

**Abschlussbericht zum Projektantrag**

## **TransBrom Sonne**

**Emissionen kurzlebiger Bromverbindungen im tropischen Westpazifik,**

**ihre Quellen und ihr Eintrag in die Stratosphäre**

**(01.07.2009- 28.02.2011)**



**Forschungsexpedition mit RV Sonne**

**9. bis zum 24. Oktober 2009**

**Tomakomai (Japan) bis Townsville (Australien)**

**Zuwendungsempfänger: Leibniz- Institut für Meereswissenschaften Kiel, IFM-GEOMAR**

Förderkennzeichen: 03G0731A

Verantwortlich: Dr. Birgit Quack, Leibniz-Institut für Meereswissenschaften Kiel

IFM-GEOMAR Leibniz-Institut für Meereswissenschaften  
Düsternbrooker Weg 20  
D-24105 Kiel  
Tel: +431 6004206  
Fax: +431 6004205  
email: [bquack@ifm-geomar.de](mailto:bquack@ifm-geomar.de)

## Inhalt

TransBrom Sonne .....	5
I. Aufgabenstellung .....	5
II. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	5
III. Planung und Ablauf des Vorhabens .....	6
IV. Stand der Wissenschaft und Technik.....	7
Die Bedeutung von natürlichen Halogenverbindungen für das stratosphärische Ozon.....	7
Quellen bromierter Verbindungen im Ozean.....	7
Transportwege atmosphärischer Spurengase in die Stratosphäre .....	8
Marine Emissionen halogener Spurengase im West Pazifik.....	8
V. Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	11
VI. Hintergrundinformationen über die zusätzlichen Arbeitsprogramme .....	12
Anorganische Spurengase .....	12
Kohlendioxid und Sauerstoff .....	12
Beobachtung der globalen Phytoplankton Verteilung und Produktivität mit Hilfe von in situ Messungen und Satellitenfernerkundung.....	13
Ozeanische Schwefelverbindungen -DMS/DMSP/DMSO Messungen im Westpazifik .....	14
Radiosondierung.....	15
Aerosole.....	16
Gemeinsame Auswertung der Datensätze .....	16
VII. Die Verwendung der Zuwendung und das erzielte Ergebnisses .....	17
VIII. Arbeitsgruppenberichte des TransBrom Sonne Transits .....	19
IX. Zusammenfassende Übersicht der TransBrom Sonne Fahrt .....	20
X. Arbeitsgruppenberichte des TransBrom Sonne Transits .....	24
1) Meteorologische Übersicht von TransBrom Sonne .....	24
2) Spurengase im Ozean, in der Atmosphäre und ihr Gasaustausch .....	26
3) Halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre.....	32
4) Phytoplankton Zusammensetzung und biooptische Messungen .....	34
5) Verteilung von Schwefelverbindungen im Oberflächenwasser des West-Pazifik .....	40
6) Lachgas (N <sub>2</sub> O)- und Methan (CH <sub>4</sub> ) im Ozean während TransBrom Sonne .....	43
7) Wassermassen, pCO <sub>2</sub> and O <sub>2</sub> im West Pazifik.....	44
8) Resultate der Radiosondierung.....	47
9) Ozon in der Atmosphäre über dem West Pazifik .....	51

10)	Stratosphärischer Eintrag von kurzlebigen Halogenverbindungen .....	54
11)	Solar absorption FTIR Messungen im West Pazifik .....	56
12)	Halogens in aerosol of the Western Pacific .....	58
13)	Reaktive Halogene über dem West Pazifik (BrO and IO) .....	60
14)	MAX-DOAS Ergebnisse des IUP-Bremen .....	63
15)	Isotopenverhältnisse atmosphärischer Spurengase während TransBrom Sonne .....	66
16)	Wasserstoff über dem West Pazifik .....	67
XI.	Voraussichtlicher Nutzen .....	69
XII.	Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten .....	70
XIII.	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	71
XIV.	Anhang.....	71

## TransBrom Sonne

Emissionen kurzlebiger Bromverbindungen im Südwestpazifik und ihr Eintrag in die Stratosphäre

### I. Aufgabenstellung

Während der Forschungsexpedition TransBrom Sonne, die auf dem Forschungsschiff Sonne vom 9. bis zum 24. Oktober 2009 durch geführt wurde, wurde ein aktueller Forschungsschwerpunkt der Ozonforschung, untersucht. Ziel der Expedition TransBrom Sonne war es, wissenschaftliche Informationen und Fachwissen zum „Ozone-Assessment“ der WMO (World Meteorological Organization) und zu Fragen und Studien des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) beizutragen. TransBrom-Sonne wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert und ist Teil des Leibniz-Projektes „TransBrom“ ([www.ifm-geomar.de/~transbrom](http://www.ifm-geomar.de/~transbrom)) unter Leitung von Prof. Dr. Kirstin Krüger am IFM-GEOMAR in Kiel, von dem ebenfalls Kosten der Expedition getragen wurden. TransBrom und TransBrom Sonne untersuchen den Beitrag ozeanischer kurzlebiger Verbindungen zum stratosphärischen Brom und zur Ozonzerstörung. Vermutlich kommt dem Gebiet um den maritimen Kontinent im West Pazifik dabei die größte Bedeutung zu. In diesem Hauptkonvektionsgebiet finden ca. 60 % aller globalen Einträge troposphärischer Luftmassen in die Stratosphäre statt. Da tropische Küstenregionen als starke Quellregionen identifiziert wurden, sind dort ebenfalls starke Emissionen der kurzlebigen bromierten Verbindungen zu erwarten. Zur Ermittlung der Emissionen im küstennahen tropischen Westpazifik, für den bisher keine ozeanischen Messungen kurzlebiger Bromverbindungen existieren, und ihres Transportes durch die Atmosphäre, wurde eine Fahrtbeteiligung im Zielgebiet um Papua-Neuguinea mit FS Sonne für Januar/Februar 2010 beantragt, um die Messungen zur Hauptkonvektionszeit durchzuführen. Die Daten sollten dann mit einem neuartigen Transportmodell verknüpft werden, um den tatsächliche Beitrag der marinen Emissionen in dieser „Hot-Spot“- Region zum stratosphärischen Brom zu bestimmen.

### II. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Aus Gründen der Schiffsplanung musste die Fahrt auf einem Transit vom japanischen Tomakomai durch den offenen Westpazifik bis zum australischen Townsville vom 9. bis zum 25. Oktober 2009 durchgeführt werden. 24 Meeres- und Atmosphärenchemiker, Biologen und Meteorologen des Kieler Leibniz-Instituts für Meereswissenschaften (IFM-GEOMAR), der Alfred-Wegener-Institute Bremer Haven und Potsdam, des Deutschen Wetterdienstes sowie der Universitäten Bremen und Heidelberg, untersuchten dabei physikalische, chemische und biologische Parameter in Atmosphäre und Meerwasser. In Zusammenarbeit der verschiedenen Disziplinen sollte die Bedeutung der ozeanischen Quellen bromierter und weiterer halogener Verbindungen in dieser Region für die Stratosphäre und die Quellen der Verbindungen erforscht werden.

### III. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Seereise wurde zur Ermittlung der Emissionen im tropischen Westpazifik, für den bisher keine ozeanischen Messungen kurzlebiger Bromverbindungen existieren, und ihres Transportes durch die Atmosphäre durchgeführt.

Die Messungen sollten (innerhalb des WGL-Projektes TransBrom, (<http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=transbrom>) mit einem neuartigen Transportmodell verknüpft werden, um den tatsächliche Beitrag der marinen Emissionen in dieser „Hot-Spot“- Region zum stratosphärischen Bromgehalt zu bestimmen.

Die ozeanischen Konzentrationsverteilungen und Emissionen der halogenierten Verbindungen sollten mit den Gehalten anderer Spurengase und dem Phytoplanktongehalt des Meerwassers gemeinsam gemessen werden. Die Daten sollten in einer neuartigen Datenbank verwaltet werden, um Ihre gemeinsame Auswertung zu ermöglichen, um eventuell neuartige Ansätze für Parametrisierungen erhalten zu können.

Der relative Beitrag der Ozeanemissionen halogenierter Verbindungen zum Gesamthalogengehalt (Aerosole und anorganische Verbindungen) der Atmosphäre insbesondere zu Brom- und Jodverbindungen soll ermittelt werden.

Das Expeditionsmaterial wurde in einem Container in Tomakomai angeliefert, und mit einem weiteren im Hafen schon vorbereiteter Container (FTIR, Uni Bremen) an Bord genommen. Für den Expeditionsbetrieb notwendige Chemikalien wurden vom japanischen Agenten angeliefert, und sofort wurde mit dem Aufbau der Messgeräte begonnen.

Der Transit mit FS Sonne durch den tropischen Westpazifik startete von Japan (Tomakomai) am 9. Oktober nach Australien Townsville, wo sie am 25. Oktober 2009 endete. Obwohl mehrere tropische Stürme durchquert wurden, verlief die Fahrt störungsfrei und erfolgreich.

Die autonomen Messinstrumente liefen störungsfrei und fast wartungsfrei während der gesamten Fahrt, während Wissenschaftler stündlich bis dreistündig rund um die Uhr Luft- und Wasserproben nahmen und die Meteorologen alle sechs Stunden ihre Messinstrumente mit Wetterballonen bis in die Stratosphäre schickten, um so die Herkunft und Verbreitung verschiedener Spurengase zu ermitteln. So wurden auf der Seereise TransBrom Sonne mit 18 Messinstrumenten und 14 Probenahmesystemen Daten und Proben aus dem Westpazifik gewonnen.

Da der Westpazifik auf den beprobten Längengraden (140-155°E) von 40°N bis 20°S für die meisten der untersuchten Verbindungen eine unerforschte Region darstellte, sind die Ergebnisse aller Messgrößen für sich einmalig und stellen als Gesamtheit einen einzigartigen Datensatz dar. Erste Ergebnisse der Fahrt wurden im Fahrtbericht zusammengefasst. ([http://www.ifm-geomar.de/fileadmin/ifm-geomar/fuer\\_alle/institut/publikationen/ifm-geomar\\_rep37.pdf](http://www.ifm-geomar.de/fileadmin/ifm-geomar/fuer_alle/institut/publikationen/ifm-geomar_rep37.pdf)) und die vorhandenen Daten befinden sich in der Datenbank des IFM-GEOMAR (<https://portal.ifm-geomar.de/group/transbrom/>).

Der Vergleich aller Daten mit den Messungen der halogenierte Spurengase, deren Quantifizierung in den geringen Konzentrationen sehr aufwändig ist, soll Korrelationen und damit einfachere Messgrößen liefern, die Rückschlüsse auf die Konzentrationen und Emissionen der halogenierten Spurengas aus dem Ozean zulassen, die zur Vorhersagbarkeit der Ozonentwicklung im Rahmen zukünftiger Klimaänderungen und atmosphärischer Verschmutzung genutzt werden können.

#### **IV. Stand der Wissenschaft und Technik**

##### **Die Bedeutung von natürlichen Halogenverbindungen für das stratosphärische Ozon**

Neuen Erkenntnissen zur Folge spielen auch natürliche Halogenkohlenwasserstoffe im stratosphärischen Ozonhaushalt und in der troposphärischen Redoxchemie eine Rolle (Salawitch et al., 2005, 2006; WMO, 2011).

Als Hauptverdächtige für in der unteren Stratosphäre höhere Konzentrationen reaktiven Broms, als durch die Emissionen langlebiger meist anthropogener Spurengase erklärt werden können, gelten ozeanische Emissionen kurzlebiger Bromverbindungen, insbesondere von Bromoform- ( $\text{CHBr}_3$ ) und Dibrommethan ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) (WMO, 2007, Quack und Wallace, 2003).

##### **Quellen bromierter Verbindungen im Ozean**

Ein großer Anteil der ozeanischen Emissionen befinden sich in tropischen Regionen, wobei stark lokalisierte Quellregionen in Küstennähe und am Äquator identifiziert wurden (Quack et al., 2004; Quack et al., 2007a; Butler et al., 2006). Die ozeanischen Quellen werden im Allgemeinen mit biologischer Produktion in Verbindung gebracht, wobei die Produktion von Bromoform im offenen Ozean zum Beispiel die gleiche Größenordnung einnehmen (Quack et al., 2004, 2007a, b), wie Makroalgen an Küsten, die eine wichtige globale Quelle darstellen (Carpenter and Liss, 2000). Die Beziehung der Bromoform- Dibrommethanproduktion zur Phytoplanktonverteilung ist bis heute unklar (Quack et al., 2007b). Messungen in der Atmosphäre und im Ozean sind rar und auf ein Dutzend Schiffskampagnen weltweit konzentriert (WMO, 2007, 2011). Simultane Messungen in Ozean und Atmosphäre sind bisher nur in wenigen Veröffentlichungen zu finden, an denen wir maßgeblich beteiligt sind

### Transportwege atmosphärischer Spurengase in die Stratosphäre

Die tropische Tropopausenschicht (Tropical Tropopause Layer: TTL) in ca. 14 -18 km Höhe ist das Haupteintrittstor für Spurengase in die Stratosphäre. Die dynamischen und mikro-physikalischen Prozesse in der TTL, die die konvektionsgetriebene Troposphäre, mit zum Teil sehr schnellen Aufstiegsgeschwindigkeiten (einige m/s) von der darüber liegenden Stratosphäre (15-50 km Höhe) mit langsamen, strahlungsgetriebenen Vertikalbewegungen (mm/s) trennt, sind von großer Bedeutung für den Spurengaseintrag und die chemische Zusammensetzung der Stratosphäre. Mit einer neuen Methode von Krüger et al. (2008/2009) können realistischeren Verweildauern in der TTL berechnet werden und führen damit zu einer besseren Abschätzung der absoluten Transportwege der sehr kurzlebigen Gase (Montzka et al 2011).

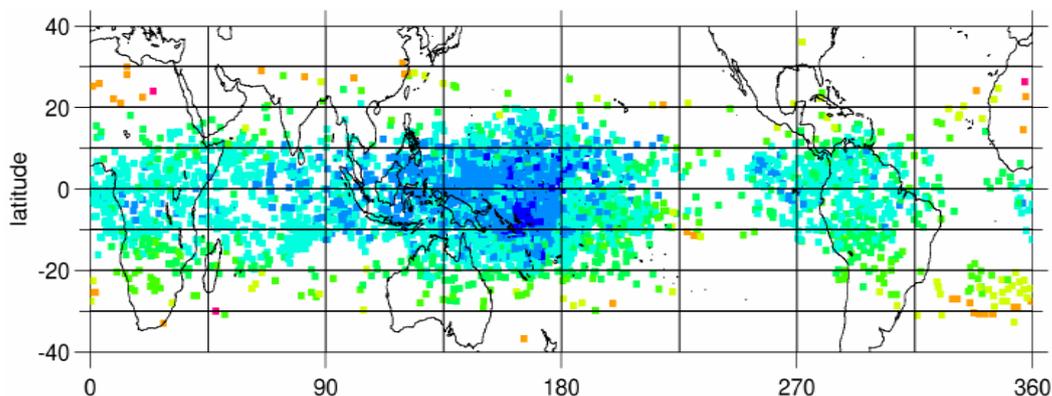


Abb. 1: Beispiel des Luftmassentransports durch die tropische Tropopausenschicht im nordhemisphärischen Winter (Dez.- Feb. 2001/2002, aus Krüger et al., 2008). Dargestellt ist die Temperatur des kältesten Punktes und der Eintrittsort der Luftmassen in die Stratosphäre.

Der westliche Pazifik wurde als Sektor für den Haupteintragsort von Luftmassen innerhalb der TTL im nordhemisphärischen Winter identifiziert (Fueglistaler et al 2004; Bonazzola und Haynes 2004, Krüger et al 2008). In diesem Gebiet sind auch die schnellen Aufstiegsregionen der vorherrschenden tropischen Konvektionstürme lokalisiert.

### Marine Emissionen halogener Spurengase im West Pazifik

Marine Emissionen in der Nähe des Maritimen Kontinent (Bezeichnung des inselreichen Gebietes des tropischen Südwest Pazifik, 90 - 150° E) sind unbekannt, da es aus diesem Gebiet bisher keine Messungen gibt (Abbildung 2). Vorhandene Atmosphärenmessungen unterstreichen die Vermutung, dass es sich beim Westpazifik um eine maßgebliche Quellregion handelt (Yokouchi et al, 1999; Butler et al, 2006). Der asiatisch-australische maritime Kontinent kann durch seinen Reichtum an makroalgenreichen Küsten und Organismen in Korallenriffen (Gribble, 2000), eine bedeutende Quellregion für die bromierten Verbindungen sein.

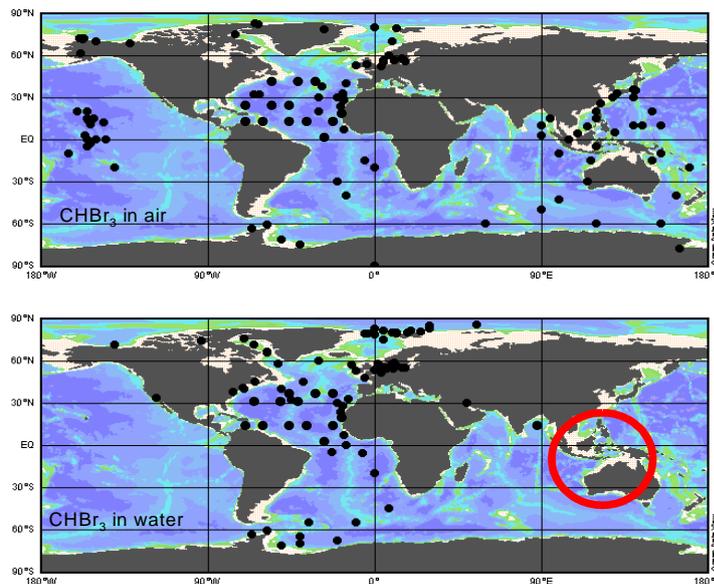


Abb. 2: Messungen von Bromform in der marinen Atmosphäre und im Meerwasser (nach Quack und Wallace, 2003, Daten bis 2007 eingeschlossen).

Die Frage woher, wie schnell und in welchen Mengen die ozeanischen kurzlebigen Bromverbindungen in die Stratosphäre gelangen, ist bisher nicht geklärt, wobei dem Gebiet um den maritimen Kontinent vermutlich die größte Bedeutung zukommt.

### Literatur

Bonazzola, M., and P. H. Haynes (2004), A trajectory-based study of the tropical tropopause region, *J. Geophys. Res.*, 109, D20112, doi:10.1029/2003JD004356.

Butler, J. H., D. B. King, J. M. Lobert, S. A. Montzka, S. A. Yvon-Lewis, B. D. Hall, N. J. Warwick, D. J. Mondeel, M. Aydin, and J. W. Elkins (2007), Oceanic distributions and emissions of short-lived halocarbons, *Global Biogeochem. Cycles*, doi:10.1029/2006GB002732.

Carpenter, L. J., and P. S. Liss (2000), On temperate sources of bromoform and other reactive organic bromine gases, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105, 20539-20547.

