1. bereits genannt.

Die Säulendichten und Residuen der ersten Gruppe in der Tabelle 2.2.1.1. eignen sich zur Überprüfung einiger Meßparameter. Aufgrund ihrer Langlebigkeit werden die Spurengase der 2. Gruppe zur Untersuchung dynamischer Prozesse herangezogen. In den beiden letzten Gruppen sind Spurengase mit großen Variabilitäten in ihrer Konzentration enthalten.

5.2. Anfangskonzentrationsprofile

Bei den meisten Spurengasen hängen die bestimmten Gesamtsäulenkonzentrationen von den ausgewählten Anfangskonzentrationsprofilen (VMR-Profilen) ab. Die Auswahl geeigneter VMR-Profilen ist daher für die Auswertung der Säulendichten grundlegend. Wie im vorigen Kapitel genannt, sind die VMR-Profilen für CO₂ und N₂ nahezu konstant und bekannt.

Die VMR-Profilen der Spurengase werden auf der Grundlage von Ballonmessungen aus den mittleren Breiten (*Peterson und Magitan, 1995*) ermittelt. Zur Anpassung an die FTIR-Messungen wird der Profilsatz vor der Auswertung, d.h. der multiplikativen Skalierung der VMR-Profilen, oberhalb einer Höhe z_t gestaucht oder gestreckt. Dies geschieht mit Hilfe des DOS-Parameters (Degree of subsidence) (*Notholt et al., 1997a*). Die Gleichung dazu gibt G.5.2.1. an:

$$VMR(z) = VMR_{ref}(z_t + (z - z_t)/(1 + DOS)) \quad (G.5.2.1.)$$

In der obigen Formel sind: $VMR(z)$ das Konzentrationsprofil, VMR_{ref} das Ballon-VMR-Profil, z die Höhe, z_t die Starthöhe und DOS das Degree of subsidence.

Oberhalb einer Höhe z_t werden die VMR-Profilen linear mit der Höhe gestreckt oder gestaucht. Bei einem DOS-Parameter von beispielsweise 0.0 wird das Referenzprofil unverändert übernommen, bei $DOS = 0.5$ sinkt ein Luftpaket beispielsweise von ursprünglich 25 auf 17.5 km ab (*Notholt et al., 1997a, Notholt, 1998*). Diese lineare Transformation entspricht den Vertikalbewegungen in der Stratosphäre und wurde von Satelliten- und Flugzeugmessungen bestätigt.

Nach der DOS-Transformation der VMR-Profilen dürfen die Residuen der Fits keine anderen Strukturen als dem Rauschen aufweisen. Treten die Strukturen auf, deuten sie auf ein ungeeignetes VMR-Profil hin. Solche Fälle treten nach (*Notholt et al., 1997, Notholt, 1998*) am Ende des Winters für die stratosphärischen Gase HCl und Ozon im Polarwirbel sowie für photochemisch gebildete Spurengase innerhalb der Tropen auf. Diese Transformation wurde angewendet, um bei den FTIR-Messungen aus der Arktis, Antarktis, Potsdam und den Schiffsexperimenten Vertikalbewegungen in Form von diabatischen und konvektiven Prozessen zu berücksichtigen.

5.3. Vertikale Konzentrationsprofile

Konzentrationsprofile

Neben der Anpassung der VMR-Profilen mittels DOS-Parameters werden bei einigen Spurengasen die VMR-Profilen bestimmt. (Anm: Das Mischungsverhältnis (VMR) ist das Verhältnis der Partialdruckes des Spurengases zum Luftdruck in der Höhenschicht. Es ist dimensionlos.) Dabei wird ausgenutzt, daß die spektrale Linienbreite über einen weiten Höhenbereich hauptsächlich vom Druck und damit von der Höhe abhängt. Somit ergibt sich für troposphärische Spurengase eine andere Linienform und Halbwertsbreite als für stratosphärische Gase. Die Linienform der Spektren bzw. der Residuen der Fits sensitiver Spektrallinien, können somit Informationen über die Höhenverteilung der Spurengase liefern. Die VMR-Profilen werden vorwiegend mit dem Auswertalgorithmus SFIT2 aus den Spektren abgeleitet. Dieser Algorithmus wurde speziell für die Analyse von Spurengaskonzentrationsprofilen aus Sonnenabsorptionsmessungen entwickelt.

Mit SFIT2 können gleichzeitig zwei Konzentrationsprofile zusammen mit den Gesamtsäulendichten der übrigen interferierenden Spurengase analysiert werden. Der Auswertalgorithmus beruht auf der Optimal Estimation Methode (OEM) von (*Rodgers,*

1976, 1990, 1997). Als weiterführende Literatur zu SFIT2 ist (Pougatchev et al., 1995 und Rinsland et al., 1998) zu nennen.

Als Beispiel für ein mit SFIT2 abgeleitetes Konzentrationsprofil ist in Abbildung 5.3.1.a. ein VMR-Profil des troposphärischen Spurengases CH_2O von 0-80 km Höhe dargestellt und in 5.3.1.b. das selbe VMR-Profil mit der Dichte multipliziert. (Anm.: Das Mischungsverhältnis nimmt durch die Dichtemultiplikation die Maßeinheit der Dichte an.) Bild 5.3.1.a. zeigt, daß der Partialdruck von CH_2O seinen größten Anteil im Bereich von ca. 0-7 km hat. Durch die Dichtemultiplikation sind die exponentielle Abnahme der Luftdichte und die Abnahme des VMR-Profils überlagert. Erkennbar ist die Verkleinerung der Höhenschicht, in der das Profil einen starken zunehmenden Gradienten, im Höhenbereich 7-20 km, hat. Die Kurve des Mischungsverhältnisses verläuft schneller flacher als es im Bild 5.3.1.a. der Fall ist. Dies verdeutlicht, daß die Dichte und das VMR-Profil in etwa gleich abnehmen, also den gleichen Verlauf haben. Die Luftdichte verursacht eine Anlehnung des Profils an eine exponentielle Abnahme. Im Bild 5.3.1.b. wird die starke Dichtewichtung bzw.-abhängigkeit bei Formaldehyd, bzw. bei den troposphärischen Spurengasen erkennbar.

In der Abbildung 5.3.1.c. ist das über 29 Schichten gemittelte Averagingkernel von Formaldehyd bereits an dieser Stelle dargestellt um ein vollständiges Bild des Profils von CH_2O zu geben. Die Erläuterung zu diesem Bild wird weiter unten in diesem Kapitel gegeben.

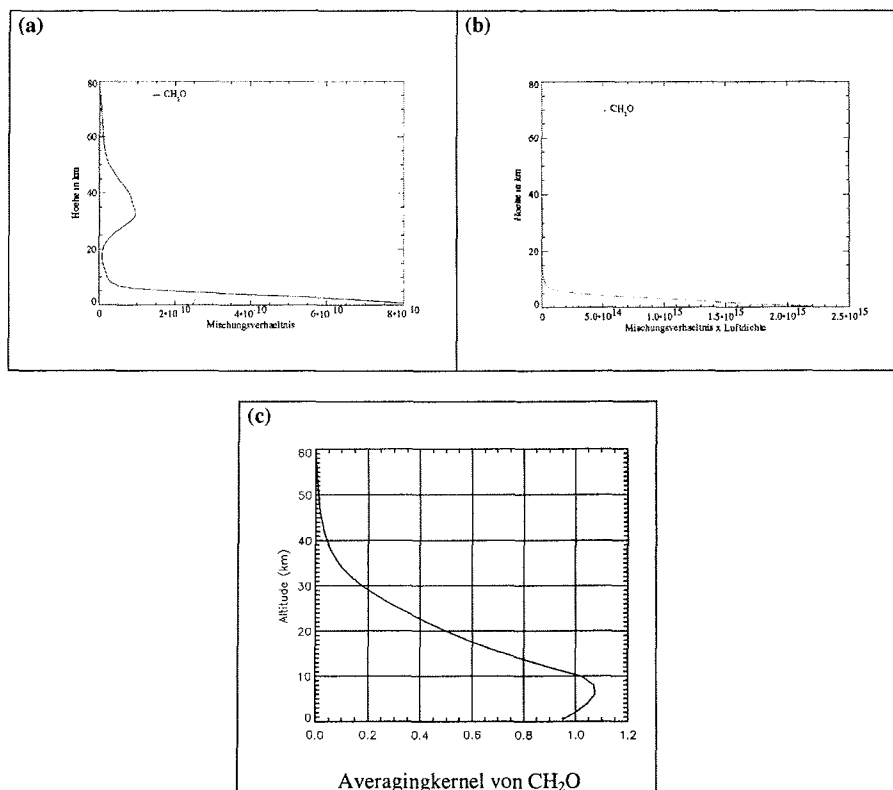


Abbildung 5.3.1: Mischungsprofil von CH_2O in Spitzbergen, hier dargestellt vom Sommer 1999 (14.07.99). In Abbildung 5.3.1.a. ist das VMR-Profil dargestellt, in Abbildung 5.3.1.b. ist das selbe Profil mit der Luftdichte multipliziert gezeigt. Bild 5.3.1.c. zeigt ein gemitteltes Averagingkernel der CH_2O Absorptionslinie bei 2869.85 cm^{-1} , berechnet unter der Annahme einer Auflösung von 0.0035 cm^{-1} und einem S/N von 300.

Zum Vergleich dazu sind in Abbildung 5.3.2.a. und b. die gleichen Bilder wie in 5.3.1.a. und .b. für HCl, einem stratosphärischen Spurengas, dargestellt.

Erkennbar ist in Abbildung 5.3.2.a., daß im Gegensatz zu Formaldehyd HCl sein Maximum in der Stratosphäre bei ca. 40 km hat und das Konzentrationsprofil bis ca. 40 km mit der Höhe zunimmt. Verursacht ist dies durch die Wirkung der troposphärischen FCKW, die erst in der Stratosphäre reaktiv werden und so zur Zunahme der HCl-Konzentration beitragen. Im Bild 5.3.2.b. ist ein starkes Maximum in der mittleren Stratosphäre ersichtlich. Im Gegensatz dazu zeigt CH₂O in der Stratosphäre kein Maximum. Das zeigt, daß das VMR von HCl und die Luftdichte entgegengesetzt verlaufen (Zunahme des HCl-VMR mit der Höhe, Abnahme der Luftdichte mit der Höhe). Das starke Maximum ist somit auf die schnellere Zunahme des HCl-VMR gegenüber der Abnahme der Luftdichte (langsamer) zurückzuführen. Eine Dichteabhängigkeit spielt in der Stratosphäre eine untergeordnete Rolle. Weil Formaldehyd-VMR und Luftdichte beide mit der Höhe in etwa gleich abnehmen, ist ein ähnliches Bild wie bei HCl nicht zu erwarten bzw. zu sehen. In der Abbildung 5.3.3. sind die mit der Dichte multiplizierten VMR-Profile für beide Gase zum Vergleich zusammen geplottet und verdeutlichen oben geschriebenes. Es ist die schwächere Wichtung mit der Dichte (gegenüber CH₂O) bei der HCl-Konzentration erkennbar.

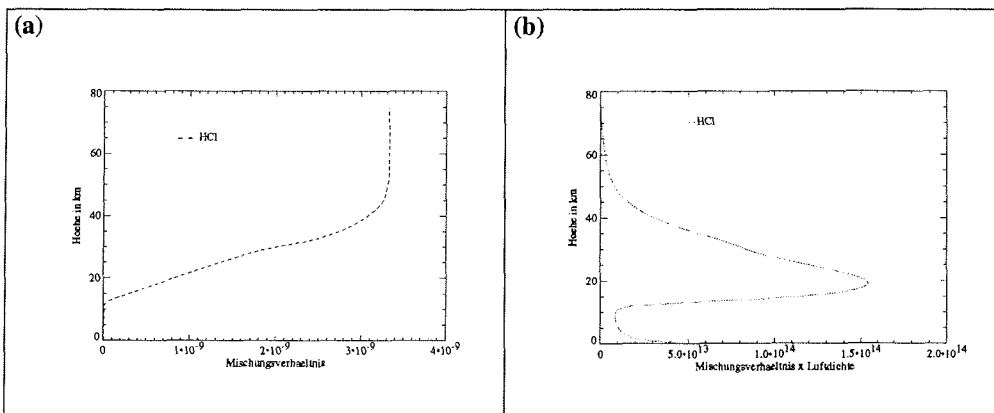


Abbildung 5.3.2.: Mischungprofil von HCl in Spitzbergen. In Abbildung 5.3.2.a. ist das VMR-Profil dargestellt, in Abbildung 5.3.2.b. ist das selbe Profil mit der Luftdichte multipliziert gezeigt.

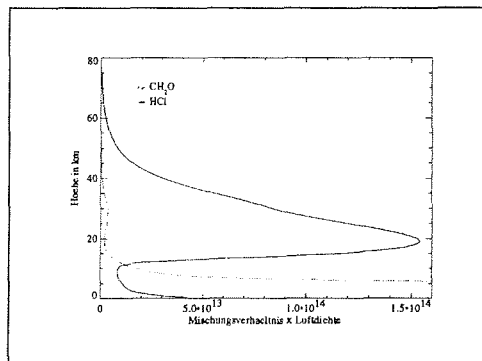


Abbildung 5.3.3.: Vergleich des mit der Luftdichte multiplizierten Mischungprofil von HCl und CH₂O vom Sommer (hier vom 14.07.1999) in Spitzbergen.

Averagingkernel

Mit Hilfe der Averagingkernels kann untersucht werden, inwieweit es eine Auswertung ermöglicht Informationen über die Spurengaskonzentrationen aus den jeweiligen Höhen zu erhalten (Rodgers, 1990). Diese sind ein Maß für die Sensitivität eines Spurengases in den verschiedenen Höenschichten. Die Averagingkernel sind die Ableitungen der berechneten Säulendichten in Bezug auf das gewählte Anfangsprofil und werden folgendermaßen berechnet.

Das Anfangskonzentrationsprofil KP_r (errechnet aus dem VMR_r-Profil und der Moleküldichtedichte, r steht für Referenz) in einer einzelnen Höenschicht h_i wird in seiner Konzentration um einen bestimmten Betrag ΔKP geändert. Aus dem Anfangskonzentrationsprofil ist nun ein geändertes oder gestörtes Profil geworden. Aus diesem wird für eine der Messung entsprechende Auflösung, Blende, Sonnenzenithwinkel und einem geeigneten Druck-Temperaturprofil ein synthetisches Spektrum berechnet. Dieses wird nun mit Hilfe von KP_r als Anfangsprofil ausgewertet, und es ergibt sich ein abgeleitetes Konzentrationsprofil $KP_{a,i}$ (a steht für abgeleitet). Als Konvergenzkriterium in der Auswertung wird dabei ein der Messung entsprechendes S/N benutzt. Entsprechend der Anzahl der Höenschichten i wird das oben beschriebene Verfahren wiederholt. Dazu wird KP_r in jeder Höenschicht i um ΔKP geändert und das jeweilige synthetische Spektrum unter der Annahme des ungestörten Profils KP_r ausgewertet. Die Averagingkernels ergeben sich dann nach Formel G.5.3.1. .

$$Ak_i(z) = (KP_{a,i}(z) - KP_r(z)) / \Delta KP \quad (G.5.3.1.)$$

In der obigen Formel stellen i die Höenschicht (1-29), $Ak_i(z)$ das Averagingkernel der Höenschicht i , $KP_{a,i}(z)$ das abgeleitete Konzentrationsprofil, $KP_r(z)$ das Ausgangskonzentrationsprofil und ΔKP die Änderung der Säulenkonzentration in den Schichten dar.

Eine Messung mit unendlich hoher Auflösung sowie ohne Rauschen und einer Auswertung ohne Begrenzung der Rechengenauigkeit hätte theoretisch in allen Höenschichten die gleiche Empfindlichkeit. Die einzelnen Averagingkernels würden sich nicht überlappen, und das Ergebnis wäre unabhängig von der Wahl der Anfangskonzentrationsprofile. Das Kernel wäre in der betreffenden Höenschicht eins und außerhalb dieser null.

Die Berechnung der Averagingkernels entsprechend einer realen Messung ergibt eine Überlappung der Kernels. Weiterhin besitzt dieses nicht überall die gleiche Empfindlichkeit. Das heißt, daß die in verschiedenen Höhen abgeleiteten Konzentrationen nicht unabhängig voneinander sind und in einigen Höenschichten die Auswertung keine Sensitivität besitzt. Eine endliche Auflösung zusammen mit der Dopplerverbreiterung führt beispielsweise zu sehr kleinen Averagingkernels oberhalb einer bestimmten Höenschicht. Das führt dazu, daß oberhalb dieser Schicht keine Informationen über das Konzentrationsprofil aus den Spektren erhalten werden können. Das Ergebnis wird dann vollständig durch das gewählte Anfangsprofil bestimmt.

Bei der Analyse eines gemessenen Spektrums werden mehrere Averagingkernels so zusammengefaßt, daß die gemittelten Averagingkernels in den zu untersuchenden Höenschichten möglichst unabhängig voneinander sind und eine ausreichende Empfindlichkeit haben. Das Ergebnis für ein abgeleitetes VMR-Profil wird dann für diese gemittelten Höhenbereiche wiedergegeben. Insgesamt zwei bis vier Höenschichten können unabhängig voneinander analysiert werden.

In der Abbildung 5.3.1.c. ist als Beispiel ein gemitteltes Averagingkernel für CH₂O bei 2869.85 cm⁻¹ unter der Annahme einer Auflösung von 0.0035 cm⁻¹ und einem S/N von 300 dargestellt. Es wurde über 29 Höenschichten gemittelt. Im Bild ist erkennbar, daß die größte

Empfindlichkeit bei ca. 7 km Höhe liegt. Dies bestätigt obige Aussage zum Anteil des Formaldehydpartialdruckes in ca. 0-7 km Höhe. Wie oben bereits genannt, ergäbe eine ideale Messung und Auswertung einen Wert für den Kernel von eins in einer bestimmten Höhenschicht. Dies heißt, es gäbe keine Streuung der Messungen und in der Schicht von ca. 8 km hätte man die besten Messungen. Jedoch handelt es sich um eine reale Messung und Auswertung, so daß Streuungsprozesse auftreten. Dadurch ergibt sich dann auch der exponentielle Abschnitt in der Kurve.

Die Berechnung des Averagingkernel erfolgt mit SFIT2 bzw. der dort implementierten OEM.

Auf die Analyse der Spektren mit GFIT sei hier nicht eingegangen, dazu wird auf die Literatur von (Toon *et al.*, 1999) und (Notholt, 1998) verwiesen.

5.4. Fehlerquellen

Im letzten Abschnitt des 5. Kapitels werden kurz die Fehler diskutiert. Eine ausführliche Diskussion der Fehlerquellen kann etwa bei (Notholt, 1998) mit den entsprechenden Querverweisen nachgelesen werden.

In den Abbildungen der Säulendichte, dargestellt im Kapitel 7, sind Fehlerbalken angegeben. Diese entsprechen dem statistischen Fehler der Messung, auch 1σ -Standardabweichung genannt. Sie repräsentieren nicht den absoluten Fehler, der durch Ungenauigkeiten, etwa in den Spektren, der Atmosphärentemperatur oder im Zenithwinkel hervorgerufen wird (Notholt, 1998). Die 1σ -Standardabweichung ergibt sich durch die atmosphärische Variabilität. Dargestellt sind die Tagesmittelwerte. Wenn möglich, wurde jedes Spurengas in mehreren Spektralbereichen analysiert. Die Ergebnisse der unterschiedlichen Spektralbereiche werden unter Berücksichtigung ihrer jeweiligen statistischen Fehler gemittelt und ergeben dann Säulendichten mit neuen, kleinen statistischen Fehlern.

Im folgenden sollen nun kurz einige mögliche Fehler dargestellt werden. Wie oben angegeben, wird eine ausführliche Beschreibung in der genannten Literatur gegeben.

Die im Kapitel 5 genannten Auswertalgorithmen wurden im Rahmen der *ESMOS* (*European Stratospheric Monitoring Stations*) und des *NDSC* (*Network for Detection of Stratospheric Change*) verglichen. Von verschiedenen Arbeitsgruppen sind Daten vom *ISSJ* (*International Scientific Station of the Jungfrauoch*), Schweiz, mit den verschiedenen Auswerteverfahren unabhängig voneinander bearbeitet, und die Ergebnisse der Säulendichten untereinander verglichen worden (Zander *et al.*, 1993, Notholt, 1998). Die Daten vom *ISSJ* wurden deshalb ausgewählt, weil die dort vorliegende nun 49-jährige Datenreihe von allen verfügbaren, mit FTIR-Spektroskopie aufgenommenen Datenreihen, die längste und qualitativ sicherste Meßreihe ist. Nach (Notholt, 1998) zeigten die Programme innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung, die auftretenden Unterschiede rühren von der Einbindung der unterschiedlichen pT-Profile her.

Innerhalb der beiden angesprochenen Meßprogramme *ESMOS* und *NDSC* wurden Vergleichsmessungen der Spektrometer angestellt. Mit dem Ziel der Quantifizierung der mit FTIR-Spektroskopie ermittelten Säulendichten erfolgten Parallelmessungen des *AWI*-Spektrometers und des mobilen FTIR-Gerätes vom *NPL* (*National Physics Laboratory, Teddington*). Diese ergaben, daß Unsicherheiten im VMR-Profil auf die Säulendichten den größten Einfluß haben.

Die Abschätzung des Fehlers in den Gesamtsäulen durch die Annahme falscher VMR ist nicht einfach. Mit dem DOS-Parameter wurden die VMR-Profile optimiert. Es ergaben sich

teilweise große Differenzen in den Gesamtsäulen. Diese sind nach (Notholt, 1998) auf zwei Gründe zurückzuführen: Zum einen ergibt sich bei VMR-Profil-Änderung eine andere Wichtung des Temperaturprofils mit dem Konzentrationsprofil. Die Säulendichte ändert sich dann durch die Abhängigkeit der Absorptionsstärke von der Temperatur.

Zum anderen werden durch die in der Auswertung verwendete Methode der kleinsten Fehlerquadrate große Abweichungen quadratisch gewichtet, so daß die Gesamtfläche der positiven Residuen nicht mit den negativen übereinstimmt. Es ergeben sich bei einer Änderung der Residuen als Folge einer Modifikation der VMR-Profile Gesamtsäulenänderungen.

Durch die Prüfung der Residuen, die ein falsches VMR-Profil erkennen lassen, ist für die meisten Spurengase der Fehler durch die Wahl eines falschen Profils gering gehalten.

Die Absorptionsstärke eines Moleküls hängt von der Temperatur ab (Bestimmung der Abhängigkeit vom Besetzungsgrad der beteiligten Energieniveaus) und beeinflusst die errechnete Gesamtsäulenkonzentrationen. Daher müssen möglichst genaue Temperaturdaten in die Auswertung einfließen. Durch die Auswahl mehrerer Spektrallinien mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit läßt sich der Effekt der Temperaturabhängigkeit auf die Säulendichte minimieren.

Nach (Notholt, 1995, 1998) und (Meier, 1997) sind die Fehlerbalken der Gesamtsäulendichten aus den in der Polarnacht angestellten Mondmessungen größer als die der Sonnenmessungen. Dieser Fehler sei hier nur genannt, da es in der vorliegenden Arbeit vorwiegend um Sonnenabsorptionsmessungen geht. Ausführungen zu den Mondmessungen werden in der angegebenen Literatur gegeben.

Die Fehler in der Ableitung der Konzentrationsprofile mit SFIT2 lassen sich nur schlecht abwägen, weil sie von vielen Parametern abhängen. Zur Diskussion dazu siehe (Pougatchev et al., 1995, 1996). An dieser Stelle sei nur genannt, daß der Vergleich mit SFIT2 ausgewerteten Ozon-Ballonmessungen und TOMS-Satellitenmessungen eine Übereinstimmung von ca. 15 % ergab.

Zu den Schiffsmessungen sei bemerkt, daß der Vergleich von HCl und HF für den Höhenbereich um 20 km mit HALOE-Satellitendaten sehr gute Übereinstimmungen ergab. Die relative Variation der Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit vom Breitengrad stimmt bei den Satelliten- sowie den Bodenmessungen sehr gut überein (Notholt, 1998). Die Absolutwerte der Bodenmessungen liegen über den HALOE-Daten. Dies gilt ebenfalls für Vergleichsmessungen mit anderen Bodenstationen, etwa dem NIWA in Lauder/Neuseeland. Der Satellit liefert im Höhenbereich von 20 km bis zu 50 % niedrigere Werte als Bodenmessungen. Jedoch stimmen die HALOE-Messungen mit den JPL-Ballonsondierungen überein (Notholt, 1998). Die Klärung dieser Diskrepanz ist bisher noch nicht abgeschlossen.

Das Kapitel 5 stellte die Bestimmung der Gesamtsäulendichte und die Ableitung von Konzentrationsprofilen (VMR-Profile) der Spurengase, sowie der Fehlerquellen dar.

Diese Ausführungen sind Grundlage um im Kapitel 7 die Umrechnungen von Gesamtsäulenkonzentration in Mischungsverhältnisse (VMR) und umgekehrt für die diversen Vergleiche anwenden zu können.

Als letztes Grundlagenkapitel folgt nun das Kapitel 6 zum angewendeten Modell.

6. Modellierung der troposphärischen Spurengaskonzentration

In diesem Kapitel wird das vom *Institut für Troposphärenforschung (IfT) e.V. Leipzig* für die Simulation der troposphärischen Spurengase verwendete Modell vorgestellt. Dazu wird nach einer kurzen Einführung der Modellformalismus und die in dem Modell enthaltenen chemischen Prozesse beschrieben. Dies dient dem besseren Verständnis der im Kapitel 7 dargestellten Ergebnisse der Simulation.

6.1. Bekannte Lagrangesche Modelle

Überblick

Die Modellierung der atmosphärischen Konzentration von Spurengasen hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben durch Simulationsrechnungen die mit dem FTIRS gemessenen Spurengaskonzentrationen zu verifizieren und die dafür verantwortlichen Prozesse zu identifizieren.

Die Realisierung dieses Vorhabens erfolgte mittels eines am *IfT e.V. Leipzig* betriebenen Lagrangeschen Chemiemodells (*Knoth und Wolke, 1995*). Entsprechend den FTIR-Meßkampagnen konnten mit diesem Modellsimulationen durchgeführt werden.

Bevor im Kapitel 6.2. auf das verwendete Modell eingegangen wird, soll in diesem Abschnitt kurz eine Übersicht der Lagrangesche Modelle und deren Hierarchie gegeben werden.

Die ersten Lagrangeschen Modelle wurden als Trajektorienmodelle zur Berechnung der Ausbreitung von Emissionen aus stationären Punktquellen über ebenem Gelände verwendet. In der Abbildung 6.1.1. ist die Bewegung von Luftmassen entlang von Trajektorien idealisiert dargestellt. Sie waren am besten geeignet für Fälle homogener Gaußscher Turbulenz (*Winkler, 1995*) und ergaben in diesen Fällen gute Resultate. Später wurde dann für vertikal inhomogene Turbulenzzustände ein Zusatzterm eingeführt, der eine unrealistische Ansammlung von Partikeln in Bereichen geringer Turbulenz vermied.

Die weitere Entwicklung der Lagrangeschen Modelle war gekennzeichnet durch eine Ausweitung der theoretischen Grundlagen, wobei inhomogene Gaußsche und ‚schiefe‘ Turbulenzzustände betrachtet wurden. ‚Schiefe‘ Turbulenzzustände zeichnen sich dadurch aus, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Partikelgeschwindigkeiten nicht gaußverteilt ist, sondern Momente dritter Ordnung vorliegen (*Winkler, 1995*).

Gleichzeitig mit der Weiterentwicklung der theoretischen Grundlagen wurden Lagrangesche Modelle für unterschiedliche Problemstellungen verwendet. So dienten sie als Referenzmodell zur Überprüfung und Beurteilung einfacher Ausbreitungsmodelle (*Winkler, 1995*). Weiterhin wurden die Ergebnisse eines mesoskaligen Strömungsmodells als Eingabe für ein Partikelmodell verwendet und damit dann die Schadstoffausbreitung über komplexem Gelände simuliert (*Eiting et al., 1986*). Weiterhin erweiterte (*Schorling, 1986*) ein Partikelmodell für die Berücksichtigung von thermischem und mechanischem Auftrieb sowie von Depositionsvorgängen. Der Fahnenaufstieg in der instabilen Atmosphäre war ebenfalls ein Betrachtungspunkt für Lagrangesche Modelle (*Baerentsen und Berkowicz, 1984*). Jedoch werden die Fragestellungen der Ausbreitung von Abgasfahnen und Kühlturmschwaden heute mit einer anderen hier nur genannten Modellart, den Schwaden- und Fahnenausbreitungsmodellen (*Netterville, 1990*), bewältigt.

Nachdem (*Dop et al., 1985*) erstmals die Verwendung der Dissipationsrate der turbulenten kinetischen Energie für die Berechnung der zufälligen Geschwindigkeitsanteile einführten,

wurden von (Thomson, 1987) in einer Arbeit die theoretischen Grundlagen der Lagrangeschen Modellierung umfassend in einer weitestgehend generalisierten Form dargestellt.

In der Folge wurden die ‚schiefen‘ Turbulenzzustände durch Wahrscheinlichkeitsfunktionen dargestellt (Winkler, 1995). Die Behandlung auftriebsbehafteter Emissionen mit entsprechend modifizierten Partikelmodellen wird unter anderen von (Luhar und Britter, 1992) vorgestellt. (Sawford, 1993) gibt einen Überblick über die Entwicklung der Lagrangeschen Modelle in der jüngeren Vergangenheit.

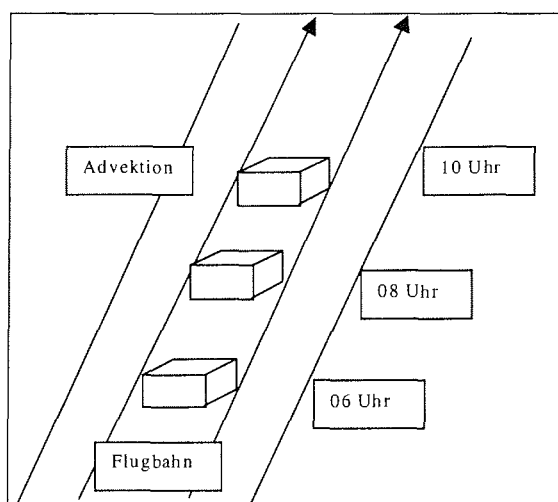


Abbildung 6.1.1.: Bewegungen der reaktiven Luftmassen wie sie in einem Lagrange'schen Modell behandelt werden. Die Flugbahnen wurden idealerweise als geradlinig dargestellt. Sie können jedoch auch gekrümmt verlaufen.

Dimensionen der Lagrangesche Modelle

Die Lagrangeschen Modelle unterscheiden sich, wie alle anderen Modellarten auch, nicht nur nach Art ihrer Verwendung, sondern auch nach ihrer Dimension. Wobei gesagt werden kann, daß durch die Dimension der Verwendungszweck des Modells festgelegt wird. Man unterscheidet zwischen null-, ein-, zwei- und dreidimensionalen Lagrangeschen Modellen. Dreidimensionale Modelle sind am idealsten geeignet. Ihr Nachteil ist, daß sie enorme Rechenzeiten und Arbeitsspeicherkapazitäten benötigen. Deshalb werden anstatt ihrer null-, ein- und zweidimensionale Modelle verwendet.

Im folgenden sollen kurz die Unterschiede in den vier Modellversionen und ihr Einsatz dargestellt werden.

Ein **nulldimensionales (0-D) Modell**, zu welchen auch das verwendete Modell gehört, ist ein atmosphärisch-chemisches „null-dimensionales“ **Boxmodell**.

Die Gase und Partikel können von allen Seiten in die Box eindringen und diese wieder verlassen. In der Box ist eine momentane Durchmischung aller Substanzen angenommen. Jede Gas- und Partikelkonzentration in der Box ist gleich. Ein Standard-Boxmodell ist im Raum fest. Ein **Parcelmodell** ist ebenfalls ein Boxmodell, das sich durch den Raum entlang einer vorgegebenen Windrichtung bewegt. Die Emissionen gelangen in die Box zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten. Deshalb bewegt sich ein Parcelmodell im

Lagrangeschen Sinne, man spricht auch von einem **Lagrangeschen Trajektorienmodell**. In Abbildung 6.1.1. ist die eben genannte Funktionsweise schematisch dargestellt.

Boxmodelle werden vorwiegend verwendet um photochemische Reaktionen, wie sie etwa in Smogkammern, bei Nebelproduktion in kontrollierter Umgebung, bei physikalischen und chemischen Wechselwirkungen von Gasen und Aerosolen und in der Atmosphäre auftreten, zu simulieren. Partikelmodelle verwendet man um Spurenstoffänderungen in einem Luftpaket, was sich etwa vom Ozean über Land oder durch den Polarwirbel bewegt, zu simulieren.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß sich Boxmodelle am besten dafür eignen einen ersten Überblick über ein bestimmtes Problem zu erhalten. Um genaue Untersuchungen der chemischen Umbildung der Spezies und des Transports durchführen zu können, bedarf es eines Untersuchungsgebietes von vielen Boxen, die vom meteorologischen, orographischen und Emissionsmuster bestimmt werden (siehe dazu im nachfolgenden Text). Ein solches Verfahren führt zu komplizierten Transport- und Photochemiemodellen, den sogenannten regionalen Luftchemiemodellen. In diesen wird dann das 3-dimensionale Strömungsmuster mit den chemischen Umbildungsberechnungen kombiniert.

Ein **eindimensionales (1-D) Modell** ist ein Satz von vertikal aufeinandergeschichteten Boxmodellen. Der Vorteil von vertikalen 1-D-Modellen gegenüber dem reinen Boxmodell ist, daß der Strahlungstransfer und der Vertikaltransport in ihnen behandelt werden kann.

In einem 1-D Modell sind in jeder Schicht Gase und Partikel zugelassen, die die solare Strahlung auf ihrem Weg durch die Säule abschwächt. Es kann also eine ungerichtete Advektions-Diffusions-Gleichung für den Transport der Spezies in der Säule verwendet werden (*Jacobsen, 1999*). Der Nachteil von 1-D-Modellen im Vergleich zu 2-D und 3-D-Modellen ist, daß Vertikalgeschwindigkeiten in einem 1-D-Modell ungenau bestimmt sind, besonders weil sie horizontale Variationen des Windes nicht zulassen (*Jacobsen, 1999*).

Ein 1-D-Modell ignoriert jede Gas-, Partikel- und potentielle Temperaturflüsse durch horizontale Grenzschichten oder parametrisiert sie nur ungefähr.

Eindimensionale Modelle werden gewöhnlich für Simulationen von Wolkenbildungsprozessen, Vertikalprofilen von Spurengaskonzentrationen und Vertikalprofilen des Strahlungsfeldes angewendet.

Die zweidimensionalen (2-D) Modelle bestehen aus einem Satz von aneinander gehängten 1-D-Modellen. Die 2-D-Modelle können in der x-y, x-z oder y-z-Ebene liegen. Vorteile dieser Modellversion gegenüber 1-D-Modellen sind, daß der Transport realistischer und ein größeres räumliches Gebiet simuliert werden kann. Zweidimensionale Modelle werden zur Simulation des Transportes, der Chemie und Dynamik auf einer globalen Skala verwendet (*Garcia et al., 1992*). Ein globales 2-D-Modell erstreckt sich vom Süd- zum Nordpol und vertikal. Süd-Nord- und Vertikalwinde in einem solchen Modell sind von Beobachtungen in jeder Breite und jeder Vertikalschicht vorhergesagt oder bestimmt. Zonal gemittelte Winde (West-Ost-Winde, über alle Längen für eine gegebene Breite und Vertikalschicht gemittelte Winde) werden in einem globalen 2-D-Modell ebenfalls benötigt. Derartige Winde werden prognostisch oder diagnostisch ermittelt. Prognostische Geschwindigkeiten werden aus der Bewegungsgleichung für die mittlere West-Ost-Geschwindigkeit an jeder Breite und Höhe ermittelt. Diagnostische Geschwindigkeiten werden aus der prognostischen Gleichung für Süd-Nord- und Vertikalgeschwindigkeiten erhalten, anschliessend werden die zonal gemittelten Geschwindigkeiten von der Kontinuitätsgleichung der Luft abgeleitet (*Jacobsen, 1999*).

Als letzte Modellversion sind die **dreidimensionalen (3-D) Modelle** zu nennen. Sie bestehen aus einem Satz von horizontal aufeinandergeschichteten 2-D-Modellen. Ihr Vorteil ist gegenüber den 2-D-Modellen, daß die Dynamik und der Transport am besten realistisch berücksichtigt werden kann. Der Nachteil ist jedoch, daß ein 3-D-Modell bedeutend mehr Rechenzeit und Speicherkapazität benötigt, als dies etwa beim 2-D-Modell der Fall ist. In

vielen Fällen ist die Rechenzeit nicht begrenzt. Studien zu städtisch erzeugten Luftanreicherungen sind leicht vollzogen mittels 3-D-Modellversionen, seitdem die Simulationsrechnungen im allgemeinen nur noch wenige Tage dauern. Die Rechenzeitbegrenzungen sind meistens nur sichtbar, wenn Studien auf der globalen Skala durchgeführt werden. Weil 3-D-Modelle die dynamischen und Transportprozesse besser als 0-, 1-, und 2-D-Modelle wiedergeben, werden sie öfters verwendet, vorausgesetzt, die Rechenzeitinanspruchnahme stellt kein Hindernis dar.

Nach der in diesem Abschnitt gegebenen allgemeinen Einführung wird im nun folgenden Unterkapitel das verwendete Modell kurz genauer dargestellt.

6.2. Verwendetes Modell

Die Simulationsrechnungen der troposphärischen Spurengaskonzentration wurden mit Hilfe eines am *IIT* betriebenen Boxmodells (*Knoth und Wolke, 1995*) mit Lagrangeschen Zugang durchgeführt. In der nachfolgenden Modellbeschreibung wird dieses Modell vorgestellt. Um dieses für die eigenen Fragestellungen nutzen zu können, wurde das Modell entsprechend angepaßt. So mußte beispielsweise eine Simulation von Spurengaskonzentrationen auf der Südhalbkugel und ein Zugriff auf polare und maritime meteorologische Daten, als Input für den Meteorologieblock, ermöglicht werden.

Als Eingangsdaten für das Modell dienten 20-minütige Kursdaten des Forschungsschiffes „*Polarstern*“ dreier Schiffsexpeditionen von 10-11/1996, 12/1999-03/2000 sowie von 07-08/2000, die geographischen, meteorologischen und zeitlichen Daten der anderen 5 Meßorte, Anfangskonzentrationen der Spurengase und eine vorgegebene Zeitdauer für die Simulation. Die Zeitdauer war jedoch nur für Rechnungen an einem festen Ort nötig. Bei Verwendung der Kursdaten des Schiffes war eine Zeitdauerangabe für die Modellierung nicht nötig. Die Kursdaten entsprechen einer Trajektorie. Der Endpunkt der Simulation ist durch den letzten Punkt des Kurses vorgegeben. Geographische und zeitliche Daten waren zur Bestimmung des Sonnenstandes nötig, damit dieser richtig in den photochemischen Reaktionen berücksichtigt werden konnte.

Für die Simulation der Breitengradabhängigen Spurengaskonzentration dienten die Polarsterndaten als Eingangsdaten. Im Modell bewegt sich die Box als Parcel entlang des Kurses des Schiffes.

Für die anderen Simulationenpunkte wurde die Formaldehydkonzentration am festen Ort, also für eine feste geographische Breite und Länge, berechnet. Das heißt es waren keine Trajektorien, sondern nur die meteorologischen und zeitliche Daten nötig.

Bei dem Modell kann man jedoch nicht von einem Lagrangeschen Partikelmodell sprechen, dafür fehlen die Merkmale, wie Diffusion, mehrere Partikel (Aerosolpartikel, Nebeltröpfchen usw.) als stochastischer Prozess. Bei den durchgeführten Simulationen findet kein Massentransfer mit der Umgebung des Luftpaketes statt, d.h. es gibt keine Diffusion bzw. der Gradient ist gleich Null. Deshalb handelt es sich um ein atmosphärisch-chemisches „null-dimensionales“ Boxmodell (hier als Parcelbox) mit Lagrangeschem Zugang.

Da es sich bei den Studien um Betrachtungen von Reinluftgebieten (Arktis, Antarktis und Ozean) handelt, ist die Annahme einer Modellatmosphäre ohne anthropogene Emissionen, nur mit einer klaren Hintergrundluftmasse sinnvoll. Lediglich bei der Simulation der Konzentrationen in *Potsdam* und dem *JPL* wurde zusätzlich zum Lauf mit einer reinen marinen Atmosphäre ein Modelllauf mit einer belasteten Hintergrundatmosphäre durchgeführt.

Entsprechend der Tropopausenhöhe an den einzelnen Simulationenpunkten wurden 8 bis 17 Höhenschichten als Modellatmosphäre gewählt.

Das Modell berücksichtigt vollständig die Gasphasenchemie.

Der chemische Reaktionsmechanismus in der Atmosphäre wird im Modell durch den **Regional Atmospheric Chemistry Mechanism** (RACM-Mechanismus) (Stockwell et al., 1997) beschrieben. Dieser ist die Weiterentwicklung des RADM2-Mechanismus (Stockwell et al., 1990). Der RACM-Mechanismus enthält 17 beständige (stabile) anorganische Spezies, 4 anorganische Verbindungen, 32 beständige (stabile) organische Spezies (4 von diesen sind biogenen Ursprungs) und 24 organische Verbindungen. Weiterhin werden 237 Reaktionen im RACM-Mechanismus beschrieben. Detaillierte Ausführung sind in (Stockwell et al., 1997) zu finden. Dort sind auch alle 237 Reaktionen aufgelistet und beschrieben.

Für die Simulationen des CH₂O wird nur die CH₄-Oxidation berücksichtigt.

Mathematisch läßt sich die chemische Kinetik in einer Box als System von gewöhnlichen Differentialgleichungen (G.6.2.1.) beschreiben. Die chemische Kinetik ist oft sehr starr, was eine Folge großer Unterschiede in den Reaktionsraten der unterschiedlichen Spezies ist (Knoth und Wolke, 1994).

$$\frac{dc_i}{dt} = R_i(c,t) + Q_i(t), \quad i=1,\dots,N, \quad t \in [t_0, t_1] \quad c_i(t_0) = c_{i0} \quad (\text{G.6.2.1.})$$

In obiger Gleichung beschreibt die nicht lineare Funktion $R_i(c,t)$ den chemischen Reaktionsteil, $Q_i(t)$ stellt die Quellen und Senken dar und $c_i = c_i(t,z,x)$, $i = 1,\dots,N$, sind die Konzentrationen der verschiedenen Spezies.

Zur Integration dieses Systems berechnet man die partiellen 1. Ableitungen von R $\partial R/\partial c$ und löst dann das lineare System. Dieses lineare System hat normalerweise eine Koeffizientenmatrix der Form $I - \Delta t (\partial R/\partial c)$. Zur Lösung des Systems wird als Integrationsmethode die implizite Euler-Methode angewendet. Diese ist eine Anwendung für die Backward Differentiation Formulas (BDF) – Methode (ausführliche Darstellung ist in (Knoth und Wolke, 1994, 1995) zu finden. Für einen gegebenen Zeitschritt Δt_n und einen angenommenen Wert c^n von $c(t^n)$ ergibt sich c^{n+1} als neuer Wert für die Lösung der nicht-linearen Gleichung (G.6.2.2.).

$$g(c^{n+1}) = c^{n+1} - c^n - \Delta t_n (R(c^{n+1}, t_{n+1}) + Q(t_{n+1})) = 0 \quad (\text{G.6.2.2.})$$

In dieser Gleichung ist $t_{n+1} = t_n + \Delta t_n$. Die Lösung der nichtlinearen Gleichung wird im allgemeinen durch Variation des Newton-Verfahrens gefunden, wo mehrere Iterationen nötig sind. Mit dem Startwert $c^{n,0}$ (oft gleich mit c^n) erhält diese Iteration nach (Knoth und Wolke, 1994) folgende in (G.6.2.3.) und (G.6.2.4.) dargestellte Form:

$$(I - \Delta t_n J_n) \Delta c^{n,k} = -g(c^{n,k}) \quad (\text{G.6.2.3.})$$

$$c^{n,k+1} = c^{n,k} + \Delta c^{n,k}, \quad k = 0, 1, \dots, \quad (\text{G.6.2.4.})$$

J_n , die Jacobimatrix, ist durch $\partial R/\partial c^n$ gegeben.

Um einen vollständigen Modellformalismus zu haben, werden noch das quasistationäre Approximationsschema (Quasi-Steady State Approximation (QSSA) Scheme), die BDF-Methode und die lineare Gauss-Seidel-Iteration gebraucht. Letztere wird zur Berechnung der nicht linearen Gleichung benötigt. Ausführliche Beschreibungen zu den Methoden sind in (Knoth und Wolke, 1994, 1995) zu finden.

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen für die jahreszeitlichen sowie Breitengrad-abhängigen Variationen von CH_2O sind im nächsten Kapitel dargestellt und erläutert. Weiter erläutert werden in diesem Ergebniskapitel: das Langzeitverhalten der troposphärischen Spurengase, in Verbindung mit den Jahresgängen, der Vergleich *Potsdam*-Spitzbergen, Arktis-Antarktis, sowie der von FTIR-Messungen (AWI) mit insitu Messungen (*NILU*) in Spitzbergen und eine Luftmassenanalyse für die Arktis und *Potsdam*.

7. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt. Dabei wird auf die verschiedenen Analysen des Datensatzes von *Ny-Ålesund* und *Potsdam* eingegangen. Einen wichtigen Punkt in diesem Kapitel nimmt die Darstellung der Ergebnisse aus den Modellrechnungen und deren Vergleich mit den experimentellen Daten von sechs verschiedenen Meßorten ein.

Begonnen wird jedoch mit dem Langzeitverhalten und der jahreszeitlichen Variation von troposphärischen Spurengasen.

7.1. Langzeitverhalten von troposphärischen Spurengasen in der Arktis

Langzeitverhalten und Jahresgang geben Auskunft über die zeitliche Variation der Spurengase.

Motivation für derartige Untersuchungen war, den Jahresgang der seit 1992 in der Arktis im Rahmen des NDSC (Network for Detection of Stratospheric Change) – Netzwerks gemessenen troposphärischen Spurengase durch mehrere Jahre darzustellen. Vor 1992 wurden in der hohen Arktis keine Messungen von Spurengasen mittels FTIR-Spektroskopie durchgeführt. Daher machte es Sinn die recht kurze vorliegende Datenreihe von 7 Jahren daraufhin zu untersuchen, ob sich schon sinnvolle Aussagen über den Trend der einzelnen Spezies treffen lassen. Die Analyse kann somit auch als eine Art Qualitätskontrolle des Datensatzes angesehen werden.

Der Analyse unterzogen wurden die Gesamtsäulendichten und Skalierungsfaktoren der troposphärischen Spurengase. Ausführungen zum Skalierungsfaktor gibt (*Notholt, 1998*).

7.1.1. Analysemethode

Für die Trendanalyse der Spurengase eignete sich am besten die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Nonlinear Least Square Fit). Mit diesem Verfahren wurden die einzelnen Spezies sinusoidal angepaßt.

Die nichtlineare Anpassung (Fit) wurde über die nichtlineare Gleichung (G.7.1.1.1.) berechnet. Ähnliche Verfahrensweisen wendeten bereits (*Mahieu et al., 1995, 1997*), (*Rinsland, 1992, 1994, 1996*) sowie (*Reinsel, 1987*) an.

$$S = S_0 + a \cdot t + b \cdot \sin((2\pi/365) \cdot t + \varphi) + e \quad (\text{G.7.1.1.1.})$$

Die einzelnen Terme stellen folgende Größen dar. S_0 ist die Anfangskonzentration bei einer Zeit $t = 0$, a stellt den Anstieg dar, t die Zeit und b die Amplitude. Der Term φ ist die Phase und e der Störterm. Die Gesamtsäulendichte bzw. der Skalierungsfaktor wird durch S ausgedrückt.

Die Betrachtung des Langzeitverhaltens mittels Sinusfunktion wurde gewählt, weil durch diese der Jahresgang am besten berücksichtigt bzw. dargestellt / angenähert wird, siehe etwa für C_2H_2 und CH_2O . Das Verfahren entspricht einer Minimierung der Störterme e .

Für die Berechnungen wurde das *Levenberg-Marquardt-Verfahren*, ein Standardverfahren für NLSF (*Press et al., 1992*) angewendet.

Aus der Gleichung (G.7.1.1.1.) ist erkennbar, daß vier Parameter angepaßt werden mußten. Die sind: φ , b , S_0 und a . Die Anpassung erfolgte dann jeweils für die Gesamtsäulendichte und die Skalierungsfaktoren der einzelnen Spurengase, in (G.7.1.1.1.) durch S beschrieben.

Bei der Analyse des jeweiligen Datensatzes erfolgten zwei Rechnungen, einmal mit dem Gesamtdatensatz und zum anderen mit einem auf Messungen vom 75. bis 275. Tag des Jahres beschränkten Datensatz. Dadurch konnten die während der Polarnacht aus den Mondabsorptionsmessungen gewonnenen Daten mit ihrem schlechteren Signal / Rausch-Verhältnis ($S/N = \text{signal to noise ratio}$) und den auftretenden großen Fehlerbalken vernachlässigt werden.

Die Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt dargestellt und sind für 2 Spurengase in den Abbildungen aufgezeigt.

7.1.2. Ergebnisse

Eine Auswahl der Ergebnisse der Untersuchungen zum Langzeitverhalten der troposphärischen Spurengase ist in der Tabelle T.7.1.2.1. dargestellt. Diese zeigt die errechneten Langzeitanstiege der troposphärischen Spurengase, bestimmt aus dem Gesamtdatensatz der Gesamtsäulendichten. Die Analyse der anderen drei verwendeten Datensätze (Gesamtsäulendichte vermindert, Skalierungsfaktoren - gesamt und vermindert) ist nicht gezeigt. Deren Werte entsprechen in der Tendenz denen in Tabelle T.7.1.2.1., weichen jedoch in den Beträgen. Dies ist bedingt durch die unterschiedlichen Längen der Datensätze. Ein Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten erfolgt weiter hinten in diesem Kapitel. In Tabelle T.7.1.2.2. sind diese Werte aufgelistet.

Wie im vorangegangenen Kapitel genannt, wurden die Gesamtsäulendichten und die Skalierungsfaktoren der Spurengase einmal als Gesamtdatensatz und zum anderen als Datensatz ohne Messungen vom 276. bis 74. Tag des Jahres zur Analyse herangezogen.

Die Einteilung der Gruppen richtet sich nach der im Kapitel 2.2.1. dargestellten Tabelle T.2.2.1.1.. Den Gruppen sind dann die jeweiligen Spurengase zugeordnet. Die Gruppe der stratosphärischen Spurengase wurde nicht mit berücksichtigt, da die Betrachtung sich auf die troposphärischen Spurengase beschränkte.

In der Tabelle T.7.1.2.1. ist der Anstieg a in Prozent pro Jahr ($\%/Jahr$) angegeben. Die beiden Werte für das asymptotische Vertrauensintervall ci gibt die untere und obere Grenze der Werte des Anstiegs (in $\%/Jahr$) an. Beide Werte sind Kontrollparameter. Durch sie kann gesehen werden, ob die Anpassung sinnvoll ist bzw. der Anstieg einem vertrauenswürdigen Wert entspricht. Der Korrelationskoeffizient r ist ein Kennzeichen für die Signifikanz der statistischen Beziehung der betrachteten Größen. Kleine Werte geben eine geringe Signifikanz an, große Werte eine hohe Signifikanz. Für die Erklärung der Signifikanz sei auf (*Schönwiese, 1992*), (*Heise, 1998*) und (*Albrecht, 1998*) verwiesen. Zum Korrelationskoeffizienten sei noch angemerkt, daß trotz hoher Signifikanz nie eine zufällige Beziehung der in Beziehung gesetzten Größen ausgeschlossen werden kann bzw. diese Möglichkeit bei der Bewertung der Signifikanz mit in Betracht zu ziehen ist (*Heise, Albrecht, 1998*).

Bei den Graphiken des Langzeittrends wurde eine Auswahl getroffen. Die Auswahl deckt jeweils die schwach und stark schwankenden troposphärischen Spezies ab. Dargestellt sind nur die Abbildungen für die Skalierungsfaktoren des Gesamtdatensatzes. In den Bildern 7.1.2.2.a. bis 7.1.2.3.a. ist der Skalierungsfaktor des jeweiligen Gases über dem julianischen Tag, fortlaufend seit dem 01.01.1992 bis 31.12.1998, aufgetragen. Die Skalierung der y-Achse in den beiden Abbildungen ist verschieden gewählt. Dies war nötig, um für Methan den Anstieg deutlich darzustellen. Denn bei gleicher Skalierung wie für Formaldehyd wäre

aufgrund der geringen Schwankung bzw. Amplitude der Sinusfunktion von Methan der Anstieg nicht erkennbar gewesen.

Für die Jahresgänge der drei fettgedruckten troposphärischen Spurengase sind die Abbildungen 7.1.2.1., 7.1.2.2.b. und 7.1.2.3.b. gezeigt. Im Bild 7.1.2.1. ist der Jahresgang für Acetylen, in 7.1.2.2.b. der für Formaldehyd und in Abbildung 7.1.2.3.b. der für Methan jeweils in Spitzbergen und Potsdam gezeigt.

Gruppe	Gas	Anstieg / Jahr a (%)	Fehlerintervall		Korrelations- koeffizient r
			ci (%)		
			lower	upper	
1	CH₄	0,6972	0,34422	3,8855	0,0994
	N₂O	0,9475	0,5556	1,3251	0,1317
2	CH₂O	3,5720	3,34E-02	6,1197	0,2848
	CO	2,4476	2,3081	4,1667	0,1966
	C₂H₂	-0,7003	-4,8502	2,3287	0,6139
	C₂H₆	0,0021	-2,1042E-04	2,1044E-03	-0,7523

Tabelle T.7.1.2.1.: Ergebnisse der nichtlinearen Anpassung errechnet aus den Gesamtsäulendichten des gesamten Datensatzes 1992 – 1998.

a stellt den Anstieg in % pro Jahr dar. ci ist das asymptotische 95 %-ige - Vertrauensintervall von a in % pro Jahr. r beschreibt den Korrelationskoeffizienten. Die Spurengase sind nach zwei Gruppen eingeteilt. 1 beinhaltet die langlebigen troposphärischen Spurengase und 2 die kurzlebigen troposphärischen Spurengase, welche vorwiegend durch die OH-Konzentration (Oxidation des Spurengases) in der Troposphäre beeinflusst werden. Die fettgedruckten Gase sind unten graphisch dargestellt.

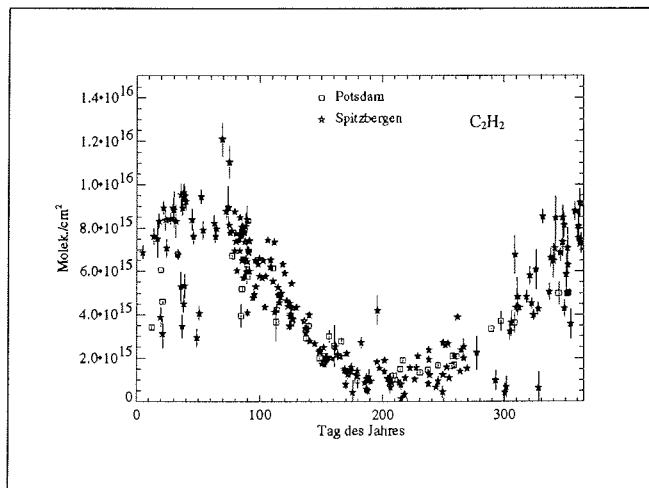


Abbildung 7.1.2.1.: Vergleich der jahreszeitlichen Variation der Gesamtsäulendichte von C₂H₂ in Ny-Ålesund und Potsdam. Die Sterne (★) zeigen die Messungen in Ny-Ålesund von 1992-2000. Die Quadrate (□) stellen die Messungen in Potsdam von 1997-1999 dar. Die Fehlerbalken der Gesamtsäulendichte geben den statistischen Fehler der Messungen (1 σ Standardabweichung) an. In Abbildung 7.1.2.2.b. und 7.1.2.3.b. gilt gleiches.

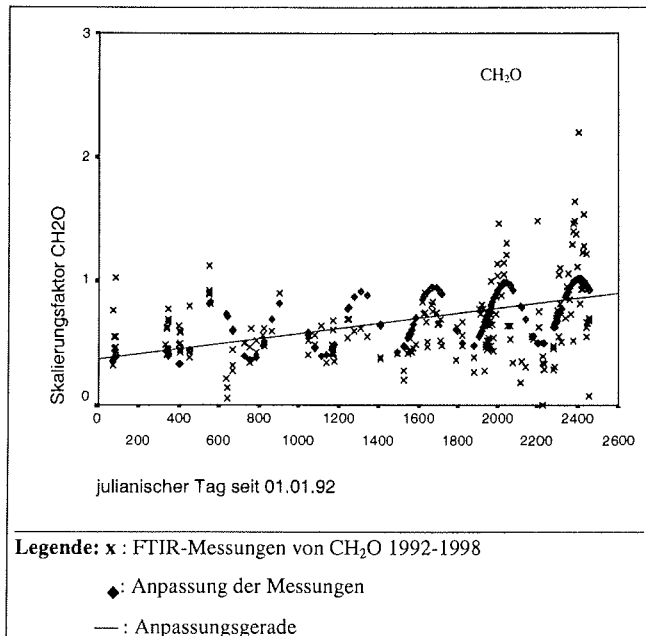


Abbildung 7.1.2.2.a.: Sinusoidale Anpassung der Skalierungsfaktoren, abgeleitet aus den FTIR-Messungen von CH₂O von 1992-1998. Die durchgezogene Linie gibt die Anpassungsgerade wieder. Die Abbildungen 7.1.2.3.a. zeigt die gleiche Struktur, nur für Methan. In obiger Abbildung ist ein Anstieg von Formaldehyd sichtbar.

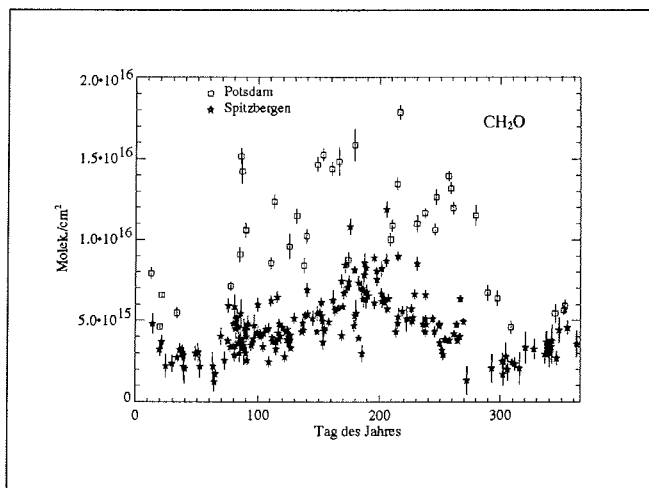


Abbildung 7.1.2.2.b.: Vergleich der jahreszeitlichen Variation der Gesamtsäulendichte von CH₂O in Ny-Ålesund und Potsdam.

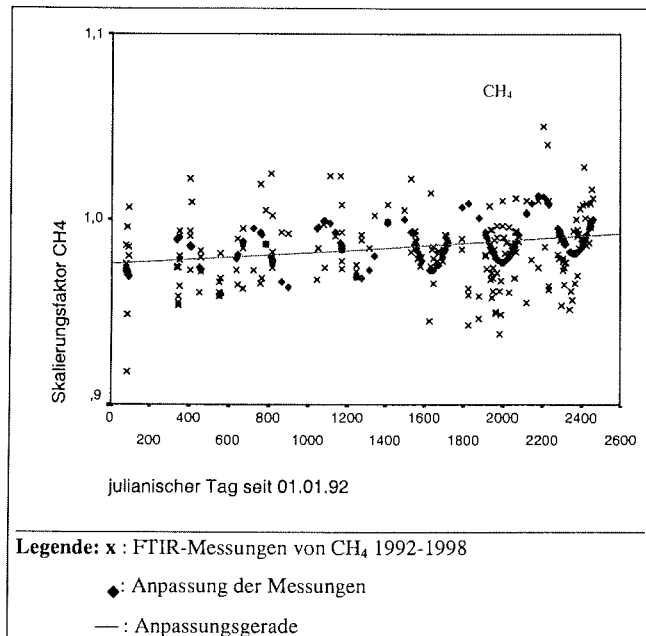


Abbildung 7.1.2.3.a.: Sinusoidale Anpassung der Skalierungsfaktoren, abgeleitet aus den FTIR-Messungen von CH₄ von 1992-1998. In der Abbildung ist ein Methananstieg sichtbar.

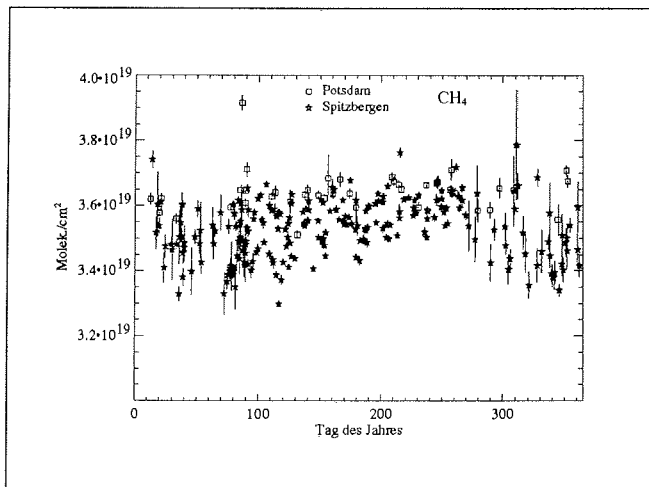


Abbildung 7.1.2.3.b.: Vergleich der jahreszeitlichen Variation der Gesamtsäulendichte von CH₄ in Ny-Ålesund und Potsdam.

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen des Langzeitverhaltens von Acetylen, Formaldehyd und Methan werden die Jahrgänge dieser drei Spurengase betrachtet und verglichen.

In den Abbildungen Abb. 7.1.2.1., Abb. 7.1.2.2.b. und Abb. 7.1.2.3.b. sind die Tagesmittel der Gesamtsäulendichten für die oben genannten Spurengase, gemessen in *Ny-Ålesund* von 1992-2000 und in *Potsdam* von 1997-1999, zu sehen.

Die gemessenen Säulendichten der troposphärischen Spurengase zeigen unterschiedlich stark variierende jahreszeitliche Schwankungen. So sind bei C_2H_2 (Abb. 7.1.2.1.) und CH_2O (Abb. 7.1.2.2.b.) stark schwankende Jahresgänge vorhanden, während bei CH_4 (Abb. 7.1.2.3.b.) kaum eine jahreszeitliche Variation auftritt.

Die Gesamtsäulendichten und Jahresgänge für Acetylen in Spitzbergen und *Potsdam* sind annähernd gleich. Die CH_2O -Gesamtsäulendichte in *Potsdam* ist höher als die in *Ny-Ålesund*, besonders im Sommer. Methan zeigt geringe Variationen in seiner Konzentration an beiden Meßorten. Über das Jahr betrachtet, gibt es keine ausgeprägten Extremwerte.

Die Lebenszeit von Acetylen ist im Winter ca. 160 Tage und während des Sommers ungefähr ein Monat (20 Tage), infolge der Reaktion mit OH. Im Winter ist die Transportzeit von den mittleren Breiten in die Arktis (5-15 Tage) viel kleiner als die Lebenszeit (s. *Isaksen et al., 1985*). Deshalb werden gleiche Konzentrationen an beiden Meßorten beobachtet.

Während des Sommers ist die Lebenszeit von C_2H_2 (20 Tage) in Spitzbergen und *Potsdam* vergleichbar mit der typischen Transportzeit (ca. 24 Tage von $60^\circ N$ nach $80^\circ N$). Dadurch ergeben sich die geringen Gesamtsäulendichten. Die direkten Quellen während des Sommers in den mittleren Breiten stellen Emissionen aus Polen dar (*MUNRL Brandenburg, 1998*). Jedoch zeigen die tiefen Sommerwerte in *Potsdam*, daß diese Quellen nicht zu erhöhten Werten beitragen bzw. die Konzentration in *Potsdam* beeinflussen.

Der Formaldehyd-Jahresgang ist vorwiegend durch die Methanoxidation verursacht. In den Reaktionen (R.2.2.11.) bis (R.2.2.16.) ist diese dargestellt. Dieser Reaktionszyklus erklärt den Großteil der CH_2O -Gesamtsäulendichte und des Jahresgangs. Ein kleinerer Anteil, u.a. das arktische Frühjahrsmaximum, ist durch andere chemische Bildungsprozesse (Propen, Ethen, Isopren und DMS-Oxidation) verursacht. Auf diese wird dann im Abschnitt 7.5. genauer eingegangen. Im Frühling und Sommer beträgt die CH_2O -Lebenszeit einige Stunden infolge des schnellen photochemischen Abbaus. Dadurch spielen direkte Quellen von den mittleren Breiten, bspw. von Polen, in der Arktis nur eine untergeordnete Rolle. Die höheren CH_2O -Sommerwerte in *Potsdam* gegenüber denen in Spitzbergen können durch die höheren Konzentrationen von Vorläufergasen (engl.: precursors), wie etwa Propen, verursacht werden. Wie schon angedeutet wird auf diese Problematik weiter hinten genauer eingegangen.

Während der Polarnacht in der Arktis hat Formaldehyd eine Lebenszeit von ungefähr 600 Tagen. Im Winter der mittleren Breiten jedoch ist die Lebenszeit durch das vorhandene Sonnenlicht und die dadurch ablaufenden Oxidationsvorgänge zu kurz für einen direkten Transport von CH_2O in die Arktis. Die hohen Winter-Gesamtsäulen können also durch den Transport der Vorläuferspezies und die photochemischen Reaktionen unter Sonnenlichtbedingungen verursacht sein (*Albrecht et al., 2000*).

Während die anderen beiden troposphärischen Spurengase zu den kurzlebigen zählen, ist Methan (CH_4) mit seiner Lebenszeit von mehreren Jahren (siehe dazu Tabelle T.2.2.1.1.) zu den langlebigen troposphärischen Gasen zu zählen (*Rinsland et al., 1985*). Es zählt zu den Treibhausgasen und beeinflusst die troposphärische Ozonkonzentration durch seine starke IR Absorption. Wie aus der Abbildung (Abb. 7.1.2.3.b.) ersichtlich, schwankt dieses Spurengas innerhalb des Jahres nur gering. Der Jahresgang verläuft annähernd horizontal. Die schwachen Variationen innerhalb eines Jahres beruhen auf Vertikalbewegungen in der Atmosphäre und den geringen jahreszeitlichen Variabilitäten der Methankonzentration. Der Abbau von Methan erfolgt wie in (R.2.2.11.) - (R.2.2.16.) über die Reaktion mit OH. An beiden Meßorten sind die Gesamtsäulendichten und der Jahresgang annähernd gleich. Es treten also keine meridionalen Unterschiede auf. Der Transport von den anthropogenen Quellen ist aufgrund der langen Lebensdauer gegeben, so daß die Methankonzentrationen auch in der Arktis in einem gleichbleibenden Niveau vorhanden sind. Anhand der Abbildung

7.1.2.3.b. ist erkennbar, daß die Troposphäre an beiden Meßorten relativ gut mit Methan durchmischt ist. Die leichten Unterschiede in der Gesamtsäule auf beiden geographischen Breiten wird durch den Bodendruck und den Langzeitanstieg des Gases verursacht. Auf letzteren wird nun eingegangen.

Beim Langzeitverhalten zeigt sich der Unterschied in den troposphärischen Spurengasen ebenfalls. Die Lebensdauer fließt ebenfalls wieder in die Betrachtungen ein.

In der Tabelle T.7.1.2.1. sind die Langzeitanstiege der drei Spurengase ersichtlich.

Aus der Analyse der vier Datensätze ergab sich, daß die Anstiege teilweise für ein und dasselbe Spurengas bei den vier Rechnungen unterschiedlich sind. Annähernd stimmt der Anstieg bei Methan und Formaldehyd, Ethan und Kohlenmonoxid. Abweichungen zeigen alle anderen aufgelisteten. Für Acetylen stimmt die negative Tendenz bei allen Rechnungen überein, jedoch treten große Unterschiede in den Zahlenwerten auf.

Bei Methan war aufgrund seiner wenigen Variabilität, für die Ermittlung des Langzeitverhaltens eine nicht so ausgeprägte Sinusfunktion nötig ist wie etwa bei Acetylen. Die Amplitude der Sinus-Funktion in (G.7.1.1.1.) bei CH_4 fiel daher geringer aus. Dies ist beim Vergleich der Abbildungen 7.1.2.2.a und 7.1.2.3.a. zu erkennen.

Zurückzuführen ist dies auf den schwach ausgeprägten Jahresgang sowie auf das träge Ansprechen des Spurengases auf atmosphärische Veränderungen. Der errechnete Langzeitanstieg des Methans liegt bei 0.5 bis 0.7 % / Jahr.

Anders verhielt es sich bei den stark variierenden Spurengasen C_2H_2 und CH_2O . In der Abbildung 7.1.2.2.b. sind beispielhaft große Amplituden des Jahresgangs von Formaldehyd erkennbar. Für die Anpassung ergab sich daher, daß für die Berechnungen eine deutlichere Berücksichtigung der Sinusfunktion in der Gleichung (G.7.1.1.1.) nötig war, als dies etwa bei Methan der Fall war. Im Bild 7.1.2.2.a. ist die große Amplitude des Sinus sichtbar. Die Begründung liegt in den starken Schwankungen der kurzlebigen Spurengase, die hervorgerufen werden durch den unterschiedlichen anthropogenen Eintrag und dem Abbau dieser Gase, meist durch OH, siehe dazu die Ausführungen zu den Jahresgängen von Acetylen und Formaldehyd. Die Werte für den Anstieg pro Jahr liegen für C_2H_2 im Mittel um -3 % / Jahr und für CH_2O um die 3 % / Jahr. In den Ergebnissen zeigt sich, daß der verminderte Datensatz bei den genannten Spurengase keine Verbesserung der Werte für den Langzeitanstieg ergab. Auf die Fehlerdiskussion wird weiter unten eingegangen.

Eine Verbesserung der Ergebnisse durch die Anwendung des verminderten Datensatzes ergab sich beim Stratosphären gas HCl (Salzsäure). Dieser Datensatz ließ die im Winter einsetzende heterogene Chemie und deren mögliche Einflußnahme auf den Anstieg unberücksichtigt, wodurch die besseren Ergebnisse erzielt wurden. Näher soll auf die Betrachtungen der stratosphärischen Spurengase nicht eingegangen werden, da diese nicht Gegenstand der Arbeit sind. Auf den genannten Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten wird weiter hinten eingegangen.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse darf jedoch nicht das Fehlerintervall, im unteren Text der Tabelle T.7.1.2.1. als Vertrauensintervall bezeichnet, und der Korrelationskoeffizient außer acht gelassen werden.

Die Fehler sind teilweise groß, und die unteren Grenzen und oberen Grenzen passen öfters nicht zu den Ergebnissen des Anstiegs. So treten für positive Anstiege negative untere Fehlergrenzen auf, was auf eine nicht befriedigende Anpassung der Datenreihe und große Fehlerbalken schließen läßt. Die erzielten Ergebnisse sind somit von schlechter Qualität. Bei CH_4 , N_2O und CO sind jedoch recht gute Ergebnisse erzielt worden. Deren Fehlerintervall ist recht klein, was auf einen gute Anpassung schließen läßt.

Als weiteres Gütemaß kann der Korrelationskoeffizient r genannt werden.

Er liegt zwischen -0.7 und 0.6 bei den in den Tabelle T.7.1.2.1. angegebenen Spurengasen. Die Signifikanz der beprobten Daten liegt weitestgehend im unteren und mittleren Bereich. So daß die Ergebnisse, wie schon bei den Fehlerbetrachtungen genannt, nur teilweise

befriedigend sind und vertrauenswürdig erscheinen. Wie etwa bei Kohlenmonoxid (CO), wo realistische Anstiege errechnet worden sind. Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß die kurzlebigen troposphärischen Spurengase keinen Langzeittrend aufweisen. Das zeigt, daß aus den FTIR-Daten für derartige Spezies nur erschwert ein Trend zu bestimmen ist. Weiterhin ergab die mathematische Analyse für diese Spurengase teilweise sehr große Fehlerbalken, so daß sich deshalb keine Langzeittrendaussage ableiten ließ. Im Gegensatz dazu zeigen langlebige wenig schwankende troposphärische Spurengase, etwa Methan, einen mit Literaturwerten vergleichbaren Langzeitanstieg.

Die Ergebnisse mit ihren großen Fehlern und niedrigen Korrelationskoeffizienten rühren von der ungleichmäßigen Verteilung der Messungen und die dadurch verursachte Inhomogenität bzw. Nichtäquidistanz des Datensatzes. Weiter wirkt sich die Kürze der Meßreihe negativ auf die Ergebnisse aus. Wenn man bedenkt, daß für klimatologische Untersuchungen eine mindestens 30-jährige Reihe nötig ist um erste Trendanalysen durchzuführen, scheinen die Ergebnisse nicht überraschend. Die Verwendung zeitlich unterteilter Datensätze wirkte sich auf die Ergebnisse der hier dargestellten Spurengase nicht aus. Die Langzeitanstiege mit ihren großen Fehlerbalken hat nur wenig Aufschluß über den Langzeittrend der troposphärischen Spurengase gegeben. Kurzlebige Spurengase zeigen keinen Langzeitanstieg. Die Analyse läßt zu, daß die einzelnen Jahre der Messungen nun untereinander vergleichbar sind.

Eine Wiederholung dieser Analyse zu einem späteren Zeitpunkt ist angebracht. Es liegen dann bereits mehr Daten vor. Somit können dann die Ergebnisse zum Langzeittrend verbessert bzw. bestätigt werden. Wie oben schon angesprochen, lassen erst langjährige Meßreihen, wie die der *International Scientific Station Jungfrauoch / Schweiz (ISSJ)* (49-jährige Meßreihe) endgültige Schlüsse über das Langzeitverhalten von Spurengasen zu.

Wie im laufenden Text schon genannt wird nun noch ein kurzer Vergleich der erzielten Ergebnisse mit Literaturwerten angestellt um oben geschriebenes zu unterlegen.

Vergleich mit der Literatur

Die Ergebnisse aus den Berechnungen des Langzeitanstiegs werden nun kurz den Literaturdaten gegenübergestellt.

Im folgendem sind vier von der *World Meteorological Organization (WMO)* 1998 im *Scientific Assessment of Ozone Depletion* herausgegebene Werte für Spurengasanstiege aufgelistet:

CH₄: 0.73 % pro Jahr für den Zeitraum 1985 – 1994
 N₂O: 0.23 % pro Jahr für den Zeitraum 1951 –1984
 0.36 % pro Jahr für den Zeitraum 1984 - 1992
 CO: 1.00 % pro Jahr für den Zeitraum 1980-1989

Im Vergleich zur Tabelle T.7.1.2.1. zeigt sich eine gleiche Tendenz im Langzeitverhalten der Spurengase. Die Absolutwerte für die drei Gase stimmen je nach betrachtetem Datensatz teilweise überein. Bei Methan zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit 0.69 % / Jahr bei den Messungen in Spitzbergen und 0.73 % / Jahr bei dem von der *WMO* angegebenen Wert.

Es ist zu bemerken, daß die Werte aus der *WMO*-Publikation und die Spitzbergen-Daten keine großen Unterschiede in den Anstiegen aufweisen obwohl die Meßorte unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen (etwa die durch die unterschiedliche Höhe des Meßortes (Bsp.: *ISSJ*) hervorgerufenen Druck-, Temperatur- und Säulendichteunterschiede) unterliegen. Hier zeigt sich nochmals, daß Methan zu den wenig schwankenden Spurengasen in der Troposphäre zählt und in den nördlichen und mittleren Breiten wenigen Variationen unterliegt. Daher verläuft in den verschiedenen Breitengraden der Anstieg kontinuierlich steigend mit ca. 1% / Jahr.

Für die stark variierenden Spurengase sind keine Angaben aus der WMO-Publikation ersichtlich. Dazu werden in der Tabelle T.7.1.2.2. Werte aufgeführt. In dieser ist wieder der Anstieg pro Jahr, der Zeitraum der Messungen, der Meßort sowie der Autor der Ergebnisse angegeben.

Gas	a / yr (%)	Zeitraum	Meßort	Autor
CH ₄	0,7	1985-1994	ISSJ	Zander et al.
N ₂ O	0,23	1951-1984	ISSJ	Zander et al.
	0,37	1984-1995	ISSJ	Zander et al.
CO	-0,54	1984-1995	ISSJ	Zander et al.
CO (Winter)	1,7	1970-1982	Zvenigorod	Dvoryashina et al.
CO (Sommer)	1,4	1970-1982	Zvenigorod	Dvoryashina et al.
	2	1950-1977	Europa	Rinsland
	6	1979-1983	Südafrika	Khalil et al.
C ₂ H ₆	0,85	1951-1984	ISSJ	Ehhalt et al.
		1984-1988	ISSJ	Ehhalt et al.
C ₂ H ₂	-0,73	1986-1995	ISSJ	Zander et al.
Legende:				
ISSJ = International Scientific Station Jungfrauchjoch, Schweiz				

Tabelle T.7.1.2.2.: Langzeitanstieg troposphärischer Spurengase entnommen aus Literaturangaben. *a* gibt den Anstieg pro Jahr an. Der Meßzeitraum wird durch die Spalte Zeitraum beschrieben. Die Abkürzung des Meßortes ist in der Legende erklärt.

Die Ergebnisse in der Tabelle sind mit den eigenen vergleichbar. Die Anstiege zeigen die gleiche Tendenz und teilweise die gleichen Werte, so bei Methan, Ethan und CO. Es zeigt sich somit, daß in den verschiedenen Breitengraden die Spurengase ähnliche oder gleiche Bildungs- und Abbauprozesse haben, die je Region noch erweitert oder eingeschränkt werden müssen. Der errechnete negative Anstieg bei C₂H₂ und der positive Anstieg bei C₂H₆ stimmt mit dem von (Zander et al. 1991), (Rinsland et al., 1994) und (Mahieu et al., 1997) überein. Diese Ergebnisse sind jedoch unter Berücksichtigung der Aussagen zu den kurzlebigen Spurengasen zu sehen. Die Vergleichbarkeit der Anstiege trifft weiterhin mit den von (Mahieu et al., 1997) veröffentlichten Anstiegen für N₂O, CO und CH₄ zu.

Zum Methan sei noch gesagt, daß der Anstieg dieses Gases noch gut mit dem von (Rinsland et al., 1984, 1986) und (Notholt, 1998) angegebenen Wert von 0.7 % / Jahr vergleichbar ist.

Abschließend und zusammenfassend ergibt die Untersuchung des Langzeitverhaltens der arktischen troposphärischen Spurengase ein folgendes Ergebnis: Methan ist mit 0.7 % / Jahr Anstieg gut vergleichbar. Ein Langzeittrend ist bei diesem Spezies erkennbar. Die stark variierenden troposphärischen Spurengase C₂H₂ und C₂H₆ sind in der Tendenz des Anstiegs mit der Literatur vergleichbar. Jedoch ist festzuhalten, daß die kurzlebigen Spezies keinen Trend zeigen. Eine Vergleich der einzelnen Meßjahre untereinander ist jedoch möglich.

Die stratosphärischen Spurengase wurden ebenfalls dieser Analyse unterzogen, jedoch nicht dargestellt, weil sie nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren.

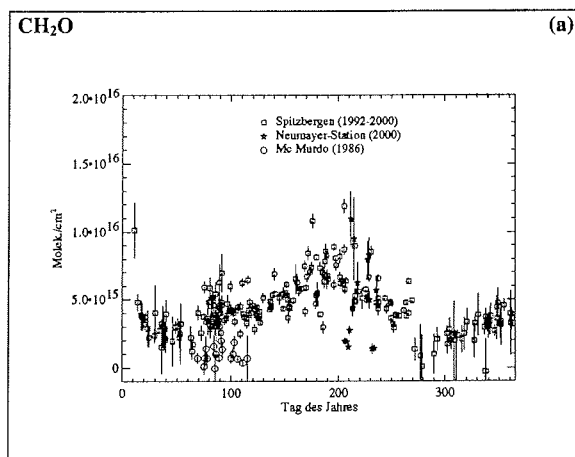
Die Kürze der Datenreihe sowie die nichtäquidistanten (ungleichmäßig verteilten) Messungen wirkten sich auf die Langzeittrends der Spurengase aus. Mit einer nur siebenjährigen Datenreihe ist eine genaue Bestimmung des Langzeitverhaltens, besonders bei den stark variierenden Spurengasen, schwierig und beinhaltet ein großes Fehlerpotential. Dies spiegelt sich in den großen Fehlerbalken der berechneten Anstiege wieder. Geeignet sind Meßreihen wie die des *ISSJ* von 49 Jahren, weil diese einen klimatologischen Aussagewert haben bzw. zu lassen. Empfehlenswert ist daher, eine Wiederholung der Untersuchung des Langzeitverhaltens der arktischen Spurengase zu einem späteren Zeitpunkt, etwa bei Vorliegen einer Meßreihe von 10 Jahren. Dadurch können die bisherigen Ergebnisse verbessert werden und gesichertere Aussagen getroffen, bzw. bisherige Ergebnisse bestätigt werden.

7.2. Vergleich der arktischen und antarktischen FTIR-Spurengasmessungen

Zur Unterscheidung chemischer und dynamischer Vorgänge in der polaren Troposphäre ist es sinnvoll die Messungen in beiden Polargebieten zu vergleichen. Besonders in Bezug auf die Konzentration und die Photochemie der kurzlebigen Spurengase ist ein solcher Vergleich von Interesse. Dadurch kann abgeschätzt werden, welche Bedeutung den chemischen und dynamischen Einzelprozessen in den beiden Polargebieten zukommt. Dazu wurden die FTIR-Messungen aus Spitzbergen mit denen an der *Neumayer-Station*, angestellt im antarktischen Sommer 2000, sowie die an der amerikanischen Station *Mc Murdo* (77° S, 167° E) aus dem Jahre 1986 verglichen. Diese Messungen an der *Neumayer-Station* wurden mit dem mobilen FTIR-Spektrometer *IFS-120M* durchgeführt. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgte analog den arktischen und *Potsdam*-Messungen.

Der Vergleich wurde anhand der beiden Spurengase Acetylen und Formaldehyd durchgeführt. Diese Auswahl wurde getroffen, da C_2H_2 , wie auch C_2H_6 und CO , ein rein anthropogenes kurzlebige Spurengas und CH_2O ein kurzlebige Spurengas ohne direkte anthropogene Quellen ist. Beide Gase zeigen zudem im Vergleich zu den anderen troposphärischen Gasen die stärksten Schwankungen in ihrer Konzentration. So daß sich Unterschiede und Gemeinsamkeiten im Transport und in der Photochemie in beiden Hemisphären an ihnen gut untersuchen ließ.

Für den Vergleich in gleichen Jahreszeiten mußten die Beobachtungen aus der Antarktis gegenüber denen in der Arktis um ein halbes Jahr (182 Tage) versetzt dargestellt werden. In den Abbildungen 7.2.1.a. und 7.2.1.b. sind somit die Gesamtsäulendichten übereinstimmend mit den Jahreszeiten bzw. dem Jahresgang auf der Nordhalbkugel dargestellt.



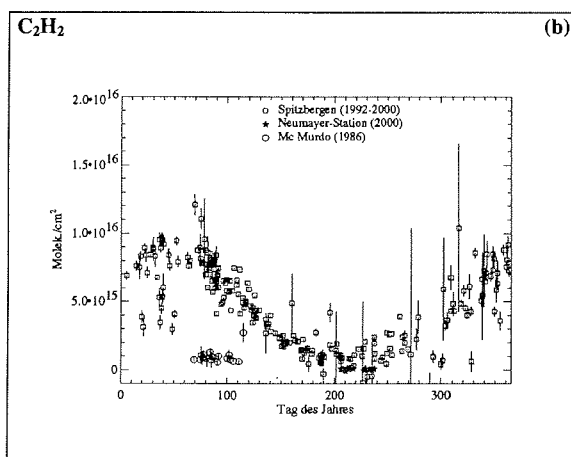


Abbildung 7.2.1.a., b.: Vergleich des Jahresgangs der Gesamtsäulendichte von Formaldehyd (a) und Acetylen (b) in Ny-Ålesund (□), an der Neumayer-Station (Antarktis) (★) und der Station Mc Murdo (Antarktis) (○). Die FTIR-Messungen aus der Antarktis sind für den Vergleich mit den arktischen Messungen um ein halbes Jahr versetzt dargestellt.

Es ist ersichtlich, daß die Spurengase in der Arktis höhere Säulenkonzentrationen als in der Antarktis besitzen. Das hier dargestellte Acetylen wird, wie auch CO und C₂H₆, vorwiegend anthropogen gebildet. Die Unterschiede in der Gesamtsäulenkonzentration beruhen hauptsächlich auf den Unterschieden in der Spurengasproduktion in beiden Hemisphären. Auf der Nordhemisphäre haben die Substanzen ihren Ursprung vorwiegend in der Verbrennung während technischer bzw. industrieller Verbrennung. Auf der Südhalbkugel spielt die Biomassenverbrennung als Spurengasquelle eine bedeutendere Rolle als die Industrieverbrennung (Wolff *et al.*, 1998). Die Lebensdauer dieser durch die Biomassenverbrennung erzeugten Spurengase ist in den Tropen mit Tagen bis Wochen wesentlich geringer als die Zeitskala der troposphärischen Austauschprozesse zwischen den Breitengraden. Diese belaufen sich auf Monate bis zu einem Jahr. Ein direkter Eintrag von den Tropen bzw. der Nordhemisphäre in die südlichen Polargebiete kann daher vernachlässigt werden. Selbst anthropogen erzeugte Spurengase auf der Südhalbkugel, wie etwa in Bolivien oder Brasilien, können kaum, wegen der großen Distanz zwischen Quellen und Polargebiet, in die antarktische Region transportiert werden. Auch hier ist die Transportzeit von ca. 10 bis 15 Tagen, unter Umständen sogar von 30 Tagen (Kottmeier, 2000, *pers. Mit.*), recht lang um hohe Konzentrationen dieser Gase in der Atmosphäre bis in die Antarktis zu tragen. Dieser Aspekt impliziert somit, daß in der Antarktis ankommende Luftmassen, photochemisch gesehen, wesentlich älter sind als die in der Arktis ankommenden. Durch die dort vorhandene Nähe zum Polargebiet sind teils erheblich höhere Spurengaskonzentrationen zu messen.

In Bezug auf antarktisches Formaldehyd gilt ähnliches wie bei dem in der Arktis. Die Lebensdauer beträgt ebenso nur wenige Stunden bis einen Tag. Folge ist dadurch ein lokales photochemisches Gleichgewicht in der jeweiligen Polarregion. Ein direkter anthropogener Eintrag in die Polargebiete ist daher nicht nachweisbar. Es kann aber, wie auch schon in der Nordhemisphäre einen indirekten Eintrag, vorwiegend über biogene Quellen erfolgen. Aus der Abbildung 7.2.1.a. ist ersichtlich, daß sich die Gesamtsäulendichten von CH₂O, im Gegensatz zu C₂H₂, in der Arktis und Antarktis teilweise kaum unterscheiden. Dies gilt jedoch nur für die Messungen der Neumayer-Station. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Methan- und OH-Konzentrationen in beiden Polargebieten in ähnlicher Konzentration auftreten. Der Unterschied in den gemessenen CH₂O-Gesamtsäulendichten an der Station Mc

Murdo und um den 24.Tag (in der Abbildung durch Addition von 182 Tagen jedoch der 206.Tag) an der *Neumayer-Station* sind vermutlich durch die Photooxidation der NMHC's, etwa Propen und Buten, hervorgerufen. Deren Konzentrationen sind auf der Nordhalbkugel höher als auf der Südhalbkugel. Zur Thematik der NMHC's in der Arktis wird in den Kapiteln 7.1., 7.4. und 7.5. ausgeführt.

Für die Bildung des Formaldehyds sind vermutlich biogene Quellen, wie in Kapitel 2.2. genannt, ausschlaggebend. Die Bildung über DMS ist auch hier, wie schon in der Arktis, eine mögliche Quelle. Im südlichen Ozean sind bei ca. 50° S starke Quellen für DMS-Bildung vorhanden (*Kleefeld, 1998*). Durch den eisfreien Ozean in diesen Breitengraden ist ein Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre möglich. Das DMS kann innerhalb weniger Tage bis in die Antarktis gelangen. Die Bildung des DMS über das DMSP im antarktischen Wasser und Eis ist ebenfalls eine große biogene Quelle, siehe dazu Kapitel 2.2. . Durch Oxidation wird DMS abgebaut und bildet unter anderem Formaldehyd. Es wird dazu auf Reaktionszyklus R.2.2.23. bis R.2.2.25. nach (*Warneck, 1988*) verwiesen.

Für die Arktis gilt er ebenfalls. Er spielt in der Antarktis jedoch eine größere Rolle als im nördlichen Polargebiet wegen der stärkeren Quellen (*Kleefeld, 1998*). Die niedrigeren Gesamtsäulen lassen vermuten, daß es Reaktionsabläufe zur Formaldehyd-Bildung über die Vorläufersubstanzen nicht gibt. Diese existieren durch den fehlenden bzw. nur schwachen meridionalen Transport nicht bzw. kaum. Die Abbildungen belegen also nochmals, daß es sich bei der Antarktis um ein Reinstluftgebiet handelt und bei der Arktis nicht.

Im Kapitel 7.5. werden die eben dargestellten Meßergebnisse, neben denen für *Potsdam*, dem *JPL*, Spitzbergen, Alaska und denen der Polarsternexpeditionen im Oktober/November 1996, Dezember 1999/März 2000 und Juli/August 2000, mit den dazu angestellten Modellsimulationen verglichen.