Dorf, M., Bösch, H., Butz, A., Camy-Peyret, C., Chipperfield, M. P., Engel, A., Goutail, F., Grunow, K., Hendrick, F., Hrechanyy, S., Naujokat, B., Pommereau, J.-P., Van Roozendaal, M., Sioris, C., Stroh, F., Weidner, F., and Pfeilsticker, K.: Balloon-borne stratospheric BrO measurements: comparison with Envisat/SCIAMACHY BrO limb profiles, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2483-2501.

Dorf, M., J.H. Butler, A. Butz, C. Camy-Peyret, M.P. Chipperfield, L. Kritten, S.A. Montzka, B. Simmes, F. Weidner, and K. Pfeilsticker (2006), Long-term observations of stratospheric bromine reveal slow down in growth, *Geophys. Res. Lett.*, 33, doi: 10.1029/- 2006GL027714.

- Fueglistaler, S., H. Wernli, and T. Peter (2004), Tropical troposphere-to-stratosphere transport inferred from trajectory calculations, *J. Geophys. Res.*, 109, D03108, doi:10.1029/2003JD004069.
- Krüger, K., S. Tegtmeier, and M. Rex, Long-term climatology of air-mass transport through the Tropical Tropopause Layer (TTL) during NH winter, *Atmos. Chem Phys.* 8, 813-823, 2008.
- Krüger, K., S. Tegtmeier, and M. Rex, Variability of residence time in the TTL during NH winter, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6717-6725, 2009..
- Montzka, S., Reimann, S., O'Doherty, S., Engel, A., Krüger, K., Sturges, W.T., Chapter1: Ozone-Depleting Substances (ODSs) and Related Chemicals; Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010 World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, P. 112, 2011.
- Quack, B., E. Atlas, G. Petrick, V. Stroud, S. Schauffler, and D. W. R. Wallace (2004), Oceanic bromoform sources for the tropical atmosphere, *Geophysical Research Letters*, 31.
- Quack, B., and D. W. R. Wallace (2003), Air-sea flux of bromoform: Controls, rates, and implications, *Global Biogeochemical Cycles*, 17.
- Quack, B., E. Atlas, G. Petrick, and D. W. R. Wallace (2007), Bromoform and dibromomethane above the Mauritanian upwelling: Atmospheric distributions and oceanic emissions, *J. Geophys. Res.*, 112, D09312, doi:10.1029/2006JD007614.
- Quack, B., Peeken, I., Petrick, G., and K. Nachtigall (2007). Oceanic distribution and sources of bromoform and dibromomethane in the Mauritanian upwelling. *J. Geophys. Res. -Oceans*, in press
- Salawitch, R. J. (2006) Atmospheric chemistry - Biogenic bromine, *Nature*, 439, 275-277.
- Salawitch, R. J., D. K. Weisenstein, L. J. Kovalenko, C. E. Sioris, P. O. Wennberg, K. Chance, M. K. W. Ko, and C. A. McLinden (2005), Sensitivity of ozone to bromine in the lower stratosphere, *Geophysical Research Letters*, 32.
- WMO (2007), Scientific assessment of ozone depletion: 2006, Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 50, 498 pp., World Meteorological Organization, Geneva.
- WMO (2011), Scientific assessment of ozone depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 52, 516 pp., World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.
- Yokouchi, Y., H. Li, T. Machida, S. Aoki, and H. Akimoto (1999), Isoprene in the marine boundary layer (Southeast Asian Sea, eastern Indian Ocean, and Southern Ocean): Comparison with dimethyl sulfide and bromoform, *J. Geophys. Res.*, 104(D7), 8067–8076.

## V. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

AWI BREMERHAVEN Alfred-Wegener-Institute für Polar und Meeresforschung, Fachbereich Klima, Bussestraße 24, D- 27570 Bremerhaven.de, email: Astrid.Bracher@awi.de

AWI POTSDAM Alfred Wegener Institute, Telegrafenberg A43, D-14473 Potsdam, email: markus.rex@awi.de

DWD Deutscher Wetterdienst, Richard-Aßmann-Observatorium, D-15848 Lindenberg, email: franz.immler@dwd.de

IUP BREMEN Institut für Umweltphysik, Universität Bremen, Otto-Hahn-Allee 1, D-28359 Bremen, Deutschland, folkard@iup.physik.uni-bremen.de

IUP HEIDELBERG Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, D-69120 Heidelberg, email: katja.grossmann@iup.uni-heidelberg.de

Weitere Institutionen nahmen mit Messgeräten teil, die von anderen Wissenschaftlern, die an Bord waren, betreut wurden:

RSMAS MIAMI Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, 4600 Rickenbacker Causeway, Miami, FL 33149, email: eatlas@rsmas.miami.edu

IMAU Institute for Marine and Atmospheric Research, Department of Physics and Astronomy, Utrecht University, Princetonplein 5, 3584 CC Utrecht, 0031 30 253 2903, email: s.walter@uu.nl

UEA University of East Anglia, Norwich, NR4 7TJ, UK, email: alex.baker@uea.ac.uk

UNI FRANKFURT Institute for Atmosphere and Environment, J.W. Goethe Universität Frankfurt, Altenhöferallee 1, D 60438 Frankfurt/Main, email: an.engel@iau.uni-frankfurt.de

HAMBURG Institute for Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg, Bundesstraße 55, 20146 Hamburg, email: enno.bahlmann@zmaw.de

CAIRNS School of Earth and Environmental Sciences, James Cook University, PO Box 6811, Cairns QLD 4870 Australia, email: robin.beaman@jcu.edu.au, web: <http://www.deeppreef.org/>

## VI. Hintergrundinformationen über die zusätzlichen Arbeitsprogramme

### Anorganische Spurengase (Prof. Ulrich Platt, Prof. Klaus Pfeilsticker, Dr. Andreas Richter)

Die reaktiven Halogenverbindungen entstehen in der marinen Grenzschicht durch unterschiedliche Prozesse, wie zum Beispiel durch die Freisetzung aus Meersalzaerosol (Zingler and Platt, 2005) oder aus bestimmten Algen und verändern dort die Chemie der Troposphäre, indem sie Ozon katalytisch zerstören, zur Bildung neuer Aerosolpartikel führen oder als Oxidationsmittel für Dimethylsulfid (DMS) dienen. Dies zeigen Messungen an der Irischen Küste (e.g. Aliche et al. 1999, Allan et al. 2000, Frieß et al. 2001, Baker et al. 2001, Saiz-Lopez et al. 2004b, Peters et al. 2005), sowie vor der Afrikanischen Küste (Martin et al. 2009). Die Sonne-TransBrom-Transit-Kampagne bot erstmals die Möglichkeit den Halogenausstoß des Westpazifiks zu studieren und mit Messungen vom Atlantik zu vergleichen.

#### Literatur

Aliche B., Hebestreit K., Stutz J., and Platt U. (1999) Iodine oxide in the marine boundary layer. *Nature* 397, 572–573.

Allan B.J., McFiggans G., and Plane J.M.C. (2000), Observations of iodine monoxide in the remote marine boundary layer, *J. Geophys. Res.* 105 (D11), 14363-14369.

Baker A.R., Tunnicliffe C., and Jickells T.D. (2001), Iodine speciation and deposition fluxes from the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.* 106 (D22), 28743-28749.

Peters C., Marquart S., Hönninger G., Platt U., Heumann K.G., Schwarz A., Winterlik J., Stutz J. (2005), appearance and distribution of Reactive halogen Species in three different European coastal Environments, submitted to *Atmos. Chem. Phys.*

Saiz-Lopez A., Plane J.M.C., and Shillito J.A. (2004a), Bromine oxide in the mid-latitude marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.* 31, doi:10.1029/2003GL018 956.

Frieß U., Wagner T., Pundt I., Pfeilsticker K., and Platt U. (2001), Spectroscopic Measurements of Tropospheric Iodine Oxide at Neumayer Station, Antarctica, *Geophys. Res. Lett.* 28, 1941-1944.

Zingler J. and Platt U. (2005), Iodine Oxide in the Dead Sea Valley: Evidence for inorganic sources of boundary layer IO, *J. Geophys. Res.* 110, D07307, doi:10.1029/2004JD004993.

Martin M., Pöhler D., Seitz K., Sinreich R. and Platt U. (2009), BrO Measurements over the Eastern North-Atlantic, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, submitted.

### Kohlendioxid und Sauerstoff (Arne Körtzinger)

Als genereller wissenschaftlicher Hintergrund für die Messungen galt die Identifikation und Quantifikation von CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Quellen und -Senken, die Separation physikalischer und biologischer Faktoren für beobachtete Quellen/Senken (Körtzinger et al., 2008), und die gemeinsame Auswertung der Daten mit anderen relevanten Spurengasen

insbesondere von N<sub>2</sub>O, halogenierter und schwefelhaltiger Verbindungen.

Insbesondere im Gebiet des südlichen West Pazifik sollten Messungen stattfinden, da die der neuen pCO<sub>2</sub>-Klimatologie von Takahashi et al. (submitted) zu Grund liegende Datenbasis wenige Messungen im Bereich des tropischen WestPazifik in Küstennähe und auf Schelfen beinhaltet. Aufgrund der Dynamik biogeochemischer Prozesse auf Kontinentalschelfen, der tropischen Lage und vermutlich erheblichen terrestrischen Einflüssen könnte die Region durch sehr starke Disequilibria in CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> gekennzeichnet sein. Dieses ist bisher praktisch nicht untersucht und dokumentiert worden.

### Literatur

Körtzinger, A., U. Send, D.W.R. Wallace, J. Karstensen, and M. DeGrandpre (2008). The seasonal cycle of O<sub>2</sub> and pCO<sub>2</sub> in the central Labrador Sea: Atmospheric, biological and physical implications. *Global Biogeochem. Cycles* 22, GB1014, doi:10.1029/2007GB003029

Körtzinger, A., U. Send, R.S. Lampitt, S. Hartman, D.W.R. Wallace, J. Karstensen, M.G. Villagarcia, O. Llinás, and M.D. DeGrandpre (2008). The seasonal pCO<sub>2</sub> cycle at 49°N/16.5°W in the northeast Atlantic Ocean and what it tells us about biological productivity. *J. Geophys. Res.* 113, C04020, doi:10.1029/2007JC004347.

Takahashi, T., S. C. Sutherland, R. Wanninkhof, C. Sweeney, R. A. Feely, D. W. Chipman, B. Hales, G. Friederich, F. Chavez, A. Watson, D. C. E. Bakker, U. Schuster, N. Metzl, H. Yoshikawa-Inoue, M. Ishii, T. Midorikawa, Y. Nojiri, C. Sabine, J. Olafsson, Th. S. Arnarson, B. Tilbrook, T. Johannessen, A. Olsen, Richard Bellerby, A. Körtzinger, T. Steinhoff, M. Hoppema, H. J. W. de Baar, C. S. Wong, Bruno Delille and N. R. Bates (in press). Climatological mean and decadal changes in surface ocean pCO<sub>2</sub>, and net sea-air CO<sub>2</sub> flux over the global oceans. *Deep-Sea Res. II. (SOCOVV Symposium Volume)*.

### **Beobachtung der globalen Phytoplankton Verteilung und Produktivität mit Hilfe von in situ Messungen und Satellitenfernerkundung (Ozeanoptik) (Astrid Bracher)**

Die Variation der Phytoplanktonabsorption im Ozean beeinflusst direkt die Satellitendaten-Auswertung der Chlorophyll-a Konzentration, die als Maß für die Phytoplankton-Biomasse ein wichtiger Input-Parameter für globale Primärproduktionsmodelle ist. Ergebnisse in Vountas et al. (2007) zeigen, dass Informationen über die Phytoplanktonabsorption und Licht-Eindringtiefe durch die Auswertung mit Differentiellen Optischen Absorptions-Spektroskopie (DOAS) aus Messungen des Satelliteninstruments SCIAMACHY mit hoher spektraler Auflösung (an Bord des Europäischen Umweltsatelliten ENVISAT) bestimmt werden können. Die Nutzung dieser Daten hat das Potential, eine große Lücke im Bereich der Ozean-Fernerkundung zu füllen und ermöglicht die Erstellung globaler Karten der Verteilung wesentlicher funktioneller Phytoplankton-Gruppen, wie schon für die globale Verteilung von Diatomeen und Cyanobakterien gezeigt werden konnte (Bracher et al. 2007,2008). Diese globalen Karten ermöglichen wichtige biogeochemische Prozesse im Ozean besser zu verstehen.

Neben der Analyse der Satellitendaten und den angewandten Modellstudien, sind im offenen Ozean Feldmessungen der Phytoplankton-Pigment-Zusammensetzung, Primärproduktion, der optischen Eigenschaften von Phytoplankton und anderen Wasserinhaltsstoffen, der Reflektanz und des Unterwasserlichts eine wesentliche Voraussetzung für dieses Projekt, denn sie dienen sowohl als sehr genaue Eingabeparameter, als auch zur Validierung der Ergebnisse der Satellitendatenanalyse und Modellierung.

Das Ziel dieses Unter-Forschungsprojekts war es durch die kombinierte Nutzung von Techniken der Satellitenfernerkundung und in-situ Messungen der Ozeanoptik, der Phytoplanktonproduktivität und Zusammensetzung, Abschätzungen der globalen Primärproduktion und Verteilung wesentlicher Phytoplankton-Gruppen zu verbessern.

#### Literatur

Bracher A., Vountas M., Dinter T., Röttgers R., Peeken I., Bernitt E., Burrows J.P. (2007) Phytoplankton distribution and light absorption from space using Differential Optical Absorption Spectroscopy. In: Proceedings of the ENVISAT Symposium 2007, 23-27 Apr 2007, Montreux, Switzerland, ESA Publications Division, Noordwijk, The Netherlands, SP-636: 463496bra.pdf

Bracher A., Vountas M., Dinter T., Burrows J.P., Röttgers R., Peeken I., Quantitative observation of cyanobacteria and diatoms from space using PhytoDOAS on SCIAMACHY data. Biogeosciences Discussion 5: 4559-4590, 2008.

Vountas M., Dinter T., Sierk B., Bracher A., Burrows J.P. (2007) Spectral studies of ocean water with space-borne sensor SCIAMACHY using Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS). Ocean Science 3: 429-440

#### **Ozeanische Schwefelverbindungen -DMS/DMSP/DMSO Messungen im Westpazifik (Cathleen Zindler)**

DMS im Ozean entsteht durch die enzymatische Spaltung der organischen Schwefelverbindung Dimethylsulfoniopropionat (DMSP), ein metabolisches Produkt in spezialisierten Algenzellen. Aus DMS wiederum kann durch photochemische oder bakterielle Oxidation Dimethylsulfoxid (DMSO) entstehen, wobei die Reduktion von DMSO wieder zu DMS führen kann (Stefels et al., 2007). Auf Grund dieser Reaktionskaskaden zwischen DMSP, DMS und DMSO ist es unerlässlich alle drei Verbindungen parallel im Ozean zu bestimmen, um unter natürlichen Bedingungen einen Überblick über ihre jeweiligen Anteile im ozeanischen Schwefelkreislauf und ihre gegenseitige Einflussnahme zu erhalten. Nur so können die aus Modellen abgeleiteten Vorhersagen über die DMS Bildung im Ozean und deren Auswirkung auf die klimarelevante Aerosolbildung in der Atmosphäre über den Ozeanen verbessert werden (Bopp et al., 2004).

Bisher sind nur wenige Datensätze bekannt, bei denen gleichzeitig DMS, DMSP und DMSO im Ozean gemessen wurde. Des Weiteren gibt es weite Teile im westlichen Pazifik, in denen bisher nur wenige Daten erhoben wurden oder die sogar noch gänzlich unerforscht sind (siehe DMS Datenbank: <http://saga.pmel.noaa.gov/dms/select.php>). Die Daten sollen in gemeinsamer Auswertung mit denen der halogenierten Spurenstoffe, des CO<sub>2</sub>, des Sauerstoff und N<sub>2</sub>O neue Einblicke in die Dynamik der Spurengaskonzentrationen und Emissionen geben.

#### Literatur

Bopp, L., Boucher, O., Aumont, O., Belviso, S., Dufresne, J., Pham, M., and Monfray, P. (2004) Will marine dimethylsulfide emissions amplify or alleviate global warming? A model study, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, Vol. 61, pages 826-835.

Stefels, J., Steinke, M., Turner, S., Malin, G., and Belviso, S. (2007) Environmental constraints on the production and removal of the climatically active gas dimethylsulphide (DMS) and implications for ecosystem modelling, *Biogeochemistry*, Vol. 83, pages 245-275.

#### **Radiosondierung (Kirstin Krüger, Franz Immler, Markus Rex)**

Intensive Radiosondierungen während der gesamten Seereise von Kushiro (Japan) nach Townsville (Australien) sollte durchgeführt werden durch. Es war geplant, vier meteorologische Aufstiege mit GRAW DFM-06 Radiosonden durchzuführen täglich eine Ozonsonde (EnSci ECC) zu starten. In den Tropen sollten ebenso Wasserdampfprofile und der Wolkengehalt mit Meteolabor "SnowWhite" Frostpunkt Hygrometern und der COBALD Rückstreusonde, die an der ETH Zürich entwickelt wurde, gemessen werden. Die so gewonnen meteorologischen Daten sollten für die Modellierungen des Transports von Spurengasen vor allem in der tropischen Tropopausenschicht genutzt werden (Krüger et al, 2008/2009). Die Ozonprofile sollten den Aufstieg von Luftmassen in die Stratosphäre verstehen helfen (Lehmann & Rex, 2009). Die detaillierte Studie vom Austausch von Luft im Allgemeinen und Wasserdampf im Speziellen von der Troposphäre in die Stratosphäre benötigte hochauflösende Profile von Wasserdampf und Wolken [Immler et al. 2007].

#### Literatur

Immler, F.; Krüger, K.; Tegtmeier, S.; Fujiwara, M.; Fortuin, P.; Verver, G., and Schrems, O., (2007) Cirrus clouds, humidity, and dehydration in the tropical tropopause layer observed at Paramaribo, Suriname (5.8°N, 55.2°W) , *J. Geophys. Res.* , 112, D03209.

K. Krüger, S. Tegtmeier, and M. Rex, (2008) Long-term climatology of air mass transport through the Tropical, Tropopause Layer (TTL) during NH winter, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 813-823.

Krüger, K., S. Tegtmeier, and M. Rex (submitted 2009), Variability of residence time in the TTL during NH winter, *ACPD*.

Lehmann and Rex (in preparation, 2009), Deriving ascent rates from ozone observations.

### **Aerosole (Alex Baker)**

Halogen chemistry on aerosols are intimately linked to ozone chemistry, the processes that lead to submicron Br enrichment and those that control aerosol iodine chemistry are very poorly understood at present (Baker, 2005; Pechtl et al., 2007; Sander et al., 2003). In the case of iodine, which has an extremely rich and complex aerosol chemistry, there is a severe lack of field data available, with only one published study in the entire Pacific basin (Lai et al., 2008).

During the TransBrom cruise daily aerosol samples for determination of Cl-, Br- and iodine speciation should be collected. The data obtained will allow us to examine the potential strength of the aerosol Br source along the transect and investigate the role of iodine chemistry in halogen activation, as well as providing a unique opportunity to compare atmospheric iodine source (trace gas) and sink (aerosol) strengths.

#### Literatur

Baker, A.R., (2005). Marine aerosol iodine chemistry: The importance of soluble organic iodine. *Environmental Chemistry*, 2(4): 295-298.

Lai, S.C., Hoffmann, T. and Xie, Z.Q. (2008) Iodine speciation in marine aerosols along a 30,000 km round-trip cruise path from Shanghai, China to Prydz Bay, Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 35: L21803, doi:10.1029/2008GL035492.

Pechtl, S., Schmitz, G. and von Glasow, R. (2007) Modeling iodide - iodate speciation in atmospheric aerosol: Contributions of inorganic and organic iodine chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: 1381-1393.

Sander, R. et al. (2003) Inorganic bromine in the marine boundary layer: a critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3: 1301-1336.

### **Gemeinsame Auswertung der Datensätze (Birgit Quack, Carsten Schirrnick)**

Die Zusammenarbeit, der an der Expedition beteiligten Spurengasarbeitsgruppen, sollte über die Ziele der jeweiligen Gruppen hinaus zu einer kombinierten Auswertung genutzt werden. Dabei wurden aus der Kombination der Spurengasmuster zusätzliche Erkenntnisse über Herkunft und Genese der beprobten Spurengase erwartet. Als genereller wissenschaftlicher Hintergrund für die Auswertungen gilt die Identifikation und Quantifizierung von Quellen und Senken, Bildungsregionen, sowie die Separation physikalischer und biologischer Faktoren für die beobachteten Quellen/Senken. Dazu sollten alle Daten in eine Datenbank, überführt werden, die gerade am IFM-GEOMAR entwickelt wurde.

## VII. Die Verwendung der Zuwendung und das erzielte Ergebnisse

Die japanische Hafenstadt Tomakomai ( $42^{\circ}35,4'N/ 141^{\circ}37,5'E$ ) war am 9. Oktober 2009 Startpunkt des Transits TransBrom Sonne, der bis zum 24. Oktober über 4030 nm (7.500 km) bis ins australische Townsville ( $19^{\circ}06,6'S/ 146^{\circ}50,5'E$ ) führte.

Mit Hilfe der BMBF- Zuwendung (03G0731A) konnte das Expeditionsmaterial per Container nach Tomakomai transportiert werden. Es wurden 13 Wissenschaftler eingeflogen, sowie Chemikalien, Gase und Druckregler in Japan gekauft. Der Rücktransport der japanischen Gasflaschen und die Transporte der Phytoplankton- und Aerosolproben von Townsville nach Europa wurde ebenfalls mit den Mitteln des BMBF bestritten.

Auf dem Transit von FS Sonne durch den tropischen Westpazifik von Japan nach Australien (Abb. 1) sollte in interdisziplinärer Zusammenarbeit geklärt werden, wie bedeutsam die ozeanischen Emissionen bromierter und weiterer halogener Verbindungen in dieser Region für die Stratosphäre sind und woher diese Verbindungen kommen.

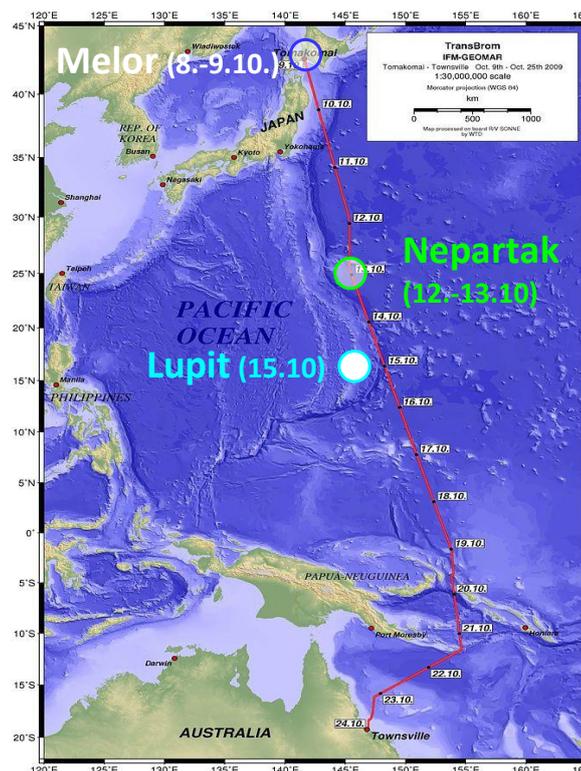


Abb. 1: Fahrtroute von FS Sonne während der Expedition TransBrom Sonne im WestPazifik von Tomakomai (Japan) nach Townsville (Australien) vom 9. bis zum 24. Oktober 2009, inklusive der zum Schiff nächsten Lage der durchfahrenen tropischen Stürme Melor, Nepartak und Lupit. Die Daten geben die Tage der Seereise an, die durch die Stürme beeinflusst wurden.

Auf der Expedition wurden die Spurengase von ihren Quellen im Ozean bis zu ihrem Wirkungsort in der Stratosphäre verfolgt. Dazu fand eine Verknüpfung zwischen den

vorhandenen Expertisen verschiedener Disziplinen der chemischen Ozeanographie, der atmosphärischen Chemie und Dynamik, sowie der Biologie und der biogeochemischen Fernerkundung statt.

Die Fahrt führte über 60 Breitengrade von der Nordhemisphäre über eine breite innertropische Konvergenzzone (ITCZ) (Abb. 2) bis in die Südhemisphäre. Es wurden mehrere tropische Stürme passiert (Abb. 1), intensive Sonnetage in der öden Passatwindregion erlebt und von Inseln und Korallen beeinflusste Gebiete durchquert. Somit wurde ein umfassender Datensatz verschiedenster Spurengase unterschiedlicher Quellen aus der Atmosphäre und verschiedenste biologische und chemische Parameter aus dem Oberflächenwasser gewonnen.



Abb. 2: Panorama in der ITCZ Region vom 16. Oktober 2009. (Collage Folkard Wittrock)

Mess- und Modellierarbeiten ergänzten sich innerhalb des Projektes. Das Team aus 24 Meeres- und Atmosphärenchemikern, Biologen und Meteorologen des Kieler Leibniz-Instituts für Meereswissenschaften (IFM-GEOMAR), des Alfred-Wegener-Instituts, des Deutschen Wetterdienstes sowie der Universitäten Bremen, Heidelberg und Frankfurt, untersuchte die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Luft im Westpazifik.

Während der Expedition wurden stündliche bis dreistündige Luft- und Wasserproben gewonnen. Die Meteorologen schickten alle sechs Stunden ihre Messinstrumente mit Wetterballonen bis in die Stratosphäre (bis in 30 km Höhe), um so die Herkunft und Verbreitung verschiedener Spurengase zu ermitteln (Wache, 2010; Rumpel, 2011). Neben Daten der bromierten und weiterer halogener Verbindungen in Luft und Meerwasser wurden auch Informationen über den Bromgehalt in Aerosolen, den anorganischen Zersetzungsprodukten der Bromverbindungen und über den Aufbau und Spurengashaushalt (z.B. Freone, CO, Ozon und weitere Spurengase) der Atmosphäre gewonnen. Untersucht wurde außerdem der Phytoplanktongehalt des Meerwassers mittels in-situ Messungen und

Fernerkundungsmethoden, um die marinen Quellen der Spurengase näher zu bestimmen. Zusätzlich wurden Gase wie Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Sauerstoff (O<sub>2</sub>), Lachgas (N<sub>2</sub>O), Methan (CH<sub>4</sub>), Dimethylsulfid (DMS) und weitere Parameter (Salzgehalt und Temperatur) im Oberflächenwasser analysiert, über deren Quellen und Verbreitung im Ozean schon mehr bekannt ist, als über die halogenierten Spurengase.

Da der Westpazifik auf den beprobten Längengraden (140-155°E) von 40°N bis 20°S für die meisten der untersuchten Verbindungen eine unerforschte Region darstellte sind die Ergebnisse aller Messgrößen für sich einmalig und stellen als Gesamtheit einen einzigartigen Datensatz dar. Erste Ergebnisse der Fahrt wurden im Fahrtbericht zusammengefasst ([http://www.ifm-geomar.de/fileadmin/ifm-geomar/fuer\\_alle/institut/publikationen/ifm-geomar\\_rep37.pdf](http://www.ifm-geomar.de/fileadmin/ifm-geomar/fuer_alle/institut/publikationen/ifm-geomar_rep37.pdf)). Die vorhandenen Daten werden in der Datenbank des IFM-GEOMAR (<https://portal.ifm-geomar.de/group/transbrom/>) gespeichert.

Zuerst folgt eine deutsche Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse, der an der Fahrt beteiligten Arbeitsgruppen (Tabelle 1). Im Anschluss daran werden diese Ergebnisse im Detail vorgestellt.

## VIII. Arbeitsgruppenberichte des TransBrom Sonne Transits

- 1) Meteorologische Übersicht von TransBrom Sonne, Kirstin Krüger/Sebastian Wache
- 2) Halogenierte Kohlenwasserstoffe und andere Spurengase im Ozean, in der Atmosphäre und ihr Gasaustausch, Birgit Quack/Elliot Atlas
- 3) Halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre, Sven Brinkmann/ Andreas Engel
- 4) Ozeanoptik, Phytoplankton, Satellitenfernerkundung, Astrid Bracher
- 5) Schwefelverbindungen im West Pazifik, Cathleen Zindler
- 6) N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> im West Pazifik, Hermann Bange
- 7) Wassermassen, pCO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> im West Pazifik, Björn Fiedler/Arne Körtzinger
- 8) Resultate der Radiosondierung, Verena Rumpel/ Franz Immler/ Kirstin Krüger
- 9) Ozon in der Atmosphäre über dem West Pazifik, Markus Rex
- 10) Stratosphärischer Eintrag von kurzlebigen Halogenverbindungen, Susann Tegtmeier/ Kirstin Krüger
- 11) FTIR Messungen im West Pazifik, Theo Ridder/ J. Notholt
- 12) Halogene im Aerosol des West Pazifiks, Alex Baker
- 13) Reaktive Halogene über dem West Pazifik, Katja Grossmann
- 14) MAX-DOAS Ergebnisse des IUP, Folkart Wittrock
- 15) Isotopenzusammensetzung von Spurengasen, Enno Bahlmann
- 16) Wasserstoff über dem West Pazifik, Sylvia Walter

## IX. Zusammenfassende Übersicht der TransBrom Sonne Fahrt

Die Untersuchung der marinen Emissionen von kurzlebigen Brom- und Jodverbindungen, die zur stratosphärischen Ozonzerstörung beitragen, standen im Mittelpunkt der Forschung auf TransBrom Sonne. Der genaue Anteil dieser natürlichen Halogenkohlenwasserstoffe am stratosphärischen Brom- und Jodgehalt ist noch ungeklärt und wird zum einen von der Intensität der marinen Emissionen und zum anderen von der Intensität des atmosphärischen Transportes von der Meeresoberfläche in die Stratosphäre bestimmt. Es wurden die Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ), Dibrommethan ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) und Methyljodid ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) Messungen in Atmosphäre und Ozean, die während der TransBrom Sonne Kampagne im West Pazifik gewonnen wurden (Quack und Atlas, siehe Bericht Nr. 2), genutzt, um den direkten Eintrag der drei Gase in die Stratosphäre zu bestimmen. Der atmosphärische Transport wurde mit dem Lagrangschen Transportmodell FLEXPART simuliert (Tegtmeier und Krüger, siehe Bericht Nr. 10). Für diese Berechnungen wurden sowohl die Ergebnisse der meteorologischen Messungen (Wache und Krüger siehe Bericht Nr. 1) als auch der Radiosondierungen (Rumpel, Immler und Krüger, siehe Bericht Nr. 8) genutzt.

Als ein Ergebnis der Studie wurden Profile der drei halogenierten Spurengase in der Tropischen Tropopausenschicht (TTL) abgeschätzt, welche den Übergang von der Troposphäre in die Stratosphäre darstellt. Ein Vergleich der Profile während TransBrom Sonne mit vorhandenen, älteren Flugzeug Messungen in der TTL zeigt eine gute Übereinstimmung für  $\text{CHBr}_3$ , einen sehr kleinen Eintrag von  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  und sehr hohe Werte für  $\text{CH}_3\text{I}$ . Letzteres Ergebnis basiert auf der Tatsache, dass in der TransBrom Studie zu Zeiten intensiver  $\text{CH}_3\text{I}$  Emissionen auch intensiver vertikaler atmosphärischer Transport herrschte, der im Zusammenhang mit den tropischen Stürmen Nepartak und Lupit stand. Daraus resultiert im West Pazifik ein überraschend hoher Eintrag von Methyljodid ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) in die Stratosphäre, wobei Jod ein sehr starkes Potential zur Ozonzerstörung besitzt (150- bis 300-mal stärker als Flurchlorkohlenwasserstoffe).

Die berechnete Beiträge der Emissionen der bromierten Verbindungen während TransBrom Sonne, deren Anteil am stratosphärischen Brom mit 5 ppt abgeschätzt wird (WMO, 2011), war für Bromoform mit maximal 1.9 ppt Br im Bereich anderer Beobachtungen, während der Maximalbeitrag von Dibrommethan ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) mit 1.2 ppt Br als eher gering war. Der maximal hochgerechnete Beitrag beider Verbindungen aus dieser Ozeanregion zu dieser Jahreszeit zum stratosphärischen Brom beträgt demnach ca. 3 ppt Br (im Durchschnitt 1 ppt Br). Da dies die ersten Lagrangschen Transportberechnungen von gemessenen Emissionen darstellen und für Methyljodid überraschend hohe Einträge in die Stratosphäre gefunden wurden, ist der Artikel „Bridging the gap between halocarbon oceanic emissions and upper air concentrations“ von Susann Tegtmeier et al. fertig gestellt worden (siehe Anhang) Weitere Veröffentlichungen der Fahrt befinden sich in Vorbereitung und werden, wie der Artikel von Brinkmann et al. 2011, ( siehe Bericht Nr. 3) und Ridder et al., 2011 (siehe Bericht Nr. 11) im Spezialband „The TransBrom Sonne ship campaign in the West Pacific; Editors: K.

Krüger, B. Quack, D. Wallace, W. T. Sturges, and K. Kreher“ der Online Zeitschrift Atmospheric Chemistry and Physics (ACP) veröffentlicht.

Informationen über den Aufbau, der Luftmassenherkunft und dem Spurengashaushalt in der Atmosphäre wurden zu erhalten und analysiert (siehe Berichte Nr. 1 und 2). Der Phytoplanktongehalt des Meerwassers wurde mittels in-situ Messungen und Fernerkundungsmethoden (Bracher, siehe Bericht No.4) erforscht, um die marinen Quellen der halogenierten Spurengase näher bestimmen zu können. Zusätzlich wurden Gase wie Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) (Fiedler und Körtzinger, siehe Bericht Nr 5.) sowie Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) (Bange, siehe Bericht No. 6) und Dimethylsulfid (DMS) (Zindler, siehe Bericht No7.) ebenfalls während Transbrom Sonne gemessen.

Die TransBrom-Sonne Kampagne von Tomakomai bis Townsville durchlief verschiedene meteorologische Regime, die unterschiedliche atmosphärische Spurengaskonzentrationen zeigten (Quack und Brinkmann, siehe Berichte Nr. 2 und 3). Der Start der Fahrt lag in der klimatologischen Westwindzone und war geprägt durch den Einfluss eines Ex-Supertiefs (Melor) mit nördlichen Winden, die anthropogene Spurengase von Japan, China und Russland über den Westpazifik transportierten. Im weiteren Verlauf wurden die Subtropen und die Tropen inklusive der ITCZ durchquert, wobei der Einfluss anthropogener Spurenstoffe in der marinen Atmosphäre abnahm. In diesem Bereich führten zwei weitere tropische Sturmsysteme (Nepartak, Lupit) für turbulente Durchmischung in der Atmosphäre, und zum verstärkten Ausgasen von marinen Spurengasen, wie zum Beispiel Methyljodid ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) und Dimethylsulfid (DMS) (siehe Bericht Nr. 2). Der letzte Teil der Fahrt war vor allem durch die stetigen und kräftigen Südostpassate auf der südlichen Halbkugel geprägt, die von Inseln und Phytoplankton beeinflusste Luft in das Untersuchungsgebiet transportierten. Hier nahm der relative Anteil natürlicher zu anthropogenen Spurengasen deutlich zu.

Inseln, Korallenriffe und in untergeordnetem Maße Phytoplankton scheinen als Quelle für bromierte Verbindungen eine Rolle zu spielen (Quack und Bracher, siehe Berichte Nr. 2 und 4). Die Korrelationen der Wasserkonzentrationen mit einigen Phytoplanktongruppen und Pigmenten scheint vielversprechend um Satelliten-Daten von Phytoplankton zur Parametrisierung von marinen Bromoformkonzentrationen und Emissionsraten heranziehen zu können (Bracher, siehe Bericht Nr. 4). An der Verwendung von Phytoplankton-Satellitenprodukten zur Ableitung von Bromoformemissionsraten in großer zeitlicher und räumlicher Auflösung wird weitergearbeitet, ebenso wie an der Aufdeckung von Korrelationen der halogenierten Kohlenwasserstoffe mit den anderen Spurengasen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ , und DMS, um mehr über die Quellen der halogenierten Verbindungen und Parametrisierungsmöglichkeiten zu erfahren.

Der West Pazifik stellte für alle untersuchten marinen Verbindungen eine Quelle dar, wobei die stärksten Emissionen der bromierten Verbindungen Bromoform und Dibrommethan südlich des Äquators und die stärksten Emissionen von Methyljodid während der beiden tropischen Stürme Nepartak und Lupit beobachtet wurden.

Auf der Fahrt durchgeführte Interkalibrierungen lieferten gute Ergebnisse (Krüger, Quack, Brinkmann, Witrock, Großmann siehe Berichte Nr. 1, 2, 3, 13, 14).

Aus Modellrechnungen folgt, dass der westpazifische Warmpool auch im Oktober die Schlüsselregion für Troposphären zu Stratosphären Austausch ist. Aus den Radiosondierungsdaten konnten die Lage der tropischen Tropopause und die Mischungsschichthöhe, die den an die Erdoberfläche angrenzende turbulente Bereich der Atmosphäre einschließt, bestimmt werden. Stoffe oder Substanzen die in diese Schicht emittiert werden, erfahren mit der Zeit eine vollständige horizontale und vertikale Durchmischung innerhalb der Grenzschicht, welche sich in der Regel vom Boden bis maximal 3 km Höhe erstreckt. (Rumpel/ Immler/ Krüger, siehe Bericht Nr. 8). Die 60 Radiosondaufstiege wurden dem globalen WMO Datennetz zur Verfügung gestellt, was zu einer Verbesserung der meteorologischen Assimilationsdaten und damit auch zu einer Verbesserung der FLEXPART-Modellrechnungen speziell im Westpazifik führte.