7.3. Vergleich FTIR-Messung (AWI) - insitu-Messungen (NILU)

Um mehr über die Vertikalverteilung der troposphärischen Spurengase in der Arktis zu erfahren wurden zwei Meßreihen aus *Ny-Ålesund* miteinander verglichen. Dafür wurden die vom *AWI* gemessenen Gesamtsäulendichten und die vom *Norsk Institutt for LUftforskning (NILU)* gemessenen insitu Volumenmischungsverhältnisse (engl.: volume mixing ratio = vmr) der troposphärischen Spurengase C_2H_2 und C_2H_6 herangezogen.

Die insitu Messungen werden ganzjährig am Zeppelinobservatorium auf dem Zeppelinberg in *Ny-Ålesund* seit 1989 durchgeführt. Der Berg liegt ungefähr 1 km vom *NDSC*-Gebäude des *AWI* entfernt und ist 474 m hoch. Das Observatorium auf dem Gipfel des Berges liegt somit gewöhnlich über der lokalen Inversionsschicht. Die umgebende Luft ist daher frei von lokalen Verschmutzungen.

Die Proben werden alle 2 Tage aus Sammelflaschen mit 0.8 Liter Volumen entnommen und mittels Gaschromatographie analysiert. Nähere Ausführungen dazu sind bei (*Schmidbauer und Ohme, 1986*) nachzulesen.

Um zwei gleiche Datenreihen für die Analyse zu haben, wurden die insitu- und FTIR-Daten der Messungen von 1992 bis 1997 verwendet. Erstere mußten für den Vergleich von VMR in Gesamtsäulendichten umgerechnet werden. Für den Zusammenhang zwischen Gesamtsäulendichte und Mischungsverhältnis wird auf das Kapitel 5 verwiesen.

Das Verhältnis ist ausgedrückt als eine effektive Schichtdicke H_x , definiert als die Höhe in welcher die Komponenten vermischt sind unter Annahme eines konstanten Mischungsverhältnisses (*Notholt et al., 1997*).

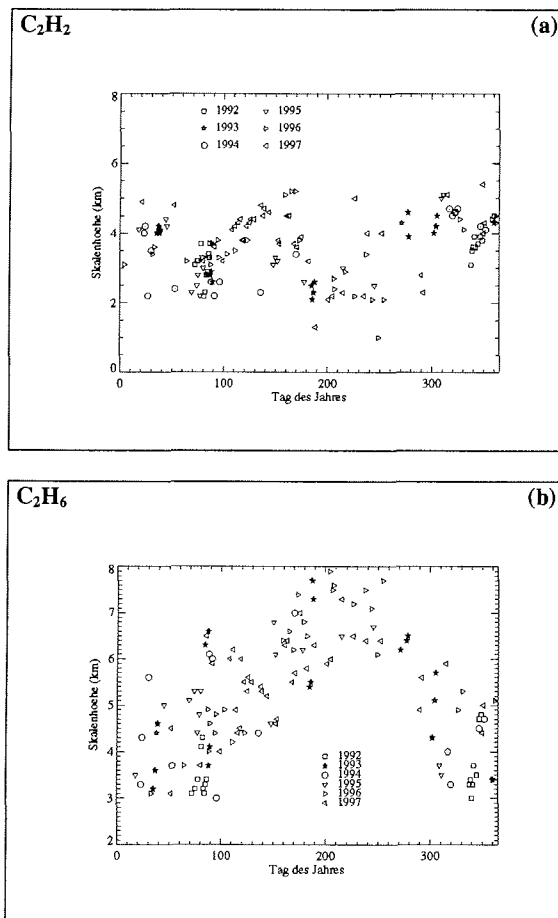
$$\sum_x = \mu_0 \int_0^{H_x} \rho \, dz \quad (G.7.3.1.)$$

In Gleichung (G.7.3.1.) ist μ_0 das Mischungsverhältnis am Boden, ρ die atmosphärische Dichte und Σ_x die Gesamtsäulendichte.

Wird ρ zu $\rho_0 e^{-z/H}$ substituiert, mit H als atmosphärische Skalenhöhe und ρ_0 als atmosphärische Dichte am Boden ergibt die Berechnung für H_x die Gleichung (G.7.3.2.).

$$H_x = -H \ln(1 - (\Sigma_x / \mu_0 \rho_0 H)) \quad (G.7.3.2.)$$

Weil nur eine begrenzte Anzahl von Tagen existiert an denen von beiden Stationen Messungen vorlagen, wurden monatliche Mittelwerte für die insitu Daten verwendet. Diese wurden dann zu den Tagen der FTIR-Beobachtungen interpoliert. In den Ergebnisgraphiken 7.3.1.a. und 7.3.1.b. sind die effektiven Schichtdicken für Acetylen und Ethan dargestellt.



□ 1992 ★ 1993 ○ 1994 △ 1995 ▷ 1996 ◁ 1997

Abbildung 7.3.1.a. und 7.3.1.b.: Jahreszeitliche Variation der effektiven Schichtdicke von C_2H_2 und C_2H_6 von 1992 bis 1997 in Ny-Ålesund.

Für Ethan zeigt sich, daß die Schichtdicke stärker variiert als für Acetylen. Die chemische Lebenszeit von Ethan ist höher als von Acetylen. Der jahreszeitliche Gang der effektiven Schichtdicke von C_2H_6 ist gleich dem der Tropopausenhöhe, mit einem Maximum im Sommer. Dagegen fluktuiert die effektive Schichtdicke von C_2H_2 nur leicht. Über das Jahr ist die Variation klein. Die Schichtdicke von C_2H_2 kann von Transportphänomenen und lokalen Effekten in der planetaren Grenzschicht herrühren. Die Werte der Schichtdicke können von weit entfernten oder von südlichen Emissionsgebieten beeinflusst sein. Anthropogene Einträge von Nordamerika oder Europa können daher typisch in einer individuellen Höhe von 2-5 km über dem Erdboden gefunden werden (*pers. Mit. S. Solberg, 2000*).

In der Winterzeit ist der Transport von angereicherten Luftmassen relativ klein und nahe über dem Boden. Die insitu Konzentrationen werden sich höher ausdehnen, bzw. verbreiten als die Gesamtsäulendichten. Dies reduziert die effektive Schichtdicke während des Winters in Übereinstimmung mit den angestellten Beobachtungen.

Zu dem dargestellten Vergleich sei angemerkt, daß von (*Notholt et al., 1997*) eine ähnliche Untersuchung durchgeführt wurde. Die dortigen Ergebnisse sind mit den eigenen übereinstimmend. Für Ethan wurde ebenfalls eine stärkere Variation im Jahresgang der Schichtdicke festgestellt als bei Acetylen. Somit wurden mit der neueren Untersuchung die Ergebnisse von (*Notholt et al., 1997*) bestätigt.

7.4. Luftmassenanalyse

Im vorletzten Abschnitt wurde die jahreszeitliche Variation einiger troposphärischer Spurengase im Vergleich Arktis und *Potsdam* beschrieben. Weiterhin erfolgte eine Darstellung des Langzeitverhaltens arktischer troposphärischer Spurengase und deren Vergleich mit Langzeitanstiegen aus der Literatur. Im Kapitel 7.2. wurden Arktis und Antarktis miteinander und in 7.3. die insitu und FTIR-Daten in *Ny-Ålesund* untereinander verglichen.

Nun soll auf den Transport der anthropogenen Spurengase von den Quellen in die hohe Arktis eingegangen werden. Dafür machte es sich erforderlich auch den Meßort in den mittleren Breiten in die Untersuchung einzubeziehen.

Hilfsmittel für die Analyse waren troposphärische Trajektorien. Der Zweck dieser soll nun kurz genannt werden.

7.4.1. Luftmassentrajektorien

Für die Diskussion von etwaigen Zusammenhängen zwischen den gemessenen Spurengasen und dem Eintrag in die Troposphäre aus den Quellen eigneten sich die troposphärischen Trajektorien als Hilfsmittel.

Diese beschreiben den Weg, den eine Luftmasse im zeitlichen Verlauf einschlägt. Als Luftmasse bezeichnet man größere Luftmengen, die über einen längeren Zeitraum in einem Bereich verweilen und in Bezug auf Temperatur, Feuchte, Temperaturgradient und Luftbeimengungen gleiche Eigenschaften aufweisen. Nach (*Malberg, 1994, 1997*) wird eine Luftmasse wie folgt definiert: Weist eine Luft in größeren Gebieten der Erde nahezu einheitliche Verhältnisse in der Feuchte, Temperatur, Stabilität, Staubkonzentration usw. auf, so bezeichnet man die Luft mit diesen quasihomogenen Eigenschaften als Luftmasse, wenn die horizontale Ausdehnung über 500 km beträgt, sie vertikal mehr als 1000 m mächtig ist und ihre horizontale Temperaturänderung kleiner als 1 K / 100 m ist. Wird eine Kombination zwischen dem Isobarenverlauf einer Wetterkarte mit direkten Windbeobachtungen

durchgeführt, kann der Luftmassenweg und somit eine Trajektorie konstruiert werden (Liljequist und Cehak, 1990).

Mit der Windrichtung und dem Isobarenverlauf werden täglich im Routineverfahren 5-Tage-Rückwärtstrajektorien für alle sechs Stunden mit einem globalen Modell errechnet. Dieses basiert auf 3-D-Windfeldern vom *Deutschen Wetterdienst (DWD)* (Herber, Leiterer, pers. Mit., 1999).

Die 5-Tage-Rückwärtstrajektorien werden unter anderen für die Punkte *Ny-Ålesund*, *Neumayer-Station*, *Lindenberg* und „*Polarstern*“ berechnet. In den Betrachtungen wird sich auf die FTIR-Meßorte *Ny-Ålesund* und stellvertretend für *Potsdam* auf *Lindenberg* (ca. 30 km von *Potsdam* entfernt) beschränkt. Diese Orte erreichen die Trajektorien als Zielpunkt um 00 Uhr UTC (*Universal Time Coordination*). Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden die Trajektorien mit den genannten Endpunkten in den Druckniveaus 850, 700, 500 und 300 hPa (**H**ektopascal) verwendet. Die Genauigkeit der Trajektorien über die letzten fünf Tage wird vom DWD mit 5 % angegeben. Die Angabe der Genauigkeit bezieht sich auf die Abweichungen des Windfeldes pro Tag (5 %/Tag). Über dem 86-ten Breitengrad kann das Modell keine Trajektorien berechnen.

7.4.2. Analyseverfahren

Um nun die Herkunft der in Spitzbergen ankommenden mit Spurengasen belasteten Luftmassen zu bestimmen, sowie etwaige unterschiedliche Transportmuster in den verschiedenen Jahreszeiten zu erkennen, wurde eine Trajektorienanalyse durchgeführt.

Motivation der Sektorenanalyse war es eine Beziehung zwischen den Spurengaskonzentrationen und den Windrichtungen herzustellen. Da die Arktis meist frei von anthropogenen Quellen ist, müssen die hohen Konzentrationen von anthropogenen troposphärischen Spurengasen im Winter /Frühjahr, etwa bei Acetylen, bzw. im Sommer bei Formaldehyd durch direkten oder indirekten anthropogenen Transport aus den Industrieregionen verursacht sein, siehe dazu auch Abschnitt 7.1.2. . Besonders im Winter wird diese Annahme durch die Lage der Polarfront bei ca. 50 ° N noch verstärkt. Somit liegen die industriellen Regionen der mittleren Breiten innerhalb dieser und die mit Spurengasen angereicherten Luftmassen, vorwiegend aus Nordamerika (W), Europa (S), Rußland und Asien (E) kommend, können in die Arktis transportiert werden, siehe zu diesem Thema auch Kapitel 2.

Für die mittleren Breiten wurde die Analyse ebenfalls mit der Motivation eine bessere Lokalisierung der anthropogenen Quellen zu erreichen durchgeführt.

Um Anhaltspunkte auf die genannten Vorgänge zu erhalten, sind die Rückwärtstrajektorien, welche *Ny-Ålesund* erreichten von 1992-1999 sowie die *Lindenberg* (nahe *Potsdam*) erreichenden Trajektorien von 1997-1999 verwendet worden. Es wurden die Luftmassen-trajektorien der direkten Windrichtung vorgezogen, da man sich dadurch eine bessere Identifikation des Ursprunges der anthropogen verunreinigten Luftmasse erhoffte, als dies etwa bei Verwendung der beobachteten Windrichtung an der *Koldewey-Station* und dem *Meteorologischen Observatorium Lindenberg (MOL)* der Fall wäre.

Es ging nicht um eine allgemeine Charakterisierung des Luftmassentransports auf allen Hauptdruckflächen, sondern um die Berücksichtigung der Druckflächen, welche durch die Maxima der ausgewählten Spurengase gekennzeichnet sind. Diese sind die 850 und 700 hPa Druckfläche.

Bei der Sektorenanalyse sind die troposphärischen Spurengase aus unterschiedlichen Transport-/Richtungssektoren betrachtet worden. Die Verteilung dieser Sektoren in den

verschiedenen Jahreszeiten wurde berechnet unter Verwendung von acht gleich großen Sektoren (N= 0°, NE= 45°, E= 90°, SE= 135°, S= 180°, SW= 225°, W= 270°, NW= 315°). Die Berechnungen erfolgten über den Großkreis, dessen Mittelpunkt der Erdmittelpunkt ist. Der Großkreis verlief in dem speziellen Fall jeweils durch die beiden Bezugspunkte *Ny-Ålesund* bzw. *Potsdam* und dem zu betrachtenden Punkt auf der Trajektorie. Es wurde dann die Entfernung und die Richtung zum Endpunkt *Ny-Ålesund* bzw. *Potsdam* (bei *Ny-Ålesund* für verschiedene Jahreszeiten) berechnet. Für jeden Sektor wurde auch ein Fehlerbalken berechnet. Dieser beschreibt die mittlere quadratische Abweichung der berechneten Werte eines Sektors.

Als graphische Darstellung der Ergebnisse diente die Polardiagrammdarstellung (Windrosen). In den Abbildungen ist die mittlere Gesamtsäulendichte des jeweiligen betrachteten Spurengases in *Ny-Ålesund* als Funktion der mittleren Richtung der Luftmasse im Frühjahr, Winter und Sommer dargestellt. Für die *Potsdam*-Messungen erfolgte eine gleiche Darstellung, jedoch ist dort keine jahreszeitliche Unterteilung vorgenommen worden, aufgrund der wenigen Daten. Die grauen Rechtecke beschreiben die Fehlerbalken (mittlere quadratische Abweichung). Die Zahlen rund um die Windrose geben die Anzahl der Trajektorien an, welche in dem gleichen Windsektor Spitzbergen bzw. *Potsdam* erreichten. Ähnliche Darstellungen verwendeten schon (*Stordal et al., 1993*) und (*Jaffe et al., 1996*).

Neben der oben genannten Analyse wurde eine weitere durchgeführt. Es wurde der minimale Abstand einer Trajektorie zu vorher definierten Industriegebieten mathematisch bestimmt. Dies erfolgte um neben der Sektorenanalyse ein weiteres Werkzeug zur genaueren Charakterisierung des Spurengaseintrags der industriellen Quellen in die Atmosphäre und des Transportes in die hohen Breiten.

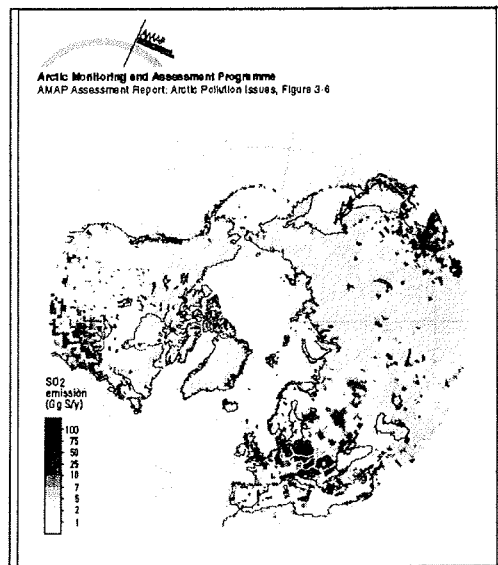


Abbildung 7.4.2.1.: Hauptemissionsgebiete von Spurenstoffen in die Atmosphäre auf der Nordhalbkugel am Beispiel von SO_2 . Die dunkel dargestellten Flächen kennzeichnen die Regionen mit dem größten Schadstoffausstoß in die Atmosphäre. Es ist zu erkennen, daß diese Gebiete in West-, Mittel- und Osteuropa sowie Asien angesiedelt sind.

Zur Bestimmung welche der auf der Erde existierenden Industrieregionen Hauptquellen für anthropogene atmosphärische Verunreinigungen sind und welche sich nun für die Fragestellung am besten eignen, wurden Satellitenbilder von Kohlenmonoxid (CO) und Schwefeldioxid (SO₂) herangezogen. Diese basieren auf Aufnahmen des *MAPS-Instrumentes* an Bord des Space Shuttles vom November 1981, April und Oktober 1994 (*Osowski, Gormsen, 1993* und *Conners, Flood et al., 1995*) und Darstellungen der SO₂-Konzentration auf der Nordhalbkugel (*AMAP, 1998*) (siehe dazu Abbildung 7.4.2.1.).

Es ergaben sich folgende Hauptquellgebiete: Einmal der nordamerikanische Kontinent, dann der eurasische Kontinent und Mitteleuropa. In verschiedenen Arbeiten wurden diese Regionen ebenfalls genannt, wie etwa bei (*Stordal et al., 1993, Honrath et al., 1996* und *Nagel, 1998*). In Abbildung 2.1.1.4. sind die genannten Regionen ebenfalls als Haupteintragsgebiete in die arktische Troposphäre gekennzeichnet.

Die Abstandsberechnungen erfolgten im kleinräumigeren Maßstab, so daß mehr als die oben drei angegebenen großräumigen Industrieregionen berücksichtigt werden konnten. Für Europa ist Nordeuropa, Mitteleuropa und Großbritannien als je ein Gebiet verwendet worden. Im eurasischen Raum erfolgte die Unterteilung in den europäischen Teil Rußlands (Gebiet Moskauer Becken und Donezbecken) und den asiatischen Teil Rußlands (etwa Uralregion). Durch diese feinere Unterteilung erhoffte man sich auf einer kleinräumigeren Skala die minimalen Abstände der diese Regionen streifenden Luftmassentrajektorien bestimmen zu können. Dies sollte eine genauere Klassifizierung der möglichen Quellen erlauben.

Auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse ist verzichtet worden.

Für beide Analysen sind die Datenreihen von 1992-1999 der vier kurzlebigen Spurengase Kohlenmonoxid (CO), Acetylen (C₂H₂), Ethan (C₂H₆) und Formaldehyd (CH₂O) verwendet worden. Diese sind ausgewählt worden, weil sie schnell auf Veränderungen in der Luftmasse reagieren.

Die Auswahl der Zeiträume erfolgte angepaßt an die Jahreszeiten. Im Zeitraum März bis Mai liegt der Übergang von der Polarnacht zum Polartag. Auch ist zu dieser Zeit eine starke zyklonale Aktivität in der Atmosphäre vorhanden, welche einen rasanten Luftmassentransport hervorruft. In dieser Jahreszeit zeigt sich somit die Spurengaschemie der Übergangsjahreszeit, welche den Übergang zu steigenden oder abfallenden Konzentrationen der troposphärischen Spurengase (s. dazu Jahrgänge) einleitet. Die Sommermonate (Juni-August) sind durch stabile Wetterverhältnisse und in der Regel schwach zyklonaler Aktivität gekennzeichnet. Dadurch war es interessant zu sehen, ob nur die Chemie oder auch die Luftmassendynamik Einfluß auf die sommerlichen Spurengaskonzentrationen hat.

Der Winterzeitraum (Dezember-Februar) war mehr von der meteorologischen Seite interessant. Aufgrund der Polarnacht können kaum chemische Reaktionen der untersuchten Spurengase ablaufen. Sie sind hauptsächlich von der Photochemie abhängig. Weiterhin liegt die Arktis, wie schon mehrmals angedeutet, innerhalb der Polarfront. Dadurch ist ein Transport der Spurengase in die Arktis prinzipiell möglich. Dies war ausschlaggebend für die Wahl dieses Zeitraums.

Für die *Potsdamer* Messungen ist keine Unterteilung nach Jahreszeiten vorgenommen worden, da die Anzahl der Messungen zu gering ist.

Im nun folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse aus der Luftmassenbetrachtung diskutiert werden.

7.4.3. Ergebnisse

Aus den Berechnungen ergaben sich nur schwache oder keine Abhängigkeiten zwischen der Herkunft der Luftmassen und der Spurengaskonzentration in Spitzbergen bzw. *Potsdam*.

Nachfolgend werden nun die Ergebnisse im einzelnen dargestellt und diskutiert. Weiterhin wird versucht eine Erklärung für diese zu geben. In den Abbildungen 7.4.3.1. bis 7.4.3.3. sind die Ergebnisse für Formaldehyd und Acetylen in Spitzbergen und für alle vier Gase in *Potsdam* graphisch dargestellt.

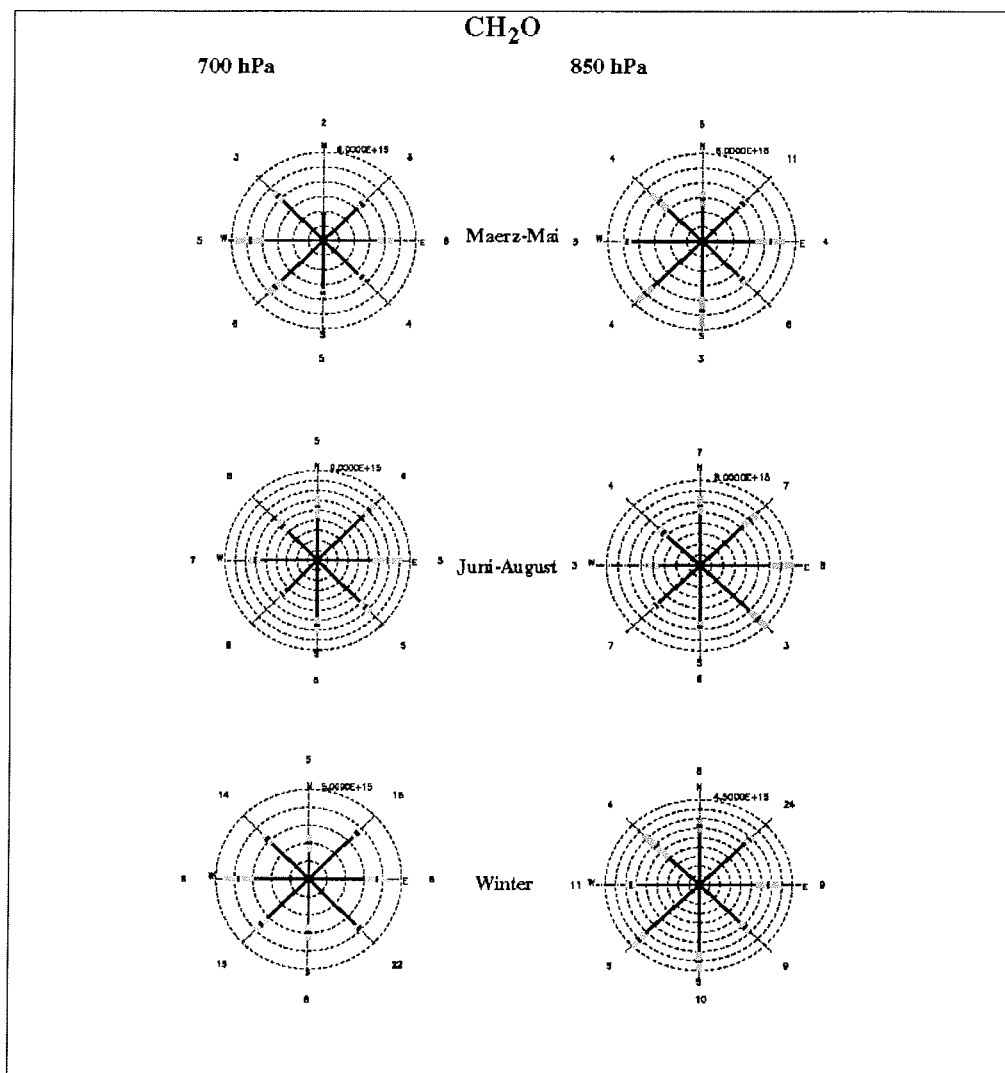


Abbildung 7.4.3.1.: Mittlere Gesamtsäulenkonzentration von CH₂O in Abhängigkeit von der mittleren Windrichtung im arktischen Frühling, Sommer und Winter. Die grauen Rechtecke stellen die Fehlerbalken dar, welche die mittlere quadratische Abweichung beschreiben. Die Zahlen rund um die Windrose geben die Anzahl der Trajektorien an, welche Spitzbergen aus dem gleichen Windsektor erreichen.

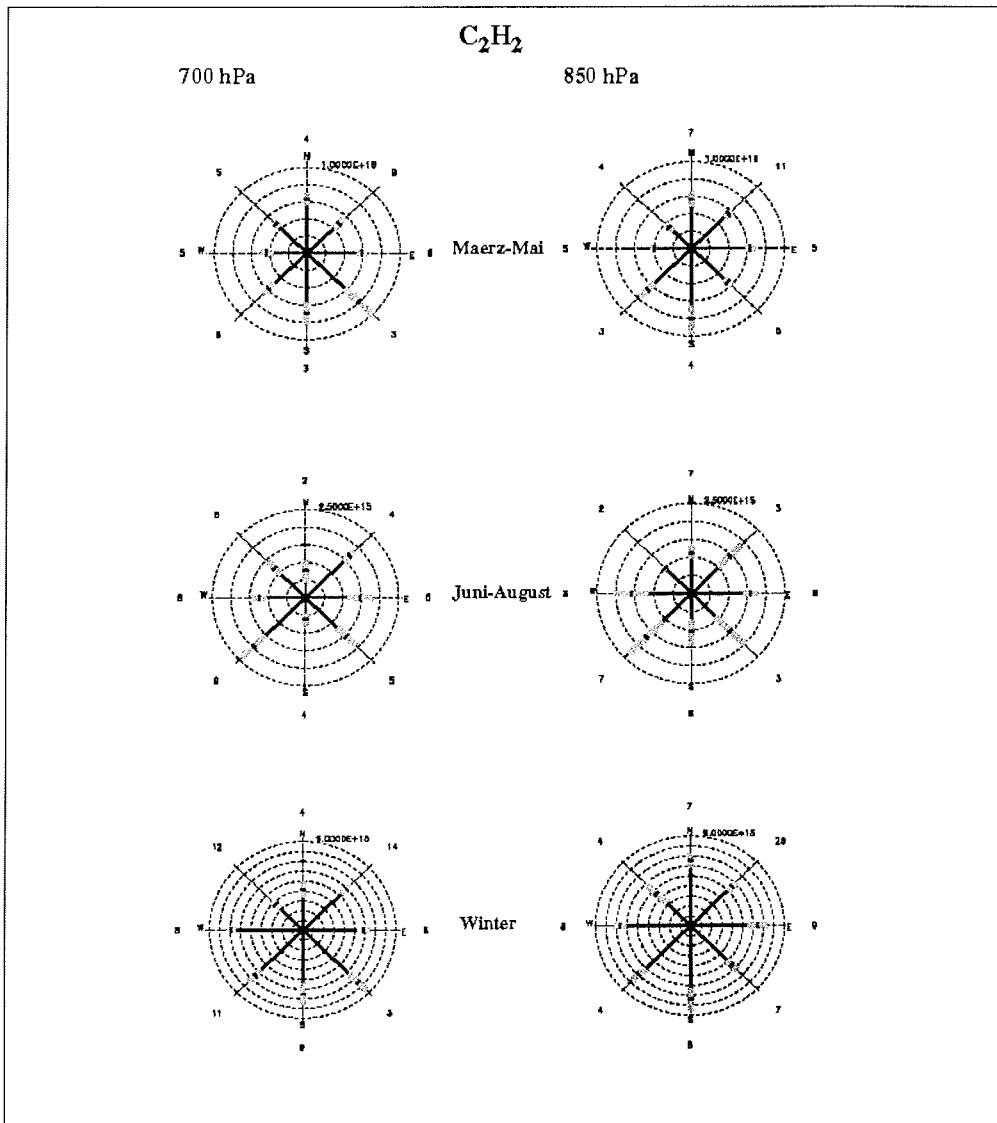


Abbildung 7.4.3.2.: Mittlere Gesamtsäulenkonzentration von C_2H_2 in Abhängigkeit von der mittleren Windrichtung im arktischen Frühling, Sommer und Winter. Die grauen Rechtecke stellen die Fehlerbalken dar, welche die mittlere quadratische Abweichung beschreiben. Die Zahlen rund um die Windrose geben die Anzahl der Trajektorien an, welche Spitzbergen aus dem gleichen Windsektor erreichen.

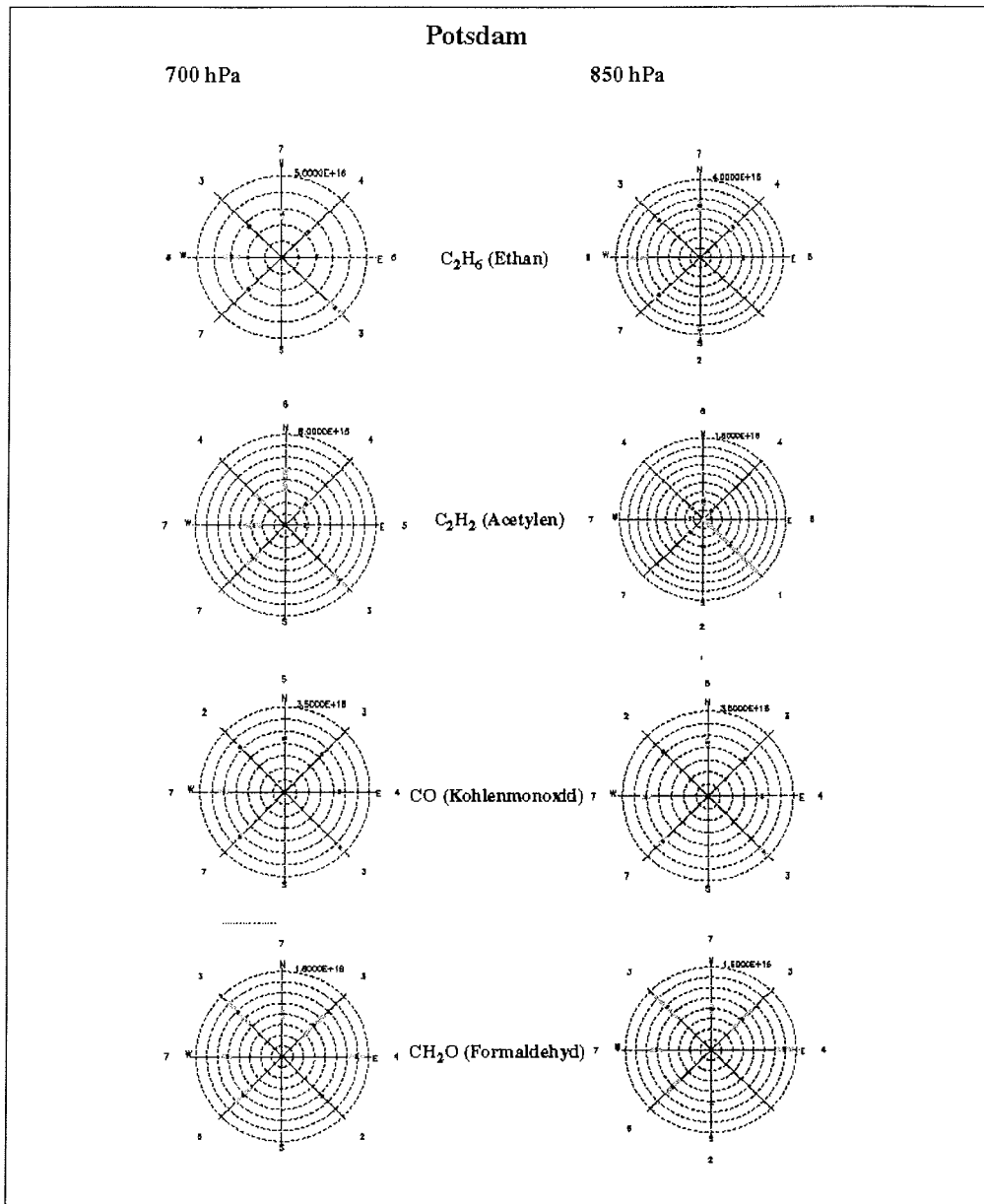


Abbildung 7.4.3.3.: Mittlere Gesamtsäulenkonzentration von vier troposphärischen Spurengasen in Abhängigkeit von der mittleren Windrichtung. Aufgrund der wenigen Daten erfolgte keine jahreszeitliche Unterteilung. Die grauen Rechtecke stellen die Fehlerbalken dar, welche die mittlere quadratische Abweichung beschreiben. Die Zahlen rund um die Windrose geben die Anzahl der Trajektorien an, welche *Lindenberg*, nahe *Potsdam*, aus dem gleichen Windsektor erreichen.

In der Betrachtung der Ergebnisse für Spitzbergen kann davon ausgegangen werden, daß die Arktis, wie bereits an anderer Stelle angebracht wurde, im wesentlichen frei von

anthropogenen Quellen ist. In Bezug auf die erhöhten Spurengasanteile muß also die Frage nach den verursachenden Faktoren bzw. den Eintragsgebieten in die Atmosphäre beantwortet werden. Gleiches gilt für die *Potsdam*-Messungen, dort spielen jedoch auch lokale und regionale Quellen eine Rolle.

Für die 850 hPa und 700 hPa-Fläche an beiden Orten ergab sich folgendes Bild:

Die Ergebnisse aus den Berechnungen lassen an beiden Meßorten vereinzelt schwache Beziehungen zwischen Spurengasen und Windsektor erkennen. Bei den Gasen C_2H_6 und CO sind keine Zusammenhänge ersichtlich. Deshalb sind diese auch nicht graphisch gezeigt. Nur C_2H_2 und CH_2O zeigen einzelne schwache Abhängigkeiten von der Windrichtung sowohl in Spitzbergen als auch in *Potsdam*. Ein schwacher jahreszeitlicher Zusammenhang ergibt sich ebenfalls nur für die zuletzt genannten beiden Spurengase.

So zeigt sich im Zeitraum März bis Mai (nach *Isaksen et al., 1985*) die Zeit mit dem stärksten meridionalen Transport von den mittleren Breiten und Rußland / Nordost-Asien in die Arktis) in 700 hPa eine vorherrschende Herkunft der Luftmassen aus Südwest (SW) und West (W) für die Formaldehydgesamtsäulenkonzentration in Spitzbergen. Im Sommer (Juni-August), der Jahreszeit mit der geringsten meridionalen Durchmischung der Luftmassen von den mittleren Breiten in die hohen Breiten, zeigt sich eine schwache Beziehung aus dem Sektor Nordost (NE) bis Südost (SE) mit arktischen CH_2O in beiden Druckflächen. Anzumerken ist, daß diese Beziehung nicht stark ausgeprägt ist gegenüber den anderen Windsektoren.

Im Winter ist bei Formaldehyd keine Beziehung zu der Windrichtung bzw. Luftmassenherkunft ersichtlich, was jedoch im Gegensatz zu anderen Untersuchungen, etwa (*Stordal et al., 1993*) steht. Auf den Vergleich soll jedoch an anderer Stelle eingegangen werden.

Für *Potsdam* zeigt sich eine schwach ausgeprägte Ost (E) – Komponente in beiden Druckniveaus.

Die Fehlerbalken, welche die mittlere quadratische Abweichung im jeweiligen Sektor angibt, zeigt für CH_2O sowohl für Spitzbergen als auch *Potsdam* mittlere bis kleine Werte.

In der Luftschicht 700 hPa zeigt sich im Frühling (März-Mai) eine Abhängigkeit von C_2H_2 mit Luftmassen aus südöstlicher Richtung. In 850 hPa ist bei südlicher Anströmung nach Spitzbergen eine Beziehung zur Acetylenkonzentration zu erkennen.

Wie auch schon für Formaldehyd ergab sich bei Acetylen im Sommer (Juni-August) nur ein äußerst schwacher Zusammenhang zur Herkunft der nach *Ny-Ålesund* strömenden Luftmassen in den beiden betrachteten Druckflächen mit einer SW-lichen Komponente.

Im Winter sind wieder überraschenderweise keine Einflüsse der in Spitzbergen ankommenden Luftmassen auf die C_2H_2 -Gesamtsäulendichte erkennbar.

In den beiden graphischen Darstellungen für die C_2H_2 -Gesamtsäulenkonzentration in *Potsdam* zeigt sich, daß in beiden Druckflächen Luftmassen mit erhöhten Konzentrationen aus südöstlicher Richtung anströmten. Die Fehlerbalken schwanken zwischen sehr klein und mittelgroß, je nach betrachteter Luftschicht und Jahreszeit.

Die Darstellungen für die Spurengase CO und C_2H_6 lassen in *Ny-Ålesund* keine Abhängigkeit ihrer Gesamtsäulenkonzentration von der mittleren Windrichtung erkennen. Deshalb sind auch keine graphischen Darstellungen angefertigt worden.

In *Potsdam* hingegen ergab sich eine schwache Abhängigkeit für Ethan mit der SE-Windrichtung in 700 hPa und S-Windrichtung in 850 hPa. Ebenso ist aus der Darstellung für CO in beiden Druckflächen eine Beziehung mit der südöstlichen Windrichtung erkennbar.

Die Fehlerbalken liegen ebenfalls wie bei Acetylen zwischen sehr klein und mittelgroß.

Die Ergebnisse aus der Bestimmung des minimalen Abstandes der Trajektorien zu einem in der Beschreibung der Analyseverfahren genannten Industriegebiet lassen keine Abhängigkeiten der Spurengase zum Abstand des Luftmassenweges erkennen.

Die Verteilung der Gesamtsäulenkonzentration in *Ny-Ålesund* zum minimalen Abstand verläuft gleichmäßig. Die lineare Anpassung der verwendeten Daten zeigt keine Tendenz, große Regressionskoeffizienten lassen auf eine nicht signifikante Abhängigkeit schließen. Deshalb sind auch keine Graphiken zu diesem Thema aufgezeigt worden.

Es läßt sich erkennen, daß nahe Abstände ebenso wie entfernte Abstände der Trajektorien von den ausgezeichneten Industrieregionen hohe und niedrige Werte der Gesamtsäulenkonzentration aufweisen.

Mit dieser Betrachtung wird nicht ausgeschlossen, daß die Nähe der Trajektorie zu den Quellregionen anthropogener Gebiete erhöhte Einträge an Verunreinigungen in die vorbeiziehende Luftmasse verursacht. Aus dieser Analyse jedoch gibt es keine Anzeichen eines Transportes bis in die hohen nördlichen Breiten.

In der meteorologisch-chemischen Interpretation der Ergebnisse müssen nun verschiedene Einflußgrößen, etwa die Lage der Polarfront (Zone mit hohen Temperaturgradienten zwischen Tropik- und Polarluft), der Weg der Zyklogen, die an Tiefdruckgebieten auftretenden Windverhältnisse, die planetaren Wellen, die Strahlungsbilanz, vertikale Austauschprozesse, Troposphären-Stratosphären-Austausch und die Oxidationskapazität der troposphärischen Spurengase berücksichtigt werden.

Vergleich mit anderen Untersuchungen

Bevor versucht wird die Ergebnisse zu interpretieren, wird nun ein kurzer Vergleich mit ähnlichen Analysen von anderen Forschungsgruppen angestellt.

Die mögliche Beeinflussung der arktischen Spurengaskonzentration durch die drei Hauptemissionsregionen Mitteleuropa, Rußland / Nordostasien und Nordamerika wurde für andere Spurenstoffe in der Atmosphäre bereits von (*Stordal et al., 1993*), (*Honrath et al., 1996*), (*Wegner et al., 1997*), (*AMAP, 1998*) und (*Herber et al., 2001*) untersucht.

In den genannten Arbeiten ergaben sich Hinweise für den Transport von NonMethane HydroCarbons (NMHC's) von der Ostküste und vom Norden Amerikas, in 2 bis 6 km Höhe in die Arktis sowie ein Transport von NMHC und Aerosolen von Europa und den GUS-Staaten.

Es ergab sich für die NMHC's, daß diese aus Gebieten mit großer Entfernung von der Arktis, also von Asien und Nordamerika, kommen (*Honrath et al., 1996*). In den hier dargestellten Ergebnissen ergaben sich keine Anzeichen für einen Transport aus Nordamerika. (*Wegner et al., 1997*) stellten aus ihren Messungen in Nordschweden fest, daß CH₂O als Hauptquelle Verbrennungsprozesse hat, die auf dem eurasischen und amerikanischen Kontinent ablaufen. Als effektivste Senke gaben sie Feucht- und Trockendeposition in der Grenzschicht an. Weiter bemerkten sie, daß die Variabilität von Formaldehyd in der troposphärischen Luft der hohen Arktis bei Präsenz von Sonnenlicht hoch ist. Dies deckt sich mit dem Jahresgang in *Ny-Ålesund* und den Ausführungen in Kapitel 7.1. .

Die Untersuchung von (*Stordal et al., 1993*) ergab eine südwestliche bis westliche Komponente der Windrichtung in Beziehung zu den auf dem Zeppelinberg in *Ny-Ålesund* gemessenen NMHC's (zur Meßmethode auf dem Zeppelinberg siehe Kapitel 7.3.). Im Winter zeigte sich eine Beziehung zwischen den Spurenstoffen und den Windrichtungen im 1. Quadranten der Windrose. Es wurde ein antizyklonaler Einfluß im Winter erkannt, der auf die blockierenden Hochdruckgebiete („blocking events“) zurückgeführt wird.

Von (*AMAP, 1998*) wurde basierend auf einer Klimastatistik die folgende Darstellung (Abbildung 7.4.3.4.) über die in der Arktis in verschiedenen Jahreszeiten ankommenden Luftmassen veröffentlicht:

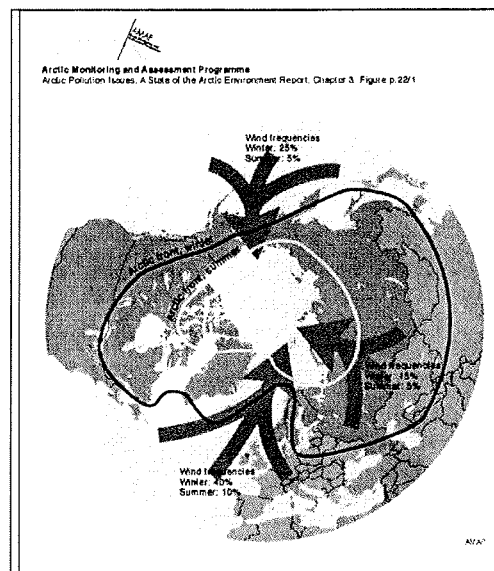


Abbildung 7.4.3.4.: Anteil der aus unterschiedlichen Richtungen in die Arktis einströmenden Luftmassen im Sommer und Winter. Zu erkennen sind drei Hauptströmungsrichtungen nach der Arktis. Aus diesen Richtungen kommen auch die Luftmassen mit der höchsten anthropogenen Spurenstoffbelastung.

In dieser Abbildung ist erkennbar, daß im Winter ca. 40 % der in Spitzbergen ankommenden Luftmassen aus Süden und noch 25 % aus Norden, also über den Pol kommen. Nur 10 % stammen aus Osten. Im Sommer hingegen sind es nur 5 bis 10 % aus den drei betrachteten Windrichtungen, wobei wieder die südliche Richtung von Spitzbergen den größten Prozentanteil (10 %) einnimmt. Die restlichen Prozente verteilen sich in geringem Umfang auf die anderen Windrichtungen. Daraus wird geschlossen, daß die anthropogenen Belastungen in der arktischen Atmosphäre von den in diesen Windrichtungen liegenden Quellregionen herrühren. Die oben dargestellten Ergebnisse für Acetylen sind nur teilweise mit dieser Darstellung vergleichbar. Für Formaldehyd treffen die Übereinstimmungen nicht zu, selbst wenn diese die Berechnung ergab. CH_2O ist gerade im Sommer zu kurzlebig (maximal 13 Stunden) um transportiert zu werden, d.h. die Transportzeit ist deutlich länger als die Lebenszeit (siehe dazu Kap. 7.1.2. und nachfolgende Interpretation der Ergebnisse in diesem Kapitel).

Die im Kapitel 7.4.2. vorgestellte Analyseverfahren übernimmt auch (Herber *et al.*, 2001), um die Abhängigkeit des troposphärischen Aerosol in Spitzbergen von unterschiedlichen Windrichtungen festzustellen.

Als Ergebnis dieser Analyse wurde festgehalten, daß keine klaren signifikanten Unterschiede zwischen unterschiedlichen Luftmassenrichtungen zu erkennen sind. Lediglich die Unterschiede zwischen troposphärischer optischer Dicke im Frühling und Sommer ist signifikant. Die Nordwest-Richtung zeigt während des Frühlings einen tiefen mittleren Wert der optischen Dicke. Die Nordrichtung zeigt jedoch gleich hohe Werte der optischen Dicke wie die hohen Werte von den typischen Richtungen der anthropogenen Quellen West, Süd und Ost. Eine Abhängigkeit von der Luftmasse für Arctic Haze-Ereignisse zeigt sich. Erkennbar ist diese an hohen Aerosolgehalten bei Luftmassen aus NE, E oder W.