Die Ozonmessungen, während TransBrom zeigen, das dort im Oktober 2009 die Ozonkonzentrationen durch die gesamte freie Troposphäre unter der Nachweisgrenze der Ozonsonden lag (Rex, siehe Bericht Nr. 9). In dieser vertikalen Ausdehnung ist ein solches troposphärisches "Ozonloch" bislang nirgends beobachtet worden. Chemische Modellierung deutet auf die gleichzeitige Existenz eines ausgeprägten Minimums im troposphärischem OH in diesem Bereich hin. Das OH-Minimum kann zu deutlich verlängerten Lebensdauern biogener Spurengase wie VLS führen und damit den Eintrag dieser Stoffe in die Stratosphäre fördern.

Atmosphärische Messungen mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR-Spektrometer) zeigten die anthropogene und die natürliche Kontamination des West Pazifik mit Kohlenmonoxid (CO) und Ozon (O<sub>3</sub>) während TransBrom Sonne (Ridder, siehe Bericht Nr. 11). Die Quellregionen des gemessenen Kohlenmonoxid (CO) und Ozon (O<sub>3</sub>), die mit dem Chemietransportmodell GEOS-Chem ausgewertet wurden, reichten teilweise bis Europa. In der Nordhemisphäre waren die bedeutendsten Quellen der westpazifischen Verschmutzung asiatische Verbrennungsprozesse. In der Südhemisphäre hatten die Emissionen von Brandrodungen aus Afrika, sowie Biomasse- und Treibstoffverbrennung in Australien den größten Anteil am gemessenen Kohlenmonoxid (CO) und Ozon (O<sub>3</sub>).

Die Gehalte der marinen Aerosole an Chlorid, Bromid und Jod, sowie die Spezifizierung der Verbindungen werden zur Zeit aus den Proben analysiert, die während TransBrom gewonnen wurden (Baker, siehe Bericht Nr. 12). Die Daten werden die Quelle des marinen Aerosols zum atmosphärischen Bromgehalt aufdecken, sowie die Rolle der Jodchemie bei der Halogenaktivierung weiter beleuchten.

Die Analyse der reaktiven Halogenverbindungen BrO und IO in der unteren Atmosphäre ergaben, dass generell wenig reaktive Verbindungen zu messen waren, leicht erhöhte BrO Konzentrationen über dem Korallenmeer gefunden wurden, während die stärksten IO-

Gehalte über den Regionen mit dem niedrigsten Phytoplanktongehalten im nördlichen Westpazifik zu finden waren (Großmann und Wittrock, siehe Berichte Nr. 13 und 14).

Die Analytik der Isotopie der halogenierten Verbindungen, die als zusätzliches Programm mit aufgenommen wurde, scheiterte am Einsatz einer unausgereiften Methode, die die Helfer an Bord leider nicht in den Griff bekommen konnten (Bahlmann, siehe Bericht Nr. 15).

Auf Grund eines Personal und Schwerpunktwechsels sind leider auch die Wasserstoffproben noch nicht ausgewertet (Walter, siehe Bericht Nr. 15).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle angestrebten Arbeitsziele des Projektes auf der Forschungsseereise durchgeführt wurden, die Auswertungen in einigen Bereichen schon sehr weit fortgeschritten sind und weitere Arbeiten gemeinsame Auswertungen angestrebt werden.

Insgesamt sind 3 Publikationen mit TransBrom Messungen bereits erschienen (Fiedler et al 2010; Brinkmann et al 2011; Ridder et al 2011). Weitere Publikationen sind in Vorbereitung für den TransBrom Spezialband auf ACP ([http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/special\\_issue150.html](http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/special_issue150.html)). Im Rahmen von TransBrom wurden 2 Dissertationen beendet (Brinkmann, 2010; Ridder, 2010), zwei weitere sind kurz vor Abgabe (Enno Peters, Uni Bremen; Cathleen Zindler, IFM-GEOMAR). Es wurden 2 Diplomarbeiten (Katja Grossmann 2010; Sebastian Wache, 2010) und 1 Bachelorarbeit (Verena Rumpel, 2011) verfasst.

## X. Arbeitsgruppenberichte des TransBrom Sonne Transits

### 1) Meteorologische Übersicht von TransBrom Sonne

Sebastian Wache und Kirstin Krüger, IFM- GEOMAR, Kiel

Die TransBrom-Sonne Kampagne von Tomakomai bis Townsville durchlief verschiedene meteorologische Regime. Der Start der Fahrt lag in der Westwindzone und war geprägt durch den Einfluss eines Ex-Supertaufuns Melor (Meteorologisches Regime 1). Im weiteren Verlauf wurden die Subtropen und die Tropen inklusive der Innertropischen Konvergenzzone durchquert (Meteorologisches Regime 2). Während des Durchlaufens dieses Bereiches sorgten zwei weitere tropische Sturmsysteme (Nepartak und Lupit) für turbulente Durchmischung in der zu messenden Atmosphäre. Der letzte Teil der Fahrt war vor allem durch die stetigen und kräftigen Südostpassate auf der südlichen Hemisphäre geprägt (Meteorologisches Regime 3).

Die meteorologischen Messungen wurden mit Hilfe von Radiosonden, Ozon-, Snow-White- und Cobald-Sonden durchgeführt. Die Radiosonden wurden alle 6 Stunden gestartet bzw. etwas höher frequentierter während der Sturmereignisse. Täglich wurden Ozonsonden gestartet, die an 7 Tagen mit Snow-White- und Cobald-Sonden (Wasserdampf-, Aerosoledetektion) kombiniert wurden.

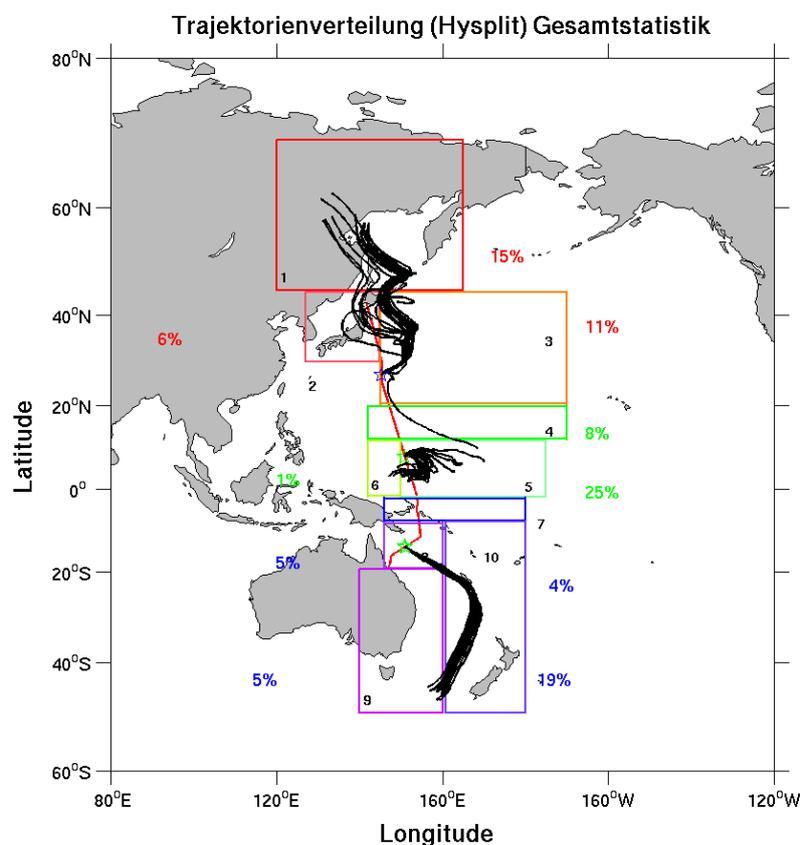


Abb. 1: Herkunft der Luftmassen während TransBrom Sonne. 5-Tage Rückwärtstrajektorien und prozentualer Anteil der Herkunft der Luftmassen.

Die meteorologische Auswertung der Fahrt erfolgte zum einen auf Basis der Messdaten der Radiosondierung, zum anderen wurden Trajektorienmodelle (HySplit- und BADC-Modell, jeweils 120 h rückwärts) mit Hilfe verschiedener globaler Datensätze (operationelle ECMWF und NCEP-GDAS Daten) gestartet, um die Herkunft der Spurengase zu validieren.

Die Auswertung ergab, dass die berechneten Trajektorien gut zu den gemessenen meteorologischen Bedingungen passen. Die Einteilung in für die Spurengase charakteristische geographische Regionen (Boxen 1-10) zeigen hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in Box 1 (15 %) und 3 (11 %) im ersten meteorologischen Regime (Abb. 1).

Für das zweite Regime konzentrieren sich die meisten Trajektorienpunkte in Box 5 (25 %). Für das letzte meteorologische Regime trägt Box 10 den Hauptanteil der Punkte mit 19 %. Je höher die Prozentanzahl der Trajektorienverweildauer ist, desto wahrscheinlicher ist das die Box bzw. das dazugehörige Gebiet als Quellregion eine Rolle spielen kann.

Als eine weitere Kontrolle zur Güte der Daten wurden meteorologische Parameter der Schiffsmessungen mit den ECMWF sowie den NCEP-GDAS-Daten verglichen. Für Druck und Windrichtung passten beide Datensätze sehr gut zu den Messungen. Für die Windgeschwindigkeit (Abb. 2) gab es vor allem während der Starkwindereignisse zwischen den Messungen und den ECMWF-Daten eine höhere Diskrepanz, wohingegen die NCEP-GDAS-Daten die hohen Windgeschwindigkeiten während der Sturmpassagen gut erfasste.

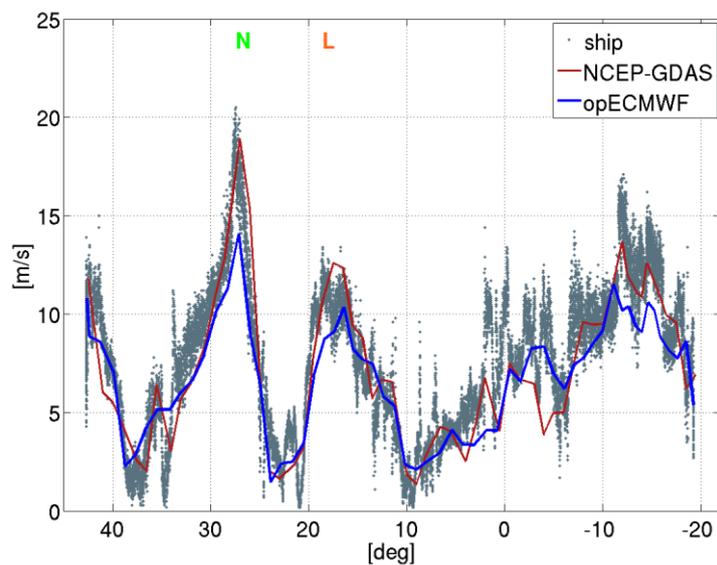


Abb. 2: Windgeschwindigkeiten während TransBrom Sonne. OpECMWF und NCEP-GDAS sind für die 00, 06, 12, und 18 UTC Termine gezeigt, wohingegen die Schiffsmessungen 1 Minute Mittel darstellen.

Eine detailliertere Auswertung der Radiosondendaten wird in Bericht Nr. 8 (Immler et al) gegeben.

## 2) Halogenierte Kohlenwasserstoffe und andere Spurengase im Ozean, in der Atmosphäre und ihr Gasaustausch

Birgit Quack, Gert Petrick, IFM-GEOMAR, Kiel und Elliot Atlas, RSMAS, Miami, USA

Die Fahrt liefert einen Datensatz halogenierter Spurengase aus einer Region, aus der bisher keine Daten der Verbindungen aus Luft und Meerwasser vorlagen. Sie liefern damit einen wertvollen Beitrag zum Projekt HalOcat (<http://halocat.ifm-geomar.de>) am IFM-GEOMAR. Hier werden seit dem Jahr 2009 alle verfügbaren Atmosphäre und Ozeandaten halogenierter, im wesentlichen kurzlebiger bromierter und iodierter Verbindungen erfasst und verwaltet (Abbildung 1).

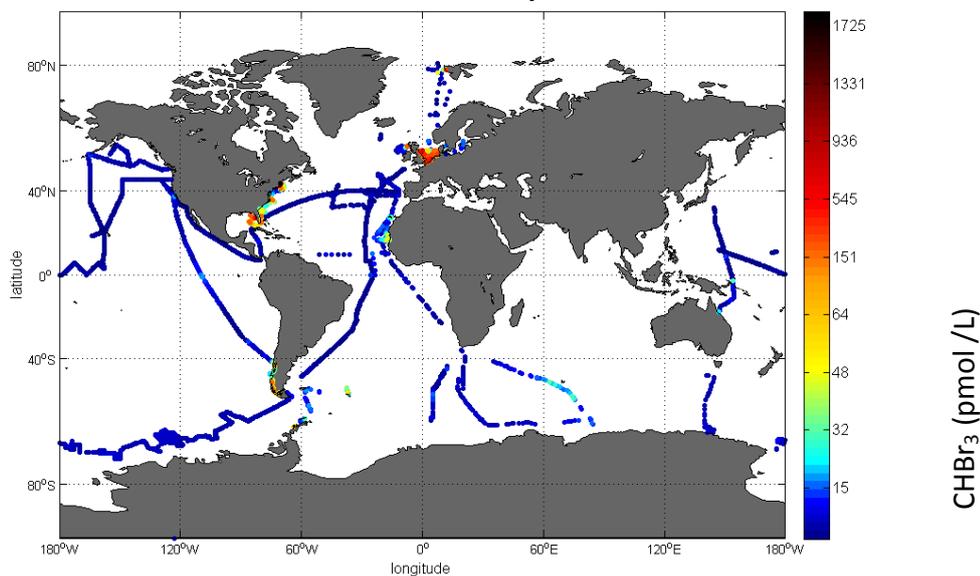


Abb. 1: Momentan verfügbare Daten mariner Bromoform Konzentrationen in der HalOcat Datenbank. (F. Wittke, IFM-GEOMAR)

Die erhobenen Daten geben einen guten Überblick über die Spurengasverteilung in verschiedenen meteorologischen (Westwind- und Rossbreiten, Nordost Passate, Doldrums, Südost Passate) und biogeographischen (Kuroshio Current, North Pacific Tropical Gyre, Western Pacific Warm Pool, Archipelagic Deep Basins) Provinzen des Westpazifik. Es wurden starke Konzentrationsunterschiede einiger halogenierter Kohlenwasserstoffe in den verschiedenen Luftmassen und in unterschiedlichen Ozeanregionen gefunden. Aus der Kombination der Spurengasmuster und den anderen Messgrößen aus Atmosphäre und Ozean konnten Erkenntnisse über die Herkunft der Spurengase gewonnen und ihre marinen Quellen näher bestimmt werden.

Die während der Fahrt durchquerten atmosphärischen Regime unterscheiden sich nicht nur anhand ihrer Luftmassenherkunft, sondern auch anhand der Spurengaszusammensetzung kann man die Regime deutlich unterscheiden.

Betrachtet man zum Beispiel die Verteilung von anthropogenen Spurengasen mit unterschiedlichen Lebenszeiten können vier Einteilungen vorgenommen werden (Abb. 2). Das langlebige Spurengas Halon 1211, das als Feuerlöschmittel eingesetzt wird, zeigt in Nord- und Südhemisphäre eine gleichmäßige Verteilung, wohingegen der kurzlebige Kohlenwasserstoff n-Butan mit anthropogenen Verbrennungsquellen stark erhöhte Mischungsverhältnisse in japanischer Küstennähe aufwies und in sinkenden Mischungsverhältnissen in den Luftmassen nördlicher Herkunft bis hin zum offenen Ozean bei 22°N noch zu finden war. Dort wurden südlich der tropischen Depression Nepartak sehr niedrige Hintergrundwerte des offenen Ozeans erreicht. Das anthropogene Spurengas Dichlormethan, das eine Lebenszeit von 5 Monaten in der Atmosphäre besitzt, zeigt nach Durchgang von Nepartak und während Lupit eine Erhöhung, die erst beim Übergang in südhemisphärische Luftmassen im Bereich der ITCZ auf niedrige Hintergrundwerte abfällt. Das zeigt, dass entsprechend der Trajektorien noch nordhemisphärische Luftmassen aus entfernten Regionen mit erhöhten anthropogenen Spurengasgehalten in den Bereich des Westpazifiks gelangen, die hier möglicherweise vom amerikanischen Kontinent herantransportiert wurden. Für ein kurzlebiges Spurengas, wie n-Butan ist die Transportzeit über den Pazifik bis in diese Region zu lang und daher ist es in den leicht gealterten Luftmassen nicht mehr vorhanden.

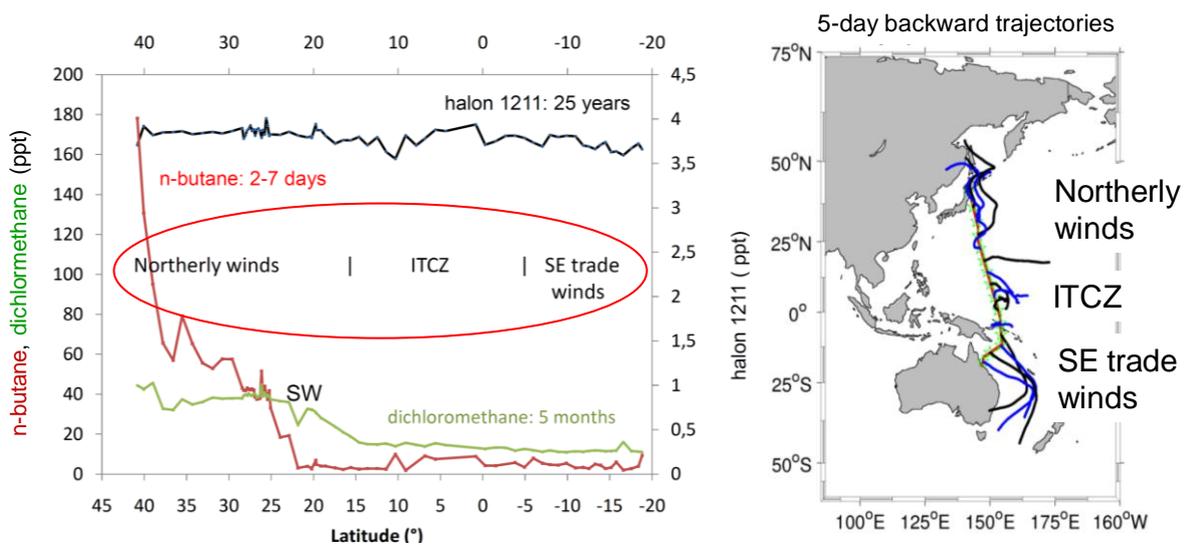


Abb. 1: Spurengase unterschiedlicher Herkunft und Lebenszeiten in der marinen, atmosphärischen Grenzschicht während TransBrom Sonne im Westpazifik, Oktober 2009: Halon 1211 (schwarze Linie): atm. Lebenszeit (aL): 25 Jahre; Dichlormethan (grüne Linie), aL: 5 Monate; n-Butan (rote Linie), aL.: 2-7 Tage. 5-Tage Rückwärtstrajektorien (HySplit-Modell) in Bodennähe (jeweils eine pro Tag) zeigen die Herkunft der Luftmassen an.