Fazit dieser Untersuchung ist, daß in Spitzbergen hohe Aerosolbelastungen gemessen wurden, wenn die Rückwärtstrajektorien eines der Hauptindustriegebiete passierte. Eine gute

Durchmischung der arktischen Atmosphäre mit troposphärischen Aerosolen liegt daher nicht vor.

Die Abbildung 7.4.3.5. stellt die eben genannten Ergebnisse graphisch dargestellt.

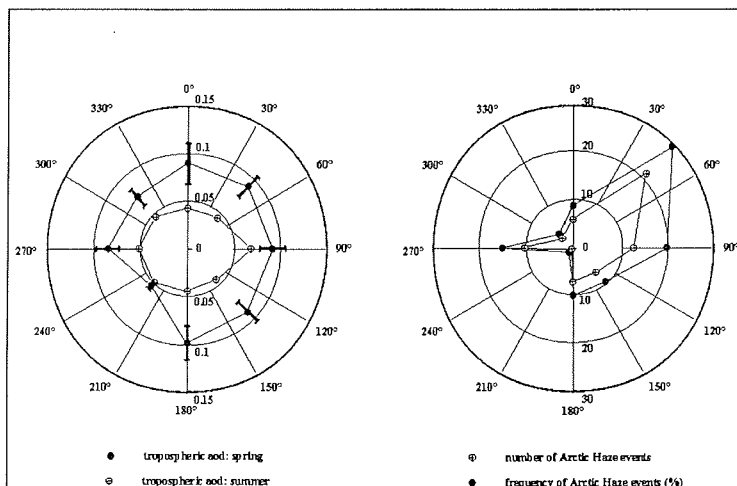


Abbildung 7.4.3.5.: Troposphärische optische Dicke (aod) bei 532 nm und Anzahl der Arctic Haze-Ereignisse in Ny-Ålesund als Funktion der Luftmassenrichtung im Frühling und Sommer für die Periode Januar 1995 – September 1999. Abbildung aus (Herber et al., 2001)

Die Ergebnisse von (Herber et al., 2001) sind mit den eigenen teilweise vergleichbar. Es wurden in den Jahreszeiten Frühling und Sommer Abhängigkeiten zwischen den betrachteten Größen gefunden. Die Richtung der Herkunft der stark anthropogen belasteten Luftmassen ist teils vergleichbar. Der Unterschied in den Ergebnissen von (Herber et al., 2001) liegt darin begründet, daß troposphärische Aerosole andere Merkmale als troposphärische Spurengase und Teilchencharakter aufweisen. Mit ihrer mittleren Größe von $1 \mu\text{m}$ im Akkumulationsmode haben sie eine wesentliche längere Lebenszeit als die Spurengase. Somit ist ihre Lebensdauer länger als die Transportzeit in die Arktis (Schumacher, 2001, pers. Mit.). Ein Ferntransport von Aerosolen ist also möglich. Ein weiterer Punkt, der vermutet wird, ist, daß die Aerosolschichten in einer Höhe von ca. 2 bis 3 km liegen und somit mit den Trajektorien in 850 und 700 hPa im gleichen Höhenniveau sind. Der Transport von Aerosolen wird daher weitestgehend in den beiden Luftschichten ablaufen (Schumacher, 2001, pers. Mit.). Bei den Spurengasen wurde die Gesamtsäulenkonzentration für die Analyse verwendet. Einzelne Schichten von Spurengasen konnten daher nicht in Beziehung zur Luftmassenherkunft gesetzt werden.

Interpretation der Ergebnisse

Die Interpretation beinhaltet eine Reihe meteorologischer Prozesse, die auf den Spurengashaushalt in der Troposphäre einwirken können.

Direkt wirkende Prozesse

In den Ausführungen wird sich teilweise auf die Darstellungen im Kapitel 7.1. bezogen. Prinzipiell läßt sich die Luftmassenanalyse hier nur auf C_2H_2 anwenden, denn im Gegensatz zu CH_2O sind Lebensdauer und Transportzeit annähernd gleich (im Sommer) (Isaksen et al.,

1985) oder die Lebenszeit ist länger als die Transportzeit (im Winter). Gerade im Sommer ist Formaldehyd nicht transportfähig, wegen seiner nur ca. 13 stündigen Lebensdauer.

Die dargestellten schwachen Abhängigkeiten der beiden Spurengase Acetylen und Formaldehyd müssen nicht bedeuten, daß Luftmassen aus den Richtungen mit hohen Spurengasanteilen gegenüber in Spitzbergen ankommender Luft mit geringerer Konzentration einen höheren Eintrag aus den Quellen haben. Luftmassen können auf verschiedenen Wegen unterschiedlich schnell in die Arktis transportiert werden. Daher können zwei Luftmassen mit einer in Spitzbergen gemessenen unterschiedlichen Spurengaskonzentration in den Quellregionen den gleich hohen Eintrag erhalten haben. Durch die unterschiedlichen Transportwege werden die kurzlebigen Spurengase schneller oder langsamer in die Arktis getragen. Dies hat zur Folge, daß in der Luftmasse die jeweilige Spurengaskonzentration durch verschiedene meteorologische und chemische Prozesse unterschiedlich abgebaut bzw. modifiziert wird. So können beispielsweise die geringen C_2H_2 -Konzentrationen im Sommer aus der Nord- und Südrichtung dadurch verursacht sein. Der lange Transportweg bewirkt ein Auswaschen und eine gute Durchmischung der Troposphäre. Die Luftmasse verliert somit ihren ursprünglichen Charakter. Umgekehrt können die hohen Konzentrationen, etwa aus SW im Sommer und SE-S im Frühjahr, erklärt werden, daß die Luftmasse schnell in Richtung Arktis transportiert wird. Somit kann der ursprüngliche Charakter der Luftmasse erhalten bleiben. Verbunden sind die Auswaschungsprozesse immer mit den Hebungsprozessen der Luftmasse. Wird eine nördlich der Polarfront liegende Luftmasse je nach ihrem Feuchtegehalt gehoben, erreicht sie eine nicht so große Höhe wie eine südlich der Polarfront liegende. Der Grund ist der nicht so starke Temperaturunterschied zwischen dem Start- und Zielgebiet. Die Anhebung kann mit Niederschlagsbildung verbunden sein, so daß es beim Transport nach Norden zur Spurengasauswaschung kommen kann. Gerade im späten Winter ist der Auswaschungsprozeß herabgesetzt. Im zentralarktischen Becken ist die Eisdecke weitestgehend geschlossen und sehr dick. Daher wird die Wärme- und Feuchtezufuhr vom Ozean verhindert. Die Luft ist infolge dessen über der Eiskappe sehr trocken und kalt. Die Spurengaskonzentrationen können wegen der großen Trockenheit und der dadurch herabgesetzten Niederschlagstätigkeit nicht ausgerechnet werden.

Die verschiedenen meteorologischen Situationen werden durch die Lage der Frontalzone bestimmt. An der Windrichtung und -geschwindigkeit ist dies am stärksten zu erkennen. Spitzbergen liegt im Sommer am Rande des Einflußgebietes der Westwindzone, d.h. es können häufiger um West schwankende Windrichtungen mit höheren Windgeschwindigkeiten auftreten. Beleg für die höheren Windgeschwindigkeiten ist der an den Tiefdruckgebieten auftretende starke Gradient an der Eisgrenze und dem freien Ozean. Dadurch treten ca. 100 km von der Eisgrenze starke Konvektionszonen auf, hervorgerufen durch den starken Unterschied zwischen Wasser- und Lufttemperatur. Sichtbar ist dieser an den Kumulusstraßen (starke Anhäufung von Kumulusbewölkung über eine lange horizontale Strecke). Die Luft wird daher schneller transportiert und die Luftmasse trifft wenig modifiziert am Endpunkt ein. Erkennbar ist dies bei den Sommerwerten des Acetylen und der dazugehörigen südwestlichen bis westlichen Strömung. In diesem Zusammenhang müssen die Windverhältnisse am Tiefdruckgebiet und die Reibungsunterschiede über Land und Meer genannt werden. An der Vorderseite eines Tiefdruckgebietes werden die Luftmassen nach Norden geführt. Es treten also in Spitzbergen südwestliche Winde auf, die sich durch die Winddrehung auf West verlagern können. Die in der Arktis ankommende Luft enthält noch leicht erhöhte Anteile von Acetylen, welches bei kürzeren Wegstrecken von Europa und bei langen Wegstrecken von Nordamerika in die Atmosphäre eingetragen wird. Diese Erklärung deckt sich auch mit der Abbildung 7.4.3.4., in der im Sommer die meisten in Spitzbergen ankommenden Luftmassen aus südlicher Richtung kommen. Etwaige Einflußnahme von östlichen und nordöstlichen Quellen (in der Analyse jedoch nur schwache Anhaltspunkte darauf) lassen sich mit den Windverhältnissen an der Rückseite der Tiefs erklären.

Ausgangspunkt ist die an der Rückseite der Tiefs typische Windrichtung in Mitteleuropa. Diese ist meistens NW. Durch die geringe Reibung über dem Meer (annähernd quasigeostrophische Verhältnisse) stammen diese Luftmassen ursprünglich aus N oder NE-Richtung. Die Ablenkung auf NW erfahren die Luftmassen durch die Reibungseffekte über Land, nach (Malberg, 1999) betragen diese bis zu 25°. Für Spitzbergen kann dies zu Folge haben, daß belastete Luftmassen aus dem russisch / asiatischen Raum herantransportiert werden.

Blockierende Hochdruckgebiete über Mittel – und Osteuropa (in der englischen Literatur als blocking events bezeichnet) können ebenfalls den Transportweg in die Arktis beeinflussen. Nach (Malberg, 1994, 1997) bezeichnet man Hochs als blockierend, wenn diese drei Tage und länger stationär an einem Ort liegen und die heranziehenden Tiefs nach Norden ablenken. Oft ist der Begriff Steuerzentren, quasiortsfestes Hoch oder Omegawetterlage (die Höhenströmung, hervorgerufen durch den auf beiden Seiten des Hochs vorhandenen tiefen Luftdruck, sieht wie ein Omega (griechischer Buchstabe) aus) zu lesen. Im Sommer wie Winter sind sie vorhanden. Durch die Blockierung und die dadurch verursachte Ablenkung der Luftmassen können höhere Spurengaskonzentrationen, insbesondere aus SW, in der Arktis auftreten. Diese SW-Richtung kann jedoch auch ihre Ursache in dem stark ausgebildeten Grönlandhoch haben. Dieses blockiert bei starker Ausbildung den Transport der Spurengase. An der Südost-Flanke des Hochs werden somit Luftmassen aus Nordamerika über das Nordpolarmeer geführt. Eine SW-Komponente in der Windrichtung ist die Folge, eben sichtbar in den schwachen sommerlichen Beziehungen.

Für Formaldehyd lassen sich wie oben bereits angeführt Transportphänomene nicht feststellen. Der Transport von Vorläufersubstanzen in die Arktis ist jedoch möglich. Diese können dann vor Ort Formaldehyd bilden. Die erhaltenen Beziehungen zwischen Luftmassenherkunft und CH₂O-Konzentration in Ny-Ålesund sind nicht direkt interpretierbar. Formaldehyd wird vorwiegend, wie in Kapitel 7.1. schon genannt, über die Methanoxidation gebildet und zerfällt im Sommer sehr schnell zu Kohlenmonoxid. Das heißt, direkte Quellen von den mittleren Breiten spielen keine oder nur eine untergeordnete Rolle. Über den Transport von anderen Kohlenwasserstoffen, wie Propen und Buten, kann sich Formaldehyd in der Arktis bilden. Die Laborversuche von (Riedel, 1994) bestätigten dies. Die Herkunft der Luftmassen aus NE – SE, also vom eurasischen Kontinent, in den Berechnungen für die Sommermonaten lassen solche Vermutung zu. (Stordal et al, 1993 und Solberg, 2000, persönl. Mitteilung) messen seit 1989 in Ny-Ålesund NMHC's, wie Propen und Buten, und stellten als eine anthropogene Quellregion den eurasischen Kontinent fest. Somit ist nur eine indirekte Beziehung zwischen CH₂O und der Luftmassenherkunft vorhanden.

Im Winter liegt die Polarfront bei ca. 50° N. Die anthropogenen Quellen liegen im Einzugsgebiet der polaren Luftmassen. Auch blockierende Hochs treten in dieser Jahreszeit auf (Raatz, 1991, Stordal et al, 1993, Nagel, 1998), wodurch verschmutzte Luftmassen durch die Ablenkung der Tiefdruckgebiete in die Arktis getragen werden können.

Im Winter herrscht in arktischen Regionen eine negative Strahlungsbilanz, aufgrund der fehlenden Sonneneinstrahlung. Dies führt dazu, daß sich die in den Norden transportierten Luftmassen stark abkühlen, und sich bis ca. 2 km eine starke Bodeninversion ausbildet. Durch diese wird die Atmosphäre stabilisiert und der turbulente Austausch zwischen den Luftmassen horizontal und vertikal eingeschränkt (siehe dazu Orvig, 1970). Die Verteilung und der Transport von Spurengasen und die Ausprägung einer vorherrschenden Windrichtung ist somit eingeschränkt. Die weitestgehende gleichmäßige Verteilung der Herkunftsrichtung von Luftmassen und Gesamtsäulenkonzentrationen von C₂H₂ können ein Anzeichen für derartige meteorologische Verhältnisse sein.

Diese Erklärung ist nicht nur auf Bodeninversionen beschränkt. Auch für die freien Inversionen gilt sie. Unterschiedlich ist nur die Bildung der jeweiligen Inversion. Die stabilen Bedingungen im Winter, besonders in der Grenzschicht, können durch atmosphärische

Gegenstrahlung, verursacht durch Wolken oder Absinken in Hochdruckgebieten, zur Bildung der freien oder abgehobenen Inversionen führen.

Der oben genannte Prozeß des verminderten Auswaschens von Acetylen im späten Winter ist ebenso eine mögliche Erklärung für die gleichmäßig verteilten hohen Gesamtsäulendichten (neben der des fehlenden bzw. verminderten OH's in der Polarnacht).

Bei Formaldehyd ist wie schon im Sommer ein direkter Transport in die hohen Breiten ausgeschlossen. In den mittleren Breiten herrscht im Gegensatz zum Polargebiet keine Polarnacht, so daß die Lebenszeit nach Ausstoß aus den Quellen in die Atmosphäre nur wenige Stunden beträgt (im Gegensatz dazu hat CH_2O in der Arktis selbst eine Lebensdauer von 600 Tagen). Die Transportzeit von den Quellen in die Arktis ist somit wiederum länger als die Lebenszeit, was einen Transport ausschließt. Die Vorläufersubstanzen und deren Reaktionen unter Sonnenlichtbedingungen werden auch in dieser Jahreszeit Formaldehyd lokal bzw. regional bilden. Die fehlende Photochemie in der Arktis und die dadurch nicht stattfindende Formaldehyd-reduzierende Oxidation dieses Gases erklärt die maximalen Werte und die hohe Lebensdauer.

Nach dem Sonnenaufgang im Frühjahr setzen photochemische Prozesse ein, die bei CH_2O zur Konzentrationserhöhung und bei C_2H_2 zur Minderung beitragen. Das Frühjahr ist gekennzeichnet durch starken Luftmassentransport vom eurasischen Kontinent in die Arktis. Der eintretende Wechsel zwischen Polartag und -nacht, die daraus resultierende starke Strahlungsbilanzschwankung sowie die sich ändernden Transportwege von den Quellregionen machen diesen Zeitraum für Untersuchungen interessant.

Die Änderungen in der Spurengaskonzentration können sowohl durch die Strahlungsbilanz als auch den Transport hervorgerufen sein.

Die Strahlungsbilanz ist bei Frühjahrsbeginn noch negativ. Die Oberfläche ist noch stark abgekühlt. Dadurch kann sich eine stabile Luftschicht ausbilden, welche von starken Inversionen gekennzeichnet ist. Diese Inversion trennt die Reibungsschicht der Atmosphäre (planetare Grenzschicht) von der freien Atmosphäre. Kennzeichen solcher stabilen Lagen ist schwacher Wind, so daß kaum horizontale und vertikale Austauschprozesse stattfinden, Transportvorgänge also eingeschränkt sind. Mit fortschreitendem Frühjahr nimmt die Sonnenstrahlung zu, damit werden die photochemischen Vorgänge und die Turbulenz angeregt. Die Spurengaskonzentrationen werden somit ebenfalls beeinflusst. Im Mai ist die Strahlungsbilanz positiv. Beim C_2H_2 ist ein starker Abwärtstrend in der Konzentration, vorwiegend durch das OH-Angebot, zu sehen.

In den Windrosen für Acetylen erkennt man eine schwache Abhängigkeit mit der Südost- und Südrichtung der Luftmassen, was einem Transport vom eurasischen Kontinent entsprechen kann. Die Beziehungen müssen nach der Höhe ihrer Gesamtsäulendichte im April angesiedelt sein. In diesem Monat ist eine transportabhängige Einflußnahme der Quellen von den Zirkulationsverhältnissen her möglich. Auch ist der Abbau der ankommenden Acetylenmengen durch die Photochemie / Oxidation noch nicht so stark ausgeprägt wie im Sommer.

Das Formaldehyd kann auch im Frühjahr nicht direkt in die Arktis transportiert werden, so daß die Ergebnisse der Trajektorienberechnungen, wie schon in den anderen Jahreszeiten, auf einen indirekten Transport zurückzuführen sind.

In diesem Fall handelt es sich jedoch nicht nur um Propen oder Buten als organische Vorläufersubstanz, sondern auch um DiMethylSulfid, einem organischen Stoff der vorwiegend durch die Algenproduktion im Nordatlantik (die Hauptquellen sind die Sargassasee und Grönlandsee) entsteht. Durch den Ozean-Atmosphäre-Austausch gelangt DMS in die Troposphäre. Durch Transportvorgänge kann es dann bis in die Arktis gelangen. Durch die Oxidation des DMS (Reaktion R.2.2.23.) in der Polarregion bildet sich CH_2O , was zu den ansteigenden Werten beitragen kann. Beleg für die verstärkte DMS-Produktion im Nordatlantik lieferte (Simo *et al.*, 1999). Sie fanden im Frühling maximale DMS-Werte.

Erhöhte Frühjahrswerte in der arktischen Atmosphäre stellte (*Kleefeld, 1998*) fest. Somit ist der obengenannte Bildungsprozeß von Formaldehyd über DMS in begrenztem Maße möglich. Den Beweis dafür müssen die Chemietransportmodelle erbringen. Daß Kohlenmonoxid (CO) in der Arktis keinerlei Abhängigkeiten von der Herkunft der Luftmassen aus dem nordamerikanischen und eurasischen Raum zeigt, daß in der arktischen Troposphäre eine gute CO-Durchmischung vorliegt, und die auftretenden CO-Maxima nicht von Ferntransport herrühren.

Indirekt wirkende Prozesse

Im Zusammenhang mit dem Troposphären-Stratosphären-Austausch und dem Transport der Luftmassen in die Arktis kann der Einfluß der Quasi Biennial Oscillation (QBO) auf die troposphärische Zirkulation und damit auf die Spurengase genannt werden.

So werden nach einer synoptisch-statistischen Untersuchung von (*Geb, 1966*) die oben bereits angesprochenen blockierenden Hochs mit einer Lebensdauer von mindestens drei Tagen im europäischen Raum von der QBO beeinflusst, wenn eine gut entwickelte QBO-Ostphase in der 20 hPa – Druckfläche vorliegt. Beim Übergang von Ost- zu Westphasen treten danach noch überdurchschnittlich viele Blockierungen auf. Diese Blockierungen wirken sich wie oben bereits genannt auf den Spurengastransport aus.

In einer weiteren Arbeit von (*Ebdon, 1975*) wurden QBO-Einflüsse auf die nördhemisphärische troposphärische Zirkulation in den Monaten Januar, April, Juli und Oktober untersucht. Im Ergebnis ergab sich, daß bei QBO-Ostphasen für Januar eine deutliche Abschwächung des meridionalen Druckgradienten auftritt, was zur Abschwächung der westlichen Strömungskomponente in den nördlichen Breiten führt. Für die starken QBO-Westphasen ergab sich ein völlig anderes Bild. Im Mittel führten diese zu einer stärkeren Ausprägung des Islandtiefs, wodurch die westliche Strömung verstärkt wird (Modellstudien von (*Giorgetta, 1996*) zeigen bei 5 % - Irrtumswahrscheinlichkeit signifikante Beziehungen im Juli und September). Für die Spurengase kann dies bedeuten, insofern sie noch nicht ausgerechnet oder abgebaut sind, daß diese im Sommer vom nordamerikanischen Raum über den Atlantik transportiert werden und durch die Ablenkung der Luftmassen in die Arktis gelangen können.

Nach (*Heise, 1998*) hat die QBO-Ostphase eine bedeutende Wirkung auf die Strömungs- bzw. Wetterverhältnisse. Sie verstärkt nicht nur die tropische Konvektion und Absinkprozesse in den Subtropen, sondern wirkt auch auf das Wettergeschehen in den nördlichen Breiten.

Im Winter wird, hervorgerufen durch die Südwärtsverlagerung der globalen Druckgürtel, das Azorenhoch verstärkt. Der meridionale Druckgegensatz über dem Atlantik erhöht sich dadurch und niederschlagsreiches Wetter ist die Folge.

Dieser Aspekt kann Bruchstück der Erklärung für die Gleichverteilung der Spurengase in der Sektorenanalyse sein. Infolge dieses Wetters und des damit verbundenen teilweisen Ausregens der Spurenstoffe (im erweiterten Sinne für Spurengase) aus den nach Spitzbergen transportierten Luftmassen treten nur schwache Abhängigkeiten zwischen Gas-konzentrationen und der Luftmassenherkunft auf.

Es läßt sich feststellen, daß die QBO zwar keinen direkten Einfluß auf die Spurengasverteilung in der Arktis hat. Durch die Einflußnahme auf die troposphärische und stratosphärische Zirkulation und die daraus resultierende Wetterbeeinflussung in den mittleren und nördlichen Breiten wirkt sie jedoch indirekt auf die troposphärische Spurengaskonzentration etwa von Acetylen ein.

In diesem Zusammenhang der indirekten Einflußnahme sind auch die Meeresoberflächentemperaturen (Sea Surface Temperature (SST)) der Ozeane, insbesondere des Nordatlantiks, zu nennen. Wie die QBO wirken diese auf die troposphärische Zirkulation (*Rodewald, 1955, 1972, Hupfer, 1988, 1996, Harno, 1991, Malberg und Bökens, 1993,*

Malberg und Fratessi, 1995, Albrecht, 1998), so daß eine Einflußnahme auf die troposphärische Spurengasverteilung in der Arktis nicht ausgeschlossen werden kann. Für die Nordatlantische Oszillation (North Atlantic Oscillation (NAO) = Druckindex zwischen Azorenhoch und Islandtief) (*Detmann, 1992, 2000, Hurrell, 1995*) gilt ähnliches wie für die QBO und SST.

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Analyse des minimalen Abstandes sei die Vermutung genannt, daß ein direkter Spurengaseintrag (ohne Umwege) in die Arktis kaum stattfinden wird. Die schwachen Abhängigkeiten der Sektorenanalyse für Spitzbergen lassen teils ebenfalls diese Vermutung zu. Ein direkter Weg der belasteten Luftmassen in die Arktis würde sicherlich eine bessere Abhängigkeit zwischen der Luftmassenherkunft und der Spurengaskonzentration, etwa bei C_2H_2 , erkennen lassen. Die anthropogen verunreinigten Luftmassen würden schneller in die Polargebiete geführt und unterwegs nicht stark modifiziert. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß gerade der Transport über die Meere / Ozeane, hervorgerufen durch die oben genannten Zirkulationsmuster, Luftmasseneigenschaften verändert. Das heißt, reine Meeresluft mischt sich mit verschmutzter Luft. Dieser Aspekt wirkt sich unvorteilhaft auf die Analyse aus.

Potsdam

Die Betrachtung der Ergebnisse der Sektorenanalyse für *Potsdam* sei nur kurz ausgeführt. Die Vielzahl der vorab beschriebenen Vorgänge läßt sich im allgemeinen auch auf diese Ergebnisse anwenden. Zudem ergibt sich ein ähnliches Bild wie in Spitzbergen. Transportphänomene können wiederum eingeschränkt bei Acetylen, und hier zusätzlich noch bei Ethan (C_2H_6) gedeutet werden. Die Abhängigkeit Luftmassenherkunft / Spurengas zeigt sich im SE - bis S - Sektor. Ein Herantransport von Acetylen und Ethan aus ost- und südost-europäischen Regionen ist denkbar. Somit liegen die Quellen unmittelbar in den mittleren Breiten unseres Kontinents. Dies bestätigt auch der (*Immissionsschutzbericht des Landes Brandenburg, 1998*). Dort werden für Brandenburg anthropogene Quellen in Polen und Tschechien angegeben. Quellen von Industrieanlagen im Land selbst und den angrenzenden Bundesländern werden ausgeschlossen, weil von 1991 bis heute die Emissionen bis auf die Nachweisgrenze abgenommen haben. In Zusammenhang mit dem Jahresgang (s. Kapitel 7.1.) der genannten Spurengase kann angenommen werden, daß gerade im Sommer keine transportbedingte Einflußnahme auf die *Potsdamer* C_2H_2 / C_2H_6 - Konzentration erfolgt, bzw. sich bemerkbar macht. Sichtbar wird es in dem Minimum im Sommer. Prinzipiell wäre ein Transport durch die längere Lebensdauer (bei Acetylen ca. 20 Tage) möglich. Im Winter ist der Transport durch die lange Lebenszeit und die im Vergleich dazu kürzere Transportzeit möglich. Abbauprozesse, etwa Photochemie, laufen eingeschränkt ab, was die Heranführung der Spurengase begünstigt.

Für Formaldehyd kann gleiches gesagt werden wie in Spitzbergen. Seine Lebenszeit ist hier ganzjährig zu kurz, bedingt durch die Photochemie, um transportiert zu werden. Die Gleichverteilung in den Windrosen deutet darauf hin, daß kein Transport von Formaldehyd erfolgt. Die Bildung muß vor Ort über Vorläufersubstanzen, etwa Propen, erfolgen. Außerdem ist in den mittleren Breiten gegenüber der Arktis ein größeres Methanangebot vorhanden. Deshalb kann über die Methanoxidation lokal mehr Formaldehyd gebildet werden, als in Spitzbergen. Transportphänomene leisten auch hier keinen Beitrag zur Konzentration. DMS-Transporte können aufgrund der geographischen Lage ausgeschlossen werden.

In den Darstellungen für Kohlenmonoxid ist in beiden Druckschichten eine sehr schwache Abhängigkeit der CO-Gesamtsäulenkonzentration von der SE-Anströmungsrichtung der Luftmassen ersichtlich. Hier gilt die gleiche Aussage wie für C_2H_2 / C_2H_6 . Transport kann von

Quellgebieten in südöstlicher Richtung (Polen und Tschechien, „schwarzes Dreieck“) erfolgen.

Die SE-Komponente für *Potsdam*, Berlin und das Umland ergibt sich aus der Lage der Hochdruckgebiete über Polen. An deren Vorderseite herrscht eine südöstliche Windrichtung. Dadurch werden aus den polnischen Industrieregionen (etwa Kattowice) verschmutzte Luftmassen nach Brandenburg transportiert. Mittels des im Sommer 1998 durchgeführten Feldexperiments BERLIOZ (Berliner Ozon) wurde eine südöstliche Anströmung auf Berlin und Brandenburg festgestellt (Immler, 1999). Die Meßergebnisse zeigten bei dieser Windrichtung, also aus den oben genannten Gebieten, in Berlin / Brandenburg erhöhte Werte an anthropogenen Spurenstoffen, wie troposphärisches Ozon, Stickoxiden (NO_x) und Kohlenmonoxid.

Mit der Berechnung und den Aussagen der Sektorenanalyse für *Potsdam* deckt sich dieses BERLIOZ - Ergebnis.

Für die Kohlenmonoxidgesamtsäulen spiegelt die Analyse eine gute Durchmischung der Troposphäre, die auf einem hohen Konzentrationsniveau liegt, wieder.

Zusammenfassung

Zusammenfassend wird die Luftmassenanalyse mittels troposphärischer Trajektorien wie folgt eingeschätzt:

Durch die obige Analyse konnte kein definitiver Nachweis über eine Abhängigkeit zwischen troposphärischen Gesamtsäulendichten und der Herkunft der Luftmassen, insbesondere von anthropogenen Quellgebieten, erbracht werden. Zwar zeigten sich in einigen der betrachteten Zeiträume schwache Beziehungen, jedoch sind diese nur als Anhaltspunkte zu verstehen. Von einem direkten Transport der anthropogen belasteten Luftmassen in die arktische Region kann meistens nicht ausgegangen werden. Viel mehr werden die Luftmassen über Umwege in die Arktis geführt. Dies führt dazu, daß die in Spitzbergen ankommenden Luftmassen ihren ursprünglichen Charakter verändert haben. Dies wirkt sich auch auf den Spurengasgehalt in der Luftmasse aus. Photochemie und Auswaschung vermindern die ursprünglich emittierte Konzentration dieser variablen und kurzlebigen Spurengasen. Eine Vielzahl von meteorologischen Vorgängen kann sich auf den Spurengasgehalt einer Luftmasse auswirken. Diese in Beziehung zum Spurengas zu stellen wurde hier versucht. Im Vergleich dazu ist für Aerosole eine Vorzugsrichtung der Luftmassen nach Spitzbergen zu sehen. Grund dafür sind der Teilchencharakter, die längere Lebenszeit, sowie das Vorhandensein der Aerosole in einer Luftschicht zwischen 2 und 3 km..

Das Ergebnis für Spitzbergen läßt den Schluß zu, daß die troposphärischen Spurengase in der arktischen Atmosphäre gut durchmischt sind, und die *Koldewey-Station* als repräsentative Station für die atmosphärischen Bedingungen in der hohen Arktis angesehen werden kann.

Im Vergleich mit anderen Arbeiten konnten Unterschiede und Gemeinsamkeiten festgestellt werden.

Die Ergebnisse sind auch mit auf die kurze Datenreihen der Spurengasmessungen in Spitzbergen und *Potsdam* zurückzuführen. Gerade in *Potsdam* liegen bisher nur ca. 50 Messungen vor, so daß gesicherte Aussagen überhaupt nicht möglich sind. Der Aussagewert der Ergebnisse wird daher eingeschränkt (siehe dazu auch Kapitel 7.1.). Die troposphärischen Trajektorien unterliegen einem Fehler. Wie zu Beginn des Abschnittes angeführt, beträgt die Abweichung des Windfeldes pro Tag 5 %, d.h. nach 5 Tagen ist sie 25 %. Daher weisen die Trajektorien nach 5 Tagen einen großen Fehler auf und eignen sich nur noch bedingt für Analysen.

Als Anhaltspunkte für die durchgeführten Modellstudien, deren Ergebnisdarstellung im nächsten Kapitel folgt, stellen die Ergebnisse aus der Trajektorienanalyse eine Hilfe dar.

7.5. Vergleich der CH₂O-Messungen mit den Ergebnissen eines Boxmodells

In den vorangegangenen Ausführungen wurden die experimentell bestimmten Variationen von troposphärischen Spurengasen dargelegt und interpretiert. Durch die Beobachtungen können die chemischen und dynamischen Vorgänge und Phänomene jedoch kaum vollständig erfaßt werden, da die dazu nötige hohe räumliche Auflösung mit Meßpunkten über ausreichend lange Zeiträume nicht erreichbar ist.

Um dennoch aus der Kenntnis bestimmter Randbedingungen, aus den experimentellen Beobachtungen und unter Berücksichtigung physikalischer und chemischer Gesetzmäßigkeiten ein vollständiges bzw. verbessertes Bild der Prozesse zu gewinnen, wurden Modelluntersuchungen mittels eines am *IfT Leipzig e.V.* implementierten Boxmodells (*Knoth und Wolke, 1995*) (siehe Kapitel 6) durchgeführt. Dabei war es Ziel die gemessenen Spurengaskonzentrationen mit den Simulationsrechnungen zu vergleichen. Die Untersuchungen wurden für beide Polarregionen, *Potsdam* und für die Polarsterntaverse angestellt.

Für den Vergleich wurden die Formaldehyd-Messungen in *Ny-Ålesund* (78.9° N, 11.9° E), *Fairbanks* (64.8° N, 147.6° W), an der *Neumayer-Station* (70.8° S, 8.4° W), der Station *Mc Murdo* (77.8° S, 166.7° E), in *Potsdam* (53.0° N, 12.9° E), am *JPL* (34.2° N, 118.2° W) und während der „*Polarstern*“-Expeditionen ANT XIV-1, ANT XVII-1-2 und ARK XI-1. Zusätzlich wurden die insitu Messungen von CH₂O während ANT XIV-1 und von der *Neumayer-Station* herangezogen. Für die anderen drei Spurengase erfolgten keine Modellrechnungen, da diese im Chemieblock des Modell nicht befriedigend wiedergegeben werden oder nicht enthalten sind.

Die Simulationsrechnungen für die Stationen in beiden Polargebieten und die Polarsterntaverse erfolgten ohne Verwendung von anthropogenen Emissionen. Dem Modell wurde eine reine, marine Hintergrundatmosphäre vorgegeben, was dem tatsächlichen Atmosphärenzustand dieser Regionen nahe kommt. Für *Potsdam* und das *JPL* entsprechen die Hintergrundkonzentrationen denen für mesoskalige Modellläufe am *IfT* verwendeten Spurenstoffkonzentrationen. Diese beinhalteten keine Emissionen. Jedoch wurde eine mit erhöhten Spurengaskonzentrationen belastete Atmosphäre angenommen. So daß auch für diese Region einigermaßen realistische atmosphärische Randbedingungen vorlagen.

Desweiteren mußten die Lufttemperatur, die Feuchte und Luftdruck, sowie die geographischen Koordinaten und der Tag des Jahres als Randbedingung angegeben werden, um ein vollständiges Ensemble von Ausgangsbedingungen vorliegen zu haben. Die Modellrechnungen erfolgten für einen kompletten Jahresgang an den Meßorten *Neumayer-Station*, *Mc Murdo*, *Potsdam*, *JPL*, *Fairbanks* und Spitzbergen, sowie für alle Meßorte der Schiffsexpeditionen ANT XIV-1, ANT XVII-1-2 und ARK XVI-1.

Um die Empfindlichkeit des Modells zu testen, wurde eine Sensitivitätsstudie durchgeführt. Dazu wurde im Modell die Methankonzentration um 10, 20 und 50 % erhöht und anschließend die Formaldehydkonzentration simuliert. Die 10 %-ige Erhöhung wurde gewählt da die Meßgenauigkeit in diesem Rahmen liegt. Die anderen beiden Erhöhungen sind deshalb ausgewählt worden, um zu testen, ob mehr CH₄ mehr CH₂O bildet. Es ergab sich jedoch, daß bei allen drei Methan-Erhöhungen die Formaldehydwerte um 2-3 % höher gegenüber denen mit mariner Atmosphäre lagen. Somit kann gesagt werden, daß im Modell bei einer Methanerhöhung um 10 % die Formaldehydbildung durch die Methanoxidation abgesättigt ist. Höhere Methankonzentrationen wirken sich im Modell nicht steigend auf die Formaldehydbildung aus. Ursache dafür kann sein, daß das bereitgestellte Methan vom OH nicht mehr umgesetzt wird, d.h. die OH-Konzentrationen für die Methanoxidation nicht ausreichend sind.

Im nachfolgenden Text werden nun die Messungen und die Simulationsrechnungen der obengenannten 6 Regionen einzeln abgehandelt.

7.5.1. CH₂O-Variationen und Modellrechnungen

Der Jahresgang von Formaldehyd in Spitzbergen, *Fairbanks*, *Potsdam*, am *JPL* in *Pasadena* und in der Antarktis (*Neumayer-Station* und *Mc Murdo*), sowie die Breitengradabhängige CH₂O-Variation während dreier Schiffsexpeditionen mit dem Forschungsschiff „*Polarstern*“ sind mittels des Boxmodells simuliert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen worden. Die Simulationen und Berechnungen des Mischungsverhältnisses erfolgten für eine dem jeweiligen Meßort entsprechenden Mächtigkeit der Troposphäre. Diese richtete sich nach der Tropopausenhöhe über dem Meßort.

Um die FTIR-Messungen mit den Modellergebnissen vergleichen zu können, wurden die Gesamtsäulen in Mischungsverhältnisse (VMR in **part per bi/trillion volume = ppb(tv)**) umgerechnet. In Formel (G.7.5.1.1.) ist die angewendete Umrechnung der Gesamtsäulendichten in Mischungsverhältnisse gezeigt:

$$VMR_{\text{mittHS}} = \left(\frac{\left(\int_0^{h_x} \mu \rho \, dh \right) \cdot msf}{\int_0^{h_x} \rho \, dh} \right) \cdot 10^{9/12} \quad (G.7.5.1.1.)$$

In obiger Formel stehen: VMR_{mittHS} für das mittlere Mischungsverhältnis in einer gewählten Höhengschicht, μ für das VMR am Boden, ρ für die Luftdichte, h_x für die Obergrenze der Höhengschicht, *msf* für die multiplikativen Skalierungsfaktoren, h für die Höhengschicht, 10^9 für billion und 10^{12} für trillion.

Für Ausführungen zum VMR sei an dieser Stelle auf das Kapitel 5 hingewiesen.

Zusätzlich zu den FTIR-Messungen der Schiffsexpeditionen ANT XVII-1-2- und ARK XVI-1 sind die CH₂O-Daten der FTIR-Messungen der Expedition ANT XIV-1 sowie die insitu Daten (*Weller, 2000, pers. Mit.*) von Formaldehyd, gemessen während ANT XIV-1, verwendet worden. Die insitu Messungen an der *Neumayer-Station* von 1997-1999 von (*Riedel et al., 1997, Riedel, 1999*) sind zum Vergleich der antarktischen FTIR-Daten verwendet worden. Die insitu Daten sind in Mischungsverhältnissen angegeben und konnten somit direkt mit den Modellwerten verglichen werden.

Zur Verdeutlichung der Fahrtrouten von ANT XIV-1, ANT XVII-1/2 und ARK XVI-1, entlang dieser die Simulationen angestellt wurden, sind in den Abbildungen 7.5.1.1.a. und 7.5.1.1.b. die Schiffskurse dargestellt. Für die Interpretation der Schiffsmessungen werden beide Abbildungen herangezogen.

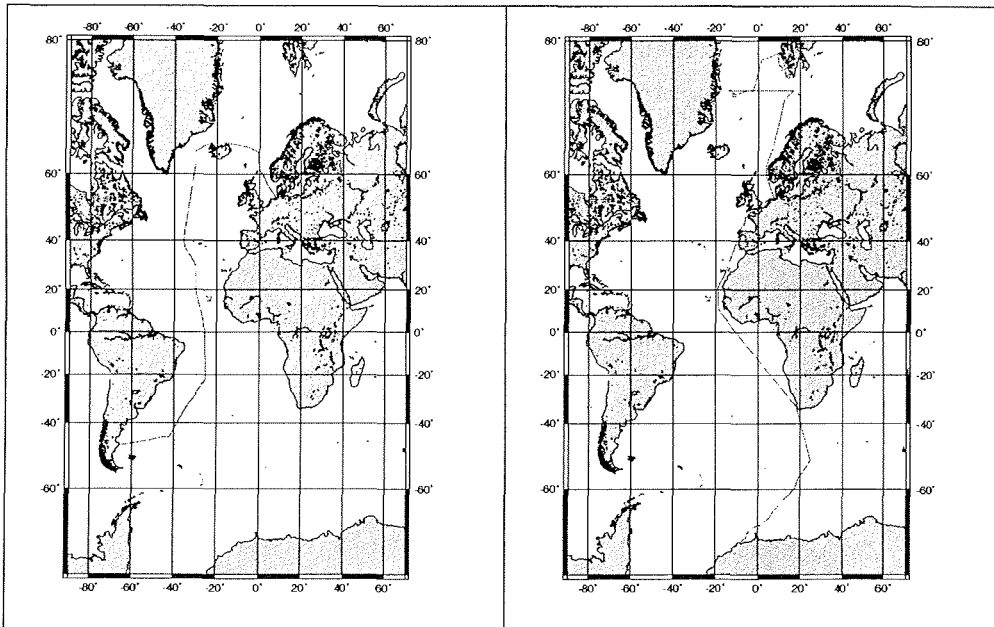


Abbildung 7.5.1.1.a. und b.: Schiffskurs des Forschungsschiffes „Polarstern“ während der Expeditionen ANT XIV-1 (Abb. 7.5.1.1.a.) und ANT XVII-1/2 sowie ARK XVI-1 (Abbildung 7.5.1.1.b.).

Zur besseren Verdeutlichung des Vergleichs Messung-Modell ist die mittlere monatliche, bzw. für die Schiffsexpeditionen, breitengradabhängige Abweichung der Simulation von der Messung in Prozenten berechnet worden. Abbildungen hierzu finden sich in der Erläuterung der Ergebnisse der einzelnen Simulationsläufe. Die nachfolgenden Gleichungen (G.7.5.1.2.) und (G.7.5.1.3.) zeigen die Berechnung der mittleren Abweichung Messung-Modell:

$$MA = \frac{1}{n_{ges}} \cdot \sum_{i=1}^{n_{ges}} m \quad (G.7.5.1.2.)$$

$$m = \left(\frac{x_{mes} - x_{mod}}{x_{mes}} \right) \cdot 100 \quad (G.7.5.1.3.)$$

In der ersten der beiden Formeln steht MA für mittlere monatliche/breitengradabhängige Abweichung in Prozent, n_{ges} für die Gesamtanzahl der Messungen in einem Monat und m für mittlere Abweichung in Prozent.

In der zweiten Formel sind x_{mes} die gemessenen Werte von CH_2O und x_{mod} die simulierten CH_2O -Werte an einem der Meßorte.

Um die Streuung zu berücksichtigen wurde zu den mittleren Werten der Abweichung die Standardabweichung mittels Formel (G.7.5.1.4.) berechnet.

$$S = \sqrt{(\Delta x)^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2} \quad (G.7.5.1.4.)$$

Hier steht $S = \sqrt{(\Delta x)^2}$ für die Standardabweichung, n für die Anzahl der berücksichtigten Fälle, x_i für die Einzelwerte und x_m für den Mittelwert der Einzelwerte. Die Fehlerbalken sind in den Abbildungen der mittleren Abweichung graphisch dargestellt.

Im folgenden Text werden die Ergebnisse aus den Modellrechnungen dargestellt. Es wird versucht, Erklärungen für die Unterschiede in Modell und Messung zu geben.

In den Abbildungen 7.5.1.2.a.-c. bis 7.5.1.5.a.-c., sowie 7.5.1.7.a.-c. sind die Messungen mit den korrespondierenden Modellrechnungen für den Jahresgang, die Abweichungen Messung-Modell sowie die CO-Messungen (als Indikator für anthropogene atmosphärische Verunreinigung) für die genannten Stationen gezeigt. Für die Polarsternexpeditionen 1996 und 1999/2000 wurde die Breitengradabhängige Variation von CH_2O simuliert. Die Abbildungen 7.5.1.6.a.-c. zeigen die Breitengradabhängige Variation von Formaldehyd, gemessen während der genannten drei Schiffsexpeditionen, die Abweichung Messung-Modell und die CO-Messungen. Die Abbildung 7.5.1.6.a. wird benötigt, um den Unterschied einerseits zwischen den Meßergebnissen selbst und andererseits zwischen den Modellsimulationen besser zeigen und erklären zu können.

Ny-Ålesund, Spitzbergen und Fairbanks/Alaska

Die Abbildungen 7.5.1.2.a.-c. zeigen den Vergleich von FTIR-Messungen und die korrespondierenden Modellsimulationen für *Ny-Ålesund* (79° N , 12° E), die prozentuale mittlere Abweichung Messung-Modell sowie die gemessenen CO-Mischungsverhältnisse. Die gemessenen CH_2O und CO-Werte sind täglich gemittelte Mischungsverhältnisse in der Höhenschicht 0 bis 7.5 km, die aus den Gesamtsäulendichten nach Formel (G.7.5.1.1.) errechnet wurden. Die simulierten Werte sind täglich gemittelte Mischungsverhältnisse in der freien Troposphäre über Spitzbergen. Für die Simulation wurde das Jahr 1999 ausgewählt. In diesem Jahr lagen die meisten Messungen vor. Für den Vergleich bzw. die Bestimmung der mittleren monatlichen Abweichung Messung-Modell sind alle gemessenen Daten von 1992-2000 herangezogen worden.

Zusätzlich zur Simulation für die Höhenschicht 0-7.5 km wurde eine für 0-10.5 km durchgeführt. Im Vergleich zur Simulation 0-7.5 km ergaben sich jedoch keine Änderungen in den CH_2O -Beträgen. Dies zeigt, daß keine Höhenabhängigkeit von CH_2O in der Schicht 7.5 km-10.5 km im Modell auftritt. Somit laufen alle Formaldehyd-bildenden Prozesse bis 7.5 km Höhe ab. Eine Betrachtung von Höhenschichten über 10.5 km ist nicht nötig, weil alle für CH_2O relevanten Vorgänge in der Troposphäre ablaufen.

In der Abbildung 7.5.1.2.a. sind jedoch alle Messungen von 1992-2000 und die Simulation für 1999 dargestellt, weil in einer alleinigen Abbildung der Messungen von 1999 und der Modellrechnungen die sekundären Maxima im arktischen Winter (um den 20. Tag und um den 350. Tag) und Frühjahr (um den 90.Tag) nicht erfaßt werden.

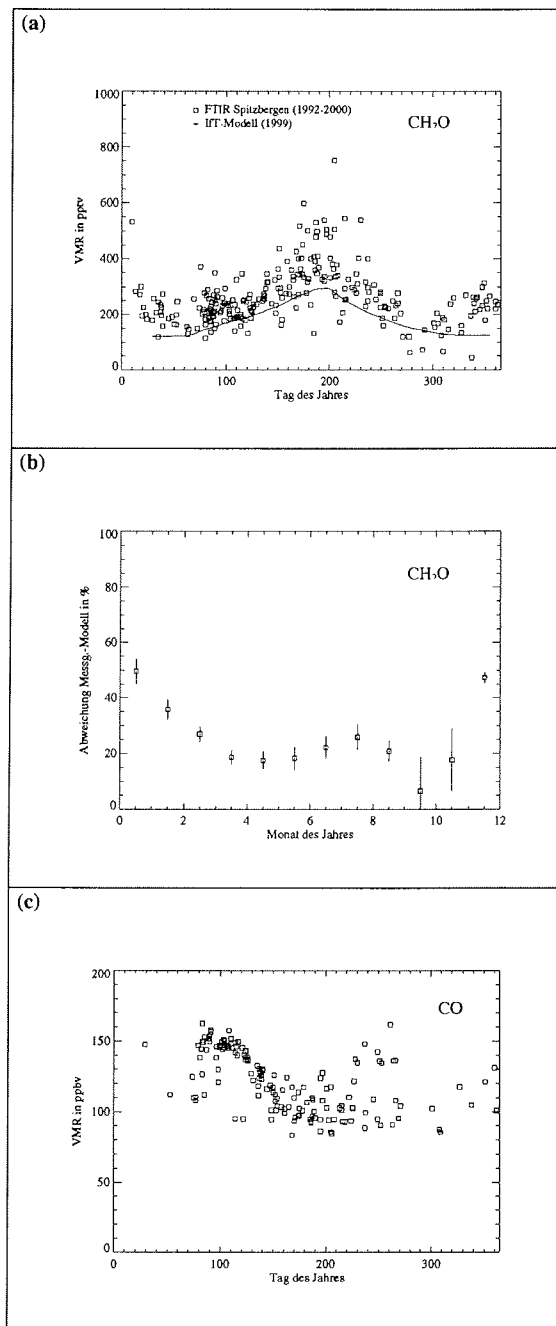


Abbildung 7.5.1.2.a.-c.: a.: Gemessene jahreszeitliche Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre (0 - 7.5km) von Formaldehyd in Spitzbergen (\square) für 1992-2000 im Vergleich mit der simulierten Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre in Spitzbergen (—) für 1999. Beide Datenreihen bestehen aus täglich gemittelten Werten. b.: Mittlere monatliche Abweichung Messung-Modell in Prozent, bestimmt nach Formel (G.7.5.1.2.). c.: Gemessene jahreszeitliche Variation des Mischungsverhältnisses von CO in der freien Troposphäre (0-7.5 km) in Spitzbergen, hier dargestellt als Indikator für die anthropogene atmosphärische Verunreinigung.

Die Simulation zeigt einen schwächer ausgeprägten Jahresgang für CH_2O als die Messungen. Das Maximum im arktischen Sommer sind in Modell und Messung erfaßt. Die sekundären Maxima im Winter und Frühjahr werden vom Modell nicht wiedergegeben. Alle simulierten Werte liegen tiefer als die gemessenen. Abbildung 7.5.1.2.a. zeigt dies deutlich. Das simulierte Sommermaximum ergibt bis zu 80 % des gemessenen Maximums im Sommer, erkennbar ist dies in Bild 7.5.1.2.b.. Dort ist eine kontinuierliche Abnahme des Unterschieds Messung-Modell vom Winter zum Sommer und wieder eine Zunahme zu Winter hin sichtbar. Der Vergleich der Modellergebnisse mit CH_2O -insitu-Daten (Solberg, 2000, pers. Mit.), gemessen am Zeppelinobservatorium des NILU in Ny-Ålesund, zeigt ebenfalls niedrigere modellierte Werte.

Das Modell verwendet die Methanoxidation, eine marine Hintergrundatmosphäre und keine Emissionen. Das heißt, durch die Methanoxidation wird mehr als dreiviertel des Formaldehyds gebildet. Der Einfluß von direkten anthropogenen Quellen kann ausgeschlossen werden, infolge der zu kurzen Lebenszeit des CH_2O . Die Transportzeit in die Arktis ist länger als die Lebensdauer dieses Spurengases.

Für die fehlenden Prozente wird angenommen, daß die folgenden vier Prozesse einen Beitrag erbringen:

1. Die Photooxidation von NMHC's und DMS im arktischen Frühling. Das DMS wird durch Algen produziert und im Nordatlantik transportiert. Durch den turbulenten Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre gelangt es in letztere. Besonders im Frühjahr werden im Nordatlantik (Simo *et al.*, 1999) und in der arktischen Atmosphäre (Kleefeld, 1998) (125 pptv) DMS-Maxima gefunden. Dies deutet auf einen Transport vom Nordatlantik in die Arktis hin. Eine weitere DMS-Quelle ist das Eis selbst. In ihm sind Algen enthalten, die das DMSP, dem DMS-Vorläufer, bilden. Über das Eis wird dieses freigesetzt und gelangt in die Atmosphäre. Somit trägt es zum arktischen DMS-Haushalt bei. Im südlichen Polargebiet ist dieser Prozeß bedeutend stärker ausgeprägt. Bei der Betrachtung der Simulationen und Messungen für die Antarktis wird noch genauer auf diesen Aspekt eingegangen.
2. Die Oxidation von Isopren (C_5H_8), Ethen (C_2H_4) und Propen (C_3H_6) unter Sonnenlichtbedingungen sei hier aus der obigen allgemeineren Formulierung der Photooxidation von NMHC's herausgezogen. Diese drei Gase tragen einen nicht unerheblichen Anteil für die Klärung der fehlenden Prozente. Über ihre Photooxidation wird CH_2O gebildet. Diese Gase dienen somit als Vorläufersubstanzen für Formaldehyd. Durch ihre Lebenszeit werden sie regional in die hohe Arktis transportiert und reagieren dort besonders im Sommer. Die direkte Oxidation von CH_3OH spielt in der Arktis keine Rolle für die Bildung von CH_2O . Arlanders Untersuchungen (Arlander *et al.*, 1992, 1995) innerhalb der TROPOZ-II - Kampagne zu einer ähnlichen Problematik ergaben eine Abnahme der Methanolkonzentration und CH_2O -Bildung durch CH_3OH -Oxidation von den mittleren Breiten in die hohen Breiten.
3. Das Propen reagiert weiterhin mit NO (Stickstoffmonoxid). Dadurch kann ein Beitrag zur Konzentration des Formaldehyds erfolgen. (Riedel, 1994) hat diese Reaktion als Laborexperiment in einer Gaskammer unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Es gab sich als Reaktionsprodukt CH_2O (siehe dazu R.2.2.22.).
4. Die Hydratisierung von Formaldehyd (in der organischen Chemie als nucleophile Addition genannt) und die darauffolgende Bildung von Polyformaldehydhydraten ($\text{H}-\text{CH}_2\text{O}_n-\text{OH}$, meist als Tri- und Polyhydrate), langen stabilen Ketten, kann zur Formaldehydkonzentration beitragen (Schumann, 2000, 2001, pers. Mit.). Jedoch wird dieser Prozeß nicht ohne Katalysatoren, etwa Phenol, ablaufen (Schumann, pers. Mitt., 2000, 2001) Die CH_2O -Hydrate sind das Gasphasenprodukt der Hydratisierung, während das Formalin (Methanal = $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, eine maximal 46 %-ige wässrige Lösung) das Flüssigphasen-

produkt der Reaktion ist. Die Reversibilität der Bildungsreaktion ermöglicht es aus den Hydraten wieder CH_2O zu bilden, das dann zum Budget des Formaldehyds beiträgt.

Der Beweis für den Ablauf und den Beitrag dieser Reaktionen kann jedoch nicht mit dem Boxmodell erbracht werden. Dazu bedarf es eines Flüssigphasenchemiemodell. Ein möglicher experimenteller Beweis können Formaldehydkonzentrationen im arktischen Schnee oder Niederschlag in sein, siehe dazu etwa (Hutterli *et al.*, 1999).

Die sekundären Maxima im Winter werden vom Modell nicht erfaßt, weil es nur die Methanoxidation beinhaltet. Daher läßt sich für diese Nebenmaxima schließen, daß sie nicht von der Photochemie herrühren. Sie könnten durch den Prozess 4 verursacht werden. Transport von den mittleren Breiten in die Arktis kann ausgeschlossen werden. Das wenige Sonnenlicht in den mittleren Breiten ist bereits ausreichend das Formaldehyd zu zerstören. Transportprozesse innerhalb der arktischen Breiten spielen eher eine Rolle, da die fehlende Lichteinstrahlung in der Polarnacht Formaldehyd eine längere Lebensdauer haben läßt. Somit kommen im begrenzten Umfang regionale Quellen für Formaldehyd in Betracht. Die Abbildung 7.5.1.2.c. zeigt CO , als Indikator für anthropogene atmosphärische Verunreinigungen. In dieser Abbildung sind nur die Daten aus den Sonnenabsorptionsmessungen gezeigt. Im Winter sind zwar Messungen durchgeführt worden, jedoch waren diese Mondabsorptionsmessungen. Die daraus erhaltenen CO -Konzentrationen zeigen sehr große Fehlerbalken und sind von minderer Qualität aufgrund des schlechteren Verhältnisses S/N der Mondmessungen gegenüber den Sonnenmessungen, Ausführungen zu diesem Thema sind im Kapitel 4 und 5 zu finden. Im Früh- und Spätwinter sowie im frühen Frühjahr sind hohe CO -Mischungsverhältnisse erkennbar, so daß daraus zu schließen ist, daß in dieser Jahreszeit anthropogene Quellen begrenzt Einfluß nehmen. Somit verstärkt dies die obige Aussage zu den regionalen Quellen. Dieser Transport ist vom Modell nicht erfaßt. Die großen prozentualen Abweichungen im Bild 7.5.1.2.b. für die Wintermonate geben darauf Hinweis. Weiterhin zeigt der Vergleich mit den Potsdamdaten für CO , daß die Arktis von anthropogenen Emissionen belastet ist und daher nicht als Reinstluftgebiet anzusehen ist. Die kurzzeitigen Minima im Früh- und Spätwinter lassen sich durch die atmosphärischen Licht- und Chemieverhältnisse in dieser Jahreszeit erklären. Im Modell werden die Minima wegen der fehlenden Sonneneinstrahlung und der daraus resultierenden fehlenden Photochemie simuliert.

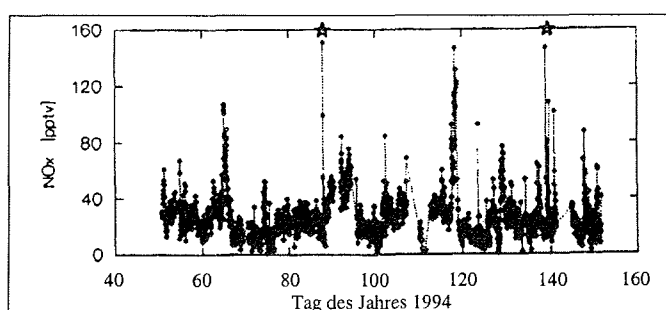


Abbildung 7.5.1.2.d.: Stündlich gemittelte Mischungsverhältnisse von NO_x , gemessen in Spitzbergen im Jahre 1994, aus (Beine *et al.*, 1996).

Die erhöhten Konzentrationen im Frühjahr (um den 90. Tag) sind darauf zurückzuführen, daß durch die einsetzende Sonnenstrahlung und die daraus resultierende Photooxidation von Methan und den NMHC's CH_2O verstärkt gebildet wird. Nach Messungen des NILU (Norsk Institutt for Luftforskning) auf dem Zeppelinberg in Ny-Ålesund (Solberg *et al.*, 2000, pers.

Mit.) treten im Winter Maxima der NMHC auf. Nach Einsetzen der Sonnenstrahlung im März werden diese hohen Winterwerte dann durch Photooxidation abgebaut und bilden erhöhte Formaldehydkonzentrationen. Dieser Überschuss an NMHC's aus dem Winter ist nach einiger Zeit beseitigt, so daß sich nach Absenken ein kontinuierlich wachsender Verlauf einstellt. Nach (Barrie, 1993) tritt in der Arktis durch Ferntransport aus den mittleren Breiten ein sekundäres Stickstoffoxid-Maximum im Frühjahr auf. In der Abbildung 7.5.1.2.d. aus (Beine et al., 1996) ist dies erkennbar. Dieses Maximum deckt sich vom Zeitraum mit dem arktischen Sekundärmaximum des CH_2O (C_2H_2 , CO , C_2H_6 zeigen abnehmende Werte). Dies läßt schließen, daß die hohen Formaldehydwerte und Stickstoffoxidwerte in Beziehung stehen. In Frage kommt der Prozeß 3, die Bildung von Formaldehyd über NO . Erhöhte NO -Konzentrationen lassen bei Reaktion mit Propen vermehrt CH_2O entstehen. Im Modell sind derartige Konzentrationen bzw. -erhöhungen nicht erfaßt und es fehlen, wie schon genannt, die nötigen chemischen Mechanismen im Modellformalismus. Die fehlenden Sommerprozente können mittels der Prozesse 2 und 3 erklärt werden. Der Hauptbildungsprozess ist jedoch die Methanoxidation.

Zu den fehlenden Prozenten sind, soweit es möglich war, grobe Abschätzungen über den Beitrag der einzelnen obengenannten Prozesse 1-3 angestellt worden. Dazu sind die Arbeiten von (Yin et al., 1990 und Ayers et al., 2000) herangezogen worden. In diesen sind Abschätzungen für andere geographische Orte enthalten.

Die Methanoxidation ergibt im Sommer ca. 80 % der Formaldehydkonzentration in der Arktis.

Für die Bestimmung der Anteile von Isopren, Propen und Ethen wurden die insitu Daten des NILU in Ny-Ålesund (Solberg et al., pers. Mit., 2000) verwendet. Aus diesen Mischungsverhältnissen sind die prozentualen Anteil an den fehlenden 20 % mit Hilfe der oben genannten zwei Arbeiten abgeschätzt worden.

In Spitzbergen beträgt die C_3H_6 -Konzentration ca. 80 pptv, der Anteil an den an der Bildung von CH_2O beträgt ca. 5 %. Der Fehlbetrag vermindert sich dadurch auf 15 %. Die Ethen-Konzentration von ca. 150 pptv in Spitzbergen verursachen ebenfalls nochmals eine Verminderung des übrig gebliebenen Fehlbetrags von 15 % um 5 %. Das Isopren mit ca. 5 pptv Konzentration in Ny-Ålesund kann ca. 8 % der restlichen 10 % erklären. Der geringe Restbetrag von ca. 2 % kann dem DMS zugeschrieben werden. Für den großen Unterschied im Winter der Beitrag zu den restlichen Prozente vorwiegend bei den NMHC's und dem regionalen Transport zu suchen.

Der Beitrag der CH_2O -Hydratisierung kann hier nicht abgeschätzt werden, da dazu ein Flüssigphasenchemiemodell nötig wäre. Außerdem existieren keine Angaben über die mögliche Menge des Formaldehydhydrats.

Als weiterer Vergleichspunkt für die Arktis wurde Fairbanks in Alaska (65°N , 148°W) herangezogen. Da der Ort, der nicht in arktischen Breiten gelegen ist, ähnlich arktische klimatische Verhältnisse wie Ny-Ålesund zeigt, werden die Ergebnisse an dieser Stelle kurz erläutert.

Die gemessenen Daten wurden von (G. Toon, 2000, pers. Mit.) zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um keinen gesamten Jahresgang, da die FTIR-Messungen im Rahmen der POLARIS - Kampagne 1997 durchgeführt worden sind. Somit beschränkt sich der Vergleich mit den Modellergebnissen auf diese Messungen. In den Abbildungen 7.5.1.3.a.-c. sind analog zu den Abbildungen 7.5.1.2.a.-c. die Ergebnisse der Messung und des Modell (a.), die prozentualen Abweichungen zwischen beiden Ergebnissen (b.) sowie die CO -Messungen aufgezeigt. Für die Berechnungen wurde wiederum eine Obergrenze für die atmosphärische Höhenschicht von 7.5 km gewählt.

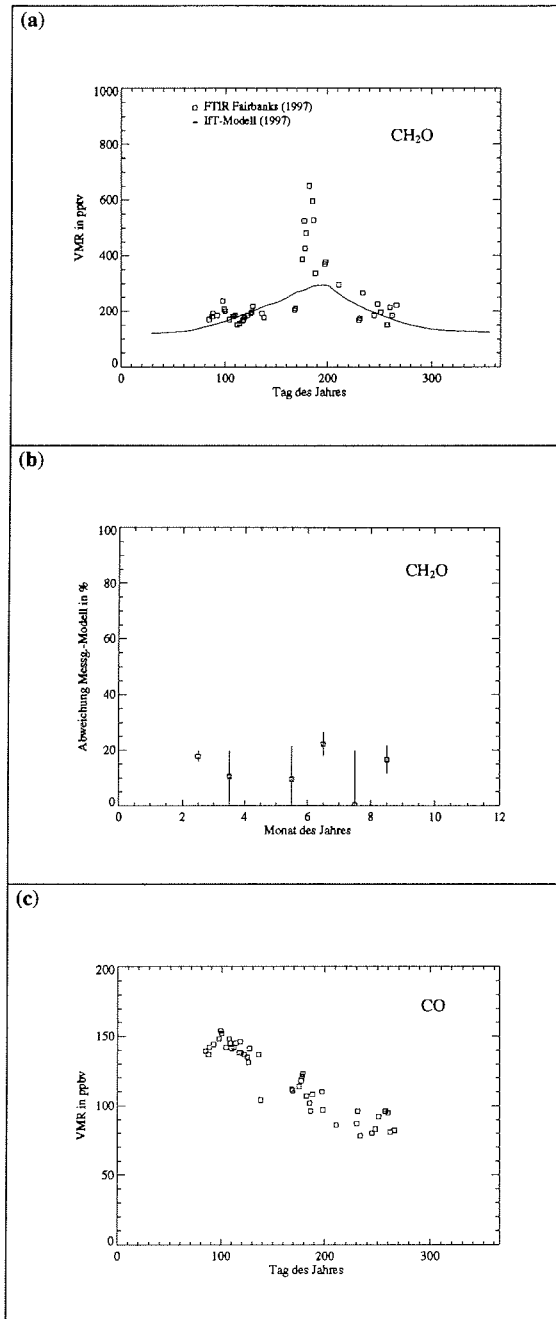


Abbildung 7.5.1.3.a.-c.: a.: Gemessene jahreszeitliche Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre (0 - 7.5km) von Formaldehyd in Fairbanks (\square) für 1997 im Vergleich mit der simulierten Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre in Fairbanks (—) für das gesamte Jahr. Beide Datenreihen bestehen aus täglich gemittelten Werten. b.: Mittlere monatliche Abweichung Messung-Modell in Prozent, bestimmt nach Formel (G.7.5.1.2.). c.: Gemessene jahreszeitliche Variation des Mischungsverhältnisses von CO in der freien Troposphäre (0-7.5 km) in Fairbanks, ebenfalls als Indikator für die anthropogene atmosphärische Verunreinigung gezeigt.

In den Bildern 7.5.1.3.a. und b. ist der Unterschied zwischen Modell und Messung zu sehen. Da kein kompletter gemessener Jahresgang von CH_2O in Alaska vorliegt, beschränkt sich der Vergleich der Ergebnisse auf den Meßzeitraum. Das Modell simuliert die Formaldehydkonzentration in etwa zu 75 %, was wiederum schließen läßt, daß dieser Betrag von der Methanoxidation herrührt. Der Rest wird anderen Prozessen zugerechnet, die für die Arktis bereits für Spitzbergen erläutert wurden. Auffallend ist das gemessene starke Konzentrationsmaximum im Sommer (um den 190. Tag). Dies wird nicht vom Modell erfaßt. Es ist somit nicht durch die Methanoxidation alleine verursacht. Es muß also einen starken biogenen Eintrag in der Region um Fairbanks gegeben haben, der das kurzzeitige markante Ansteigen von Formaldehyd verursacht hat. Vergleicht man die Messungen mit Spitzbergen für den gleichen Zeitraum, so ist dort kein solches Maximum zu sehen. Dies bestätigt, daß es sich um ein regionales Ereignis gehandelt haben muß. Grund für die hohen CH_2O -Werte können die starken Isoprenausdünstungen aus den kanadischen Wäldern sein. Dieses Spurengas gilt als eine Vorläufersubstanz für CH_2O auftritt. Zwar fanden nach (Notholt, 2001, pers. Mit.) zu dieser Zeit auch starke Waldbrände in dieser Region statt, jedoch ist aus den CO-Messungen (Bild 7.5.1.3.c.) erkennbar, daß eine anthropogene Beeinflussung im Sommer nicht in Frage kommt, da in dieser Jahreszeit niedrige CO-Konzentrationen vorherrschen. Die rein biogene Verursachung ist somit am wahrscheinlichsten. Vom Modell werden diese Quellen jedoch nicht erfaßt, so daß eine endgültige Klärung des Phänomens zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich ist. Im Gegensatz zu Spitzbergen scheint in Alaska der Transport von anthropogenen CH_2O -Vorläufersubstanzen, gerade im Frühjahr, vermindert zu sein, obwohl hohe CO-Konzentrationen zu dieser Zeit für eine starke anthropogene Einflußnahme auf die Troposphäre sprechen. Das heißt, die anthropogenen Vorläuferspezies stellen im Frühling nur eine verminderte Formaldehydquelle dar.

Die CO-Werte sinken zum Sommer hin ab. Dies ist ein Anzeichen für die Abnahme des Transport von anthropogenen Emissionen nach Alaska. Die Abweichungen zwischen Modell und Messung liegen jedoch im gesamten Meßzeitraum (Frühjahr bis Herbst) durchweg bei ca. 15 bis 20 %. Dies verdeutlicht die geringere Einflußnahme der anthropogenen NMHCs auf die Formaldehydkonzentration in Alaska nochmals.

In der Betrachtung der Ergebnisse entsprechend eines Breitenschnittes von Nord nach Süd werden nun die FTIR-Messungen in Potsdam und am JPL in Pasadena (in unmittelbarer Nähe zu Los Angeles) mit den Simulationen für beide Meßorte verglichen. Die Messungen des JPL wurden wiederum von (G.Toon, 2000, pers. Mit.) bereitgestellt. Es handelt sich dabei um einen Datensatz von 1988 bis 1997.

Potsdam und JPL Pasadena

Die CH_2O -Simulation für Potsdam (53° N, 13° E) und das JPL (34° N, 118° W), als Vertreter der mittleren Breiten ist, wie auch für Spitzbergen und Alaska, gegenüber der Messung zu niedrig. Der Vergleich ist in den Abbildungen 7.5.1.4.a.-b. und 7.5.1.5.a.-b. dargestellt. Hier sind wieder die täglich gemittelten Mischungsverhältnisse aus der Höhenschicht 0-10.5 km (für Potsdam) bzw. bis 13.5 km (für das JPL) und die Mischungsverhältnisse der freien Troposphäre über Potsdam bzw. JPL aufgetragen. Die Festlegung der Höhenschicht bis 10.5 km bzw. 13.5 km erfolgte aufgrund der in den mittleren Breiten im Gegensatz zu den Polargebieten höher liegenden Tropopause und damit vertikal mächtigeren Troposphäre. Für das JPL ist noch anzumerken, daß die Messungen an verschiedenen Standorten mit unterschiedlichen Höhen um das JPL herum erstellt wurden, und dies in der Wahl der Höhenschichten für die einzelnen Berechnungen Berücksichtigung fand. In den Bildern 7.5.1.4.c. und 7.5.1.5.c. sind die CO-Mischungsverhältnisse an beiden Meßorten gezeigt.

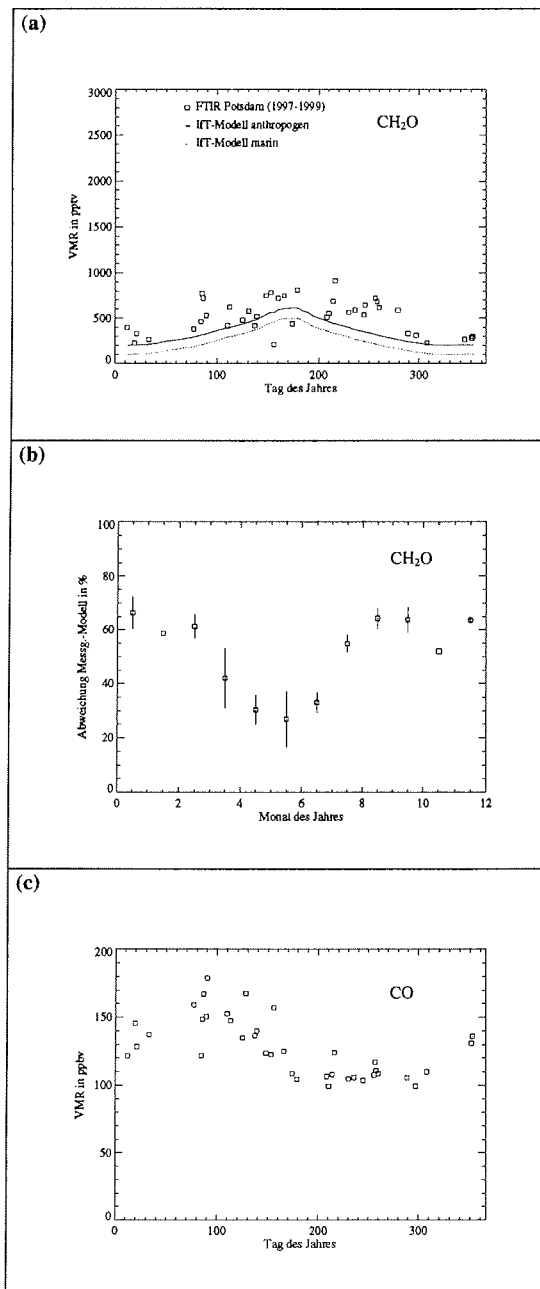


Abbildung 7.5.1.4.a.-c.: a.: Gemessene jahreszeitliche Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre vom Boden bis 10.5km von Formaldehyd in *Potsdam* (\square) für den Zeitraum 1997-1999 im Vergleich mit der simulierten Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre in *Potsdam* berechnet mit anthropogener (—) und mariner (---) Atmosphäre für das gesamte Jahr. Alle drei Datenreihen bestehen aus täglich gemittelten Werten. b.: Mittlere monatliche Abweichung Messung-Modell in Prozent, für Rechnungen mit der marinen Atmosphäre, bestimmt nach Formel (G.7.5.1.2.). c.: Gemessene jahreszeitliche Variation des Mischungsverhältnisses von CO in der freien Troposphäre (0-10.5 km) in *Potsdam*, als Indikator für die anthropogene atmosphärische Verunreinigung gezeigt.

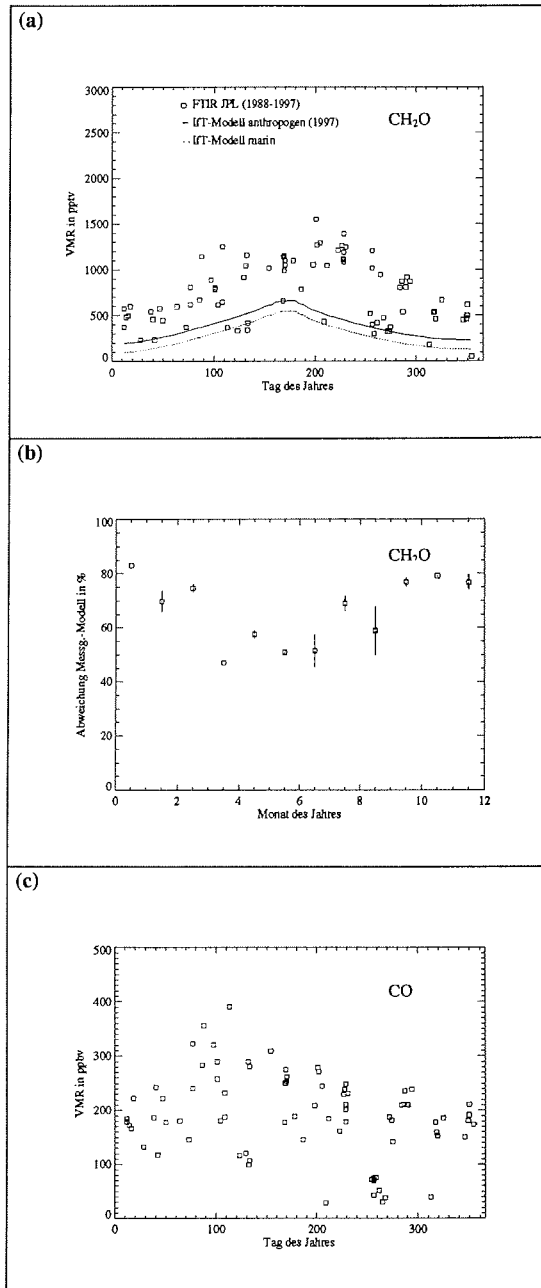


Abbildung 7.5.1.5.a-c.: a.: Gemessene jahreszeitliche Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre vom Boden bis 13.5km von Formaldehyd am *JPL* (□) für den Zeitraum 1988-1999 im Vergleich mit der simulierten Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre am *JPL* berechnet mit anthropogener (—) und mariner (- - -) Atmosphäre für das gesamte Jahr. Alle drei Datenreihen bestehen aus täglich gemittelten Werten. b.: Mittlere monatliche Abweichung Messung-Modell in Prozent, für Rechnungen mit der marinen Atmosphäre, bestimmt nach Formel (G.7.5.1.2.). c.: Gemessene jahreszeitliche Variation des Mischungsverhältnisses von CO in der freien Troposphäre (bis 13.5 km Höhe) am *JPL*, als Indikator für die anthropogene atmosphärische Verunreinigung gezeigt.

Die Simulationen wurden mit zwei verschiedenen Hintergrundatmosphären durchgeführt. Einmal erfolgte ein Modelllauf mit einer marinen Hintergrundatmosphäre, das andere Mal mit einer anthropogenen Hintergrundatmosphäre. Emissionen wurden in beiden Fällen nicht berücksichtigt. Diese zwei unterschiedlichen Modellrechnungen wurden angestellt, um einen Unterschied zwischen mariner und belasteter Atmosphäre festzustellen. Die anthropogene Hintergrundatmosphäre enthält höhere Ausgangskonzentrationen der Spezies im RACM-Mechanismus als die marine Hintergrundatmosphäre. Den Verhältnissen in *Potsdam* und *Pasadena* kommt die belastete Atmosphäre näher, denn direkte Quellen tragen hier zur CH_2O -Konzentration bei. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit erhöhten Ausgangswerten zeigen jedoch nur leichte Veränderungen.

Der Vergleich von Messung und Simulation für *Potsdam* zeigt eine zeitliche Übereinstimmung des Maximums im Sommer. Auch die Minima stimmen zeitlich überein.

Die Messungen und die Simulation sind zwischen 75 % und 35 % übereinstimmend bei Verwendung der marinen Atmosphäre. Bei Rechnung mit der anthropogenen Hintergrundatmosphäre verbessert sich dieses Ergebnis geringfügig.

Die fehlenden Prozente gegenüber den Meßergebnissen von 25 bzw. 65 % lassen sich mit den folgenden Prozessen erklären:

Die Differenz zwischen den Modellergebnissen selbst ist mit der Verwendung der unterschiedlichen Hintergrundatmosphäre zu erklären. Bei Verwendung der anthropogenen Atmosphäre ergeben sich höhere simulierte Werte durch den Zuschlag auf die marinen Hintergrundwerte. Da das Modell nur die Methanoxidation für die Formaldehydbildung berücksichtigt, ergeben die höheren Methankonzentrationen mit anthropogener Hintergrundatmosphäre CH_2O -Konzentrationen, deren Werte nach Abzug des anthropogenen Zuschlags 2 bis 3 % höher sind als die marinen Konzentrationen. Somit ergibt sich, daß eine Erhöhung der CH_4 -Konzentration, wie es bei der anthropogenen Atmosphäre der Fall ist, eine Zunahme der CH_2O -Konzentration um 2-3 % bringt. Dieses Ergebnis deckt sich mit der am Anfang des Kapitel 7.5. genannten Sensitivitätsstudie zum Modell.

Die fehlenden Prozente der Simulationsergebnisse gegenüber den Messungen sind vorwiegend Photooxidationsprozessen von NMHC's zuzuschreiben. Besonders die Reaktionen von Ethen, Propen und Methanol sind hier zu nennen. Diese Spurengase können nach Abschätzung bis zu 15 % zur Formaldehydkonzentration beitragen.

In den mittleren Breiten spielt die direkte Oxidation von Methanol (CH_3OH) für die Bildung von CH_2O eine Rolle (Arlander, 1992, Arlander et al., 1995). Methanol ist durch die Kraftstoffverbrennung von Autos (Anm.: im Kraftstoff als Zusatzstoff wegen der hohen Oktanzahlen enthalten) in der Atmosphäre der mittleren Breiten in erhöhten Konzentrationen vorhanden.

Untersuchungen im Rahmen der TROPOZ-II - Kampagne (Arlander et al., 1995) ergaben eine Zunahme der Methanol und CH_2O -Konzentration von den hohen zu den mittleren Breiten. Die in der Arbeit angestellten Modellrechnungen zu CH_2O ergaben ein ähnliches Bild wie die für diese Arbeit durchgeführten Simulationen. Ohne Berücksichtigung der C2-C7-Kohlenwasserstoffe, also ausschließlicher Verwendung der Methanoxidation, ergaben sich niedrigere Formaldehydwerte im Vergleich zur Messung. Erst durch die Einbeziehung der C2-C7-Kohlenwasserstoffe konnten höhere, der Messung entsprechende CH_2O -Konzentrationen errechnet werden. Diese Aussage bestätigt obige Annahme, daß durch die Berücksichtigung der Photooxidation von NMHC's im Boxmodell eine bessere, den Messungen näher kommende Formaldehydkonzentration erzielt werden kann.

Die großen Unterschiede im Winter, sichtbar in Abbildung 7.5.1.4.b., können durch anthropogene und biogene Emissionen erklärt werden. Diese sind im Modell bisher nicht berücksichtigt, müßten jedoch in die Simulationen einbezogen werden, da sie in den mittleren

Breiten eine Rolle gerade für die troposphärische Chemie spielen. Im Bild 7.5.1.4.c. wird dies verdeutlicht, gerade in den Wintermonaten, der Periode des Heizens und des verstärkten Auftretens von Inversionen, sind CO-Maxima vorhanden. Das läßt eine stärkere anthropogene Verunreinigung der Atmosphäre annehmen. Der verstärkte Hausbrand, Autoabgase sowie die freien Inversionen (vermindern den Vertikalaustausch in der Atmosphäre) tragen wesentlich zur Immision in der Troposphäre bei. Der Vergleich der CO-Konzentrationen in Spitzbergen und *Potsdam* zeigt, daß die Werte ähnlich hoch sind. Dies zeigt nochmals, daß die arktische Atmosphäre von den mittleren Breiten mit Emissionen verunreinigt wird und nicht als Reinstluftgebiet zu bezeichnen ist. Die DMS-Oxidation trägt in den mittleren Breiten nicht zur Formaldehydkonzentration bei.

Für *Pasadena* gilt ebenfalls oben gesagtes. Die Modellsimulationen geben die gemessene CH₂O-Konzentration nicht vollständig wieder. In der Region um *Los Angeles* spielen starke Immissionen und Emissionen für die Troposphärenzusammensetzung eine große Rolle. Um realistische Modellergebnisse zu erhalten, müssen aufgrund der Gegebenheiten dort noch stärker als bei *Potsdam* die anthropogenen Emissionen berücksichtigt finden. Für die Vorläufersubstanzen gilt gleiches wie am Meßort *Potsdam*. Zum Vergleich sind für das *JPL* die drei Abbildungen 7.5.1.5.a.-c. analog in der Reihenfolge der Abbildungen 7.5.1.2.a-c. bis 7.5.1.4.a.-c. gezeigt. In 7.5.1.5.a. sind die täglich gemittelten Modell –und Meßwerte über das Jahr für eine Höhenschicht bis 13.5 km, entsprechend der Tropopausenhöhe in dieser Region aufgetragen. In den Bildern 7.5.1.5.b. und 7.5.1.5.c. wird der oben angesprochene starke anthropogene Beitrag sichtbar. Die großen Abweichungen von ca. 50 % im Sommer (gegenüber *Potsdam* 25 % höher) und sehr hohen CO-Konzentrationen sind Anzeichen dafür.

Schiffsexpeditionen

Im folgenden wird nun auf die Simulationen von CH₂O-Konzentrationen entlang zweier Schiffsexpeditionen von Nord nach Süd sowie einer von Bremerhaven in die Arktis eingegangen.

Die FTIR-Messungen und die insitu-Messungen während ANT XIV-1 (Oktober-November 1996), die FTIR-Messungen während ANT XVII-1/2 (Dezember 1999-März 2000) und ARK XVI-1 (Juli-August 2000) sind in Abbildung 7.5.1.6.a. gezeigt. Alle Werte sind wieder täglich gemittelte Mischungsverhältnissen in der freien Troposphäre entlang der Fahrtrouten. Um die gesamte Troposphäre abzudecken, mußten verschiedene Höhenschichten über den Meßorten vorgegeben werden. So wurde in den Tropen, entsprechend der Tropopausenhöhe, eine Schicht von 0-16.5 km genommen. Für die mittleren Breiten ist die Schicht 0-10.5 km und für die Polargebiete 0-7.5 km als Höhenschicht für die Troposphäre benutzt worden.

Die Simulationen verwendeten die marine Hintergrundatmosphäre und keine Emissionen.

Im Bild 7.5.1.6.b. ist die prozentuale Abweichung Messung-Modell für die beiden durchgeführten Simulationen gezeigt. Im Gegensatz zu den bisherigen Darstellungen der Abweichungen ist hier nicht die monatliche mittlere Abweichung sondern die breitengradabhängige mittlere Abweichung zu sehen. Der erhebliche Unterschied in den Abweichungen beider Simulationen wird mittels Abbildung 7.5.1.6.a. erklärt.

Ein guter Indikator um die Biomassenverbrennung in den Tropen nachzuweisen ist das Kohlenmonoxid (CO). Deshalb sind in Bild 7.5.1.6.c. die gemessenen CO-Mischungsverhältnisse entlang des Schiffskurses aufgetragen. Die Werte sind vergleichbar mit (*Notholt, 1998, Notholt et al., 2000*).

Die einzelnen Ergebnisse der Simulationen sind nicht, wie bei den bisherigen Ausführungen (Bild (a)), graphisch gezeigt, jedoch wird auf diese ausführlich im Text eingegangen.

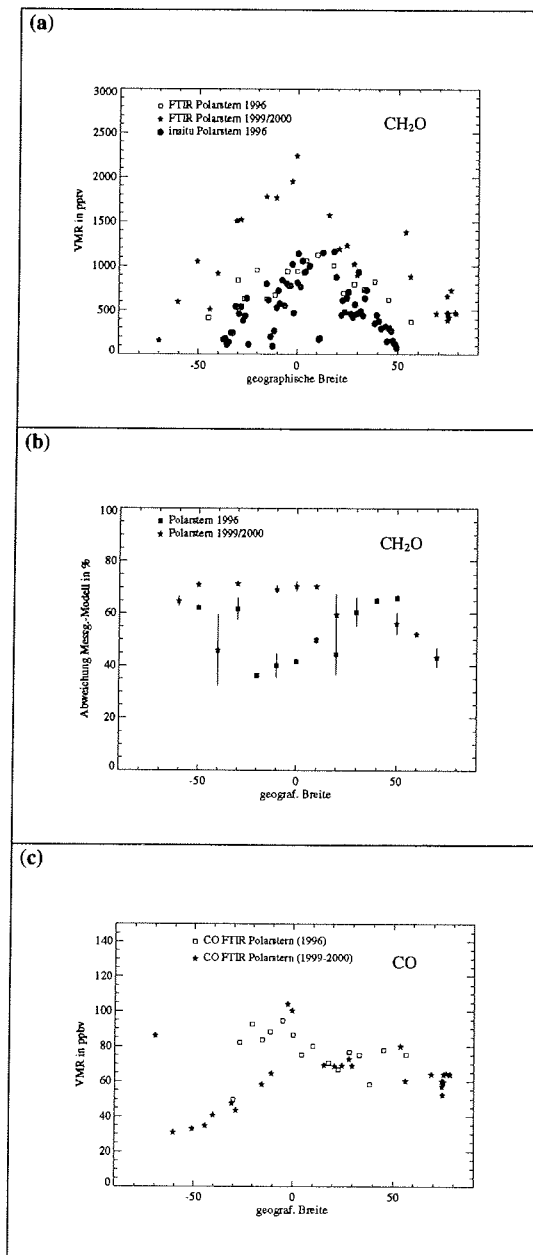


Abbildung 7.5.1.6.a-c.: Bild .a.: Gemessene breitengradabhängige Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre (Tropen: 0-16.5 km, Polargebiete: 0-7.5 km, mittlere Breiten: 0-10.5 km) von CH₂O während der Schiffsexpeditionen ANT XVII-1/2 (Dezember 1999-März 2000) und ARK XVI-1 (Juli-August 2000) (★) und während der Schiffsexpeditionen ANT XIV-1 (Oktober-November 1996) (□), sowie den insitu-Messungen aus ANT XIV-1 (●). Die Datenreihen bestehen aus täglich gemittelten Werten. Abbildung 7.5.1.6.b. zeigt die mittlere breitengradabhängige Abweichung zwischen Messung und Modell in Prozent für ANT XVII-1/2 und ARK XVI-1 (★) sowie für ANT XIV-1 (■), berechnet nach Formel (G.7.5.1.2). Bild .c.: Gemessene breitengradabhängige Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre von CO während der Schiffsexpeditionen ANT XVII-1/2 und ARK XVI-1 (★) und während der Schiffsexpeditionen ANT XIV-1 (□). Die Datenreihen bestehen aus täglich gemittelten Werten.

Beide Simulationen zeigen ein Maximum für CH_2O in den Tropen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Messungen während der beiden Schiffsexpeditionen. In den Tropen kann das Modell ca. 30 %, in den anderen Breitengraden bis zu 60 % der gemessenen Formaldehydkonzentration erklären, siehe dazu Abbildung 7.5.1.6.b. . Daß heißt 30 % bzw. bis zu 60 % werden durch die Methanoxidation verursacht. Die fehlenden Prozente können von Vorläufersubstanzen stammen. Diese werden vorwiegend durch Biomassenverbrennung in den Tropen und durch biogene und anthropogene Emissionen in den höheren Breiten entstehen. Direkte Emissionen und Transport von den Kontinenten in die Tropen als Quelle für die hohen Formaldehydwerte können ausgeschlossen werden, infolge der Kurzlebigkeit des CH_2O von einigen Stunden bei Sonnenlicht.

Die fehlenden 40 bis 70 % in den Außertropen können in Anlehnung an die obigen Ausführungen den photochemischen Reaktionen der Vorläufersubstanzen, etwa Propen oder DMS, zugeschrieben werden.

Die Messungen für die Tropen sind viel höher als die in der Arktis und Antarktis. In der Simulation fehlen bis zu ca. 70 % der gemessenen Konzentration. Diese fehlenden Prozente werden vom Modell nicht erfaßt, da sie von der Biomassenverbrennung, wie bspw. von Waldbränden in Afrika und Südamerika, herrühren können. Im Boxmodell sind diese Prozesse jedoch nicht enthalten, so daß sich dies auf die simulierte CH_2O -Konzentration nieder schlägt. Zur Verdeutlichung der Biomassenverbrennung sind im Bild 7.5.1.6.c. die FTIR-CO-Messungen über den geographischen Breiten entlang des Schiffsurses aufgetragen.

Die hohen CO-Werte in den Tropen, besonders das Maximum um den Äquator, weisen auf eine starke Emission durch Biomassenverbrennung hin. Die Lebenszeit von CO innerhalb der Tropen und Subtropen ist länger als die typische meridionale Transportzeit aber kürzer als die zonale Transportzeit. Daher haben Prozesse an verschiedenen Längengraden eher einen Einfluß auf die Beobachtungen als die an verschiedenen Breitengraden (Notholt *et al.*, 2000). Satellitenbeobachtungen weisen ebenfalls darauf hin, daß über dem südlichen tropischen Atlantik ein Zusammenwirken von Biomassenverbrennung und den Spurengaskonzentrationen von CO besteht. (Andreae *et al.*, 1996). Die verdichtet die Annahme, daß die CO-Maxima in den Tropen der Biomassenverbrennung zugeschrieben werden können. Die wesentliche Zunahme von CO bei 40° N ist wahrscheinlich anthropogenen Beiträgen zuzuschreiben.