Die bromierten Verbindungen mit ozeanischen Quellen zeigten deutliche Variationen im Meerwasser, die mit dem Vorhandensein von Inseln assoziiert waren. Es ist bekannt, dass Makroalgen und anthropogene Einflüsse an Küsten zu einer Erhöhung der Meerwasserkonzentrationen von Bromoform führen (Quack und Wallace, 2003). Überraschend sind die erhöhten Konzentrationen in der Nähe des Chuuk Atolls im offenen West Pazifik, dass in einem Abstand von ca. 20 nm passiert wurde (Tabelle 1). Hier scheinen Korallenriffe als

Quelle für bromierte Verbindungen eine Rolle zu spielen, da wenige Makroalgen dort zu erwarten sind. Auch die Entfernung, in der die Inseln

Tabelle1: Inseln und Atolle, die von RV Sonne während TransBrom Sonne passiert wurden, angegeben sind der Breitengrad der Passage, der Abstand zur Küste in nm und km, sowie die Lage ( stb: steuerbord, oder bb: backbord) der Insel relativ zum Cruisetrack.

Breiten grad	Name	ca. Abstand( Seemeilen)	ca. Abstand( km)	Lage zum Cruisetrack
7°30'N	Chuuck island	20	36	bb
1°N	Kapingamarangi Atoll	105	188	stb
1°50'S	Lyra Reef	16	30	bb
4°S	Feni Islands	13	25	stb
4°30'S	Green Islands	14	25	bb
5°S	Buka Islands	34	60	bb
9°15'S	Langia Island	30	55	stb
11°15'S	Rossell Island	14	25	stb
16°S	Moore Reefs	45	80	bb
16°20'S	Holmes reef	26	47	bb
18°S	Great Barrier Reef Marine Park Entrance			

Papua-Neuguineas passiert wurden, lag bei mindestens 15 nm und somit lässt die Zunahme der marinen Konzentration in diesem Abstand erwarten, dass sie bei weiterer Annäherung an die Inseln ebenfalls weiter ansteigen würden und in Küstennähe sehr hohe Konzentrationen erreicht werden könnten.

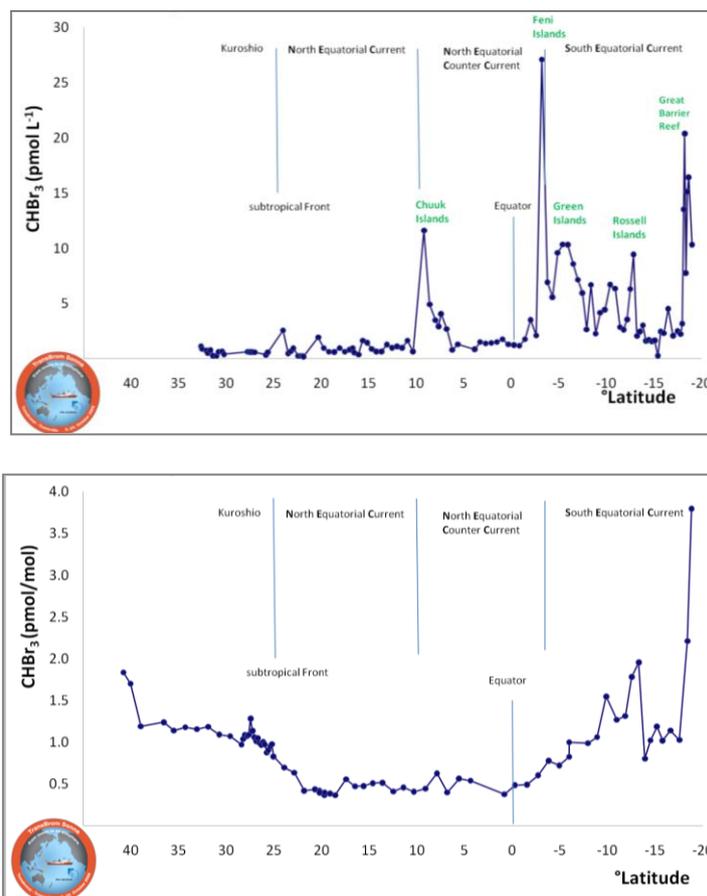


Abb. 3: a) Bromoform (CHBr<sub>3</sub>) im Ozean und b) in der Atmosphäre des Westpazifik im Oktober 2009.

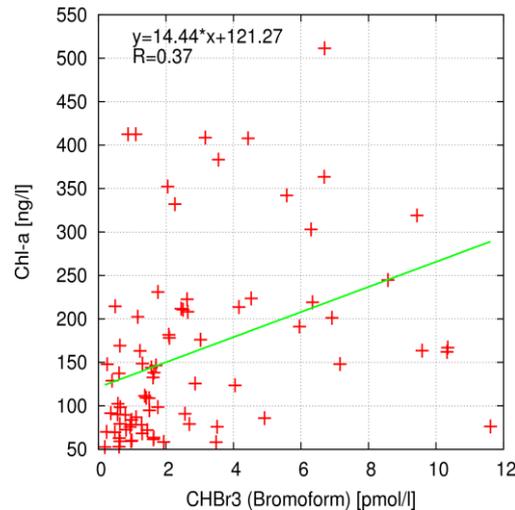


Abb. 4: Korrelation zwischen Chlorophyll a und der marinen Konzentration von Bromoform während TransbromSonne (Tilman Dinter, AWI).

Da bekannt ist, dass Phytoplankton im offenen Ozean mit der Bildung von Bromoform assoziiert ist (Quack et al., 2004) und obwohl es auch während TransBrom Sonne keine eindeutige Korrelation zwischen Chlorophyll a und Bromoform gibt und sich nur ein leichter positiver Zusammenhang erkennen lässt (Abb.4), scheint es in einigen Ozeanregionen mit dem Vorhandensein spezifischer Phytoplankton-Pigmente und damit vermutlich spezifischer Planktongruppen stärker korreliert (Abb 5.)

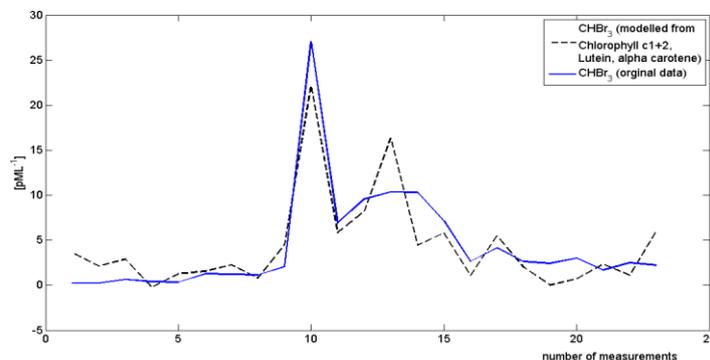


Abb. 5: Korrelation einiger Messungen von  $\text{CHBr}_3$  (blau) im Oberflächenwasser des Westpazifik mit den Phytoplanktonpigmenten Chlorophyll C1+C2, aus deren Konzentrationen die  $\text{CHBr}_3$  Konzentration simuliert wurde (Franziska Wittke, IFM-GEOMAR).

Die Atmosphärenkonzentrationen der bromierten Spurengase, die sowohl in den von Land beeinflussten Nördlichen Winden zu Beginn der Fahrt und in den Südostpassatwinden südlich des Äquators ein wenig anstiegen, waren generell eher gering, wobei sie im Bereich des australischen „Great Barrier Reef“ noch einmal deutlich anstiegen (Abb.3 b).

Die aus den Wasser- und Luftkonzentrationen sowie der Wassertemperatur resultierenden relativen Sättigungen der Verbindungen, erreichen im Falle des Bromoform eine ozeanische Übersättigung von 100.000 % im Bereich der Chuuk-Inseln (Abb. 6a), die sich jedoch in der Atmosphäre nur geringfügig auswirkt (Abb. 3b). Dies könnte mit der geringen ozeanischen Emission in dieser Gegend zusammenhängen (Abb. 6b), die im Bereich der Chuuk – Inseln durch schwache Winde verursacht wurde.

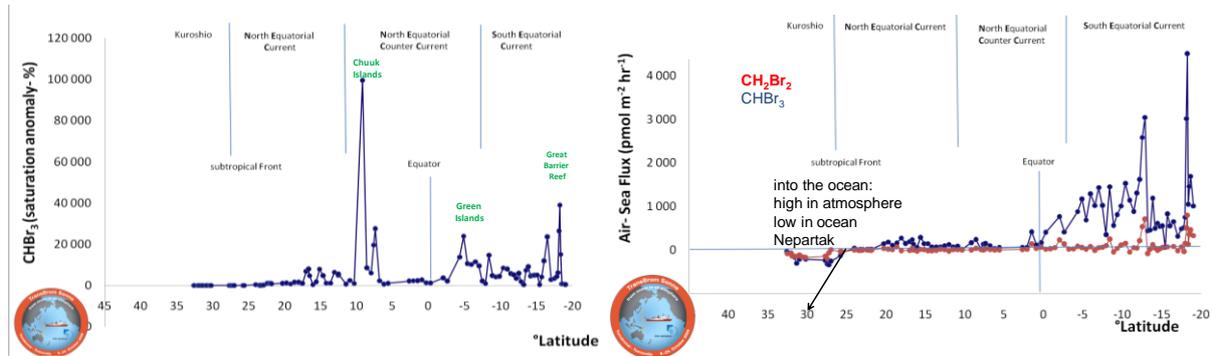


Abb. 6: a) Sättigungsanomalie von Bromoform (CHBr<sub>3</sub>); b) Ozeanische Emissionen von Bromoform (CHBr<sub>3</sub>) und Dibrommethan (CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>) während TransBrom Sonne.

Südlich des Äquator wurden die stärksten Ozeanemissionen der Verbindungen, insbesondere des Bromoform gefunden und erreichten weit über  $100 \text{ nmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Damit gelangten große Mengen natürlichen Broms aus dieser Region in die marine atmosphärische Grenzschicht, von wo sie durch die atmosphärische Zirkulation in der Troposphäre verteilt werden und durch Konvektion in die tropische Tropopausenschicht gelangen. Durch langsamen vertikalen Transport werden die Quellgase und deren Produkte von dort in die Stratosphäre eingetragen (siehe Bericht Nr. 10: Stratosphärischer Eintrag von kurzlebigen Halogenverbindungen Susann Tegtmeier)

Die durchfahrenen tropische Stürme Nepartak und Lupit zeigten keinen Einfluss auf die atmosphärischen Konzentrationen der bromierten Verbindungen (Abb. 7). Wohin gegen die beiden Stürme, sowohl die Konzentrationen von Methyljodid (CH<sub>3</sub>I) als auch von Dimethylsulfid (DMS) in der Atmosphäre deutlich ansteigen ließen.

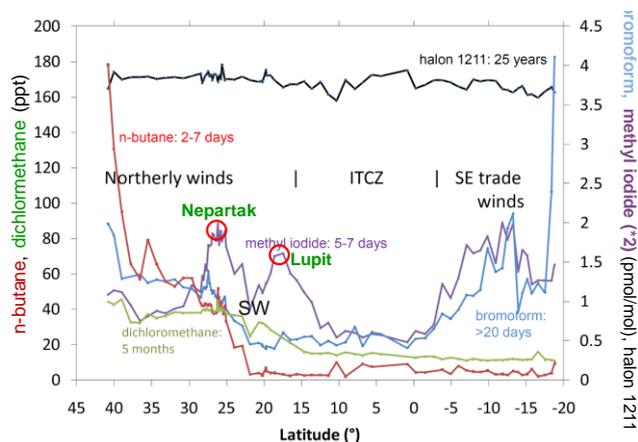


Abb. 7: Natürliche und anthropogene Spurengase über dem WestPazifik während TransBrom Sonne.

Daher sind nicht nur die Emissionen dieser Verbindungen, sondern auch die atmosphärischen Mischungsverhältnisse deutlich mit der Windgeschwindigkeit korreliert (Abb. 8).

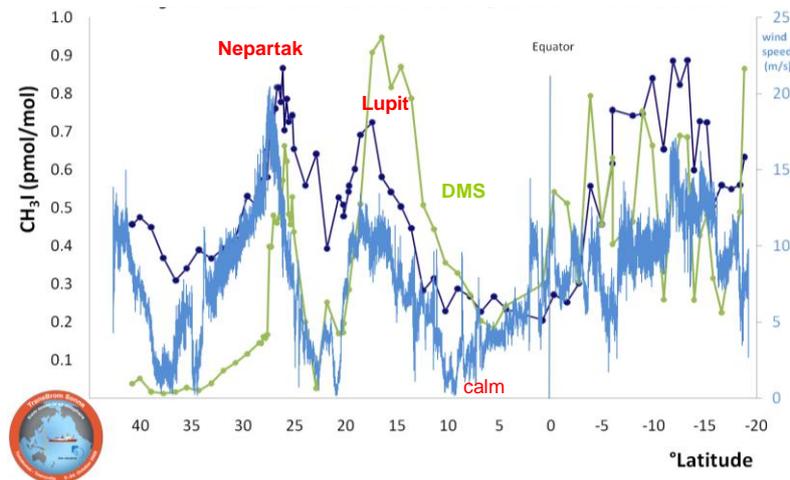


Abb. 8: Windgeschwindigkeit und Mischungsverhältnisse von Methyliodid ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) und Dimethylsulfid (DMS) während TransBrom Sonne.

Besonders die tropischen Stürme zeigen auch auf Grund der generell hohen Übersättigung des Meerwassers mit Methyliodid einen starken Einfluss auf die Emissionen dieses Spuengases. Im Zusammenhang mit der Herkunft der Luftmassen, die während Nepartak und besonders während Lupit ausschließlich den westlichen offenen Pazifik in den letzten, der Probenahme vorausgegangenen Tagen, überstreiften und mit der kurzen atmosphärischen Lebenszeit von Methyliodid, kann im Subtropen Wirbel des West Pazifik eine Quelle für das Spurengas vermutet werden. Da dort bekanntermaßen wenig Phytoplankton vorhanden ist, scheint eine photochemische Quelle der Verbindung wahrscheinlich. Da jedoch auch Dimethylsulfid (DMS), das aus biologischem Dimethylsulfidpropionat (DMSP) gebildet wird, diesen Zusammenhang zeigt, scheint auch eine biologische Quelle möglich, die möglicherweise mit Cyanobakterien assoziiert ist, die als Hauptbewohner der sonst als Wüsten bezeichneten und identifizierten Gebiete gelten (siehe auch Bericht Nr.4: Ozeanoptik, Phytoplankton, Satellitenfernerkundung von Astrid Bracher).

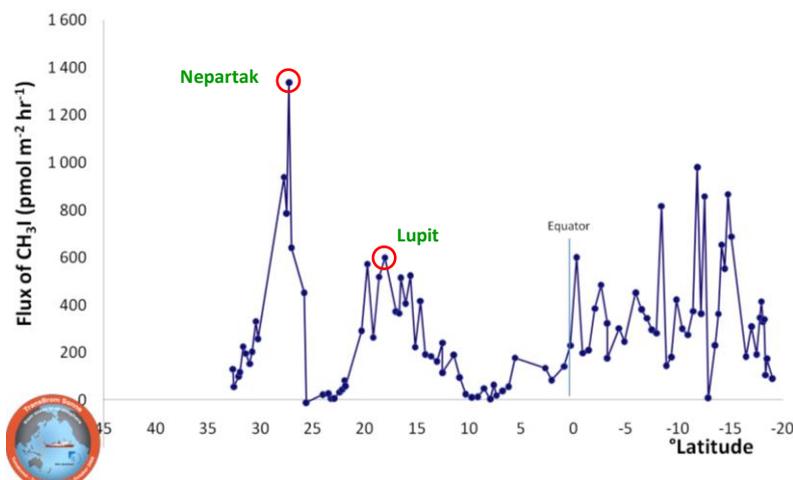


Abb. 9: Ozeanische Emissionen von Methyliodid ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) während TransBrom Sonne.

### 3) Halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

#### Halogenated hydrocarbons and other trace gases in the atmosphere

**Andreas Engel, Harald Bönisch and Sven Brinckmann, Institute for Atmospheric and Environmental Sciences, Goethe University of Frankfurt**

The Institute for Atmospheric and Environmental sciences (Institut für Atmosphäre und Umwelt; IAU) of University of Frankfurt obtained a set of 23 air samples from the TransBrom measurement campaign aboard the research vessel "Sonne" in the Western Pacific during October 2009. The samples were collected along the cruise track in latitudes between 41° N and 13° S. The sampling started near the northern coast of the Japanese main island Honshu and ended about 300 km southeast of the coast of Papua New Guinea. For the storage of the air samples two litre electropolished stainless steel canisters were used. The measurements were conducted on 14 January 2010 at the IAU using a GC-MSD system in NCI (Negative ion Chemical Ionisation) mode. By the choice of the NCI mode we could achieve a very precise analysis at very low detection limits of all five brominated VSLs. Figure 1 shows a NCI chromatogram for bromine ion mass 79 as obtained during the TransBrom measurements. During the same campaign in the Western Pacific an additional set of air samples was collected using 2.3-l electropolished stainless steel canisters, which were analysed by the University of Miami using a GC-MSD system in EI (Electron Impact Ionisation) mode (see Schauffler et al. (1999) for a detailed description).

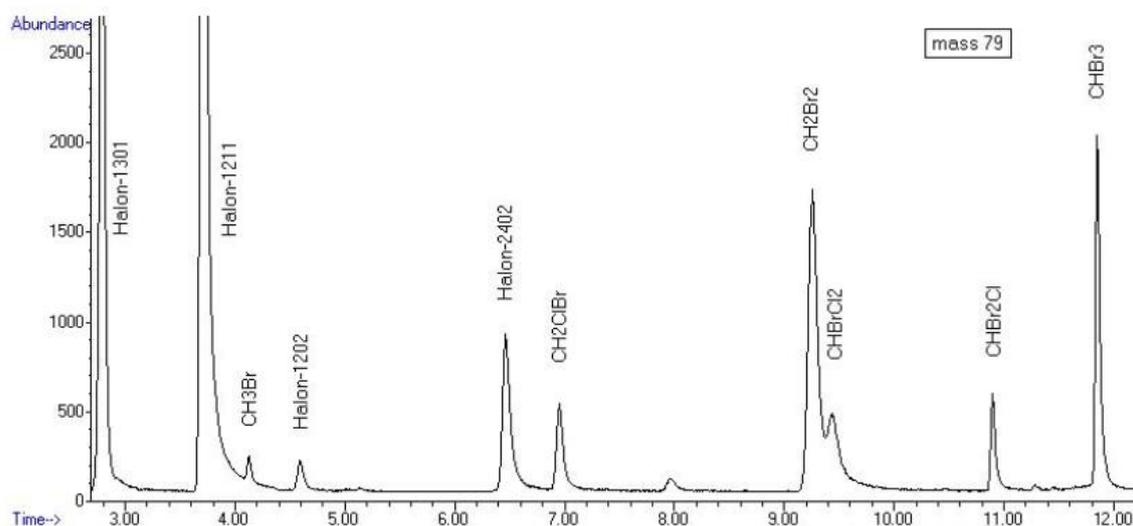


Figure 1: NCI chromatogram of a TransBrom samples measured at IAU on January 14, 2011. The mass trace for  $m/z$  ratio of 79 is shown which is characteristic of brominated species in this ionisation mode (from Brinckmann et al., 2011).