Die Messungen von 1999/2000 sind übereinstimmend mit (Notholt *et al.*, 2000).

Die hohen CO-Werte in den Tropen korrespondieren mit den hohen CH_2O -Werten in den gleichen Breitengraden. Das verstärkt die Annahme des Beitrags der Biomassenverbrennung zur Formaldehydkonzentration in den Tropen.

Werden die Biomassenverbrennungsprozesse und deren Produkte, etwa höhere CO und Methan-Werte als bei der marinen Atmosphäre angenommen, berücksichtigt, so kann dies zu einer verbesserten simulierten Formaldehydkonzentration, besonders in den Tropen führen.

Ein Beweis für die Kurzlebigkeit von CH_2O liefert Abbildung 7.5.1.6.a. in Zusammenhang mit Abbildung 7.5.1.1.a. und .b. . Vergleicht man beide Messungen während der Atlantiküberquerungen, so zeigen die Werte von 1999/2000 gerade in subtropischen und tropischen Breiten erhebliche Abweichungen gegenüber den Messungen 1996.

Die Erklärung dieser Unterschiede liegt im Schiffskurs. Wie in Abbildung 7.5.1.1.a., b. zu sehen ist, verlief der Kurs 1996 etwa in der Atlantikmitte, während die Fahrt 1999/2000 näher an der afrikanischen Küste erfolgte. Dies bedeutet, daß die Messungen 1996 in der Mitte des Ozeans eine bessere marine Konzentration in der Atmosphäre wiedergeben, als das für die Expedition 1999/2000 der Fall ist. Der Einfluß des afrikanischen Kontinentes schlägt sich auf die CH_2O -Konzentrationen nieder, was die Messungen der letzteren Polarsternfahrt auch zeigen. Der Beitrag zu den Konzentrationen ergibt sich aus dem Eintrag der Biomassen-

verbrennung in die tropische Atmosphäre. Durch die Kurzlebigkeit des Spurengases ist der Beitrag in von der Küste entfernte Seegebiete, bzw. Fahrtrouten nicht mehr bemerkbar. Neben der Breitengradabhängigkeit des Formaldehyds ist hiermit auch eine Längengradabhängigkeit des Spurengases festzustellen

Abschließend sei zu diesem Abschnitt festgehalten, daß gerade die Simulation in den Tropen große Mängel aufweist, die auf die fehlenden Emissionen, besonders biogener Natur, zurückzuführen sind. Die gefundene Längengradabhängigkeit beweist die Kurzlebigkeit von CH_2O .

Als letzte Simulation wurde die der antarktischen Formaldehydkonzentration durchgeführt. Die Ergebnisse dazu werden im folgenden Text erläutert.

Neumayer-Station und Station Mc Murdo, Antarktis

Der Vergleich der Messung und der Modellergebnisse für die *Neumayer-Station* (71° S , 8° E) und die *Station Mc Murdo* (77° S , 166° E), dargestellt in Abbildung 7.5.1.7.a.-c., schließt die Betrachtungen über den Vergleich Messung/Modell ab.

In der Abbildung dargestellten Mischungsverhältnisse wurden aus den Gesamtsäulendichten, welche während der Sommerkampagne 2000 an der deutschen Antarktis-Station *Neumayer-Station* sowie an der amerikanischen Station *Mc Murdo* 1986 (*Toon, 2000, pers. Mit.*) gemessen wurden, abgeleitet. Die Troposphäre über beiden Stationen wurde, wie auch schon für Spitzbergen, mit einer Höhenschicht von 0-7.5 km festgelegt. Dies ist wieder begründet in der tiefen Lage der Tropopause in den Polargebieten. Als Vergleich zu den FTIR-Messungen sind in dieser Abbildung die täglich gemittelten insitu-Messungen von 1997 bis 1999, gemessen an der *Neumayer-Station* (*Riedel, 1999, und 2000, pers. Mit.*), gezeigt. Diese Datenreihe liegt als fast kompletter Jahresgang vor.

Analog zu den anderen Vergleichen, sind auch hier wieder die mittlere monatliche Abweichung in Prozent (Abbildung 7.5.1.7.b.) sowie die CO -Messungen (Abbildung 7.5.1.7.c.) gezeigt.

Die Simulation wurde für einen gesamten Jahresgang durchgeführt, obwohl nur einzelne FTIR-Messungen im antarktischen Sommer und Frühjahr vorliegen. Ein Vergleich der Jahresgänge mit diesen Daten war daher nicht möglich. Für den Vergleich der Absolutwerte Simulation-Messungen sind nur die FTIR-Daten verwendet worden.

Es ist im 1. Bild sichtbar, daß FTIR- und insitu-Daten sind miteinander vergleichbar. Die insitu-Daten haben höhere Absolutbeträge, da die Messungen im Bodenniveau stattfanden. Die FTIR-Daten sind über die gesamte Troposphäre gemittelt. Es ergibt sich daraus, daß CH_2O hier in den unteren Luftschichten hohe Konzentrationen aufweist.

Die Abbildung 7.5.1.7.a. stellt das Minimum der Simulation im antarktischen Winter dar. Mit den insitu Daten stimmt die Lage der Extremwerte im Jahresgang gut überein.

Die simulierten Ergebnisse sind vergleichbar mit den simulierten arktischen CH_2O -Konzentrationen. Für Spitzbergen errechnete das Modell im Winter ebenfalls ein Minimum.

Die Abweichungen Messung-Modell, zu sehen in Abbildung 7.5.1.7.b., liegen in den beiden Meßzeiträumen bei ca. 25 % im Sommer und im Spätfrühjahr. Die negative Abweichung ergibt sich aus den sehr niedrigen gemessenen Werte.

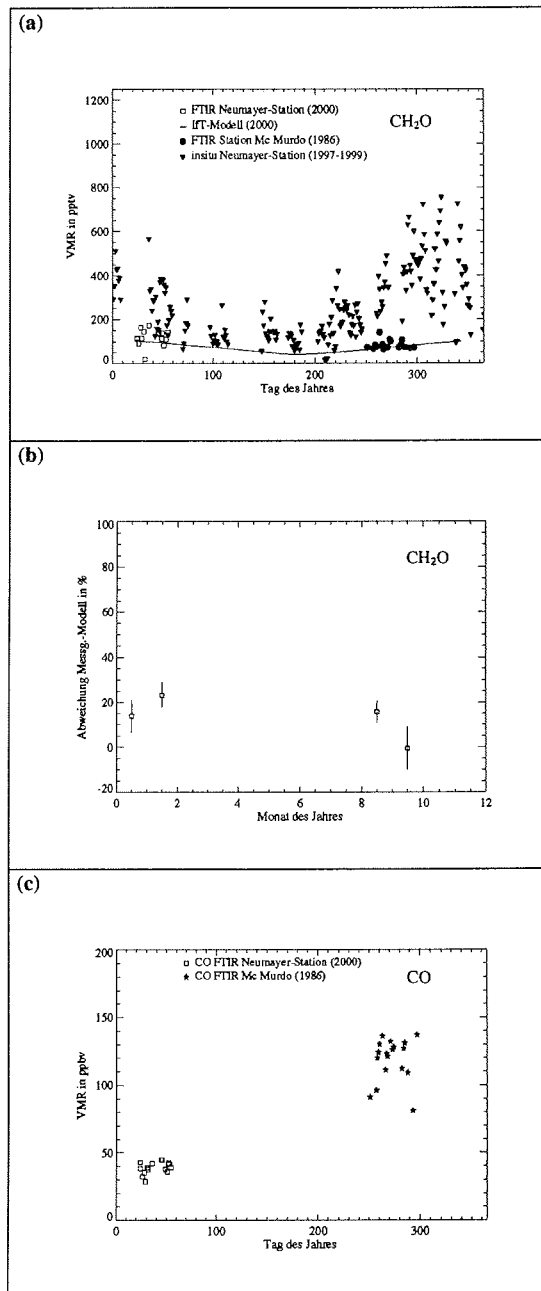


Abbildung 7.5.1.7a.-c.: Gemessene Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre (0 - 7.5km) von Formaldehyd an der *Neumayer-Station* (\square) im Januar/Februar 2000 sowie an der Station *Mc Murdo* (\bullet) im Herbst 1986 sowie der CH_2O -insitu-Messungen an der *Neumayer-Station* (\blacktriangledown) von 1997-1999 im Vergleich mit der simulierten jahreszeitlichen Variation des Mischungsverhältnisses in der freien Troposphäre in der Antarktis, gerechnet mit einer marinen Hintergrundatmosphäre (—). Die Datenreihen bestehen aus täglich gemittelten Werten. In der Abbildung 7.5.1.7.b. sind die mittleren monatlichen Abweichungen von Messung und Modell in Prozent gezeigt. Aufgrund der wenigen Daten ist kein vollständiger Jahresgang vorhanden.
 Bild 7.5.1.7.c.: CO -Konzentration in den Meßzeiträumen an beiden Stationen als Indikator anthropogener Belastungen in der Antarktis.

In der Antarktis ist die Methanoxidation der dominierende Prozeß für die Formaldehydbildung. Das Modell kann ca. 75 % der gemessenen Konzentration erklären. Der Rest ist durch chemische Prozesse biogener Substanzen zu erklären. Dies können vorwiegend DMS – Oxidation und Isopren-Oxidation sein. (Ayers *et al.*, 1997, 2000) fanden hohe DMS und Isoprenwerte in Cape Grim (Tasmanien) und im südlichen Pazifik im Südsommer. Die Isoprenkonzentrationen können bis zu 15 % zur CH_2O -Konzentration in der marinen und unbelasteten Atmosphäre beitragen. Dies ergaben Abschätzungen, die auf Grundlage von (Ayers *et al.*, 1997) angestellt worden sind.

Im Südpazifik existieren starke ozeanische DMS-Quellen bei ca. 55° S (Simo *et al.*, 1999). Die Transportzeit von diesem Breitengrad in die Antarktis beträgt ca. 2 Tage. Die Lebenszeit für DMS ist maximal 3 Tage, d.h. ein DMS-Transport in die Antarktis ist möglich. Die Oxidation dieser DMS-Konzentrationen in der Antarktis kann dann zur Formaldehydkonzentration besonders im Frühling und Sommer beitragen. Ein weiterer Punkt ist das DMS, welches direkt in der Antarktis gebildet wird. Braunalgen, die im antarktischen Eis eingeschlossen sind, enthalten den DMS-Vorläufer DMSP (DiMethyl Sulfonium Propionat) in hohen Konzentrationen. Dieses Gas wird von den Algen freigesetzt und gelangt als Ausscheidungsprodukt der Fraßräuber ins Meer. Unter Einwirkung von Mikroorganismen und durch den alkalischen pH-Wert des Meerwassers wird DMSP zu DMS und Acrylsäure zerlegt (Bartsch, 1989, Curran und Graham, 2000). Das DMS entweicht dann über den turbulenten Austausch in die Atmosphäre und ergibt dort recht hohe Konzentrationen. Das DMS bildet dann unter anderem als Oxidationsprodukt CH_2O . Durch den großen Anteil der anderen Oxidationsprodukte ist der Formaldehydanteil nur untergeordneter Rolle. Nach Abschätzungen auf der Grundlage von (Ayers, *et al.*, 2000 und Yin *et al.*, 1990) liegt der Beitrag zur CH_2O -Konzentration bei 3-5 %. Somit sind ca. 5 % die Differenz zur Messung durch die Unberücksichtigung der DMS-Prozesse im Modell erklärbar.

Im Frühling und Sommer ist die Formaldehydlebenszeit zu kurz um Transportprozesse berücksichtigen zu müssen. Der Eintrag von anthropogenen Quellen aus den südlichen mittleren Breiten, etwa von Bolivien oder Brasilien, in die Antarktis kann wegen der langen Transportzeit für CH_2O oder kurzlebige Vorläufersubstanzen ausgeschlossen werden. Daher kann die Antarktis als Reinstluftgebiet bezeichnet werden. Die sehr niedrigen CO -Konzentrationen (Abbildung 7.5.1.7.c.) verdeutlichen dies. Der Transport von den genannten geographischen Breiten in die Antarktis dauert ca. 15 Tage (Kottmeier und Fay, 1998, Kottmeier, 2000, *pers. Mit.*). In diesem Zeitraum ist nur ein Transport von langlebigen Substanzen, wie Quecksilber (Hg), von den südlichen mittleren Breiten in die Antarktis möglich. Die Konzentrationen dieser Spurenstoffe sind an der Neumayer-Station in größeren Mengen nachweisbar (Lakaschus und Temme, 2001, *pers. Mit.*).

Der große Unterschied in den insitu Daten und FTIR-Daten im November und Dezember ist damit zu erklären, daß während der insitu-Meßperiode 1997 extrem klares Wetter und erhöhte UV-Strahlung in der Antarktis herrschte, wodurch eine verstärkte photochemische Aktivität auftrat. Es waren also ideale Bedingungen für die Formaldehydbildung aus den Vorläufersubstanzen (Riedel, 2001, *pers. Mit.*). Zu beachten ist auch, daß die FTIR-Daten des JPL 11 Jahre früher aufgenommen worden sind. In diesem Zeitraum kann es zu einer Veränderung in der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre kommen.

7.5.2. Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Modellstudien

Im zurückliegenden Kapitel sind die Modellstudien erläutert und mit den Messungen verglichen worden. In diesem Abschnitt werden zur Kurzübersicht alle Ergebnisse nochmals genannt und untereinander verglichen.

Die Modellstudien wurden angestellt, um einen Beitrag zur Lösung der Diskrepanz der hohen CH_2O -Konzentrationen in den verschiedenen Breitengraden, insbesondere in der hohen Arktis und den Tropen, und der kurzen Lebensdauer dieses Spurengases zu erbringen.

Die Messungen und Simulationen zeigen unterschiedlich große Abweichungen in den Konzentrationen in den verschiedenen Breitengraden. Den stark variablen Jahresgang von Formaldehyd gibt das Modell nicht vollständig wieder.

Der Vergleich von modellierten und gemessenen Variationen zeigt eine zeitliche, jedoch keine konzentrationsmäßige Übereinstimmung der Werte. Die simulierten CH_2O -Konzentrationen weichen je nach betrachtetem Ort zwischen 20 und 80 % von den Meßwerten ab. In der Arktis beträgt die Differenz im Winter ca. 50 % und im Sommer ca. 20 %. Größere Unterschiede weisen die Simulationen für die mittleren Breiten und die Polarsterne Expeditionen auf. Dort treten teilweise bis 80 % Abweichung vom Meßwert auf. Die Antarktis-Konzentrationen hingegen werden vom Modell zu ca. 75 % erfaßt.

Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind wie folgendermaßen zu erklären: Im Modell ist nur die Methanoxidation für die Bildung des Formaldehyds berücksichtigt. Zur atmosphärischen CH_2O -Konzentration tragen noch je nach Region andere Prozesse bei.

In der Arktis sind dies vorwiegend regionaler Transport von CH_2O -Vorläufersubstanzen, wie Ethen und Propen. Deren photochemische Reaktionen im Sommer und Frühjahr bilden Formaldehyd. Im Frühjahr kommt weiterhin ein geringerer Beitrag durch DMS-Oxidation hinzu. Die Sekundärmaxima im Winter sind vom Modell nicht erfaßt. Sie sind Transportprozessen in der Polarnacht, etwa aus der russischen Arktis, zuzuschreiben. Das Frühjahrmaximum wird vom Modell ebenfalls nicht simuliert. Als wahrscheinlicher Grund kommt in Frage, daß im Modellmechanismus Stickstoffoxide, mit ihrem ebenfalls ausgeprägten Frühjahrmaximum, und deren Reaktion mit Propen als Quelle für die Formaldehydbildung bisher nicht einbezogen worden sind. Die Berücksichtigung der Reaktionsprozesse der genannten Substanzen im Boxmodell trägt dann zur Verringerung des Unterschieds gemessene und modellierte Konzentration bei.

In den mittleren Breiten spielen anthropogene Emissionen eine Rolle für die Konzentrationen des Formaldehyds. Über hohe Konzentrationen von Vorläuferstoffen, ebenfalls Propen, Ethen, Isopren, wird das Spurengas gebildet. Hinzu kommt in den mittleren Breiten, aufgrund des Kraftstoffausstoßes, der Beitrag des Methanols. Seine Oxidation bildet in den europäischen und nordamerikanischen Regionen CH_2O . Detaillierte Untersuchungen dazu stellten (Arlander *et al.*, 1997) an. In den Sommermonaten nimmt der Unterschied zwischen gemessenen und simulierten Werten ab. Das läßt schließen, daß in den Wintermonaten Emissionen von belang sind und diese im Modell Berücksichtigung finden müssen. DMS-Oxidation ist für die mittleren Breiten nicht relevant und Bedarf keiner Implementierung.

Ebenfalls große Unterschiede zeigten die Simulationen des Spurengases entlang der Schiffsexpeditionen. Gerade in den Tropen besteht eine Differenz Messung-Modell bis zu 70 %. In diesen Breitengraden spielen Biomassenverbrennungsprozesse für die Spurengaskonzentration eine große Rolle. Durch die reine Methanoxidation können lediglich bis 60 % erklärt werden. Die restlichen Prozente müssen, gerade in den Tropen, den Substanzen aus der Biomassenverbrennung zugerechnet werden. Die erheblichen Unterschiede in den Werten von 1996 und 1999/2000 sind auf den unterschiedlichen Kurs des Schiffes zurückzuführen. Die erhöhten Werte von 1999/2000 sind bedingt durch die Nähe der Schiffsroute zur afrikanischen Küste. Der Vergleich zwischen beiden Fahrten belegt nochmals gut die Kurzlebigkeit von CH_2O und läßt eine Längengradabhängigkeit erkennen. Die Implementierung eines Biomassen- und Emissionsblocks in das Modell verbessert die simulierten Formaldehydwerte sicherlich.

Für die antarktischen Meßpunkte sind aufgrund der wenigen vorliegenden Daten nur begrenzt Aussagen möglich. Die Lage der Extremwerte im Jahresgang wird vom Boxmodell

wiedergegeben (im Vergleich zu insitu-Daten). Dort wo Vergleiche zwischen Messung und Modell möglich waren, liegen die Unterschiede bei ca. 20 %. Die restlichen Prozente sind biogenen Quellen zuzuschreiben, etwa DMS und Isopren. Eine Berücksichtigung dieser kann die Simulation verbessern. Anthropogene Einträge spielen für CH₂O in der Antarktis keine Rolle. Durch die Kurzlebigkeit der Vorläufersubstanzen sowie des Formaldehyds selbst und die langen Transportwege aus den südlichen mittleren Breiten in die Antarktis ist ein Zusammenhang ausgeschlossen. Ähnlich wie für die Arktis muß hier die Oxidation der biogenen Substanzen im Boxmodell berücksichtigt werden, um die fehlenden Prozente zu minimieren. Aus dem besagten obigen Grund ist die Oxidation der anthropogenen NMHC nicht von Belang.

Zusammenfassend kann angeführt werden: Die Berücksichtigung der Methanoxidation allein im Modell kann also die in der Atmosphäre vorkommende CH₂O-Konzentration nur unvollständig wiedergeben. Die Photochemie im Sommer wird vom Modell gut wiedergegeben, was die geringeren Abweichungen von gemessenen und simulierten Werten zeigen.

Neben dem Implementieren weiterer Reaktionsprozesse ist es auch nötig, die Diffusion, sowie das Ein- und Ausströmen von Emissionen in die Box zuzulassen. Gerade in den mittleren Breiten spielen Emissionen eine Rolle für den Spurengashaushalt in der Atmosphäre. Transportvorgänge sollten für die Simulation der Winterwerte, gerade in der Arktis, herangezogen werden. Es kann nämlich davon ausgegangen werden, daß die arktische Troposphäre im Winter und Frühjahr nicht als Reinluftgebiet angesehen werden kann, sondern durch anthropogene Einträge aus Industrieregionen verunreinigt wird.

Durch die Berücksichtigung der oben genannten Prozesse im Modellmechanismus kann eine bessere Übereinstimmung von Messung und Modell erzielt werden. Weiterhin wird das Modell durch Implementierung von Diffusion und Ein – und Auströmprozessen zu einem Lagrangschen Parcelmodell erweitert. Mit diesem sind Simulationen entlang vorgegebener Wege von den mittleren Breiten in die hohe Arktis möglich.

Das verwendete Modell stellt trotz seiner Abweichungen ein gutes Werkzeug zur Untersuchung von Spurengasbildungsprozessen, insbesondere die der kurzlebigen Gase, dar. In der Tabelle T.7.5.1.1. sind die Ergebnisse dieses Abschnittes nochmals dargestellt.

Region	geographischer Ort	geographische Koordinaten	mittlere monatliche Abweichung Messung-Modell (%)		
			Sommer	Winter	
Arktis	Spitzbergen	78.93° N / 11.95° E	20	52	
	Alaska	64.83° N / 147.61° W	25	/	
mittlere Breiten	Potsdam	52.95° N / 12.93° E	25	65	
	JPL	34.20° N / 118.17° W	50	80	
Antarktis	Neumayer-Station + Station Mc Murdo	70.80° S / 8.04° E	25	/	
		77.84° S / 166.72° E	20	/	
Schiffsexpeditionen mit FS Polarstern			mittlere breitengradabhängige Abweichung Messung-Modell (%)		
			Nord	Tropen	Süd
			65	40	65
			40	70	70

Tabelle T.7.5.2.1.: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 7.5.1., aufgelistet sind die mittleren Abweichungen zwischen Messung und Modell.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden troposphärische Spurengase, abgeleitet aus bodengebundenen und schiffsgetragenen FTIR-Absorptionsmessungen, betrachtet. Im einzelnen ging es um die zeitliche und räumliche Variation kurzlebiger Spurengase, insbesondere des Formaldehyds. Neben den bereits vorhandenen und von Kollegen und Vorgängern gemessenen Daten für *Ny-Ålesund*, *Fairbanks*, *Potsdam*, *JPL*, der Station *Mc Murdo* und der *Neumayer-Station* sowie während der Schiffsexpeditionen ANT XIV-1, ANT XVII-2 und ARK XVI-1 sind eigene in Spitzbergen, *Potsdam* und während der Schiffsexpedition ANT XVII-1 durchgeführte Absorptionsmessungen für Analysen benutzt worden.

In den Untersuchungen wurden die Spurengaskonzentrationen untereinander verglichen, besonders interessant dabei waren deren jahreszeitliche und Breitengradabhängige Variationen. Im Kapitel Ergebnisse und Diskussion erfolgte ein Vergleich der Messungen in *Ny-Ålesund* auf Spitzbergen mit den Messungen in *Potsdam* und denen der *Neumayer-Station* in der Antarktis.

Der Vergleich Arktis/mittlere Breiten sowie Arktis/Antarktis wurde erstmals mit Messungen durchgeführt, die alle mittels FTIR-Spektrometer aufgenommen wurden. Dadurch konnte die freie Troposphäre mit in die Untersuchungen einbezogen und somit die Spurengasverteilung in der gesamten polaren und gemäßigten Troposphäre repräsentativer erfaßt werden. Bisher erfolgte die Erfassung der Spurengase meist mittels der insitu-Meßmethode. Dadurch wird die chemische Zusammensetzung der bodennahen Luftschichten gut beschrieben worden. Für einen Vergleich beider Meßmethoden wurden die insitu-Meßreihe des *NILU* und die FTIR-Daten, beide aufgenommen in *Ny-Ålesund*, herangezogen. Sinn dieser Untersuchungen war es mehr über die Vertikalverteilung der troposphärischen Spurengase zu erfahren. Aus der Vielzahl der Gase sind Ethan (C_2H_6) und Acetylen (C_2H_2) ausgewählt worden. Für Ethan zeigt sich eine stärker variierende Schichtdicke als für Acetylen. Der Jahresgang der effektiven Schichtdicke von C_2H_6 ist gleich dem der Tropopausenhöhe, mit einem Maximum im Sommer. Dagegen fluktuiert die effektive Schichtdicke von Acetylen nur leicht. Die Variation über das Jahr ist klein. Die unterschiedlichen Schichtdicken beider Spurengase sind durch Transportphänomene in die Arktis zu erklären. Die Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse von (*Notholt et al., 1997*).

Ein weiterer Untersuchungspunkt dieser Arbeit war die Analyse der bis dahin fast 7-jährigen Datenreihe von Spitzbergen auf Langzeittrends der einzelnen Spurengase. Für die langlebigen Gase, etwa für Methan, ist ein Langzeitanstieg von 0.7 % pro Jahr erkennbar. Dieser Anstieg ist mit dem in der Literatur angegebenen übereinstimmend. Gegenüber den mittleren Breiten zeigte sich kein Unterschied im Langzeitverhalten. Kurzlebige Spurengase wie Acetylen oder Formaldehyd zeigen keinen Langzeittrend. Die Ergebnisse erlauben jedoch einen Vergleich der einzelnen Jahre. Um bessere Aussagen zum Thema langfristige Änderungen der Spurengase treffen zu können, muß eine längere Datenreihe vorliegen. In *Potsdam* liegen zu wenig Messungen vor, um derartige Untersuchungen anzustellen.

Ein weiteres Augenmerk lag auf der anthropogenen Belastung der arktischen Troposphäre. Die zu dieser Thematik untersuchten Transportwege von den mittleren Breiten in die Arktis mit Hilfe troposphärischer Trajektorien ergaben keinen oder kaum einen Anhaltspunkt für den Transport von kurzlebigen Spurengasen aus anthropogenen Quellregionen in die Arktis. Im Gegensatz dazu zeigt sich für die Aerosole eine Vorzugsrichtung der belasteten Luftmassen. Dieses Ergebnis resultiert aus dem Verhältnis zwischen der langen Transportzeit der Luftmassen von den Industrieregionen in das nördliche Polargebiet und der kurzen

Lebensdauer der betrachteten Spurengase. Aerosole weisen andere Merkmale als Spurengase auf, etwa den Teilchencharakter und die daraus resultierende längere Lebenszeit. Daher ist ihre Transportzeit kleiner als die Lebensdauer und ein Luftmassentransport aus bestimmten Quellregionen sichtbar. Ein weiterer Punkt, der für das Auftreten einer Vorzugrichtung vermutet wird, ist, daß die Aerosolschichten in einer Höhe von ca. 2 bis 3 km liegen und somit mit den Trajektorien in 850 und 700 hPa im gleichen Höhenniveau sind. Der Transport von Aerosolen wird daher weitestgehend in den beiden Luftschichten ablaufen. Es wird also festgehalten, daß die arktische Troposphäre gut von Spurengasen durchmischt ist, und die *Koldewey-Station* als repräsentative Station für die hohe Arktis angesehen werden kann. Für die Aerosole gilt dies nicht, da sie Vorzugrichtungen der Luftmassen aufweisen.

Im Kontext der Kopplung Messung-Modell stellt ein wesentlicher Punkt der Arbeit der Vergleich der CH₂O-Messungen von Spitzbergen, *Fairbanks*, *Potsdam*, *JPL*, der *Neumayer-Station*, *Station Mc Murdo* und während dreier Schiffsexpeditionen mit den korrespondierenden Simulationen eines Boxmodells dar.

Der Vergleich von modellierten und gemessenen Variationen zeigt eine zeitliche Übereinstimmung der Extremwerte, jedoch keine Übereinstimmung in der Konzentration. Die simulierten CH₂O-Konzentrationen weichen je nach betrachtetem Ort zwischen 20 und 80 % von den Meßwerten ab. So zeigt die Simulation für die Arktis eine Differenz von ca. 50 % im Winter und 20 % im Sommer. Größere Unterschiede zeigen sich in den mittleren Breiten und bei den *Polarstern*-Expeditionen. Dort zeigen sich Abweichungen bis zu 80 % vom Meßwert. Im Gegensatz dazu erfaßt das Modell bis zu 75 % der Antarktis-Konzentrationen für Formaldehyd. Die Unterschiede sind damit zu erklären, daß im Modell nur die Methanoxidation für die Bildung des Formaldehyds berücksichtigt wird. Es tragen zur Konzentration jedoch noch andere Prozesse bei. Diese zusätzlichen Bildungsprozesse variieren je nach Ort, bzw. je nach Eintrag und Vorkommen von Spurenstoffen in der Troposphäre. In der Arktis spielt neben dem DMS, einer biogenen Quelle für CH₂O, die Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMHC) eine wesentliche Rolle für die arktischen Formaldehydkonzentrationen. CH₂O-Nebenmaxima in Spitzbergen werden deshalb vom Modell nicht erfaßt. So das frühjährliche Maximum, was zu großer Wahrscheinlichkeit durch Reaktionen von NMHCs mit Stickstoffoxiden verursacht wird. Die NO_x-Konzentration zeigt wie CH₂O ein Sekundärmaximum um den 90. Tag während Acetylen, Kohlenmonoxid und Ethan in diesem Zeitraum abnehmende Werte aufweisen. Daher liegt ein Zusammenhang zwischen NO_x und CH₂O nahe.

Die genannten Sachverhalte bestätigen, daß die Arktis, insbesondere im Winter, im Gegensatz zur Antarktis nicht als Reinstluftgebiet anzusehen ist. Im Vergleich der Kohlenmonoxidwerte (CO ist ein guter Indikator für anthropogene Verunreinigung) beider Polargebiete spiegelt sich die Einflußnahme der anthropogenen Quellregionen in den hohen winterlichen Werten in Spitzbergen wieder. In der Antarktis tragen lediglich biogene Quellen wie DMS zur CH₂O-Konzentration bei.

Stark verschmutzt ist die Atmosphäre in den mittleren Breiten, die hohen CO-Werte in *Potsdam* und *Pasadena (Los Angeles)* belegen dies. Zur Formaldehydkonzentration tragen die NMHC und Methanol bei. Die DMS-Oxidation spielt in diesen Breiten keine Rolle.

In den Tropen sind Biomassenverbrennungsprozesse von Bedeutung. Die großen Unterschiede zwischen Modell und Messung von bis zu 70 % rühren von der Nichtberücksichtigung dieser.

Vergleicht man die CH₂O-Messungen während der Atlantiküberquerungen, so zeigen die Werte von 1999/2000 gerade in subtropischen und tropischen Breiten erhebliche Abweichungen gegenüber den Messungen 1996.

Die Erklärung dieses Unterschiedes liegt im Schiffskurs. Der Kurs von 1996 verlief etwa in der Atlantikmitte und während der Fahrt 1999/2000 näher an der afrikanischen Küste. Dies bedeutet, daß die Messungen 1996 in der Mitte des Ozeans eine bessere marine Konzentration in der Atmosphäre wiedergeben, als das für die Expedition 1999/2000 der Fall ist. Der Einfluß des afrikanischen Kontinentes schlägt sich auf die CH_2O -Konzentrationen nieder, was die Messungen der letzteren Polarsternfahrt auch zeigen. Der Beitrag zu den Konzentrationen ergibt sich aus dem Eintrag der Biomassenverbrennung in die tropische Atmosphäre. Durch die Kurzlebigkeit des Spurengases ist der Beitrag in von der Küste entfernten Seegebieten, bzw. Fahrtrouten nicht mehr bemerkbar.

Neben der Breitengradabhängigkeit des Formaldehyds ist hiermit auch eine Längengradabhängigkeit des Spurengases festzustellen

Die Berücksichtigung der Methanoxidation allein im Modell kann also die in der Atmosphäre vorkommende CH_2O -Konzentration nur unvollständig wiedergeben. Die Photochemie im Sommer wird vom Boxmodell gut erfaßt. Das spiegelt sich in den geringeren Abweichungen zwischen Messung und Modell wieder. Trotz seiner Abweichungen stellt das in dieser Arbeit verwendete Modell ein gutes Werkzeug zur Untersuchung von Spurengasvariationen, insbesondere die der kurzlebigen Gase, dar.

Um die gemessene CH_2O -Konzentration jedoch vollständig simulieren zu können, müssen weitere Substanzen, die oben angegeben sind, im Reaktionsmechanismus des Modells Berücksichtigung finden. Weiterhin müssen Diffusion, sowie das Ein- und Ausströmen von anthropogenen und biogenen Emissionen in die Box zugelassen werden. Gerade in den mittleren Breiten und beim Transport in die Arktis spielen Emissionen eine Rolle für den Spurengashaushalt in der Atmosphäre.

Durch die Diffusion und Ein- und Auströmprozesse erweitert sich das Boxmodell zu einem Lagrangschen Parcelmodell. Mittels dessen sind dann Spurengassimulationen entlang von Trajektorien, deren Länge und Weg je nach Fragestellung gewählt werden kann, von den Industrieregionen in die hohe Arktis möglich. Somit kann die in der Arktis ankommende Spurengaskonzentration, etwa von den Quellregionen herrührend, realer ermittelt werden.

Umfassende Studien zur troposphärischen Spurengasvariation würden die Simulationen eines 3-D CTMs mit verschiedenen Chemieblöcken (Biomassenverbrennung, Naß- und Multiphasenchemie), etwa von (Kinnison *et al.*, 2001), erlauben.

In diese Betrachtungen sollten verstärkt Spurengasvariationen, etwa für CH_2O , in anderen Medien als der Luft einbezogen werden. Beispielsweise ist es angebracht Schneeproben und Eisbohrkerne aus Spitzbergen, Grönland und der Antarktis sowie Simulationen des Spurengasübergangs von einem in ein anderes Medium zu verwenden.

Dies läßt die Annahme zu, daß sich ein vollständigeres und verbessertes Bild über das gesamte Erdsystem und die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Sphären ergibt.

9. Literatur

Abrams, M.C., Manney, G.L., Gunson, M.R., Abbas, M.M., Chang, A.Y., Goldman, A., Michelsen, H.A., Newchurch, M.J., Rinsland, C.P., Salawitch, R.J., Stiller, G.P., Zander, R., Trace gas transport in the Arctic vortex inferred from ATMOS ATLAS-2 observations during April 1993, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2345-2348, 1996.

Adrian, G.P., Blumenstock, T., Fischer, H., Gerhardt, L., Oelaf, H., Thomas, P., Trieschmann, O., Column amounts of trace gases derived from ground-based measurements with MIPAS during CHEOPS III, *Geophys. Res. Lett.*, 18, 783-786, 1991a.

Adrian, G.P. et al., First results of ground-based FTIR measurements of atmospheric trace gases in north Sweden and Greenland during EASOE, *Geophys. Res. Lett.*, 21, No.13, 1343-1346, 1994.

Albrecht, T. Meeresoberflächentemperaturen im Nordatlantischen Ozean und ihre Auswirkungen auf das Wetter in Berlin, Diplomarbeit, Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin, 1998.

Albrecht, T., Notholt, J., Wolke, R., Solberg, S., Dye, C., Malberg, H., Variations of CH₂O and C₂H₂ determined from groundbased FTIR measurements, eingereicht bei *Adv. Space Res.*, 2000.

Altshuller, A.P., Estimating products yields of carbon-containing products from the atmospheric photooxidation of ambient alkenes, *J. Atmos. Chem.*, 13, 131-154, 1991b.

AMAP, AMAP-Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, 1998.

Anderson, B.E. et al., Airborne observations of spatial and temporal variability of tropospheric carbon dioxide, *J. Geophys. Res.*, 101, D1, 1985-1997, 1996.

Andeae, M.O., Fishman, J., Lindsay, J., The Southern Tropical Atlantic Region Experiment (STARE): Transport and Atmospheric Chemistry near the Equator-Atlantic (TRACE A) and Southern African Fire-Atmosphere Research Initiative (SAFARI): An introduction, *J. Geophys. Res.*, 101, 23519-23520, 1996.

Angeletti, G and Restelli, G., (Eds. Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Proceedings of 6th European Symposium Varese, 18-22.10. 1993, Eur. Comm.Rep. EUR 15609/1-2 EN, Eur. Comm. Brussels, 1994.

Antonik, B., Das Klima von Potsdam (III), Schneedecke, Schneedichte und Schneefall in Potsdam, Akademie-Verlag, Berlin, 1961.

Arlander, D.W., Distribution of C₁-C₂ Aldehydes in the Free Troposphere, Ber. des FZ Jülich, Jül-2650, D38, Dissertation an der Uni Köln, 1992.

Arlander, D.W., Brüning, D., Schmidt, U., Ehhalt, D.H., The tropospheric distribution of formaldehyde during TROPOZ II, *J. Atmos. Chem.*, 22, 251-268, 1995b.

Armerding, W., Comes, F.J., Gericke, K.H., Untersuchungen zum troposphärischen OH, in :

Atmosphärische Spurenstoffe, Ergebnisse aus dem gleichnamigen Sonderforschungsbereich, R.Jaenicke (Hrsg.), S.103-1119, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.

Atkins, P.W., Physical Chemistry, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1982.

Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. Atmos. Env., 24A, pp1-41.

Ayers, G.P., Gillett, R.W., Granek, H., de Serves, C., Cox, R.A., Formaldehyde production in clean marine air, Geophys. Res. Lett., 24, 401-404, 1997.

Ayers, G.P., DMS and its oxidation products in the remote marine atmosphere: implications for climate and atmospheric chemistry, J. Sea Res., 43, 275-286, 2000.

Bachmeier, A. S. et al., PEM-West: Meteorological overview, J. Geophys. Res., 101, D1, 1655-1677, 1996.

Barrie, L.A., Features of polar regions relevant to tropospheric ozone chemistry, NATO ASI Series, The tropospheric chemistry of ozone in polar regions, H. Niki, K.H. Becker (Hrsg.), Vol. 7, 3-24, 1993.

Barrie, L.A., Barrie, M.J., Chemical components of lower tropospheric aerosols in the high Arctic: Six years of observations. J. of Atmos. Chem., Vol. 11, 211-226, 1990.

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., Hoff, R. M., Five years of air chemistry observations in the Canadian Arctic, Atmos. Environ., 19, 12, 1995-2010, 1985.

Barrow, G.M., Herzog, G.W., Physikalische Chemie, Teil 1: Atome, Moleküle, Kerne, 5. Auflage, Bohmann Verlag, Wien, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Wiesbaden, 1982.

Bartsch, A., Die Eisalgenflora des Weddellmeeres (Antarktis): Artenzusammensetzung und Biomasse sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten, Ber. Polarforsch., Bd.63, 1989.

Bates, T.S., Lamb, B.K., Guenther, J., Digon, J., Stoiber, R.E., Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources, J. Atmos. Chem., 14, 315-337, 1992.

Becker, E., FTIR-Emissionsspektroskopische Untersuchungen der arktischen Atmosphäre, Dissertation Universität Bremen, 1998.

Beel, R. J., Introductory Fourier Transform Spectroscopy, Academic Press, New York, 1972.

Beer, R., Remote Sensing by Fourier Transform Spectroscopy, Wiley Series Chemical Analysis, Vol. 120, 1992.

Beine, H. J., Engardt, M., Jaffe, D. A., Holmen, K., Stordal, F., Hov, Ø., Measurements of NO_x and aerosol particles at the Ny-Ålesund Zeppelin mountain-station on Svalbard: Influence of local and regional pollution sources, Atmos. Environ., 30, 1067-1079, 1996.

- Beine, H. J., Jaffe, D. A., Herring, J. A., Kelley, J. A., Krognes, T., Stordal, F., High latitudes springtime photochemistry part 1: NO_x, PAN and ozone relationships, *J. Atmos. Chem.*, 27, 127-153, 1997.
- Beine, H. J., Jaffe, D. A., Stordal, F., Engart, M., Solberg, S., Schmidbauer, N., Holmen, K., NO_x during ozone depletion events in the Arctic troposphere at Ny-Ålesund, Svalbard, *Tellus*, 49B, 556-565, 1997.
- Belitz, H.-J., Impuls- und ϵ energietransporte über einem antarktischen Schelfeis, Promotionsarbeit, Berichte des Inst. für Meteorologie und Klimatologie der Universität Hannover, Bd. 37, 1989.
- Benning, L., Messungen von C1-C2-Aldehyd-Konzentrationen während der Feldmeßkampagne POPCORN: Ihr Einfluß auf die Radikalchemie. Inaugural-Dissertation Universität Köln, 1997.
- Bergeron, T., Physik der troposphärischen Fronten und ihre Störungen, *Wetter* 53, 1936.
- Bergmann, L., Schaefer, C., Lehrbuch der Experimentalphysik – Band III, Optik., 8. Auflage, H. Grobrecht (Hrsg.), W. de Gruyter Verlag, Berlin, 1987.
- Bergmann, L., Schaefer, C., Lehrbuch der Experimentalphysik – Band IV, Atomphysik., 8. Auflage, H. Grobrecht (Hrsg.), W. de Gruyter Verlag, Berlin, 1987.
- Berliner Wetterkarte, Inst. für Meteorologie der Freien Universität Berlin, 1997.
- Berliner Wetterkarte, Inst. für Meteorologie der Freien Universität Berlin, 1999.
- Bernath, P.F., *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, ISBN – 0-19-507598-6, 1995.
- Bernath, P.F., Infrared Fourier Transform Emission Spectroscopy, *Chem. Soc. Rev.*, 111, 1996
- Beyerle, G., Multiwavelength LIDAR measurements of stratospheric volcanic aerosols and polar stratospheric clouds on Spitsbergen (79°N, 12°E), ScD thesis, reports on polar reserach, Vol. 138, Alfred-Wegener-Institute, ISSN 0176-5027, Bremerhaven, 1994.
- Biele, J., Polare stratosphärische Wolken: Lidar-Beobachtungen, Charakterisierung von Entstehung und Entwicklung, Dissertation Freie Universität Berlin, 1999.
- Bingemer, H.G. et al, Atmospheric OCS: Evidence for a Contribution of Anthropogenic Sources, *J. Geophys. Res.*, 95, D12, 20.617-20.622, 1990.
- Bjerknes, V., On structure of moving cyclones, *Geofys Publ* 1 / 2, 1919.
- Bjerknes, V., Solberg, H., Life cycle of cyclones and polar front theory of atmospheric circulation, *Geofys Publ* 3 / 1, 1922.
- Bjørndal, A., (Hrsg.), Research in Svalbard 1996, yearly report, Norsk Polarinstitut, Oslo, 1996.

- Blom, C., et al., Airborne measurements during the European Arctic Stratospheric Experiment: column amounts of HNO_3 and O_3 derived from FTIR emissions sounding. *Geophys. Res. Lett.*, 21, 1351-1354, 1994.
- Bojkov, R. et al., A Statistical Trend Analysis of Revised Dobson Total Ozone Data Over Northern Hemisphere, *J. Geophys. Res.*, 95, D7, 9785-9807, 1990.
- Bolle, H.-J., Infrarotspektroskopie als Hilfsmittel und Gegenstand meteorologischer und planetarischer Forschung, Habilitationsschrift an der Ludwig-Maximilian-Universität München, 1967.
- Born, M., Wolf, E., Principles of optics, 6. Edition, Pergamon Press, Oxford, 1989.
- Böer, W., Vorschlag einer Einteilung des Territoriums der DDR in Gebiete mit einheitlichem Großklima, *Z. Meteor.* 17, 9/12, 267-275, 1965.
- Brasseur, G. P. and Solomon, S., Aeronomy of the middle atmosphere, 2. Edition, Reidel publ. (Kluwer group), Dordrecht, The Netherlands, 1986.
- Brasseur, G. P. et al. The stratosphere: An introduction, in the role of the stratosphere in global change, edited by M.L. Chanin, NATO ASI series 1: Global Environmental Change, Vol 8, Springer Verlag Berlin, 1992.
- Brault, J.W., Fourier Transform Spectrometry, in High Resolution in Astronomy, Proceedings of the Fifteenth Advanced Course of the Swiss Society of Astronomy and Astrophysics, Saas-Fee, Hrsg.: A.O. Benz, M.C.E. Huber, M. Mayor, Observatoire de Geneve, Souverny, 1985.
- Brault, J.,W., High Precision Fourier Transform Spectrometry : The critical role of Phase Correction, *Mikrochim. Acta*, III, 1987.
- Brdicka, R., Grundlagen der Physikalischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1958.
- Bronnstein, I.,N., Semendjajew, K.A., Taschenbuch der Mathematik, Teubner-Verlagsges., 1996.
- Browell, E.V. et al., Large-scale air mass characteristics observed over Western Pacific during summertime, *J. Geophys. Res.*, 101, D1, 1691-1712, 1996.
- Brown, L.R., Farmer, C.B., Rinsland, C.P., Zander, R., Remote Sensing of the Atmosphere by high resolution infrared absorption spectroscopy, , 97-151, Academic Press Inc, New York, 1992.
- Brown, L.R., et al., Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy (ATMOS) linelist, *Appl. Opt.*, 35, 16, 2828, 1996.
- Cardenas, L.M., Brassington, D.J., Allan, B.J., Coe, H., Alicke, B., Platt, U., Wilson, K.M., Plane, J.M.C., Penkett, S.A., Intercomparison of Formaldehyde Measurements in Clean and Polluted Atmospheres, *J. of Atmos.*, 37, 53-80, 2000.

- Carroll, M. A., Measurement of OCS and CS₂ in the Free Troposphere, *J. Geophys. Res.*, 90, D6, 10438-10486, 1985.
- Chipperfield, M. P., et al., A threedimensional modeling study of trace species in the Arctic lower stratosphere during the winter 1989-1990, *J. Geophys. Res.*, 98, 7199-7218, 1993.
- Chipperfield, M. P. et al., On the use of HF as a reference for the comparison of stratospheric observation and models, *J. Geophys. Res.*, 102, D11, 12.901-12.919, 1997.
- Clarmann, T. von, Die Bestimmung von Mischungsverhältnissen stratosphärischer Spurengase aus Emissionsspektren im infraroten Spektralbereich, Kernforschungsanstalt Karlsruhe, KfK-Report 4698, Kernforschungsanstalt Karlsruhe, 1990.
- Clarmann, T. von, et al., Retrieval of stratospheric O₃, HNO₃, and ClONO₂ profiles from MIPAS-B limb emission spectra: method, results, and error analysis, *J. Geophys. Res.*, 98, 20495-20506, 1993.
- Clarmann, T. von, RAT, A computational tool for retrieval of atmospheric trace gas profiles from infrared spectra, Kernforschungsanstalt Karlsruhe, Germany, KfK-Report 5423, 1994, (KfK seit einiger Zeit Forschungszentrum Karlsruhe, FzK).
- Clarmann, T. von, ClONO₂ vertical profile and estimated mixing ratios of ClO and HOCl in winter Arctic stratosphere from Michelson interferometer for passive atmospheric sounding limb emission spectra, *J. Geophys. Res.*, 102, D13, 16.157-16.168, 1997.
- Clough, S.A. et al., FASCOD3: Spectral simulation, Proc. of IRS88 on current problems in atmospheric radiation, edited by J. Lenoble and J.F. Geleyn, A. Deepak, Hampton, Va., 1989.
- Clough, S.A., Radiative transfer Model Development in Support of the atmospheric Radiation Measurement Program, Proc. of the third Atmospheric Radiation Measurement (ARM) Science Team Meeting, 1993.
- Coffey, M.T., Mankin, W.G., R.J. Cicerone, Spectroscopic Detection of Stratospheric Hydrogen Cyanide, *Science*, 214, 333-335, 1981.
- Connors, V. S. et al., Global Distribution of Biomass Burning and Carbon Monoxide in the Middle Troposphere during Early April and October 1994, 11, 1994.
- Conner, B.J. et al., Error analysis for the ground-based microwave measurements during STOIC, *J. Geophys. Res.*, 100, 9283-9292, 1995.
- Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, 96, 320, 1970
- Crutzen, P. J., Arnold, F., Nitric Acid Cloud Formation in the Cold Antarctic Stratosphere : A Major Cause for the Springtime „Ozone Hole“, *Nature*, 386, 1986.
- Crutzen, P. J. et al, On the background photochemistry of tropospheric ozone, *Tellus*, 123-145, 1999.

- Curran, M.A.J., Graham, B. J., Dimethyl sulphide in the Southern Ocean: Seasonality and flux, *J. Geophys. Res.*, 105, D16, 20451-20459, 2000.
- Dameris, m. et al., Assessment of the future development of the ozone layer, *Geophys. Res. Lett.*, 25, No.19, 3579-3582, 1998.
- Dana, V. et al., Phase errors on interferograms : influence on the determination of positions, intensities, and widths of lines in the infrared, *Appl. Opt.* 20, 31, 12, 1937, 1992.
- Danilin, M. Y. et al., Bromide-chlorine coupling in the antarctic ozone hole, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2, 153, January 1996.
- Danilin, M.Y., Fahey, D.W., Schumann, U., Prather, M.J., Penner, J.E., Ko, M.K.W., Weisenstein, D.K., Jackman, C.H., Pitari, G., Köhler, I., Sausen, R., Weaver, C.J., Douglas, A.R., Connell, P.S., Kinnison, D.E., Dentener, F.J., Fleming, E.L., Bernsten, T.K., Isaksen, I.S.A., Haywood, J.M., Kärcher, B., Aviation fuel tracer simulation: Model intercomparison and implications, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 3947-3950, 1998.
- de Serves, C., Gas phase formaldehyde and peroxide measurements in the Arctic atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 99, D12, 25391-25398, 1994.
- Dettmann, R., Statistische Auswertung nordhemisphärischer Druckfelder zur langfristigen Temperaturprognose für Berlin, Dissertation, Inst. f. Meteorologie der Freie Universität Berlin, 2000.
- Drummond, J.W. et al., Measurements of Nitric Oxide Between 0-12 km Altitude and 67° N to 60° S Latitude Obtained During STRATOZ III, *J. Geophys. Res.*, 93, D12, 15.831-15.849, 1988.
- Ebdon, R.A., The QBO and its association with tropospheric circulation patterns, *Meteorol. Mag.*, 104, 282-297, 1975.
- Ehhalt, D.H., Rudolph, J., Meixner, F., Schmidt, U., Measurements of selected C2-C5 hydrocarbons in the background troposphere: vertical and latitudinal variations, *J. Atm. Chem.*, 3, 29-52.
- Ehhalt, D.H., Schmidt, U., Zander, R., Demoulin, P., Rinsland, C.P., Seasonal cycle and secular trend of the total and tropospheric column abundance of ethane above the Jungfraujoch, *J. geophys. Res.*, 96, 4985-4994, 1991.
- Eisinger, M., Burrows, J.P., Tropospheric Sulfur Dioxide observed by the ERS-2 GOME Instrument, *Geophys. Res. Lett.*, 25, No. 22, 4177-4180, 1998.
- Farmer, C.B., Raper, O.F., Robbins, B.D., Toth, R.A., Muller, C., Simultaneous spectroscopic measurements of stratospheric species: O₃, CH₄, CO, CO₂, N₂O, H₂O, HCl, and HF at northern and southern mid-latitudes, *J. Geophys. Res.*, 85, 1621-1632, 1980.
- Finkelburg, W., Einführung in die Atomphysik, Springer Verlag , Berlin, 1976.
- Folkens, I. et al. Biomass burning and deep convection in southeastern Asia. Results from ASHOC/MAESA, *J. Geophys. Res.*, 102, D11, 13.291-13.299, 1997.

- Forman, M.L. et al., correction of asymmetric interferograms obtained in fourier spectroscopy, *J.Opt. Soc.Am.*, 56,1,59,1996.
- Fritzsche, K., Schubert, G., LIDAR Leipzig, Sommer 1997 – zeit- und ortsaufgelöste Schadstoffmessungen über einem urbanen Ballungsgebiet, *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 58, Nr. 7/8, Juli/August, 273 – 279, 1998.
- Fritzsche, K., Schubert, G., Das ferngesteuerte, transportable Leipziger LIDAR-System und sein Einsatz bei BERLIOZ, *Laseropto*, 31(1), 22-29, 1999.
- Gabric, A.J., Ayers, G.P., Murray, C.N., Parslow, J., Use of remote sensing and mathematical modelling to predict the flux of dimethylsulphide to the atmosphere in the southern ocean, *Adv. Space Res.*, Vol.18, No.7, pp(7)117-(7)128, 1996.
- Garnier, C., Hao, W.M., Brasseur, G., Müller, J.-F., Land-use practices and biomass burning: Impact on the chemical composition of the atmosphere, in *Biomass Burning and Global Change*, edited by J. Levine, pp. 140-148, MIT Press, Cambridge, Mass., 1996.
- Gathen, P. van der et al., Observational evidence for chemical ozone depletion over the Arctic in winter 1991-92, *Nature*, 375, 131-134, 1995.
- Geb, M., Neue Aspekte und Interpretationen zum Luftmassen-und Frontenkonzept, *Abh. Inst. für Meteorologie der Freien Universität Berlin*, 109/2, 1971
- Geb, M., Synoptisch-Statistische Untersuchungen zur Einleitung blockierender Hochdruckwetterlagen über dem Nordatlantik und Europa, *Meteorol. Abh. Inst. f. Meteorol. Geophysik, FU Berlin*, Bd. LXIX, Heft 1, 1966.
- Gerthsen, C., Vogel, H., Kneser, H.O., *Physik: Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen*, 17. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994.
- Giorgetta, M.A., Der Einfluß der Quasi-zweijährigen Oszillation auf die Allgemeine Zirkulation: Modellstudien mit ECHAM4, *Max-Planck-Institut für Meteorologie, Examensarbeit Nr. 40*, Hamburg, 1996.
- Goldman, A. et al., Isotopic abundances of stratospheric ozone from ballone-borne high-resolution infrared solar spectra, *J. Geophys. Res.*, 94, 1989.
- Graedel, T., Hawkins, D.T., Claxton, L.D., *Atmospheric Chemical Compounds*, Academic Press, Inc., Orlando, San Diego, New York, Austin, London, Montreal, Sydney, Tokyo, Toronto, 1986.
- Graedel, T.E. and Crutzen, P.J., *Atmospheric Change. An Earth System Perspective*, W.H. Freeman, New York, 1993.
- Graedel, T. E., Crutzen, P.J., *Chemie der Atmosphäre*, Spektrum Akademischer Verlag, 1994.
- Griffiths, P.R., et al., Interferometers vs. Monochromators: Separating the Optical and Digital advantages, *Appl. Spec.*, 31,6,485, 1977.

- Griffiths, P.R., Haseth, J., A., Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Wiley Series Chemical Analysis, Vol. 83, 1986.
- Griffith, D.W.T., Synthetic Calibration and Quantitative Analysis of Gas-Phase FT-IR Spectra, Applied Spectroscopy, 50, 1, 1996.
- Griffith, D.W.T. et al., FTIR in the Paddock: Trace Gas Soil Flux Measurements using FTIR Spectroscopy, aus: 11th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy, Athens, Georgia, August 1997, Ed. J. de Haseth, AIP, 1997.
- Griffith, D.W.T., Isotopic Analysis of Atmospheric Trace Gases by FTIR Spectroscopy, aus: 11th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy, Athens, Georgia, August 1997, Ed. J. de Haseth, AIP, 1997.
- Griffith, D.W. T., Jones, N.B., Matthews, W.A., Interhemispheric ratio and annual cycle of carbonyl sulfide (OCS) total column from ground-based solar FTIR spectra, J. Geophys. Res., 103, D7, 8447-8454, 1998.
- Hart, H., Organische Chemie: ein Lehrbuch, VHC Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989.
- Heidam, N. Z., The components of the arctic aerosol, Atmos. Environ., 18, 329-343, 1984.
- Heintzenberg, J., Arctic Haze: Air Pollution in Polar Regions, Ambio, Vol.18, No.1, 50-55, 1989.
- Heise, S., Die Auswirkungen der tropischen QBO auf das Wetter von Berlin, Diplomarbeit am Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin, 1998.
- Herber, A. persönliche Mitteilung, 1999.
- Herber, A., Gernandt, H., Leiterer, U., Nagel, D., Thomson, L.W., Albrecht, T., Kaptur, J., Lamakin, M., Notholt, J., Schulz, K.H., Day and Night Time Optical Observations of Aerosols in the Arctic-Methods and Results, eingereicht bei J. Geophys. Res., 2001.
- Herres, W., Gronholz, J., Understanding FT-IR Data Processing – Part 1-3, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe, 1996.
- Hess, P., Brezowsky, H., Katalog der Großwetterlagen Europas (1881-1976), Ber. Dt. Wetterdienst Nr.113, Offenbach/M., 1977.
- Hints, E, J. et al., Troposphere-to-stratosphere transport in the lowermost stratosphere from measurement of H₂O, CO₂, N₂O und O₃, Geophys. Res. Lett., 25, No.14, 2655-2658, 1998.
- Hoell, J.M., Davis, D.D., Liu, S.C., Newell, R., Shipham, M., Akimoto, H., McNeal, R.J., Bendura, R.J., Drewry, J.W., Pacific Exploratory Mission-West A (PEM West A): September-October 1991, J. Geophys. Res., 101, 1641-1653, 1996.
- Holleman, A., F., Wiberg, E., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Walter de Gruyter Berlin, New York, 1995.

- Holton, J., P., An Introduction of Dynamic Meteorology, Accademic Press, New York, 1992.
- Holton, J.P., et al., Stratosphere-troposphere exchange, Reviews of Geophysics, 33, 403, 1995.
- Holton, J.P., Middle Atmosphere Dynamics, in The role of stratosphere in the climate system, G. Brasseur (Editor), NATO ASI series, Springer Verlag, Hamburg, 1997.
- Honrath, R., E. et al., Transport of ozone precursors from Arctic troposphere to the North Atlantic region, J. Geophys. Res., 101, D22, 29,335-29,351, 1996.
- Hov, Ø, Sorteberg, A., Schmidtbauer, N., Solberg, S., Stordal, F, Simpson, D., Lindskog, D., Areskoug, A., Oyola, P., Lättilä, H., Heidam, N. Z., European VOC emission estimates evaluated by measurements and model calculations, J.Atmos.Chem., 28, 173-193, 1997.
- Hutterli, M. A., Röthlisberger, R., Bales, R. C., Atmosphere-to-snow-to firm transfer studies of HCHO at Summit, Greenland, Geophys. Res. Lett. 26, 12, 1691-1694, 1999.
- Hupfer, P., Atmosphäre und Ozean, Abh Meteorol. Dienst der DDR 134, 75 – 84, 1984.
- Hupfer, P., Beitrag zur Kenntnis der Kopplung Ozean/Atmosphäre in Teilgebieten des Nordatlantischen Ozeans, Abh. Meteorol. Dienst der DDR 140, 87 – 100, 1988
- Hupfer, P., Unsere Umwelt: Das Klima. B.G. Teubner Verlagsges., Stuttgart-Leipzig, 1996.
- Hurrell, J., Decadal trends in the north atlantic oscillation regional temperatures and precipitations, Science, 269, 676-679, 1995.
- Immler, Franz, LIDAR-Fernerkundung von troposphärischem Ozon und Aerosol in einer urbanen Umgebung, Dissertation am Inst. f. Experimentalphysik der FU Berlin, 1999.
- Irion, F.W. et al., Increase in Atmospheric CHF₂Cl (HCFC-22) over Southern California from 1985 to 1990, Geophys. Res. Lett., 21, No.16, 1723-1726, 1994.
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 1995. The Science of Climate Change. Houghton, J.T., Meira Filho, L.G., Callander, B.A., Harris, N., Kattenberg, A., Maskell, K., Cambridge University Press, 375pp, 2001.
- Isaksen, I.S.A., Hov, Ø., Penkett, S. A., Semb, A., Model analysis of the measured concentration of organic gases in the Norwegian Arctic, J. of Atmos. Chem., 3,3-27, 1985.
- Jacob, D.J., Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, Atmos. Environ., 34, 2131-2159, 2000.
- Jacobsen, M.Z., Fundamentals of atmospheric modeling, Cambridge University Press, 1999.
- Jaffe, D., The relationship between anthropogenic nitrogen oxides and ozone trends in the Arctic troposphere, The tropospheric chemistry of ozone in polar regions, H. Niki, K.H. Becker (Hrsg.), Vol. 7, 105-116, 1993.

- Jaffe, D. et al., Measurements of NO, NO_y, CO, O₃ and estimation of ozone production rate at Oki Island, Japan, during PEM West, *J. Geophys. Res.*, 101, D1, 2037-2048, 1996.
- Johnson, J.E., The Lifetime of carbonyl sulfide in the Troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 8, 8, 938-940.
- Jones, N.B. et al., Southern hemisphere mid-latitude seasonal cycle in total column nitric acid, *Geophys. Res. Lett.*, 21, No.7, 593-596, 1994.
- Jones, A.E., Weller, R., Minikin, A., Wolff, E.W., Sturges, W.T., McIntyre, H.P., Leonard, S.R., Schrems, O., Bauguitte, S., Oxidized nitrogen chemistry and speciation in the antarctic troposphere, *J. Geophys. Res.*, Sep. 20, 1999, 104 (D17), 21,355-21,366, 1999.
- Kandlbinder, T., persönliche Mitteilung, 2000.
- Kaptur, J.S., Sternphotometermessungen in der Arktis und deren Auswertung, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 1999.
- Karcher, F. et al., Simultaneous measurements of HNO₃, NO₂, HCl, O₃, N₂O, CH₄, H₂O and CO and their latitudinal variations as deduced from air-borne infrared spectrometry, *Annales Geophysicae*, 6, 4, 425-444, 1988.
- Khalil, M. A. K., Atmospheric methane: sources, sinks, and role in global change. NATO ASI Series 1, Vol. 13, Springer Verlag, Berlin, 1993
- Khalil, M. A. K. and Rasmussen, R. A., Constraints on the global sources of methane and an analysis of recent budgets, *Tellus*, 42B, 226-236, 1990.
- Khare, P., Satasangi, G. S., Kumar, N., Maharaj Kumari, K., Srivastava, S. S., HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rain water at a rural tropical site in north central india, *Atmos. Environ.*, 31, 3867-3875, 1997.
- Kieber, R. J., Rhines M. F., Willey, J. D., Avery Jr., G. B., Rainwater formaldehyde: concentration, deposition and photochemical formation, *Atmos. Environ.*, 33, 3659-3667, 1999.
- King, J.C., Turner, J., Antarctic meteorology and climatology, Cambridge University Press, Cambridge, 409p, Cambridge Atmospheric and Space Science Series, 1997.
- Kinnison, D.E., Wuebbles, D.J., Impact of supersonic and subsonic aircraft on ozone: Including heterogeneous chemical reaction mechanisms, proceedings of the 1992 Quadrennial Ozone Symposium Charlottesville, VA, June 4-13, 1992.
- Kinnison, D.E., Johnson, H.S., Wuebbles, D.J., Model study of atmospheric transport using carbon 14 and strontium 90, as inert tracers, *J. Geophys. Res.*, 99, 20647-20664, 1994a.
- Kinnison, D.E., Grant, K.E., Connell, P.S., Rotman, D.A., Wuebbles, D.J., The chemical and radiative effects of the Mount Pinatubo eruption, *J. Geophys. Res.*, 99, 25705-25731, 1994b.
- Kinnison, D.E. et al., persönliche Mitteilung, 2001.

- Kleefeld, C., Untersuchungen der Saisonalität von atmosphärischem Dimethylsulfid in der Arktis und Anarktis, Dissertation Universität Bremen, 1998.
- Kohlrausch, F., Praktische Physik, Vol. 1, 23. Auflage, Teubner Verlagsges., Stuttgart, 1985.
- König, G., Roughness length of the Antarctic ice shelf, Polarforschung, 55, 27-32, 1985.
- König-Langlo, G., King, J.C., Pettré, P., Climatology of the three coastal Antarctic stations Dumont d'Urville and Halley, J. Geophys. Res., 103 (D9), 10,935-10,946, 1998.
- Knoth, O. und Wolke, R., A comparison of fast chemical kinetic solvers in a simple vertical diffusion model, Air Pollution Modeling and Its Application, Edited by S-V. Gryning and M.Millan, Plenum Press, New York, 1994.
- Knoth, O., Wolke, R., Numerical methods for the solution of large kinetic systems, Applied Numerical mathematics 18, 211-221, 1995.
- Kottmeier, C., Atmosphärische Strömungsvorgänge am Rande der Antarktis, Berichte des Instituts für Meteorologie und Klimatologie der Universität Hannover, Habil.-schrift, 1988.
- Kottmeier, C., Fay, B., Trajectories in the Antarctic lower troposphere, J. Geophys. Res., 103 (D9), 10,947-10,974, 1998.
- Kottmeier, C., persönliche Mitteilung, 2000.
- Kuntz, M., Bestimmung der Höhenverteilung stratospherischer Spurengase aus Emissionsspektren eines bodengebundenen Millimetwellen-Radiometers, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5719, Forschungszentrum Karlsruhe, 1996.
- Kuntz, M. et al., Retrieval of ozone mixing ratio profiles from ground-based millimeter wave measurements disturbed by standing waves, J.Geophys. Res., 102, D18, 21.965-21.975, 1997.
- Lakaschus, S. und Temme, C., 2001, persönliche Mitteilung.
- Lehmann, A., Studie zum Datenhandbuch „Das Klima von Potsdam 1893/1992“, Meteorologischer Dienst der DDR, meteorologisches Hauptobservatorium, Potsdam, 1988.
- Lehmann, A., Kalb, M., 100 Jahre meteorologische Beobachtung an der Säkularstation Potsdam 1893-1992, Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach am Main, 1993.
- Lehrer, E., Variabilität der arktischen Aerosolchemie im Verlauf troposphärischer Ozonabnahme-Episoden, Diplomarbeit, Studiengang Physik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 1995.
- Leiterer, U., persönliche Mitteilung, 1999.
- Leiterer, U., Dier, H., Troposphärische Trajektorien des Deutschen Wetterdienstes, 1999.
- Levine, J.S., Biomass Burning and Global Change, Vol.1, Remote Sensing, Modeling and Inventory Development and Biomass Burning in Africa, The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, London, 1996.

Liljequist, G. H., Cihak, K. Allgemeine Meteorologie, 3. Aufbau, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1990.

Mahieu, E. et al., Vertical Column Abundances of HCN Deduced from Ground-Based Infrared Solar Spectra: Long-Term Trend and Variability, *J. Atmos. Chem.*, 20, 299-310, 1995.

Mahieu, E., Zander, R., Delbouille, L., Roland, G., Servais, C., Observed Trends in Total Vertical Column Abundances of Atmospheric Gases from IR Solar Spectra Recorded at the Jungfraujoch, *J. Atmos. Chem.*, 28, 227-243, 1997.

Malberg, H., SO₂-Konzentrationen in Berlin in Abhängigkeit von Wetterkriterien, Kraftwerk und Umwelt, 1979.

Malberg, H., Luftbelastung am Beispiel des Schwefeldioxidgehalts, In: Das Klima von Berlin, Akadem. Verlag, Berlin 1990.

Malberg, H., Bökens, G., Änderungen im Druck-/Geopotential- und Temperaturgefälle zwischen Subtropen und Subpolarregionen im atlantischen Bereich im Zeitraum 1960-90, *Meteorol. Z.*, N.F.2, 131-137, 1993.

Malberg, H., Meteorologie und Klimatologie. Eine Einführung., 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Tokio, New York, 1994.

Malberg, H., Fratessi, G., Changes of the North Atlantic sea surface temperature related to the atmospheric circulation in the period 1973 to 1992, *Meteorol. Z.*, N.F.4, 37-42, 1995.

Malberg, H., Meteorologie und Klimatologie. Eine Einführung., 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Tokio, New York, 1997.

Malberg, H., persönliche Mitteilung, 1999.

Marquardt, C., Die tropische QBO und dynamische Prozesse in der Stratosphäre, Dissertation am Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin, 1997.

Meier, A., Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic, Dissertation Carolo-Wilhelmina-Universität Braunschweig, 1997.

Merill, J.T., Trajectory results and interpretation for PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, 101, D1, 1679-1690, 1996.

Mertz, L., Transformations in Optics, Wiley, New York, 1965.

Mertz, L., Auxiliary computation for Fourier Spectrometry, *Infrared Phys.*, 7, 17, 1967.

Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg, Immissionschutzbericht 1998 des Landes Brandenburg, Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg, 1998.

- Moore, W. J., *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1983.
- Munger, J. W., Jacob, D. J., Daube, B. C., Horowitz, L. W., Keene, W. C., Heikes, B. G., Formaldehyde, glyoxal, and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia, *J. Geophys. Res.*, 100, D5, 9325-9333, 1995.
- Nedoluha, G. E., et al., Changes in the upper stratospheric CH₄ and NO₂ as measured by HALOE and implications for changes in transport, *Geophys. Res. Lett.*, 25, No.7, 987-990, 1998.
- NOAA-NCEP-CIRES, Climate Diagnostics Center, surface precipitable water and surface wind in the Antarctic, NOAA-NCEP-CIRES, Climate Diagnostic Center, Boulder, 2000.
- Norrish, R. G. W., Wayne, R. P., The photolysis of ozone by ultraviolet radiation. The photolysis of ozone mixed with certain hydrogen containing substances, *Proc. R. Soc. London A*, 288,361, 1965.
- Norton, R. H. and Rinsland, C. P., ATMOS data processing and science analysis methods, *Appl. Opt.*, 30, 389-400, 1991.
- Notholt, J., The moon as light source for FTIR measurements of stratospheric trace gases during the polar night: application for HNO₃ in the Arctic, *J. Geophys. Res.*, 99,3607-3614, 1993.
- Notholt, J. et al., Groundbased FTIR measurements of ClONO₂ vertical column amount in the Arctic, *Geophys. Res. Lett.*, 21, No.13, 1359-1362, 1994.
- Notholt, J., The Moon as a Light Source for FTIR-Measurments of Stratospheric Trace Gases During the Polar Night: Application for HNO₃ in the Arctic, *J. Geophys. Res.*, 99, 3607-3614, 1994a.
- Notholt, J., FTIR-Measurments of HF, N₂O and CFC's during then Arctic polar night with the sun as light source, subsidence during winter 1992/193, *Geophys. Res. Lett.*, 21,22, 2385, 1994b.
- Notholt, J., Schrems, O., Ground-based FTIR spectroscopic absorbtion measurements of stratospheric trace gases in the Arctic with the sun and the moon as light sources, *J. Molec. Struct.*, 347, 407-416, 1995.
- Notholt, J., Gathen , P. v.d., Peil, S., Heteorogenous conversion on HCl an ClONO₂ during the arctic winter 1992/93 initiating ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, 100. 11269-11274, 1995a
- Notholt, J., Meier, A., Peil, S., Total column densities of tropospheric and stratospheric trace gases in t6he undisturbed Arctic summer atmosphere, *J. Atmosph. Chem.*,20, 311-332, 1995b.
- Notholt, J., Beninga, I., Schrems, O., Shipborne FT-IR measurments of atmospheric trace gases on a south (33°S) to north (53°N) atlantic traverse, *Appl. Spectrosc.*, 49, 1525-1527, 1995c.

- Notholt, J. et al., Seasonal cycles of stratospheric HCl, ClONO₂, HNO₃, and NO₂ in the Arctic during winter 1994/95 compared to previous winters, 18. Int. Polar science meeting in Potsdam in March 1996, Terra Nostra, Alfred- Wegener-Stiftung, 1996b.
- Notholt, J., Toon, G., Stordal, F., Solberg, S., Schmidbauer, N., Becker, E., Meier, A., Sen, B., Seasonal variations of atmospheric trace gases in high Arctic at 79°N, J. Geophys. Res., 102, 12,855-12,861, 1997a.
- Notholt, J., Toon, G.C., Lehmann, R., Sen, B., Blavier, J.-F., Comparison of Arctic and Antarctic trace gas column abundances from ground-based Fourier transform infrared spectrometry, J. Geophys. Res., 102, 12863-12869, 1997.
- Notholt, J., Räumliche und zeitliche Variation atmosphärischer Spurengase aus bodengebundenen Messungen mit Hilfe eines Michelson Interferometers, Habilitationsschrift im Fachbereich Geowissenschaften der Freien Universität Berlin, 1998.
- Notholt, J., Toon, G.C., Rinsland, C.P., Pougatchev, N.S., Jones, N.B., Connor, B.J., Weller, R., Gautrois, M., Schrems, O., Latitudinal variations of trace gas concentrations in the free troposphere measured by solar absorption spectroscopy during a ship cruise, J. Geophys. Res. 105, 1337-1349, 2000.
- Notholt, J., persönliche Mitteilung, 2001.
- Oelhaf, H., Clarmann, T. von, Fischer, H., Ozon und Reservoirgase in der unteren Stratosphäre, pro-met, 1993.
- Orvig, S., Climates of the polar regions, in World survey of climatology, 14, Elsevier Publ., Amsterdam, Niederlande, 1970.
- Oswski, D., Gormsen, B. B., Refined Analysis of MAPS 1984 Global Carbon Monoxide Measurements, 10, 1984.
- Pacyna, J. M., Ottar, B., Transport and chemical composition of the summer aerosol in the Norwegian Arctic, Atmos. Environ., 19, 12, 2109-2120, 1985.
- Pfaff, K., ²H- und ¹⁸O-Gehalte in den Niederschlägen in Abhängigkeit von der meteorologischen Situation im Bereich der Georg von Neumayer-Station, Antarktis, Promotionsarbeit, Naturwiss. Fakultät der Leopold-Franzens-Universität, Innsbruck, 3-24, 1993.
- Pawson, S., Naujokat, B., Labitzke, K., On the polar stratospheric cloud formation potential of the northern stratosphere, J. Geophys. Res., 100, 23215-23225, 1995.
- Penner, J.E., Bergmann, D., Walton, J.J., Kinnison, D., Prather, M.J., Rotman, D., Price, C., Pickering, K.E., Baughcum, S.L., An evaluation of upper tropospheric NO_x with two models, J. Geophys. Res., 103, 22,097-22,114, 1998.
- Perlwitz, J., Graf, H., The statistical connection between tropospheric and stratospheric circulation of the northern hemisphere in winter, J. of climate, Vol. 8, No.10, 1995
- Peterson, D.B., Magitan, J.M., Upper atmospheric satellite Correlative measurement program (UARS-CMP) balloon data atlas, NASA, Washington, DC, 20546-0001, 1995.

- Platt, U., persönliche Mitteilung, 2000.
- Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C., Silser, J. F., Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources, *J. Geophys. Res.*, 103, D15, 19,045-19,057, 1998.
- Pougatchev, N.S., High resolution IR spectroscopic measurements of atmospheric trace gases total column content above Zvenigorod, Poster presented at the Quadrennial Ozone Symposium, Charlottesville VA, 1992.
- Pougatchev, N.S., Connor, B.J., Rinsland, C.P., Infrared measurements of the ozone vertical distribution above Kitt Peak, *J. Geophys. Res.*, 108, 16.689-16.697, 1995.
- Pougatchev, N. S., Connor, B.J., Jones, N.B., Rinsland, C.P., Validation of ozone profile retrievals from groundbased solar spectra, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 1637-1640, 1996.
- Press, W. H., et al., *Numerical Recipes in Fortran: the art of scientific computing*, 2. ed., Cambridge University Press, 1992.
- Press, W. H., et al., *Numerical Recipes in Fortran 90: the art of scientific computing*, 2. ed., Cambridge University Press, 1992.
- Rathke, C., Bestimmung der atmosphärischen Säulendichte von N₂O über Berlin, *Strahlung in Atmosphäre und Ozean, Beiträge zur Fernerkundung, Heft 6, Inst. Weltraumwiss., FU Berlin*, 1997.
- Rathke, C., Fernerkundung mikrophysikalischer Parameter von Grenzschichtwolken aus Fourier-Spektrometernmessungen im thermischen Infrarot, *Dissertation, Institut Weltraumwiss., FU Berlin*, 2000.
- Raatz, W. E., The climatology and meteorology of Arctic air pollution, in *Pollution of the Arctic atmosphere*, Hrsg. W.T. Sturges, Elsevier Sci. Publ., New York, USA, 13 – 42, 1991.
- Rasmussen, R. A., Khalil, M. A. K., Fox, R. J., Altitudinal and temporal Variation of Hydrocarbons and other gaseous tracers of arctic haze, *Geophys. Res. Lett.*, 10, 2, 144-147, 1983.
- Rasool, S.I. et al., *Chemistry of the lower atmosphere*, Plenum Press, New York-London, 1973.
- Reinsel, G.C. et al., Statistical Analysis of Total Ozone and Stratospheric Umkehr Data for Trends and Solar Cycle Relationship, *J. Geophys. Res.*, 92, D2, 2201-2209, 1987.
- Rex, M., *Der Ozonabbau in der arktischen Stratosphäre: Ergebnisse einer neuen Meßstrategie (Match)*, Dissertation Freie Universität Berlin, 1997.
- Riedel, E., *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1994.
- Riedel, K., Weller, R., Schrems, O., Variability of formaldehyde in the Antarctic troposphere. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 5523-5527, 1999.

Riedel, K., persönliche Mitteilung, 2000.

Riedel, K., persönliche Mitteilung, 2001.

Rinsland, C.P. et al., Ground-Based Infrared Spectroscopic Measurements of Atmospheric Hydrogen Cyanide, *J. Geophys. Res.*, 87, C13, 11.119-11.125, 1982.

Rinsland, C. P., et al., Simultaneous stratospheric measurements of H₂O, HDO, and CH₄ from balloon-borne and aircraft infrared solar absorption spectra and tunable diode laser laboratory spectra of HDO, *J. Geophys. Res.*, 89, 7259-7266, 1984.

Rinsland, C.P. et al., Concentration of methane in the troposphere deduced from 1951 infrared solar spectra, *Nature*, 318, 245-249, 1985.

Rinsland, C. P. et al., Infrared measurements of atmospheric gases above Mauna Loa, Hawaii in February 1987, *J. Geophys. Res.*, 93, 12607-12626, 1988.

Rinsland, C. P. et al., Infrared spectroscopic detection of sulfur hexafluoride (SF₆) in the lower stratosphere and upper troposphere, *J. Geophys. Res.*, 95, 5577-5585, 1990.

Rinsland, C.P. et al., Ground-Based, Infrared Measurements of HNO₃ Total Column Abundances: Long-Term Trend and Variability, *J. Geophys. Res.*, 96, D5, 9379-9389, 1991.

Rinsland, C.P., Levine, J.S., Goldman, A., Sze, N.D., Ko, M.K., Johnston, D.W., Infrared measurements of HF and HCl total column abundances above Kitt Peak, 1977-1990: Seasonal cycles, long-term increases, and comparisons with model calculations, *J. Geophys. Res.*, 96, 15,523-15540, 1991a.

Rinsland, C.P. et al., Ground-Based Infrared Measurements of Carbonyl Sulfide Total Column Abundances: Long-Term Trends and Variability, *J. Geophys. Res.*, 97, D5, 5995-6002, 1992.

Rinsland, C.P. et al., Infrared Spectroscopic Measurements of the Ethane (C₂H₆) total column abundance above Mauna Loa, Hawaii – Seasonal Variations, *J. Quant. Spectrosc. Radiation Transfer*, 52, 314, 1994.

Rinsland, C.P., Jones, N.B., Matthews, W.A., Infrared spectroscopic measurements of the total column abundance of ethane (C₂H₆) above Lauder, New Zealand, *J. Geophys. Res.*, 99, D12, 25,941-25945, 1994.

Rinsland, C. P., Zander, R. et al., ClONO₂ total vertical column abundances above the Jungfraujoch station, 1986-1994: Long-term trends and winter-spring enhancements, *J. Geophys. Res.*, 101, 3891-3899, 1996.

Rinsland, C.P., Jones, N.B., Connor, B.J., Logan, J.A., Pougatchev, N.S., Goldman, A., Murcray, F.J., Stephen, T.M., Pine, A.S., Zander, R., Mahieu, E., Demoulin, P., Northern and southern hemisphere ground-based infrared spectroscopic measurements of tropospheric carbon monoxide and ethane, *J. Geophys. Res.*, in review, 1998.

Rinsland, C.P., Goldman, A., Murcray, F.J., Stephen, T.M., Pougatchev, N.S., Fishman, J., David, S.J., Blatherwick, R.D., Novelli, P.C., Jones, N.B., Connor B.J., Infrared solar

- spectroscopic measurements of free tropospheric CO, C₂H₆ and HCN above Mauna Loa, Hawaii: seasonal variations and evidence for enhanced emissions from the Southwest Asian tropical fires of 1997-1998, *J. Geophys. Res.*, 104, D15, 18,667-18680, 1999.
- Rodewald, M., *Klima und Wetter der Fischereigebiete West- und Südgrönland.*, Amtliche Veröffentlichung des Seewetteramtes Hamburg, Deutscher Wetterdienst, Seewetteramt, 1955.
- Rodewald, M., Einige hydroklimatische Besonderheiten des Jahrzehnts 1961-1970 im Nordatlantik und im Nordpolarmeere, *Dt. Hydrograph. Z.*, 25, 97-117, 1972.
- Roedel, W., *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- Rogers, C.D., Retrieval of Atmospheric Temperature and Composition From Remote Measurements of Thermal Radiation, *Rev. of Geophys. and Space Physics*, 609-623, 1976.
- Rogers, C.D., Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements, *J. Geophys. Res.*, 5587-5595, 1990.
- Rogers, C.D., *Satellite Remote Sensing: The Retrieval Problem, The Stratosphere and Its Role in the Climate System*, NATO ASI Series, Vol 1 54, Hrsg. G.P. Brasseur, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1997.
- Rogers, C.D., *Inverse Methods for Atmospheric Sounding. Theory and Practise*, 1997.
- Röth, E-P., *Ozonloch Ozonsmog-Grundlagen der Ozonchemie*, BI-Taschenbuch Verlag, Mannheim, Zürich, Wien, Leipzig, 1994.
- Russell, J.M., Gordley, L. L., Park, J.H., Drayson, S.R., Hesketh, W.D., Cicerone, R.J., Tuck, A.F., Frederick, J.E., Harries, J.E., Crutzen, P.J., *The Halogen Occultation Experiment*, *J. Geophys. Res.*, 98, 10,777-10797, 1993.
- Scharnow, U. et al., *Allgemeine Meteorologie*, 7. Auflage, transpress Verlag, Berlin, 1990.
- Schmidbauer, N., Ohme, M., Improvement of a cryogenic preconcentration unit for C₂-C₅ hydrocarbons in ambient air at ppt levels, *J. High Resolut. Chromatogr. Commun.*, 9, 502-505, 1986.
- Schönwiese, C.-D., *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*, Gebrüder Bornträger-Verlag, Berlin-Stuttgart, 1992.
- Schulz, A., *Bestimmung des Ozonabbaus in der arktischen und subarktischen Stratosphäre*, Dissertation an der Freien Universität Berlin, 2000
- Schumacher, R., *Bestimmung von optischen Eigenschaften troposphärischer Aerosole in der Arktis*, Dissertation an der Universität Potsdam, 2000.
- Schumacher, R., persönliche Mitteilung, 2001.
- Schumann, D., persönliche Mitteilung, 2000.
- Schumann, D., persönliche Mitteilung, 2001.

- Schwerdtfeger, W., Developments in atmospheric science, 15: Weather and climate of the Antarctic, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- Shaw, G.E., Considerations on the origin and properties of the antarctic aerosol, Review of Geophysics and Space Physics, Vol. 17, No.8, 1983-1996, 1979.
- Shaw, G.E., Atmospheric turbidity in the polar regions, J. Appl. Meteor., 21, 1080 – 1088, 1982.
- Shaw, G.E., Antarctic aerosols: a review, Reviews of Geophysics and Space Physics, Vol. 17, No.8, 1983-1996, 1988.
- 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.
- Shaw, G.E., The Arctic Haze Phenomenon, Bulletin of the American Meteorological Society, Vol. 12, No. 12, 2403-2413, 1995.
- Shipman, M.C. et al., Atmospheric methane measurements in central New England: An analysis of the long-term trend and the seasonal and diurnal cycles, J. Geophys. Res., 103, D9, 10.621-10.630, 1998.
- Simo, R., Pedros-Allo, C., Role of vertical mixing in controlling the oceanic production of dimethyl sulphide, nature, 402, 396-398, 1999.
- Smyth, S., Bradshaw, S. et al., Comparison of tropospheric western Pacific air mass classification schemes for the PEM – West A experiment, J. Geophys. Res., Vol. 101, No.D1, 1745-1762, 1996.
- Solberg, S., Schmidtbauer, N., Semb, A., Stordal, F., Hov, Ø, Boundary layer ozone depletion as seen in the Norwegian Arctic in spring, J. Atmos. Chem., 23, 301-332, 1995.
- Solberg, S., Krogens, T., Stordal, F., Hov, Ø., Beine, H. J., Jaffe, D. A., Clemmitshaw, K., Penkett, S. A., Reactive nitrogen compounds at Spitsbergen in the Norwegian Arctic, J. Atmos. Chem., 28, 209-225, 1997.
- Solberg, S., Stordal, F., Hov, Ø., Tropospheric Ozone at High Latitudes in Clean and Polluted Air Masses, a Climatological Study, J. Atmos. Chem., 28, 111-123, 1997.
- Solberg, S. persönliche Mitteilung, 2000.
- Solberg, S., Dye, C., Stordal, F., Beine, H., persönl. Mitteilung, 2000.
- Solomon, S., Stratospheric Ozone Depletion: A Review of concepts and history, Rev. of geophysics, 37, 3, 275-316, 1999.
- Staebler, R. M. et al., Aerosol size distributions in the Arctic haze during Polar Sunrise Experiment 1992, J. of Geophys. Res., Vol. 99, No. D12, 25429-25438, 1994.
- Staebler, R. M. et al., Physical and chemical characteristics of aerosols at Spitsbergen in the spring of 1996, J. Geophys. Res., 104, D5, 5515-5529, 1999.

- Stiller, G.P. et al., Retrieval of tropospheric versus stratospheric partitioning of HCl from ground-based MIPAS FTIR spectra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 54, 899-912, 1995.
- Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 102, 25,847-25879, 1997.
- Stordal, F., Solberg, S., Schmidbauer, N., Hov, Ø., Hydrocabons in the Arctic: observations on the Zeppelin Mountain in Ny Ålesund, *Proceedings 5th Int. Symposium on Arctic Air Chem.*, Copenhagen 1992, Rep. No.70/93, Roskilde, Dänemark, 1993.
- Stößel, W., *Fourieroptik*, Springer Verlag Berlin, 1993.
- Strahan, S.E. et al., The CO₂ seasonal cycle as a tracer of transport, *J. Geophys. Res.*, 103, D12, 13.729-13741, 1998.
- Sturges, W.T., *Pollution of the Arctic atmosphere*, Elsevier Science Publishers Ltd, New York, 1991
- Sumner, A. L., shepson, P. B., Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere, *Nature*, 398, 230-233, 1999.
- Tiao, G.C. et al., A Statistical Trend of Ozone Data, *J. Geophys. Res.*, 91, D12, 13.121-13.136, 1986.
- Tipler, P.A., *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1994.
- Toon, G.C., Farmer, C.B., Schaper, P.W., Blavier, J.-F., Lowes, L.L., Ground-based infrared measurements of tropospheric source gases over Antarctica during the 1986 austral spring, *J. Geophys. Res.*, 94, 11.613-11.624, 1989a
- Toon, G.C., Farmer, C.B., Lowes, L.L., Schaper, P.W., Blavier, J.-F., Norton, R., Infrared aircraft measurements of stratospheric composition over Antarctica during September 1987, *J. Geophys. Res.*, 94, 16.571-16.596, 1989b.
- Toon, G., C., Blavier, F.-F., Sen, B., Salawitch, R. J., Ostermann, G. B., Notholt, J., Rex, M., McElroy, G. T., Russell III, M., Ground-based observations of Arctic O₃ loss during spring and summer 1997, 26497-26510, *J. Geophys. Res.* 1999.
- Toon, G., persönliche Mitteilung, 2000.
- Urban, J., Messungen der stratosphärischen Spurengase ClO, HCl, N₂O, H₂O und OH mittels flugzeuggetragener Submillimeterwellen-Radiometrie bei 650 und 2500 GHz, Dissertation im Fachbereich 1 der Universität Bremen, 1997.
- Vogel, H., *Gerthsen Physik*, Springer Verlag, Berlin, 1995.
- Vorwinckel, E., Orvig, S., The climate of the north polar basin, *World survey of climatology*, Vol. 14: Climates of the polar regions, Orvig, S. (Hrsg), Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1970.

Wagenbach, D., Coastal Antarctica: Atmospheric chemical composition and atmospheric transport, in *Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow*, NATO ASI, Ser.I, vol.43, edited by E.W. Wolff and R.C. Bales, pp. 173-199, Springer-Verlag, New York, 1996.

Wallace, L., Livingston, W., Spectroscopic Observations of Atmospheric Trace Gases Over Kitt Peak 3. Long-Term Trends of Hydrogen Chloride and Hydrogen Fluoride From 1978 to 1990, *J. Geophys. Res.*, 96, D8, 15.513-15.521, 1991.

Warneck, P., *Chemistry of the natural atmosphere*, Academic Press, San Diego, 1988.

Wayne, R.P., *Chemistry of Atmospheres*, Oxford Science Publications, Clarendon Press Oxford, 1991.

Wegner, A., Stiller, G.P. et al., Variation of tropospheric HCl amount over Northern Sweden, *Geophys. Res. Lett.*, 24, No. 8, 849-852, 1997.

Weischert, W., *Einführung in die allgemeine Klimatologie*, Teubner-Verlag, 276 Seiten, 1995.

Weller, R., persönliche Mitteilung, 2000.

Wessel, S., *Troposphärische Ozonvariationen in Polargebieten*, Dissertation an der Universität Bremen, 1997

Wetzel, G., *Eignung der Infrarotspektroskopie zur Fernerkundung troposphärischer Spurengase*, Kernforschungsanstalt Karlsruhe, KfK-Report 5183, Kernforschungsanstalt Karlsruhe, 1993.

Winkler, Ch., *Mathematische Modellierung der quellnahen Ausbreitung von Emissionen*, Fortschr.-Ber., VDI Reihe 7 Nr. 268, Düsseldorf, VDI-Verlag, 1995.

WMO, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994*, Report 26, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project, 1994.

WMO Report No.37, *Scientific assesement of ozone depletion: 1994*, World Meteorological Organisation, P.O. Box 2300, Geneva 2, Ch 1211, Switzerland, 1995.

WMO, *WMO WDCGG Data catalog, vol. 4, Greenhouse Gases and Other Atmospheric Gases*, Geneva, 1997.

WMO Report No.38, *Scientific assesement of ozone depletion: 1994*, World Meteorological Organisation, P.O. Box 2300, Geneva 2, Ch 1211, Switzerland, 1998.

Wolff, E.W., Cachier, H., Concentrations and seasonal cycle of black carbon in aerosol at a coastal Antarctic station, *J. Geophys. Res.*, 103 (D8), 11,033-11,041, 1998.