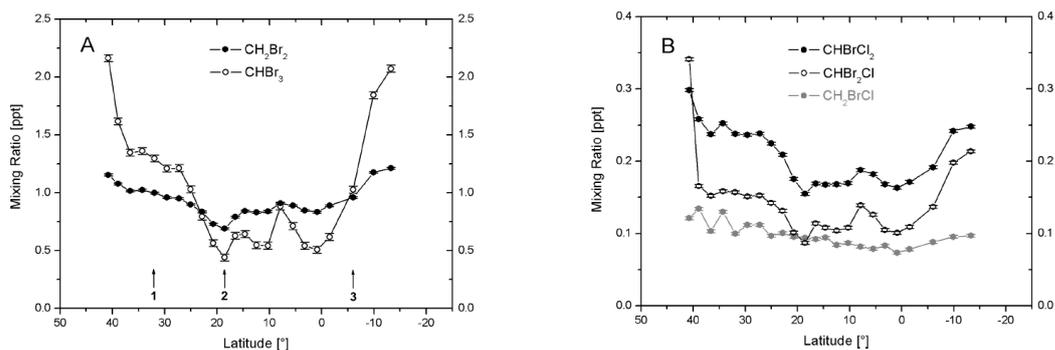


Figure 2: time series of brominated hydrocarbons measured along the cruise track (from Brinckmann et al., 2011). The error bars show the 1 sigma precision of the measurements.

Along the cruise track in the Western Pacific mean mixing ratios of 1.0, 0.9, 0.2, 0.1 and 0.1 ppt for CHBr<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CHBr<sub>2</sub>Cl and CH<sub>2</sub>BrCl were determined. The time series as a function of latitude are shown in Figure 2. For CHBr<sub>3</sub> and CHBr<sub>2</sub>Cl a very good agreement was found with the measurements by University of Miami, while the IAU measurements of CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> are significantly lower than the University Miami measurements. Air samples with coastal influence showed considerably higher mixing ratios than the samples with open ocean origin. Correlation analyses yielded strong linear relationships between the mixing ratios of four of the five species (except for CH<sub>2</sub>BrCl). Using a combined dataset from the TransBrom campaign and samples collected on the North Sea shore (for details see Brinckmann et al., 2011) rough estimates of the molar emission ratios between the correlated substances were derived as follows: 9/1/0.3/0.3 for CHBr<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>/CHBrCl<sub>2</sub>/CHBr<sub>2</sub>Cl. The results have been published in the TransBrom Sonne special issue (The TransBrom Sonne ship campaign in the West Pacific; Editor(s): K. Krueger, B. Quack, D. Wallace, W. T. Sturges, and K. Kreher) of the online Journal ACP (Atmospheric Chemistry and Physics) and are currently under discussion.

## References

Brinckmann, S., A. Engel, H. Bönisch, B. Quack and E. Atlas, Short-lived brominated species observations in the source regions and the tropical tropopause layer, *Atmosph. Chem. Phys. Disc.*, 2011.

Schauffler, S., Atlas, E., Blake, D., Flocke, F., Lueb, R., Lee-Taylor, J., Stroud, V., and Travnicek, W.: Distributions of brominated organic compounds in the troposphere and lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 104(D17), 21513–21535, 1999.

#### 4) Phytoplankton Zusammensetzung und biooptische Messungen

Astrid Bracher<sup>1,2</sup>, Tilman Dinter<sup>1,2</sup>, Bettina Taylor<sup>1,2</sup>

Teilnehmer an Bord: Tilman Dinter<sup>1,2</sup>; Kim Quack<sup>3</sup>; Dörthe Stange<sup>3</sup>; Anja Theis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Alfred-Wegener-Institute of Polar & Marine Research, <sup>2</sup>Institute of Environmental Physics, University Bremen, <sup>3</sup>Leibniz-Institut für Meereswissenschaften, IFM-GEOMAR, Kiel

Kontakt: [astrid.bracher@awi.de](mailto:astrid.bracher@awi.de)

Während der Expedition TransBrom Sonne im Oktober 2009 wurden die Zusammensetzung und die biooptischen Eigenschaften von Phytoplankton im West-Pazifik untersucht. Daten wurden gesammelt, um die Variabilität dieser Parameter in diesem Teil des Weltozeans besser verstehen zu können. Darüber hinaus werden die Phytoplankton-Daten genutzt, um den direkten Zusammenhang zwischen Phytoplankton-funktionellen-Typen (PFT) und Emissionen von Bromoform zu untersuchen. Um diese Daten räumlich und zeitlich zu expandieren, ist die Verwendung von Satellitendaten unerlässlich. Die Nutzung hyperspektraler Messungen repräsentiert einen vielversprechenden Ansatz zur Diskriminierung und Quantifizierung von PFT im Weltozean. Um die Biodiversität von Phytoplankton-Gesellschaften zu erfassen, ist es daher sehr wichtig die Algorithmen von hyperspektralen optischen Sensoren für das Untersuchungsgebiet zu entwickeln und weiter zu verbessern.

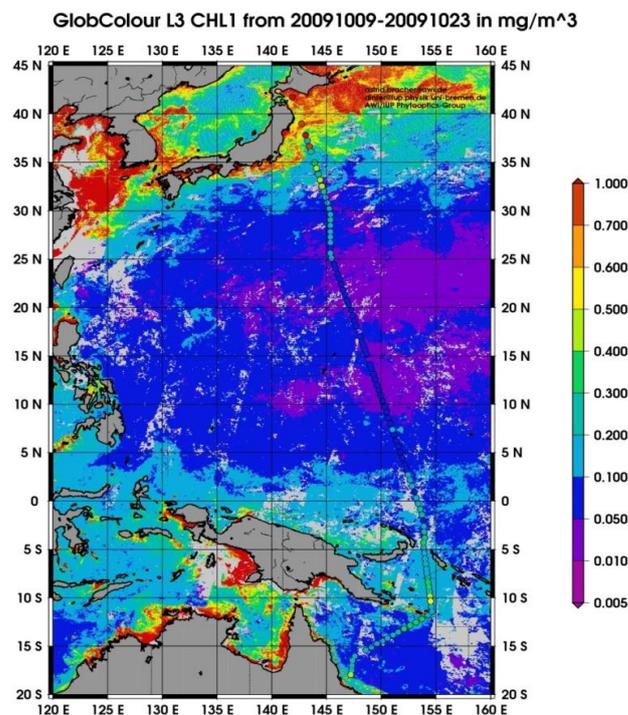


Abb. 1: Farblich markierte Chl-a-Konzentration in [mg/m<sup>3</sup>] als 2-Wochenmittel für 9-23 Oktober 2009 vom GlobColour CHL1-Produkt für das Gebiet um die TransBrom Sonne Expedition. Die farbigen Kreise markieren in gleicher Skala die mit HPLC-Technik gemessenen Chl-a Konzentrationen der in-situ Wasserproben.

## Methoden

Wasserproben wurden regelmäßig (alle 3 h) aus dem Moonpool des Schiffs aus ca. 5 m Wassertiefe für 207 verschiedene Stationen genommen. Die Probenahme-Zeiten wurden mit der Probenahme für andere Parameter durch andere Gruppen an Bord koordiniert, um anschließend alle Datensätze untereinander vergleichen zu können. An den Wasserproben wurden verschiedenen Analysen durchgeführt: Wasserproben wurden gefiltert auf GF/F-Filter für die Analyse von Pigmenten, POC und partikulärer Absorption. Wasserproben wurden für spätere Flowzytometer- und Mikroskopie-Analysen in Bremerhaven konserviert. Partikuläre und Gelbstoff Absorption wurde mit einem „Point-source integrating-cavity absorption meter“ (PSICAM) (Röttgers et al. 2005) in Suspension an Bord gemessen. Mehr Details über die Auswertung von Phytoplanktongruppen (PFT) mit Hilfe von Flowzytometer- und HPLC-Analysen gibt es in Taylor et al. (2011). Unglücklicherweise wurden die Mikroskopie-Proben nicht richtig gepuffert, daher waren sie in Bremerhaven dann zerstört, und das FRRF-Instrument zur Messung der Phytoplankton photosynthetischen Aktivität funktionierte an Bord wegen Problem der Instrumentensteuerung nicht.

Biomasseverteilungen verschiedener PFT (mit 30 km x 60 km räumlicher Auflösung wurden von Messungen des Satellitensensors SCIAMACHY auf ENVISAT mit der PhytoDOAS-Methode analysiert, eine Methode der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) spezialisiert für Diatomeen und Cyanobakterien (Bracher et al. 2009) und für die Detektierung für 4 Typen von PFTs verbessert (Sadeghi et al., 2011). Diese PFT sind Diatomeen, Cyanobakterien, Dinoflagellaten und Coccolithophoriden. Für den Zeitraum und die Region der Expedition wurden Karten für diese 4 Phytoplanktongruppen von SCIAMACHY-Daten angefertigt. Darüber hinaus wurden auch Karten über die Verteilung der Biomasse aller Phytoplanktonarten (angegeben als Gesamt-Chlorophyll Konzentration (total chl-a)) unter Nutzung des aus SeaWiFS-MODIS-MERIS fusionierten total chl-a GlobColour-Produktes (<http://hermes.acri.fr>) für den gleichen Zeitraum und das gleiche Gebiet (Abb. 1) mit höherer räumlicher Auflösung (4.6 km x 4.6 km) erstellt.

## Ergebnisse und Diskussion

Hier beschreiben wir unsere ersten Ergebnisse der HPLC-, Flowzytometer- und Satellitenmessungen im Hinblick auf regionale Eigenschaften des Phytoplankton während TransBrom Sonne. Die anderen gemessenen in-situ Daten (partikuläre Absorption, partikulärer organischer Kohlenstoff, Zusammensetzung der Phycobilline) befinden sich noch in Bearbeitung, genauso eine umfassende Analyse, die auch den Einfluss abiotischer Faktoren auf die Phytoplankton-Verteilung, den Einfluss von Phytoplankton auf Spurengas-Emissionen und die zeitliche und räumliche Variabilität, untersucht mit Satellitendaten, beinhaltet.

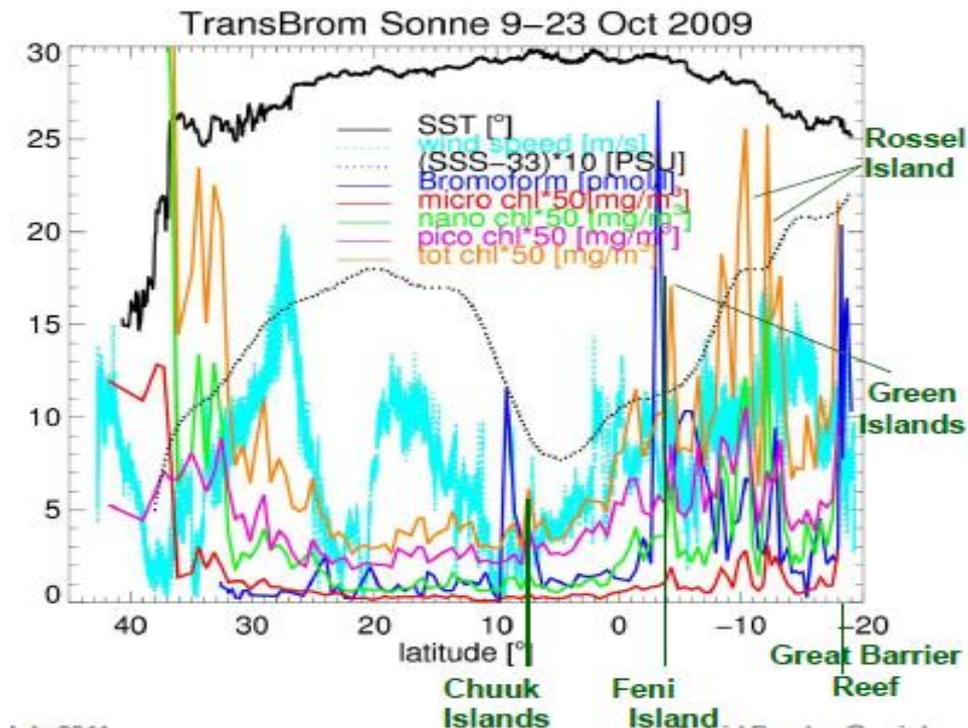


Abb. 2: Windgeschwindigkeit und Oberflächenwasserdaten während Transbrom Sonne: SST, Oberflächenwasser-Salinität (SSS), Windgeschwindigkeit, und Bromoform-Konzentration sind von B. Quack (IFM Geomar). Die Phytoplankton-Biomasse ist angegeben als tot chl-a und chl-a für die verschiedenen Phytoplankton-Größenklassen von Mikroplankton (mikro;  $>20\mu\text{m}$ ), Nanoplankton (nano;  $2-20\mu\text{m}$ ) und Pikoplankton (piko;  $<2\mu\text{m}$ ) welche aus den HPLC-Pigmentdaten abgeleitet wurden. Auch die Lage der Inseln nahe der Probenahme-Stationen ist eingezeichnet.

Die Phytoplankton-Biomasse, angegeben als Gesamt-chl-a Konzentration in  $\text{mg}/\text{m}^3$  (tot chl-a, Abb. 1 und 2) und als Gesamt-Kohlenstoffkonzentration (Daten nicht gezeigt) war überall sehr niedrig ( $<0.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ ), außer bei den Stationen in den kalten Gewässern des Kushiro (nördlich von  $36^\circ\text{N}$ ) und nahe verschiedener kleiner Inseln und des Great Barrier Reef war chl-a erhöht. Ähnliche regionale Variationen wurden auch bei den Bromoform-Konzentrationen auf dieser Fahrt gemessen (Quack et al., in diesem Bericht). Trotzdem traten erhöhte Bromoform- und Phytoplankton-Konzentrationen nicht an den gleichen Stellen, nur in den gleichen Regionen, auf. Daher wurde auch keine direkte Korrelation zwischen beiden Parametern, auch nach Phytoplankton-Gruppen aufgeteilt, gefunden (Ergebnisse werden hier nicht gezeigt). Unglücklicherweise wurde Bromoform nur südlich von  $31^\circ\text{N}$  gemessen, wo tot chl-a überall sehr niedrig war ( $<0.55 \text{ mg}/\text{m}^3$ ). Ein direkter Einfluss der Windgeschwindigkeit auf die Höhe der Phytoplankton-Biomasse wurde nicht festgestellt, wohingegen die Oberflächentemperatur (SST) zu einem gewissen Grad die Unterschiede in Phytoplankton-Biomasse und -Zusammensetzung erklären kann.

In den kalten Kushiro-Gewässern ( $\text{SST} < 20^\circ\text{C}$ ) war tot chl-a mit über  $1 \text{ mg}/\text{m}^3$  am höchsten und Haptophyten dominierten die Phytoplankton-Zusammensetzung, gefolgt von Grün- und Kieselalgen (Abb. 2 und 3).

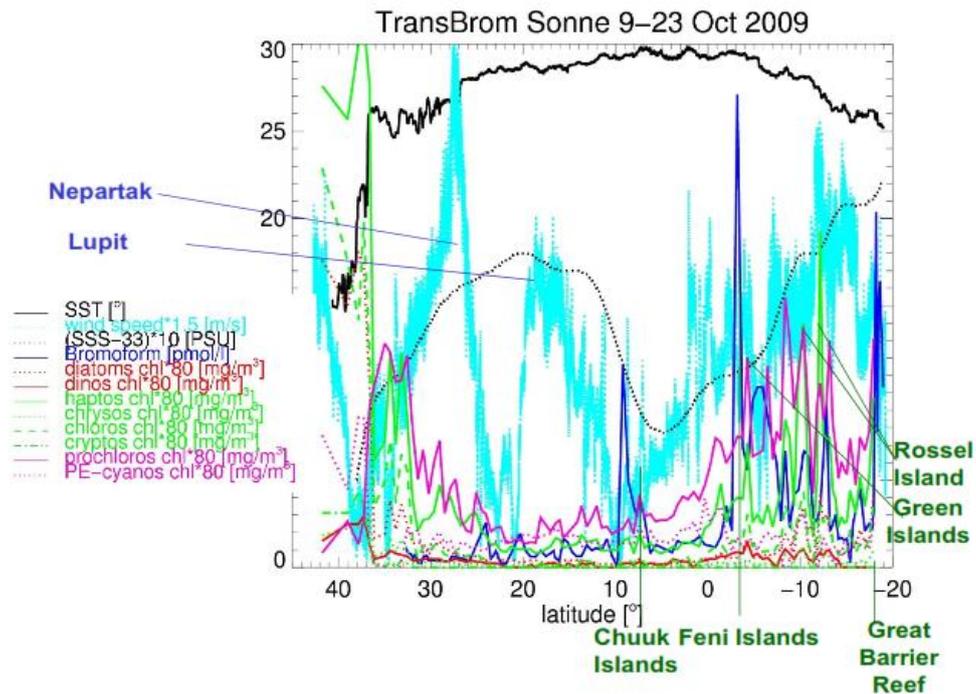


Abb. 3: Wie Abb. 2, aber die chl-a-Konz. für verschiedene Phytoplankton-Gruppen ist gezeigt.

In den anderen Regionen (südlich von 36°N) war SST hoch (25°-30°C) und tot chl-a war mit Werten zwischen 0.05 to 0.55 mg/m<sup>3</sup> viel niedriger (Abb. 2). Die Gruppe der Prochlorophyten (eine Gruppe von Cyanobakterien, die kleinsten Phytoplankter überhaupt), dominierte, gefolgt (mit Ausnahme der hyperoligotrophen Gewässer in denen Cyanobakterien mit Phycoerythrin die zweitgrößte Gruppe stellten) zuerst von Haptophyten und dann an den Stationen nahe der Inseln von Grünalgen (Abb. 3). Im Einzelnen zeigen diese Stationen südlich von 36°N folgende Charakteristiken für Phytoplankton:

- In den Gewässern des Kushiuro zwischen <36°N-25°N, sank nach Süden hin insgesamt die Biomasse mit ansteigender SST.
- In den hyperoligotrophen Gewässern des „North Equatorial Current“ und im nördlichen Teil des „North Equatorial Counter Current“ (zwischen 25°N und 3°N), war tot chl-a niedriger als 0.1 mg/m<sup>3</sup>, außer nahe von Chuuk Islands (~7.25°N/151.75°E), wo die Konzentration von tot chl-a auf 0.123 mg/m<sup>3</sup> anstieg.
- Südlich von 3°N steigt tot chl-a an: Im südlichen Teil des „North Equatorial Counter Current“ (3°S-6°S) lag die Konzentration bei 0.1-0.2 mg/m<sup>3</sup> chl-a, nahe von Feni Islands (4.08°S/153.7°E) und Green Islands (4.5°S/154.2°E) bei 0.35 mg/m<sup>3</sup>. Im „South Equatorial Current“ (von 6°S <18°S), lag tot chl-a bei 0.15-0.35 mg/m<sup>3</sup>, außer bei den Stationen nahe Rosell Islands (~11.35°S/154.15°E), dort war tot chl-a höher als 0.5 mg/m<sup>3</sup>.
- Nur eine Station (bei 18°S) gab es nahe am Great Barrier Reef, auch hier lag tot chl-a fast bei 0.5 mg/m<sup>3</sup>.