Zander, R. et al., Concentration of Carbonyl Sulfide and Hydrogen Cyanide in the Free Upper Troposphere and Lower Stratosphere Deduced From ATMOS/Spacelab 3 Infrared Solar Occultation Spectra, *J. Geophys. Res.*, 93, D2, 1669-1678, 1988.

Zander, R. et al., Secular Increase of the Total Vertical Column Abundance of Carbon Monoxide Above Central Europe Since 1950, *J. Geophys. Res.*, 94, D8, 11.023-11.028, 1989.

Zander, R., Rinsland, C.P., Demoulin, P., Infrared Spectroscopic Measurements of the Vertical Column Abundance of Sulfur Hexafluoride, SF₆, From the Ground, *J. Geophys. Res.*, 96, D8, 15.447-15.454, 1991.

Zander, R., Ehhalt, D.H., Rinsland, C.P., Schmidt, U., Mahieu, E., Rudolph, J., Demoulin, P., Roland, G., Delbrouille, L., Sauval, A.J., Secular trend and seasonal variability of the column abundance of N₂O above Jungfraujoch station determined from IR solar spectra, *J. Geophys. Res.*, 99, 16, 745-16756, 1994.

Zander, R., Rinsland, C.P., Ehhalt, D.H., Rudolph, J., Demoulin, P., Vertical Column Abundances and Seasonal Cycle of Acetylene, C₂H₂, above the Jungfraujoch Station, Derived from IR Solar Observations, *J. Atm. Chem.*, 13, 359-372, 1991.

Zander, R., Demoulin, P., Mahieu, E., Adrian, G.P., Rinsland, C.P., Goldman, A., ESMOSII/NDSC-IR spectral fitting algorithms: Intercomparison exercise, Proceedings of ASA Workshop 1993, Reims, Frankreich, Univ. of Reims Champagne, Ardenne, pp.7-12, 1993.

Zander, R. et al., Secular Evolution of the Vertical Column Abundances of CHClF₂ (HCFC-22) in the Earth's Atmosphere Inferred from Ground-Based IR Solar Observations at the Jungfraujoch and at Kitt Peak, and Comparison with Model Calculations, *J. Atmos. Chem.*, 18, 129-148, 1994.

Liste der Akronyme und chemischen Formelzeichen in der Arbeit

AIP	Astrophysikalisches Institut Potsdam
AMAP	Arctic Monitoring and Assessment Programme
ANT	Antarktis-Schiffsexpeditionen
ATMOS	Atmospheric Trace MOlecule Spectroscopy
ARK	Arktis-Schiffsexpeditionen
AWI	Alfred-Wegener-Institut
BDF	Backward Differentiation Formulas
BERLIOZ	BERLIner OZon
C_2H_2	Ethin (Acetylen)
C_2H_4	Ethen
C_2H_6	Ethan
C_3H_8	Propan
C_3H_6	Propen
C_3H_3OOH	Acrylsäure = Propensäure (Methansulfonsäure)
C_5H_8	Isopren
CaF_2	CalciumFluorid
CF_4	Tetrafluormethan
CFC	ChloroFluoroCarbons
$CFCl_3$	Tetrafluormethan
CH_4	Methan
CH_2O	Methanal (Formaldehyd)
$CH_2(OH)_2$	Formalin
CH_3OH	Methanol
CH_3SCH	Dimethylsulfid
CIRES	Cooperative Institute for Research in Environmental Science
cP	kontinentale Polarluft
cT	kontinentale Tropikluft
CO	Kohlenmonoxid
CTM	Chemical Transport Model
DMS	DiMethylSulfid
DMSP	DiMethylSulfidPropionat
DOAS	Differential Optical Absorptions Spectroscopy
DOS	Degree Of Subsidence
DWD	Deutscher WetterDienst
ERBE	Earth Radiation Budget Experiment
ESMOS	European Stratospheric Monitoring Stations
FCKW	FluorChlorKohlenWasserstoff
FS	ForschungsSchiff
FT	Fourier Transformation
FTIR	Fourier Transform InfraRed
FTS	Fourier Transform Spektrometer
GCM	General Circulation Model
GFZ	GeoForschungsZentrum
gpm	geopotentielle meter
HALOE	HALogen Occultation Experiment
H_2O	Wasser
H_2S	Schwefelwasserstoff
H_2SO_4	Schwefelsäure

HCl	Salzsäure
HCN	Cyanwasserstoff (Blausäure)
HF	Fluorwasserstoff
HNO ₃	Salpetersäure
HO ₂	Hydroperoxy-Radikal
hPa	hektoPascal
HR	High Resolution
IfT	Institut für Troposphärenforschung
InSb	Indium-Antimon
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IR	InfraRot
ISCCP	International Satellite Cloud Climatology Project
ISSJ	International Science Station of Jungfraujoch
IUP	Institut für UmweltPhysik
LIDAR	LIght Detection And Ranging Instrument
JPL	Jet Propulsion Laboratory
KBr	KaliumBromid
LUA	Landesumweltamt
MCT	Mercury Cadmium Tellurium (Quecksilber Cadmium Tellur)
MOL	Meteorologisches Observatorium Lindenberg
mP	maritime Polarluft
MPD	Maximum Path Difference
mT	maritime Tropikluft
N ₂	Stickstoff
N ₂ O	Distickstoffoxid (Lachgas)
NAO	Nord Atlantic Oscillation
NASA	National Aeronautics and Space Administration (USA)
NCEP	National Center for Environmental Prediction (USA)
NDSC	Network for Detection of Stratospheric Change (USA)
NMHC	None Methane HydroCarbons (Nichtmethankohlenwasserstoffe)
NILU	Norsk Institutt for Luftforskning (Norwegen)
NIWA	National Institut for Water and Atmospheric Research (NZ)
NLSF	Nonlinear Least Square Fit
NO	Stickstoffoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickstoffoxide (NO + NO ₂)
NO _y	Gesamtstickstoff-Verbindungen
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration (USA)
NPL	National Physics Laboratory (USA)
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
OCS	Carbonylsulfid (auch COS geschrieben)
OEM	Optimal Estimation Methode
OH•	Hydroxyl-Radikal
PAN	Peroxyacetylnitrat
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PIK	Potsdam Institut für Klimafolgenforschung
ppbv	parts per billion volume (10 ⁹)
ppmv	parts per million volume (10 ⁶)
pptv	parts per trillion volume (10 ¹²)
QBO	Quasi Biennial Oscillation

QSSA	Quasi Steady State Approximation
RACM	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism
RADM	Regional Acid Deposition Model
RAM	Radiometer of Atmospheric Measurements
SF ₆	Schwefelfluorid
S/N	Signal to Noise ratio (Signal-zu-Rausch-Verhältnis)
SiO ₂	Siliziumdioxid (Quarz)
SO ₂	Schwefeldioxid
SST	Sea Surface Temperature
TIR	Thermisches InfraRot
TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
TROPOZ	Tropospheric OZone
UV	UltraViolett
VMR	Volume Mixing Ration (Volumenmischungsverhältnis)
VOC	Volatile Organic Compounds (flüchtige Kohlenwasserstoffe)
WMO	World Meteorological Organization

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit, die im Rahmen meiner dreijährigen Mitarbeit am *Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Forschungsstelle Potsdam*, entstand, bleibt mir noch mich bei all jenen, die mich während der Zeit begleitet und auf verschiedenste Weise unterstützt haben, zu bedanken.

Im besonderen gilt dies:

Herrn Prof. Dr. Horst Malberg als Doktorvater meiner Promotion für die Übernahme der Begutachtung und Herrn Privatdozent Dr. Justus Notholt für die Übernahme des Koreferates.

Privatdozent Dr. Notholt danke ich außerdem für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und sein jederzeit offenes Ohr für Fragen und Probleme. Seine Ideen und Denkanstöße hatten wesentlichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Weiterhin danke ich meinem Arbeitsgruppenleiter, Herrn Prof. Dr. Klaus Dethloff, für die Bereitstellung aller Mittel, die für die Durchführung dieser Arbeit notwendig waren, sowie für Anregungen in den Doktorandenseminaren.

Dr. Peter von der Gathen, Dipl.-Ing. Holger Deckelmann und Dr. Thomas Kandlbinder danke ich für die ausführliche Beantwortung von Fragen in Sachen Computer und Programmierung. Der gesamten restlichen Arbeitsgruppe möchte ich danken für das gute Arbeitsklima und dafür, daß sie mir in jeder Phase der Arbeit geholfen haben, jeder auf seine Art und Weise.

Den Stationsingenieuren Dipl.-Ing. Tine Weinzierl, Dipl.-Ing. Nicole Spelten, Dipl.-Ing. Christian Wille und Dipl.-Ing. Kay Krüger danke ich für die technische Betreuung während meines Aufenthalts in *Ny-Ålesund* bzw. für die Fortführung der FTIR-Messungen.

Herrn Prof. Dr. Eberhard Renner, Herrn Dr. Ralf Wolke und Herrn Dr. Olaf Hellmuth vom *Institut für Troposphärenforschung Leipzig e.V.* danke ich herzlich für die Bereitstellung des Boxmodells und die Möglichkeit Modellrechnungen in Leipzig durchführen zu können. Herrn Wolke und Herrn Hellmuth sei außerdem gedankt für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen in Sachen Chemiemodellierung.

Nicht vergessen möchte ich die Herren Prof. Dr. Frode Stordal, Dr. Sverre Solberg und Dr. Christian Dye vom *NILU in Kjeller/Norwegen*. Ihnen sei gedankt für die Bereitstellung der insitu-Daten des Zeppelinobservatoriums in Spitzbergen und für die Diskussionen zur Chemie der arktischen Troposphäre.

Dr. Katja Riedel und Dr. Rolf Weller vom *AWI Bremerhaven* danke ich für die Formaldehyd-insitu-Daten der Polarsternfahrt ANT XIV-1 und die der *Neumayer-Station*.

Herrn Dr. Ulrich Leiterer und Herrn Horst Dier vom *MOL des DWD* danke ich für die großzügige Bereitstellung der troposphärischen Trajektorien.

Herrn Prof. Dr. Dieter Schumann vom Institut für Organische Chemie der *TU Berlin* danke ich für die ausführliche Beantwortung der Fragen zur Organik.

Frau Dipl.Bibl. Ingeborg Sass danke ich für ihre unersetzliche Hilfe bei den Literaturrecherchen. Den Informatikern Heiko Gericke und Uwe Eggert sei gedankt für ihre Hilfe in allen Fragen und Problemen der EDV.

Meiner Freundin Anja Karin Heyl danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Potsdam, im Juni 2001

Torsten Albrecht

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 Mikronektonnetzänge
zusammengestellt von Norbert Klages
- **Heft Nr. 3/1982** – „Digitale und analoge Krill-Echolot-Rohdatenerfassung an Bord des Forschungsschiffes ‚Meteor‘“ (im Rahmen von FIBEX 1980/81, Fahrabschnitt 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 ‚Polarstern‘ (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 Grundsleppnetzänge und Liste der Probennahme an Robben und Vögeln, von H. E. Drescher, G. Hubold, U. Piatkowski, J. Plötz und J. Vof
- **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 Fahrabschnitten 1, 2 und 3, herausgegeben von D. Fütterer
- **Heft Nr. 19/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS ‚Polarstern‘ 1983/84“,
Bericht vom Fahrabschnitt 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 from the vicinity of the Antarctic Peninsula,
February 1982“ by Sigrid Marshall 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 Marshall

- 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‘ 1984/1985“ 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 Notothenioiden (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 antarktischen 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 Guft
 - 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. Meinke 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. Miller 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 VIII/4 (Epos leg 3) and VIII/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 beschalteten 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. Kurbjeweit 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. 74/1990** – „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-Orkey-Plateaus im
nordwestlichen Weddellmeer (Antarktis)“, von Sigrun Grünig
 - Heft Nr. 76/1990** – „Ergebnisse der faunistischen Arbeiten im Benthal von King George Island
(Südschettlandinseln, Antarktis)“, von Martin Rauschert
 - Heft Nr. 77/1990** – „Verteilung von Mikroplankton-Organismen nordwestlich der Antarktischen Halbinsel
unter dem Einfluß sich ändernder Umweltbedingungen im 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** – „Paläoglazilogie und Paläozeanographie im Spätquartär am Kontinentalrand des
südlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Martin Melles
 - Heft Nr. 82/1991** – „Quantifizierung von Meeresereigenschaften: Automatische Bildanalyse von
Dünnschnitten und Parametrisierung von Chlorophyll- und Salzgehaltsverteilungen“, von Hajo Eicken
 - Heft Nr. 83/1991** – „Das Fließen von Schelfeis - 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,
Nikolai Bagriantsev und Hans Werner Schenke
 - Heft Nr. 85/1991** – „Zur Entstehung von Unterwassereis und das Wachstum und die Energiebilanz
des Meereises in der Alka Bucht, Antarktis“, von Josef Kipfstuhl
 - **Heft Nr. 86/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS ‚Polarstern‘ 1989/90. Bericht vom
Fahrtabschnitt ANT-VIII/5“, 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 Diehl

- Heft Nr. 89/1991** – „Detaillierte seismische Untersuchungen am östlichen Kontinentalrand des Weddell-Meeress vor Kapp Norvegia, Antarktis“, von Norbert E. Kaul
- Heft Nr. 90/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS ‚Polarstern‘ 1989/90. Bericht von den 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 vom Fahrtabschnitt ARK VII/2“, herausgegeben von 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 von Heimfrontfjella (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 Schwermetallkonzentrationen (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 crispa* 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** – „Mehrkanaelige 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 II)“, 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“, 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 norwestlichen 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 Julia Wollenburg.
 - Heft Nr. 113/1992** – „Die Expedition ARKTIS VIII/1 mit FS ‚Polarstern‘ 1991“, herausgegeben von Gerhard Kätner.
 - * **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 Racher.
 - 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 Polarmeere“, 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. Saarlo and Y. P. Sacchenko. – „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 Spätquartier 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 Grostfeld
- **Heft Nr. 131/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/5 mit FS ‚Polarstern‘ 1992“, herausgegeben von Rainer Gersonde
- **Heft Nr. 132/1993** – „Bildung und Abgabe kurzzeitiger halogener 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** – „Satellitenaltimetrie über Eis – Anwendung des GEOSAT-Altimeters über dem Ekströmsen, Antarktis“, von Clemens 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 Heidemarie 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 Neumayer 1982 - 1992“, by Torsten Schmidt and Gerd König-Langlo.
- **Heft Nr. 147/1994** – „Krustenstrukturen und Verlauf des Kontinentalrandes im Weddell-See / 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 Marlin Melles.
- **Heft Nr. 149/1994** – „Die Expedition ARCTIC '93. Der Fahrabschnitt 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. Karply.
- **Heft Nr. 152/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS-X mit FS ‚Polarstern‘ 1992. Bericht von den Fahrabschnitten / 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 Schmiedt.
- 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‘ 1993/94. 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 Heimfrontfjella (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 Siegest and Gmityr 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. 183/1995** – „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 Aphroditen 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 , ^{229}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 Wilhelms.
- Heft Nr. 192/1996** – „Photosynthese-Charakteristika und Lebensstrategie antarktischer Makroalgen“, von Gabriele Weykam.
- Heft Nr. 193/1996** – „Heterogene Reaktionen von N₂O₅ 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 *Neogloboquadrina 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 '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 Gerion 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 Thorsteinnsson.
- 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 Oncaeidae (Poecilostomatoida, Copepoda) im Bellingshausenmeer“, von Cornelia Metz.
- Heft Nr. 208/1996** – „Atmosphäreneinfluß bei der Fernerkundung von Meereis mit passiven Mikrowellenradiometern“, von Christoph Oelke.
- Heft Nr. 209/1996** – „Klassifikation von Radarsatellitendaten zur Meereiserkennung 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 Expeditionen ANTARKTIS-XIII/1-2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1995/96“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Mike Lukas 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 Meeresdicke 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 Meerereises“, 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 Rächor.
- 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“, 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 lecontei*“, von Doris Meyerdieks.
- 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 Melles, 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 Graw, 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 Meerereises“, von Christine Friedrich.
- Heft Nr. 247/1997** – „Entstehung und Modifizierung von marinen gelösten organischen Substanzen“, von Berit Kirchoff.
- Heft Nr. 248/1997** – “Laptev Sea System: Expeditions in 1995”, edited by Heidmarie 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 Bunge-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.
- Heft Nr. 258/1998** – „Bellingshausen- und Amundsenmeer: Entwicklung eines Sedimentationsmodells“, von Frank-Oliver Nitsche.
- Heft Nr. 259/1998** – "The Expedition ANTARKTIS-XIV/4 of RV 'Polarstern' in 1997", by Dieter K. Fütterer.
- Heft Nr. 260/1998** – „Die Diatomeen der Laptevsee (Arktischer Ozean): Taxonomie und biogeographische Verbreitung“, von Holger Cremer.
- Heft Nr. 261/1998** – „Die Krustenstruktur und Sedimentdecke des Eurasischen Beckens, Arktischer Ozean: Resultate aus seismischen und gravimetrischen Untersuchungen“, von Estella Weigelt.
- Heft Nr. 262/1998** – "The Expedition ARKTIS-XIII/3 of RV 'Polarstern' in 1997", by Gunther Krause.
- Heft Nr. 263/1998** – „Thermo-tektonische Entwicklung von Oates Land und der Shackleton Range (Antarktis) basierend auf Spaltspuranalysen“, von Thorsten Schäfer.
- Heft Nr. 264/1998** – „Messungen der stratosphärischen Spurengase ClO, HCl, O₃, N₂O, H₂O und OH mittels flugzeuggetragener Submillimeterwellen-Radiometrie“, von Joachim Urban.
- Heft Nr. 265/1998** – „Untersuchungen zu Massenhaushalt und Dynamik des Ronne Ice Shelves, Antarktis“, von Astrid Lambrecht.
- Heft Nr. 266/1998** – "Scientific Cruise Report of the Kara Sea Expedition of RV 'Akademic Boris Petrov' in 1997", edited by Jens Matthiessen and Oleg Stepanets.
- Heft Nr. 267/1998** – „Die Expedition ANTARKTIS-XIV mit FS ‚Polarstern‘ 1997. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XIV/3“, herausgegeben von Wilfried Jokát und Hans Oerter.
- Heft Nr. 268/1998** – „Numerische Modellierung der Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Meereis in der arktischen Eisrandzone“, von Gerit Birnbaum.
- Heft Nr. 269/1998** – "Katabatic wind and Boundary Layer Front Experiment around Greenland (KABEG '97)", by Günther Heinemann.
- Heft Nr. 270/1998** – "Architecture and evolution of the continental crust of East Greenland from integrated geophysical studies", by Vera Schlindwein.
- Heft Nr. 271/1998** – "Winter Expedition to the Southwestern Kara Sea - Investigations on Formation and Transport of Turbid Sea-Ice", by Dirk Dethleff, Per Loewe, Dominik Weiel, Hartmut Nies, Gesa Kuhlmann, Christian Bahe and Gennady Tarasov.
- Heft Nr. 272/1998** – „FTIR-Emissionsspektroskopische Untersuchungen der arktischen Atmosphäre“, von Edo Becker.
- Heft Nr. 273/1998** – „Sedimentation und Tektonik im Gebiet des Agulhas Rückens und des Agulhas Plateaus (SETA-RAP)“, von Gabriele Uenzelmann-Neben.
- Heft Nr. 274/1998** – "The Expedition ANTARKTIS XIV/2", by Gerhard Kattner.
- Heft Nr. 275/1998** – „Die Auswirkung der 'NorthEastWater'-Polynya auf die Sedimentation von NO-Grönland und Untersuchungen zur Paläo-Ozeanographie seit dem Mittelweichsel“, von Hanne Notholt.
- Heft Nr. 276/1998** – „Interpretation und Analyse von Potentialfelddaten im Weddellmeer, Antarktis: der Zerfall des Superkontinents Gondwana“, von Michael Studinger.
- Heft Nr. 277/1998** – „Koordiniertes Programm Antarktisforschung“. Berichtskolloquium im Rahmen des Koordinierten Programms „Antarktisforschung mit vergleichenden Untersuchungen in arktischen Eisgebieten“, herausgegeben von Hubert Müller.
- Heft Nr. 278/1998** – „Messung stratosphärischer Spurengase über Ny-Ålesund, Spitzbergen, mit Hilfe eines bodengebundenen Mikrowellen-Radiometers“, von Uwe Raffalski.
- Heft Nr. 279/1998** – "Arctic Paleo-River Discharge (APARD). A New Research Programme of the Arctic Ocean Science Board (AOSB)", edited by Ruediger Stein.
- Heft Nr. 280/1998** – „Fernerkundungs- und GIS-Studien in Nordostgrönland“ von Friedrich Jung-Rothenhäusler.
- Heft Nr. 281/1998** – „Rekonstruktion der Oberflächenwassermassen der östlichen Laptevsee im Holozän anhand von aquatischen Palynomorphen“, von Martina Kunz-Pirrung.
- Heft Nr. 282/1998** – "Scavenging of ²³¹Pa and ²³⁰Th in the South Atlantic: Implications for the use of the ²³¹Pa/²³⁰Th ratio as a paleoproductivity proxy", by Hans-Jürgen Walter.
- Heft Nr. 283/1998** – „Sedimente im arktischen Meereis - Eintrag, Charakterisierung und Quantifizierung“, von Frank Lindemann.
- Heft Nr. 284/1998** – „Langzeitanalyse der antarktischen Meereisbedeckung aus passiven Mikrowellendaten“, von Christian H. Thomas.
- Heft Nr. 285/1998** – „Mechanismen und Grenzen der Temperaturanpassung beim Pierwurm *Arenicola marina* (L.)“, von Angela Sommer.
- Heft Nr. 286/1998** – „Energieumsätze benthischer Filtrierer der Potter Cove (King George Island, Antarktis)“, von Jens Kowalke.
- Heft Nr. 287/1998** – "Scientific Cooperation in the Russian Arctic: Research from the Barents Sea up to the Laptev Sea", edited by Eike Rächor.

- Heft Nr. 288/1998** – „Alfred Wegener. Kommentiertes Verzeichnis der schriftlichen Dokumente seines Lebens und Wirkens“, von Ulrich Wutzke.
- Heft Nr. 289/1998** – „Retrieval of Atmospheric Water Vapor Content in Polar Regions Using Spaceborne Microwave Radiometry“, by Jungang Miao.
- Heft Nr. 290/1998** – „Strukturelle Entwicklung und Petrogenese des nördlichen Kristallingürtels der Shackleton Range, Antarktis: Proterozoische und Ross-orogene Krustendynamik am Rand des Ostantarktischen Kratons“, von Axel Brommer.
- Heft Nr. 291/1998** – „Dynamik des arktischen Meereises - Validierung verschiedener Rheologieansätze für die Anwendung in Klimamodellen“, von Martin Kreyscher.
- Heft Nr. 292/1998** – „Anthropogene organische Spurenstoffe im Arktischen Ozean, Untersuchungen chlorierter Biphenyle und Pestizide in der Laptevsee, technische und methodische Entwicklungen zur Probenahme in der Arktis und zur Spurenstoffanalyse“, von Sven Utschakowski.
- Heft Nr. 293/1998** – „Rekonstruktion der spätquartären Klima- und Umweltgeschichte der Schirmacher Oase und des Wohlthat Massivs (Ostantarktika)“, von Markus Julius Schwab.
- Heft Nr. 294/1998** – „Besiedlungsmuster der benthischen Makrofauna auf dem ostgrönländischen Kontinentallhang“, von Klaus Schnack.
- Heft Nr. 295/1998** – „Gehäuseuntersuchungen an planktischen Foraminiferen hoher Breiten: Hinweise auf Umweltveränderungen während der letzten 140.000 Jahre“, von Harald Hommers.
- Heft Nr. 296/1998** – „Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/1 of RV 'Polarstern' in 1997“, edited by Michael Spindler, Wilhelm Hagen and Dorothea Stübing.
- Heft Nr. 297/1998** – „Radiometrische Messungen im arktischen Ozean - Vergleich von Theorie und Experiment“, von Klaus-Peter Johnsen.
- Heft Nr. 298/1998** – „Patterns and Controls of CO₂ Fluxes in Wet Tundra Types of the Taimyr Peninsula, Siberia - the Contribution of Soils and Mosses“, by Martin Sommerkorn.
- Heft Nr. 299/1998** – „The Potter Cove coastal ecosystem, Antarctica. Synopsis of research performed within the frame of the Argentinean-German Cooperation at the Dallmann Laboratory and Jubany Station (King George Island, Antarctica, 1991 - 1997)“, by Christian Wiencke, Gustavo Ferreyra, Wolf Arntz & Carlos Rinaldi.
- Heft Nr. 300/1999** – „The Kara Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' 1997: First Results of a Joint Russian-German Pilot Study“, edited by Jens Matthiessen, Oleg V. Stepanets, Ruediger Stein, Dieter K. Fütterer, and Eric M. Galimov.
- Heft Nr. 301/1999** – „The Expedition ANTARKTIS XV/3 (EASIZ II)“, edited by Wolf E. Arntz and Julian Gutt.
- Heft Nr. 302/1999** – „Sterole im herbstlichen Weddellmeer (Antarktis): Großräumige Verteilung, Vorkommen und Umsatz“, von Anneke Mühlebach.
- Heft Nr. 303/1999** – „Polare stratosphärische Wolken: Lidar-Beobachtungen, Charakterisierung von Entstehung und Entwicklung“, von Jens Biele.
- Heft Nr. 304/1999** – „Spätquartäre Paläoumweltbedingungen am nördlichen Kontinentalrand der Barents- und Kara-See. Eine Multi-Parameter-Analyse“, von Jochen Knies.
- Heft Nr. 305/1999** – „Arctic Radiation and Turbulence Interaction Study (ARTIST)“, by Jörg Hartmann, Frank Albers, Stefania Argenti, Axel Bocher, Ubaldo Bonafé, Wolfgang Cohrs, Alessandro Conidi, Dietmar Freese, Teodoro Georgiadis, Alessandro Ippoliti, Lars Kaleschke, Christof Lüpkes, Uwe Maixner, Gianguseppe Mastrantonio, Fabrizio Ravegnani, Andreas Reuter, Giuliano Trivellone and Angelo Viola.
- Heft Nr. 306/1999** – „German-Russian Cooperation: Biogeographic and biostratigraphic investigations on selected sediment cores from the Eurasian continental margin and marginal seas to analyze the Late Quaternary climatic variability“, edited by Robert R. Spielhagen, Max S. Barash, Gennady I. Ivanov, and Jörn Thiede.
- Heft Nr. 307/1999** – „Struktur und Kohlenstoffbedarf des Makrobenthos am Kontinentallhang Ostgrönlands“, von Dan Seiler.
- Heft Nr. 308/1999** – „ARCTIC '98: The Expedition ARK-XIV/1a of RV 'Polarstern' in 1998“, edited by Wilfried Jokat.
- Heft Nr. 309/1999** – „Variabilität der arktischen Ozonschicht: Analyse und Interpretation bodengebundener Millimeterwellenmessungen“, von Björn-Martin Sinnhuber.
- Heft Nr. 310/1999** – „Rekonstruktion von Meereisdrift und terrigenem Sedimenteintrag im Spätquartär: Schwermineralassoziationen in Sedimenten des Laptev-See-Kontinentalrandes und des zentralen Arktischen Ozeans“, von Marion Behrends.
- Heft Nr. 311/1999** – „Parameterisierung atmosphärischer Grenzschichtprozesse in einem regionalen Klimamodell der Arktis“, von Christoph Abegg.
- Heft Nr. 312/1999** – „Solare und terrestrische Strahlungswechselwirkung zwischen arktischen Eisflächen und Wolken“, von Dietmar Freese.
- Heft Nr. 313/1999** – „Snow accumulation on Ekströmsen, Antarctica“, by Elisabeth Schlosser, Hans Oerter and Wolfgang Graf.
- Heft Nr. 314/1999** – „Die Expedition ANTARKTIS XV/4 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1998“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft Nr. 315/1999** – „Expeditions in Siberia in 1998“, edited by Volker Rachold.
- Heft Nr. 316/1999** – „Die postglaziale Sedimentationsgeschichte der Laptevsee: schwermineralogische und sedimentpetrographische Untersuchungen“, von Bernhard Peregovich.
- Heft-Nr. 317/1999** – „Adaption an niedrige Temperaturen: Lipide in Eisdiatomeen“, von Heidi Lehmal.
- Heft-Nr. 318/1999** – „Effiziente parallele Lösungsverfahren für elliptische partielle Differentialgleichungen in der numerischen Ozeanmodellierung“, von Natalja Rakowsky.

- Heft-Nr. 319/1999** – „The Ecology of Arctic Deep-Sea Copepods (Euchaetidae and Aetideidae). Aspects of their Distribution, Trophodynamics and Effect on the Carbon Flux“, by Holger Auel.
- Heft-Nr. 320/1999** – „Modellstudien zur arktischen stratosphärischen Chemie im Vergleich mit Meßdaten“, von Veronika Eyring.
- Heft-Nr. 321/1999** – „Analyse der optischen Eigenschaften des arktischen Aerosols“, von Dagmar Nagel.
- Heft-Nr. 322/1999** – „Messungen des arktischen stratosphärischen Ozons: Vergleich der Ozonmessungen in Ny-Ålesund, Spitzbergen, 1997 und 1998“, von Jens Langer
- Heft-Nr. 323/1999** – „Untersuchung struktureller Elemente des südöstlichen Weddellmeeres / Antarktis auf der Basis mariner Potentialfelddaten“, von Uwe F. Meyer.
- Heft-Nr. 324/1999** – „Geochemische Verwitterungstrends eines basaltischen Ausgangsgesteins nach dem spätpleistozänen Gletscherrückzug auf der Taimyrhalbinsel (Zentralsibirien) - Rekonstruktion an einer sedimentären Abfolge des Lama Sees“, von Stefanie K. Harwart.
- Heft-Nr. 325/1999** – „Untersuchungen zur Hydrologie des arktischen Meereises - Konsequenzen für den kleinskaligen Stofftransport“, von Johannes Freitag.
- Heft-Nr. 326/1999** – „Die Expedition ANTARKTIS XIV/2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1998“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach.
- Heft-Nr. 327/1999** – „Gemeinschaftsanalytische Untersuchungen der Harpacticoidenfauna der Magellanregion, sowie erste similaritätsanalytische Vergleiche mit Assoziationen aus der Antarktis“, von Kai Horst George.
- Heft-Nr. 328/1999** – „Rekonstruktion der Paläo-Umweltbedingungen am Laptev-See-Kontinentalrand während der beiden letzten Glazial/Interglazial-Zyklen anhand sedimentologischer und mineralogischer Untersuchungen“, von Claudia Müller.
- Heft-Nr. 329/1999** – „Räumliche und zeitliche Variationen atmosphärischer Spurengase aus bodengebundenen Messungen mit Hilfe eines Michelson Interferometers“, von Justus Notholt.
- Heft-Nr. 330/1999** – „The 1998 Danish-German Excursion to Disko Island, West Greenland“, edited by Angelika Brandt, Helge A. Thomsen, Henning Heide-Jørgensen, Reinhardt M. Kristensen and Hilke Ruhberg.
- Heft-Nr. 331/1999** – „Poseidon“ Cruise No. 243 (Reykjavik - Greenland - Reykjavik, 24 August - 11 September 1998): Climate change and the Viking-age fjord environment of the Eastern Settlement, sw Greenland“, by Gerd Hoffmann, Antoon Kuijpers, and Jörn Thiede.
- Heft-Nr. 332/1999** – „Modeling of marine biogeochemical cycles with an emphasis on vertical particle fluxes“, by Regina Usbeck.
- Heft-Nr. 333/1999** – „Die Tanaidaceenfauna des Beagle-Kanals und ihre Beziehungen zur Fauna des antarktischen Festlandssockels“, von Anja Schmidt.
- Heft-Nr. 334/1999** – „D-Aminosäuren als Tracer für biogeochemische Prozesse im Fluß-Schelf-Ozean-System der Arktis“, von Hans Peter Fitznar.
- Heft-Nr. 335/1999** – „Ökophysiologische Ursachen der limitierten Verbreitung reptanter decapoder Krebse in der Antarktis“, von Markus Frederich.
- Heft-Nr. 336/1999** – „Ergebnisse der Untersuchung des grönländischen Inlandeises mit dem elektromagnetischen Reflexionsverfahren in der Umgebung von NGRIP“, von Fidan Göktas.
- Heft-Nr. 337/1999** – „Paleozoic and mesozoic tectono-thermal history of central Dronning Maud Land, East Antarctica, – evidence from fission-track thermochronology“, by Stefanie Meier.
- Heft-Nr. 338/1999** – „Probleme hoher Stoffwechselraten bei Cephalopoden aus verschiedenen geographischen Breiten“, von Susanne Zielinski.
- Heft-Nr. 339/1999** – „The Expedition ARKTIS XV/1“, edited by Gunther Krause.
- Heft-Nr. 340/1999** – „Microbial Properties and Habitats of Permafrost Soils on Taimyr Peninsula, Central Siberia“, by Nicolé Schmidt.
- Heft-Nr. 341/1999** – „Photoacclimation of phytoplankton in different biogeochemical provinces of the Southern Ocean and its significance for estimating primary production“, by Astrid Bracher.
- Heft-Nr. 342/1999** – „Modern and Late Quaternary Depositional Environment of the St. Anna Trough Area, Northern Kara Sea“, edited by Ruediger Stein, Kirsten Fahl, Gennadij I. Ivanov, Michael A. Levitan, and Gennady Tarasov.
- Heft-Nr. 343/1999** – „ESF-IMPACT Workshop/Oceanic impacts: mechanisms and environmental perturbations, 15 - 17 April 1999 in Bremerhaven“, edited by Rainer Gersonde and Alexander Deutsch.
- Heft-Nr. 344/1999** – „Die Klimageschichte der hohen nördlichen Breiten seit dem mittleren Miozän: Hinweise aus sedimentologischen- und mineralogischen Analysen (OPD Leg 151, zentrale Framstraße)“, von Amelie Winkler.
- Heft-Nr. 345/1999** – „Kurzfristige Klimaschwankungen im Scotiameer und Ergebnisse zur Kalbungsgeschichte der Antarktis während der letzten 200 000 Jahre“, von Annette Hofmann.
- Heft-Nr. 346/2000** – „Glazialmarine Sedimentationsentwicklung am westantarktischen Kontinentalrand im Amundsen- und Bellingshausenmeer - Hinweise auf Paläoumweltveränderungen während der quartären Klimazyklen“, von Claus-Dieter Hillenbrand
- Heft-Nr. 347/2000** – „Zur Ökologie des Phytoplanktons im arktischen Laptevmeer - ein jahreszeitlicher Vergleich“, von Kirsten Tuschling.
- Heft-Nr. 348/2000** – „Untersuchungen zum Fettstoffwechsel des Südlichen See-Elefanten (*Mirounga leonina* L.) in der Antarktis“, von Sven Ramdohr.
- Heft-Nr. 349/2000** – „Licht- und Temperatureinfluß auf den enzymatischen Oxidationsschutz der antarktischen Eisdiatomee *Entomoneis kufferathii* Manguin“, von Raimund Schriek.

- Heft-Nr. 350/2000** – „Die Expedition ARKTIS XV/3 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1999“
herausgegeben von Ursula Schauer.
- Heft-Nr. 351/2000** – „Dissolution kinetics of biogenic silica in marine environments“, by Dirk Rickert.
- Heft-Nr. 352/2000** – „Geometrie und Kinematik des tertiären Deckenbaus im West Spitzbergen Falten- und Überschiebungsgürtel, Brøggerhalvøya, Svalbard“, von Kerstin Saalman.
- Heft-Nr. 353/2000** – „Zur Ökologie der Benthos-Foraminiferen der Potter Cove (King George Island, Antarktis)“, von Michaela Mayer.
- Heft-Nr. 354/2000** – „Expeditions in Siberia in 1999“, edited by Volker Rachold.
- Heft-Nr. 355/2000** – „Temperaturrekonstruktion im Tropischen Atlantik für das Letzte Glaziale Maximum: CLIMAP neu betrachtet.“, von Carsten Porthun.
- Heft-Nr. 356/2000** – „Niederfrequente Variabilität großräumiger atmosphärischer Zirkulationsstrukturen in spektralen Modellen niedriger Ordnung“, von Antje Weisheimer.
- Heft-Nr. 357/2000** – „Late Quaternary paleoclimatic reconstructions along the Eurasian continental margin“, by Hans Peter Kleiber.
- Heft-Nr. 358/2000** – „Holocene environmental history of East Greenland - evidence from lake sediments“, by Bernd Wagner.
- Heft-Nr. 359/2000** – „Scientific Cooperation in the Russian Arctic: Ecology of the White Sea with Emphasis on its Deep Basin“, edited by Eike Rachor.
- Heft-Nr. 360/2000** – „Scientific Cruise Report of the Joint Russian-German Kara-Sea Expedition of RV 'Akademik Boris Petrov' in 1999“, edited by Ruediger Stein and Oleg Stepanets.
- Heft-Nr. 361/2000** – „Planktic foraminifer ecology and stable isotope geochemistry in the Arctic Ocean: implications from water column and sediment surface studies for quantitative reconstructions of oceanic parameters“ by Renate Volkmann.
- Heft-Nr. 362/2000** – „Eisbohrkernuntersuchungen zur räumlichen und zeitlichen Variabilität von Temperatur und Niederschlagsrate im Spätholozän in Nordgrönland“, von Matthias Schwager.
- Heft-Nr. 363/2000** – „Benthische Peracarida (Crustacea, Malacostraca) des arktischen Mellemfjordes, West-Grönland“, von Anne-Nina Lörz.
- Heft-Nr. 364/2000** – Die Expeditionen ANTARKTIS XVI / 3-4 des Forschungsschiffes „POLARSTERN“ 1999,
herausgegeben von Ulrich Bathmann, Victor Smetacek und Manfred Reinke.
- Heft-Nr. 365/2000** – „Organic carbon in Late Quaternary sediments: Responses to paleoenvironmental changes in the Laptev and Kara seas (Arctic Ocean)“ by Bettina Boucsein.
- Heft-Nr. 366/2000** – „Flugzeuggestützte Topographie- und Schweremessung: Meßsystem und Anwendung auf die Region Framstraße, Spitzbergen und Nordostgrönland“, von Tobias Boebel.
- Heft-Nr. 367/2000** – „Messung dielektrischer Eigenschaften polarer Eiskerne“, von Frank Wilhelms.
- Heft-Nr. 368/2000** – „The Expedition ARKTIS-XV/2 of RV 'Polarstern' in 1999“, edited by Wilfried Jokat.
- Heft-Nr. 369/2000** – „Interpretation seismischer und gravimetrischer Daten des Weddellmeeres, Antarktis“, von Johannes Rogenhagen.
- Heft-Nr. 370/2000** – „Struktureigenschaften und Nahrungsbedarf der Zoobenthosgemeinschaften im Bereich des Lomonossowrückens im Arktischen Ozean“, von Hendrik Deubel.
- Heft-Nr. 371/2000** – „Die Rolle der Schneebedeckung für die Kryptogamen-Vegetation in der maritimen Antarktis (Potter-Halbinsel, King George Island)“, von Jana Barbro Winkler.
- Heft-Nr. 372/2000** – „Biodiversity of the Weddell Sea: macrozoobenthic species (demersal fish included) sampled during the expedition ANT XIII/3 (EASIZ I) with RV 'Polarstern'“, edited by Julian Gutt, Boris I. Sirenko, Wolf E. Arntz, Igor S. Smirnov, and Claude De Broyer.
- Heft-Nr. 373/2000** – „Benthische Foraminiferen im Boreas-Becken, Grönlandsee: Verbreitung und paläo-ozeanographische Rekonstruktionen für die letzten 450.000 Jahre“, von Sabine Magnus.
- Heft-Nr. 374/2000** – „Scherwellendoppelbrechungsanalyse von Registrierungen der Stationen des seismologischen Netzwerkes an der Neumayer Station, Antarktis: Seismische Anisotropie und die tektonische Entwicklung des Kontinentalrandes Queen Maud Lands“, von Christian Müller.
- Heft-Nr. 375/2000** – „Effects of enhanced UV-radiation on photosynthesis of Arctic/cold-temperate macroalgae“, by Kai Bischof.
- Heft-Nr. 376/2000** – „Saisonalität und kurzperiodische Variabilität des Seesalz-Aerosols und des bodennahen Ozons in der Antarktis (Neumayer-Station) unter Berücksichtigung der Meereisbedeckung“, von Jörg Hofmann.

**Ab dem Heft-Nr. 377 erscheint die Reihe unter dem Namen:
„Berichte zur Polar- und Meeresforschung“**

- Heft-Nr. 377/2000** – „Rekrutierungsmuster ausgewählter Wattfauna nach unterschiedlich strengen Wintern“
von Matthias Strasser
- Heft-Nr. 378/2001** – „Der Transport von Wärme, Wasser und Salz in den Arktischen Ozean“, von Boris Cisewski
- Heft-Nr. 379/2001** – „Analyse hydrographischer Schnitte mit Satellitenaltimetrie“, von Martin Losch

- Heft-Nr. 380/2001** – „Die Expeditionen ANTARKTIS XI/1-2 des Forschungsschiffes POLARSTERN 1998/1999“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach und Saad El Naggar.
- Heft-Nr. 381/2001** – „UV-Schutz- und Reparaturmechanismen bei antarktischen Diatomeen und *Phaeocystis antarctica*“, von Lieselotte Riegger.
- Heft-Nr. 382/2001** – „Age determination in polar Crustacea using the autofluorescent pigment lipofuscin“, by Bodil Bluhm.
- Heft-Nr. 383/2001** – „Zeitliche und räumliche Verteilung, Habitatspräferenzen und Populationsdynamik benthischer Copepoda Harpacticoida in der Potter Cove (King George Island, Antarktis)“, von Gritta Veit-Köhler.
- Heft-Nr. 384/2001** – „Beiträge aus geophysikalischen Messungen in Dronning Maud Land, Antarktis, zur Auffindung eines optimalen Bohrpunktes für eine Eiskerntiefbohrung“, von Daniel Steinhage.
- Heft-Nr. 385/2001** – „Actinium-227 als Tracer für Advektion und Mischung in der Tiefsee“, von Walter Gelbert.
- Heft-Nr. 386/2001** – „Messung von optischen Eigenschaften troposphärischer Aerosole in der Arktis“ von Rolf Schumacher.
- Heft-Nr. 387/2001** – „Bestimmung des Ozonabbaus in der arktischen und subarktischen Stratosphäre“, von Astrid Schulz.
- Heft-Nr. 388/2001** – „Russian-German Cooperation SYSTEM LAPTEV SEA 2000: The Expedition LENA 2000“, edited by Volker Rachold and Mikhail N. Grigoriev.
- Heft-Nr. 389/2001** – „The Expeditions ARKTIS XVII/1 and ARKTIS XVI/2 of the Research Vessel 'Polarstern' in 2000“, edited by Gunther Krause and Ursula Schauer.
- Heft-Nr. 390/2001** – „Late Quaternary climate variations recorded in North Atlantic deep-sea ostracodes“, by Claudia Didié.
- Heft-Nr. 391/2001** – „The polar and subpolar North Atlantic during the last five glacial-interglacial cycles“, by Jan. P. Helmke.
- Heft-Nr. 392/2000** – „Geochemische Untersuchungen an hydrothermal beeinflussten Sedimenten der Bransfield Straße (Antarktis)“, von Anke Dähmann.
- Heft-Nr. 393/2001** – „The German-Russian Project on Siberian River Run-off (SIRRO): Scientific Cruise Report of the Kara-Sea Expedition 'SIRRO 2000' of RV 'Boris Petrov' and first results“, edited by Ruediger Stein and Oleg Stepanets.
- Heft-Nr. 394/2001** – „Untersuchung der Photooxidantien Wasserstoffperoxid, Methylhydroperoxid und Formaldehyd in der Troposphäre der Antarktis“, von Katja Riedel.
- Heft-Nr. 395/2001** – „Role of benthic cnidarians in the energy transfer processes in the Southern Ocean marine ecosystem (Antarctica)“, by Covadonga Orejas Saco del Valle.
- Heft-Nr. 396/2001** – „Biogeochemistry of Dissolved Carbohydrates in the Arctic“, by Ralph Engbrodt.
- Heft-Nr. 397/2001** – „Seasonality of marine algae and grazers of an Antarctic rocky intertidal, with emphasis on the role of the limpet *Nacilla concinna* Strebel (Gastropoda: Patellidae)“, by Dohong Kim.
- Heft-Nr. 398/2001** – „Polare Stratosphärenwolken und mesoskalige Dynamik am Polarwirbelrand“, von Marion Müller.
- Heft-Nr. 399/2001** – „North Atlantic Deep Water and Antarctic Bottom Water: Their Interaction and Influence on Modes of the Global Ocean Circulation“, by Holger Brix.
- Heft-Nr. 400/2001** – „The Expeditions ANTARKTIS XVIII/1-2 of the Research Vessel 'Polarstern' in 2000“ edited by Victor Smetacek, Ulrich Bathmann, Saad El Naggar.
- Heft-Nr. 401/2001** – „Variabilität von CH₂O (Formaldehyd) - untersucht mit Hilfe der solaren Absorptionsspektroskopie und Modellen“ von Torsten Albrecht.

* vergiffen/out of print.

** nur noch beim Autor/only from the author.