Die Phytoplankton-Kohlenstoff-Biomasse-Daten, die aus den mit Flowcytometrie bestimmten Messungen berechnet wurden, ergaben leider keine schlüssigen Ergebnisse, mit Ausnahme für das Gebiet des Kushiuro. Ansonsten dominierte Prochlorococcus- weitaus höher als es für chl-a festgestellt wurde - die Gesamt-Phytoplanktonbiomasse (Weter

zwischen 70-98%). Es wird davon ausgegangen, dass dies eine Überschätzung dieser Gruppe ist. Auch zeigen diese Daten keinen Anstieg der Kohlenstoff-Biomasse nahe der Inseln. Vermutlich treffen die von Charpy und Blanchot (1998) und Verity (1992) festgesetzten Annäherungen für prokaryotische und eukaryotische Zellen zur Konvertierung der Zellzahlen und Zellgrößen in Kohlenstoff-Gehalt nicht für das Phytoplankton in dieser ozeanischen Region zu.

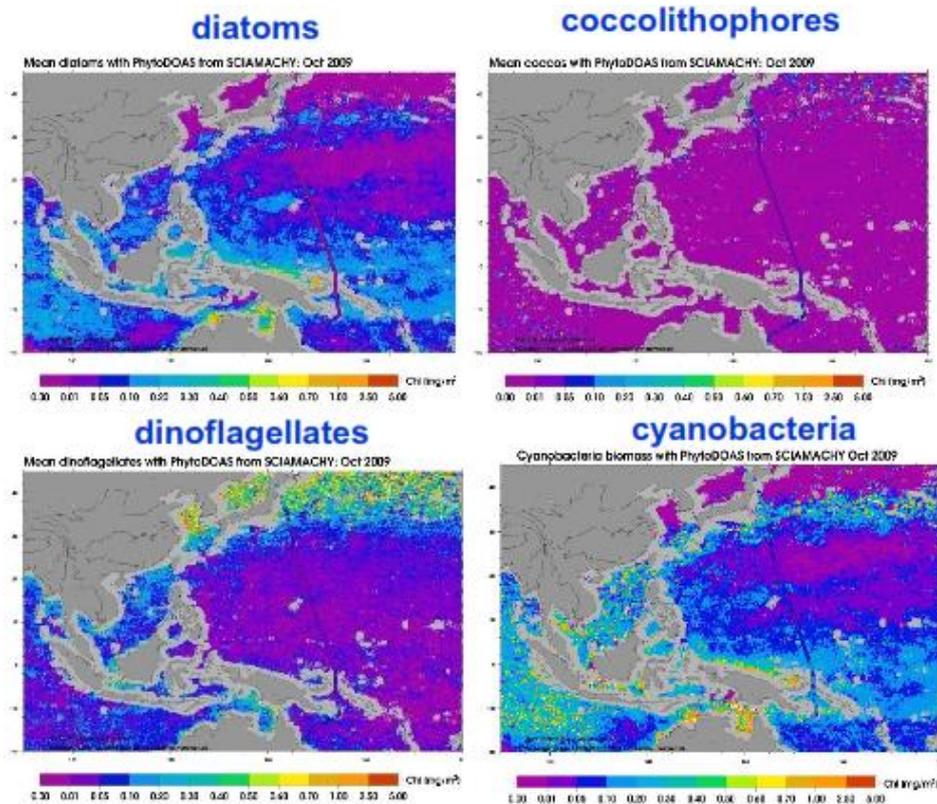


Abb 4: Wie Abb. 1, aber hier sind die Chl-a Konz. verschiedener Phytoplankton-Gruppen gezeigt, die mit der PhytoDOAS-Methode und SCIAMACHY-Daten nach Bracher et al. 2009 und Sadeghi et al. 2011 bestimmt wurden, als monatliches Mittel für Oktober 2009. Die farblich markierten Kreise zeigen die aus den HPLC-Messungen an den Stationen abgeleiteten chl-a Konz. der verschiedenen Phytoplankton-Gruppen.

Abb. 1 und 4 zeigen die Karten von tot chl-a und die chl-a-Konzentrationen der verschiedenen PFT als zwei-wöchentliche, bzw. monatliches Mittel für die Region und den Zeitraum von TransBrom Sonne. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den korrespondierenden, während der Fahrt gemessenen Phytoplankton-Gruppen, aus HPLC-Messungen abgeleiteten chl-a-Daten, vor allem wenn man bedenkt, dass diese in-situ HPLC-Messungen nur an bestimmten Punkten getätigt wurden und die Satellitendaten sehr viel größere Pixel haben und über einen größeren Zeitraum gemittelt wurden. Die weiter oben diskutierten Ergebnisse über Verteilung und Konzentrationen von Bromoform und den verschiedenen PFT sind vielversprechend, um Phytoplankton-(Satelliten)-Daten zur Parametrisierung von marinen Bromoformkonzentrationen und Emissionsraten heranziehen zu können. Dann können die PFT-Satellitenprodukte genutzt werden, um Bromoform-emissionsraten in großer zeitlicher und räumlicher Auflösung abzuleiten. Dennoch ist es

sicher besser auch noch diese Untersuchungen in ganz anderen Regionen, v.a. mit einem höheren Gradienten (v.a. Hoher Phytoplanktonbiomasse und -produktivität) für beide Datentypen, auszuführen. Daher wurden auch in Folge von TransBrom Sonne zwei weitere Expeditionen gemacht (Poseidon #399 June 2010, Maria S. Merian #18-3 June-July 2011), bei denen Phytoplankton und Bromoform in Zusammenarbeit mit B. Quack gemessen wurde. Die Datenanalyse für diese Fahrten ist auf dem Weg und wir erwarten, dass diese zusätzlichen Daten helfen, die Zusammenhänge und das Verhältnis zwischen den verschiedenen PFT- und im Wasser gemessenen Bromoform-Konzentrationen abzuleiten. Wir folgern aus den bisherigen Ergebnissen von TransBrom Sonne, dass Haptophyten eine relevante Quelle für Bromoform sein könnten, die POS399- Daten zeigen bis jetzt, dass auch Kiesselalgen eine Rolle spielen könnten. Genauere Untersuchungen sind notwendig, um dies sicher zu klären.

**Acknowledgements:** Wir danken Anja Bernhardt, Dörte Stange und Kim Quack für ihre Arbeiten während “TransBrom-Sonne” für die Phytooptics-Gruppe, Birgit Quack, der Fahrleiterin, den anderen Wissenschaftlern und der Besatzung für die Unterstützung an Bord, Janina Seemann, Erika Allhusen, Sonja Wiegmann und Laila Bentama für die Datenanalyse im Labor, und für die Bereitstellung der Satellitendaten NASA (SeaWiFS, MODIS), ESA (MERIS, GlobColour, SCIAMACHY), DLR und dem IUP an der Universität of Bremen (SCIAMACHY). Diese Arbeit wurde finanziert durch die BMBF-Projekte “TransBrom-Sonne”(03G0731A) und “SOPRAN”, das WGL-Projekt “TransBrom” und das EU-Projekt “SHIVA”, dem Helmholtz Impuls Fond, und dem AWI.

### Referenzen

Bracher A., Vountas M., Dinter T., Burrows J.P., Röttgers R., Peeken I. (2009) Quantitative observation of cyanobacteria and diatoms from space using PhytoDOAS on SCIAMACHY data. *Biogeosciences*, 6, 751-764.

Charpy L, Blanchot J (1998) Photosynthetic picoplankton in French Polynesian atoll lagoons: estimation of taxa contribution to biomass and production by flow cytometry. *MEPS* 162: 57-70

Sadeghi A, Dinter T, Vountas M, Taylor B, Peeken I, Bracher A (revision submitted 4 July 2011) Improvements to the PhytoDOAS method for the identification of major Phytoplankton groups using high spectrally resolved satellite data. *Advances in Space Research*

Taylor B., Torrecilla E., Bernhardt A., Taylor M. H., Peeken I., Röttgers R., Piera J., Bracher A. (2011) Bio-optical provinces in the eastern Atlantic Ocean. *Biogeosciences Discussion* 8: 7165-7219

Verity PG, Robertson CY, Tronzo CR, Andrews MG, Nelson JR, Sieracki ME (1992) Relationship between cell volume and the carbon and nitrogen content of marine photosynthetic nanoplankton. *Limnol. Oceanogr.* 37 (7): 1434-1446.

## 5) Verteilung von Schwefelverbindungen im Oberflächenwasser des West-Pazifik

Cathleen Zindler (IFM-GEOMAR, Kiel)

Während des Transits von Nord- zum Südpazifik wurden im Drei-Stunden-Takt (2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23 Uhr in UTC) Wasserproben für die Analyse von Dimethylsulfid (DMS), Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) und Dimethylsulfoxid (DMSO) genommen. DMS und DMSP wurden bereits an Bord, mittels eines Purge-and-Trap-Systems, welches mit einem Gaschromatographen (GC) und einem Flammen-Photometer-Detektor (FPD) verbunden war, gemessen. DMSO wurde im Labor am IFM-GEOMAR in Kiel, mittels des oben genannten Systems, analysiert. DMSP und DMSO werden in gelöste (dissolved, d) und partikuläre (particulate, p) Verbindungen unterteilt. Gelöste werden als solche definiert, die frei im Wasser vorhanden sind. Partikuläre Verbindungen befinden sich in Zellen von Plankton oder haften an Schwebepartikeln in Wasser und können mittels Filtration von gelösten Verbindungen getrennt werden.

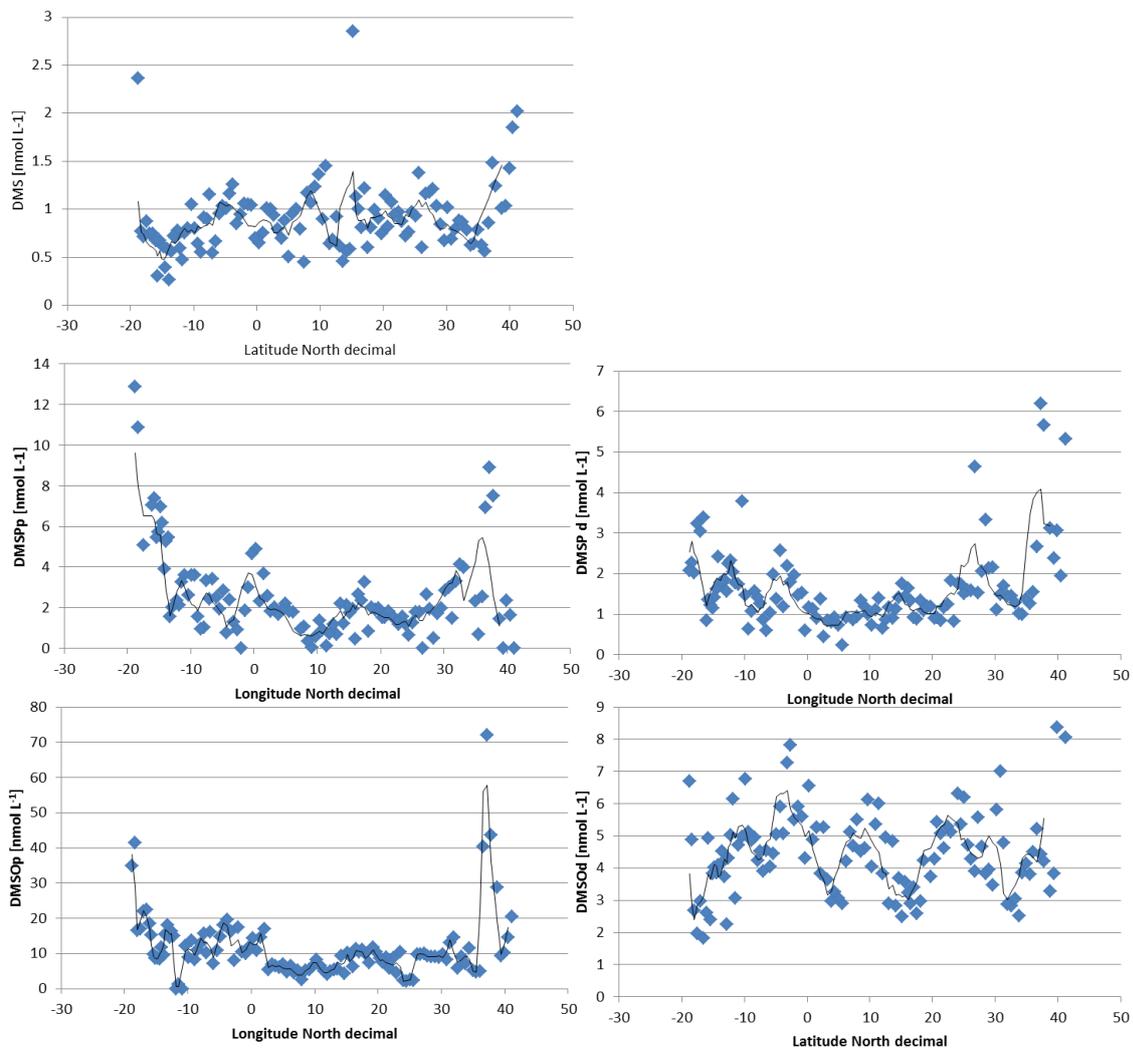


Abb. 1: Verteilung von DMS, DMSPp (partikulär), DMSPd (gelöst), DMSOp (partikulär) und DMSOd (gelöst) und von 50°N bis 30°S.

Erhöhte Konzentrationen von DMSPp und DMSOp wurden vor allem in küstennahen Gebieten (20°S und zwischen 30 und 40°N) gemessen (Abb. 1). Küstennahe Gebiete weisen oft erhöhte Nährstoffkonzentrationen, vor allem durch anthropogenen Eintrag, auf und können somit auch ein erhöhtes Phytoplanktonaufkommen hervorrufen. Partikuläres DMSP und DMSO kommen vor allem in Phytoplankton vor, wo sie direkt metabolisch gebildet werden. Somit können sie ein Indikator für schwefelproduzierende Algen wie Dinoflagellaten und Haptophyten sein. Erhöhte Konzentrationen von Haptophyten wurden ebenfalls küstennah gemessen (s. Daten von AG Bracher). Korallenriffe sind ebenso als wichtige DMSP Quelle bekannt. Unsere Daten zeigen vor allem entlang des Great Barrier Reefs (um 20°S) höhere DMSPp Konzentration, aber auch höhere DMSOp Konzentrationen (Abb. 1). Wenig ist bekannt über die DMSO Produktion durch Korallen, daher ist dies ein Aspekt, der mit den vorliegenden Daten weiter analysiert wird.

Es wurde eine signifikante Korrelation zwischen DMSPt (t = total, partikulär und gelöst) und Chlorophyll a (chl a) gefunden (Abb. 2). Dies weist auf eine gleichmäßige Verteilung von DMSP produzierenden Algen während des gesamten Transits hin. Korrelationen zwischen DMSP und chl a sind selten, weil DMSP produzierende Algen oft nur einen geringen Biomasseanteil an der gesamten Phytoplanktonpopulation haben und somit die chl a Verteilung nicht signifikant bestimmen. Daher ist die gefundene Korrelation in Abb. 2 bemerkenswert und wird genaueren Analysen (z. B. Einfluss einzelner Pigmente auf die DMS, DMSP und DMSO Verteilung) unterzogen.

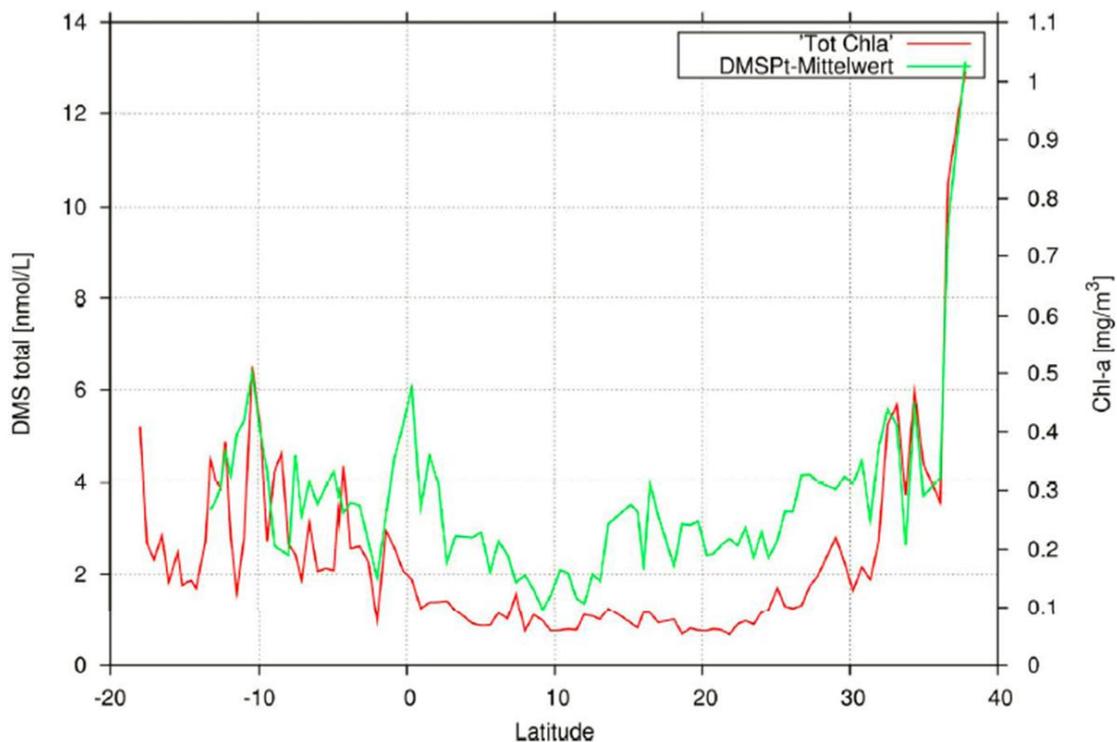


Abbildung 2: Verteilung von DMSPt (total= DMSP gelöst + DMSP partikulär) und chlorophyll a von 20°S bis 40°N. Chlorophyll a Daten und Graphik von Astirid Bracher, AWI.

DMS ist anscheinend über das gesamte Transitgebiet gleichmäßig verteilt und weist leicht höhere Konzentrationen entlang Japans Küste auf (40°N, Abb. 1). DMS ist ein Spaltungsprodukt des DMSPs und kann in Phytoplankton vorkommen, gelöst im Wasser

vorhanden sein und von Bakterien als Nährstoff aufgenommen werden. Daher ist die Verteilung von DMS von verschiedenen Faktoren abhängig und schwierig zu interpretieren. Weitere Analysen müssen mit den DMS Daten durchgeführt werden, um genauere Aussagen über die Verteilung und Konzentrationen zu treffen.

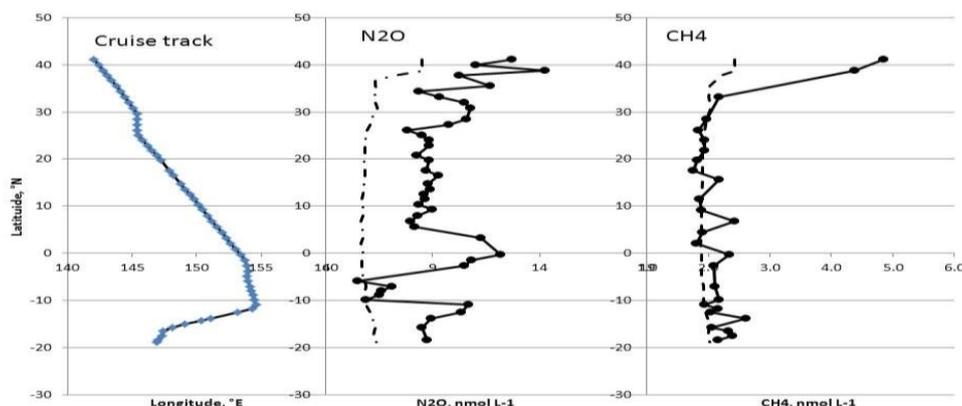
Die globale Durchschnittskonzentration für DMS liegt bei ca.  $1,5 \text{ nmol L}^{-1}$  (während Transbrom gemessen  $0,9 \text{ nmol L}^{-1}$ ), für DMSPd bei ca.  $3,5 \text{ nmol L}^{-1}$  (gemessen  $1,6 \text{ nmol L}^{-1}$ ) und für DMSPp beträgt sie ca.  $6 \text{ nmol L}^{-1}$  (gemessen  $1,9 \text{ nmol L}^{-1}$ ). Allgemein kann man sagen, dass niedrigere Konzentrationen während des Transbrom Transits gemessen wurden, da hauptsächlich oligotrophes Gewässer passiert und dadurch eine geringere Biomasse von DMSP produzierenden Phytoplankton gemessen wurde.

DMS ist vor allem durch seinen klimakühlenden Effekt von besonderer Forschungsinteresse, da es indirekt an der Aerosolbildung in der Atmosphäre beteiligt ist, die als Wolkenkondensationskerne agieren. Da auch DMS in der Atmosphäre gemessen wurde (E. Atlas) sollen diese Daten mit berechneten atmosphärischen DMS Daten, die aus den ozeanischen Daten mittels Flusskoeffizienten berechnet werden, verglichen werden. Somit kann die Flussberechnung mit realen Daten bewertet werden. Des Weiteren soll der Einfluss dreier Stürme, die wir während der Fahrt passiert haben, auf die Ausgasung von DMS aus dem Ozean in die Atmosphäre analysiert werden.

## 6) Lachgas (N<sub>2</sub>O)- und Methan (CH<sub>4</sub>)- Messungen im Ozean während TransBrom Sonne

Hermann W. Bange, Annette Kock, Franziska Wittke, Cathleen Zindler, IFM-GEOMAR, Kiel, [hbange@ifm-geomar.de](mailto:hbange@ifm-geomar.de)

Lachgas (N<sub>2</sub>O) und Methan (CH<sub>4</sub>) sind atmosphärische Spurengase, die für die Chemie und das Klima der Erdatmosphäre von entscheidender Bedeutung sind: Sowohl N<sub>2</sub>O als auch CH<sub>4</sub> wirken als starke Treibhausgase in der Troposphäre und beide Gase sind darüber hinaus indirekt an dem Abbau von Ozon in der Stratosphäre beteiligt. Der Ozean ist, neben den Böden, mit einem Anteil von ca. 30% die Hauptquelle für N<sub>2</sub>O in der Atmosphäre. Der Anteil der ozeanischen CH<sub>4</sub>-Emissionen ist mit ca. 2% von untergeordneter Bedeutung als Quelle für CH<sub>4</sub> in der Atmosphäre. Biologisch produktive Küstengebiete (einschließlich Küstenauftriebsregionen, Schelfgebieten, Ästuaren etc.) sind die ozeanischen Gebiete, die im Vergleich zum offenen Ozean, die höchsten N<sub>2</sub>O- bzw. CH<sub>4</sub>-Emissionen aufweisen. Die N<sub>2</sub>O- und CH<sub>4</sub>- Konzentrationen im Oberflächenwasser des Westpazifik sind jedoch bisher nur unzureichend bekannt, da entsprechende Messungen fehlen (siehe MEMENTO Datenbank: <https://memento.ifm-geomar.de>). Die hier vorliegenden Messungen schließen diese Lücke und stellen deshalb ein wertvolle Ergänzung der bisher bekannten Messungen im Westpazifik dar. Während TransBrom Sonne wurden aus der kont. Seewasserversorgung Dreifachproben (für jeweils N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>) in regelmäßigen (i.e. 6h) Abständen genommen. Diese Proben wurden nach der Probennahmen noch an Bord mit gesättigter HgCl<sub>2</sub> (aq.)-Lösung vergiftet. Die Messungen der Proben erfolgte im Labor in Kiel mit der erprobten statischen Headspace/Equilibration Analysetechnik. Die Separierung und Detektion von N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> erfolgte dabei mit GC/ECD (für N<sub>2</sub>O) bzw. GC/FID für CH<sub>4</sub>. Einige Dreifachmessungen wiesen leider relative Fehler von >20% aus und wurden deshalb nicht berücksichtigt. Die mittleren Messfehler der Dreifachmessungen betragen  $\pm 0.7 \text{ nmol L}^{-1}$  (N<sub>2</sub>O) bzw.  $\pm 0.3 \text{ nmol L}^{-1}$  (CH<sub>4</sub>).



N<sub>2</sub>O war mit Sättigungswerten bis zu 212 % während der Fahrt meistens deutlich übersättigt (siehe Abb.), wohingegen CH<sub>4</sub> nur am Anfang der Fahrt deutlich übersättigt war (Max. = 199%) und sonst nahe dem Gleichgewichtswert war oder nur leichte Übersättigungen zeigte (siehe Abb.). Die mittleren Konzentrationen betragen  $9.2 \pm 1.8 \text{ nmol L}^{-1}$  (N<sub>2</sub>O) und  $2.3 \pm 0.7 \text{ nmol L}^{-1}$  (CH<sub>4</sub>).

## 7) Wassermassen, $p\text{CO}_2$ and $\text{O}_2$ im West Pazifik

Combined  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  measurements during Sonne-Transbrom cruise

Björn Fiedler, Arne Koertzinger, Christian Müller (IFM-GEOMAR)

### Objective and work at sea

The surface ocean's  $\text{CO}_2$  source/sink function is maintained by a complex interaction of physical, chemical and biological processes. Therefore its understanding requires measurement of various different parameters with high temporal and spatial coverage. Autonomously operating sensors will play a key role for such investigations, performed on platforms like "Voluntary Observing Ships" (VOS), profiling floats or other unattended systems.

### Setup on board

During the TransBrom cruise an autonomous sensor package has been placed on board for continuous observations of  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$  concentrations in the ocean along the cruise track. This package was submerged into a thermally insulated flow-through water bath in the laboratory.

Continuous  $p\text{CO}_2$  measurements were performed using a novel submersible sensor with membrane equilibrator (PSI  $\text{CO}_2$  PRO, Pro-Oceanus Systems Inc., Halifax, Canada), which features an NDIR detector and a pump-driven fast interface (patent pending) that provides an equilibrated gas sample to the detector. Zero-point calibrations were carried out every 6 hours.

Dissolved oxygen was determined continuously via an oxygen Optode (by Aanderaa Instruments, Bergen/Norway). This technique is based on dynamic luminescence quenching.

Continuous gas tension measurements were performed, using a GTD pro gas tension sensor (by Pro-Oceanus Inc., Halifax/Canada), which measures the sum of partial pressure of all dissolved gases.

Continuous surface seawater supply was provided by a submersible pump installed in the ship's moon pool at 5 m depth. A CTD probe (ECO-Probe V5, Sea and Sun Technologies, Kiel) was installed next to the intake in 5 m depth in order to determine *in situ* surface seawater salinity and temperature. Data was recorded with a computer every minute and allocated to ship's UTC timestamp and geographical position.

In order to perform a post calibration and quality control of the obtained  $p\text{CO}_2$  data discrete water samples (Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and Total Alkalinity (TA)) were collected during the entire cruise. Post-cruise analysis of samples has been carried out at IFM-GEOMAR.

### Observations/Results

Most of the instruments have been operated successfully during the entire cruise and obtained data cover the whole cruise track without any gaps in between. Records of salinity and temperature from the CTD probe caused some problems due to a software problem, which resulted in some data gaps.

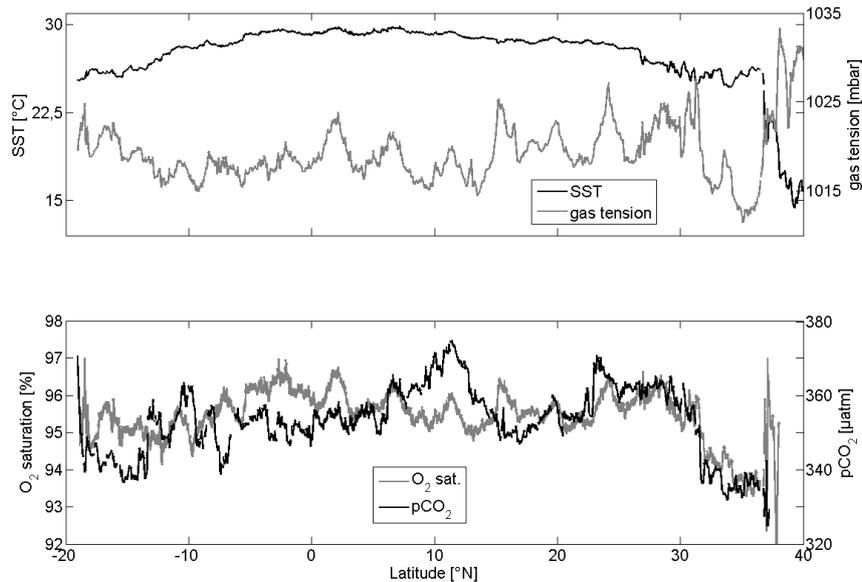


Figure 1 : Underway data of SST and gas tension (upper panel) and oxygen saturation and  $p\text{CO}_2$  (lower panel) along the meridional section in surface sea water of the Western Pacific during TransBrom Sonne.

However, data shown in Figure 1 indicate high variability for gas tension,  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  concentrations in the surface layer along the cruise track. Values at the beginning of the cruise seems to be influenced by a cold current originated in Arctic waters (Oyashio current) characterized by low SST and elevated levels in oxygen. A steep gradient for gas tension and oxygen was then observed which coincidences with the convergence region of the Oyashio and the Kuroshio current. Within the subtropical and tropical Pacific region indications for diurnal variations in oxygen have been observed. This pattern seems to be affected by both, physical and biological effects. However, final evidence for such diurnal cycles cannot be given since the ship was non-stationary during measurements.

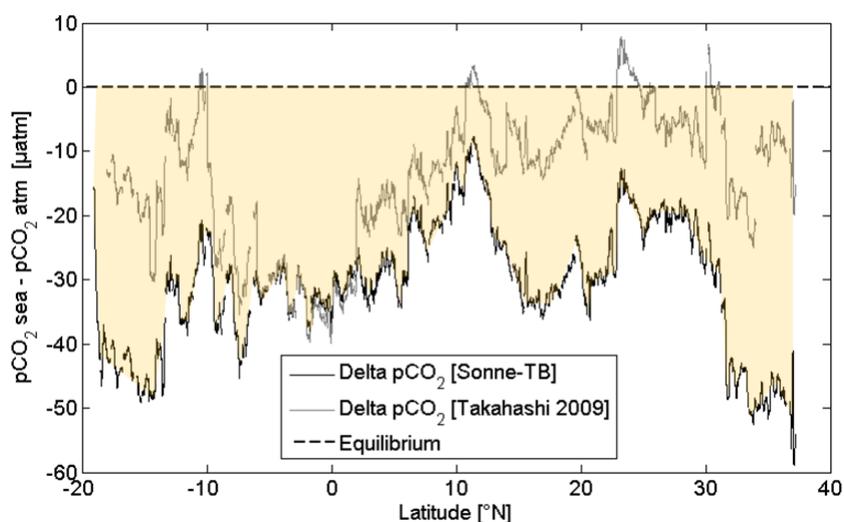


Figure 2 : Delta  $p\text{CO}_2$  data ( $p\text{CO}_{2\text{sea}} - p\text{CO}_{2\text{atm}}$ ), including atmospheric data obtained from GLOBALVIEW- $\text{CO}_2$ . The yellow shaded area illustrates a net air-to-sea flux of  $\text{CO}_2$ .

The results of the  $p\text{CO}_2$  sensor show variability on different timescales than oxygen does and physical forcing seems to play less a role. In the vicinity of the Japanese shelf low  $p\text{CO}_2$  indicates high biological activity in a mesotrophic environment.  $p\text{CO}_2$  measurements were compared to a global  $p\text{CO}_2$  climatology (Takahashi, 2009) and both, sensor and climatology-corrected sensor data, then were compared to atmospheric  $\text{CO}_2$  concentrations (GLOBALVIEW- $\text{CO}_2$ ) for the time of the cruise (Fig. 2). All measured  $p\text{CO}_2$  concentrations during the cruise were found to be below atmospheric levels and therefore undersaturated. Near-equilibrium values for  $p\text{CO}_2$  have only been observed around  $10^\circ\text{N}$ .

Compared to climatology-corrected values the sensor data measured during the cruise seems to underestimate the  $\text{CO}_2$  inventory. This pattern might be caused by an insufficient sensor calibration where the offset seems to vary with SST (not shown here). Unfortunately, quality of discrete reference samples taken during the cruise is insufficient (due to preservation problems) and thus does not allow for proper correction of measurements.

For future cruises a new and more reliable setup will be used in order to obtain  $p\text{CO}_2$  data with improved accuracy.

### References

Takahashi, T. (2009). Climatological mean and decadal change in surface ocean  $p\text{CO}_2$ , and net sea–air  $\text{CO}_2$  flux over the global oceans. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56(8-10), 554-577. doi:10.1016/j.dsr2.2008.12.009

GLOBALVIEW- $\text{CO}_2$ : Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Carbon Dioxide. CD-ROM, NOAA ESRL, Boulder, Colorado [Also available on Internet via anonymous FTP to ftp.cmdl.noaa.gov, Path: ccg/co2/GLOBALVIEW], 2009.

## 8) Resultate der Radiosondierung

Franz Immler, Kirstin Krüger, Verena Rumpel, Steffen Fuhlbrügge (IFM-GEOMAR, Kiel)

Die Tropopause ist die Grenzschicht zwischen Troposphäre und Stratosphäre. Die tropische Tropopause (TTL) wurde in dieser Arbeit mit Hilfe von Daten aus Radiosondenaufstiegen, die während der TransBrom Fahrt vom 09/10/2009-24/10/2009 von Tomakomai (Japan) nach Townsville (Australien) durchgeführt wurden, bestimmt. Dabei kann die „Lapse Rate Tropopause“ (LRT) als Untergrenze und die „Cold Point Tropopause“ (CPT) als Obergrenze der TTL verwendet werden. Im tropischen Mittel lag die LRT bei  $15,1 \text{ km} \pm 0,4 \text{ km}$  und die CPT bei  $17,3 \text{ km} \pm 0,5 \text{ km}$  Höhe (Abb. 1). Die TTL war dabei im Schnitt  $2,1 \text{ km}$  breit.

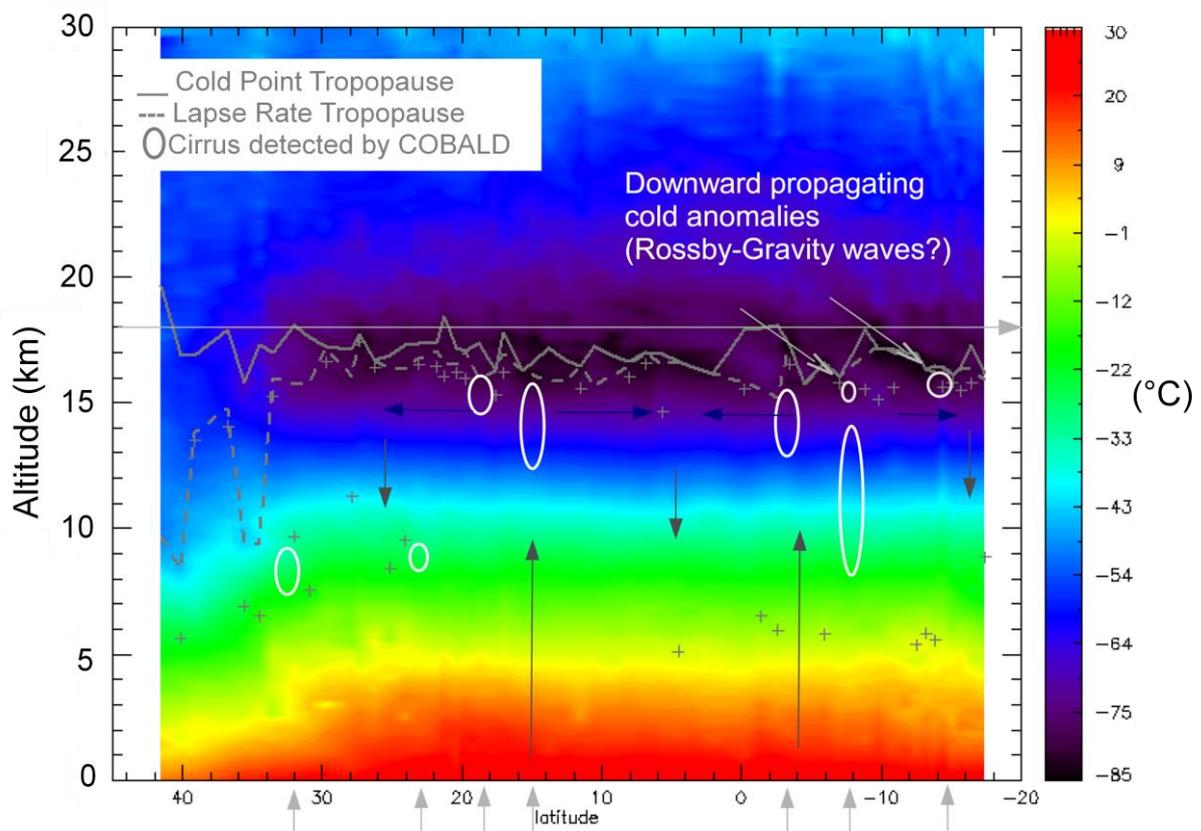


Abb. 1: Temperaturprofil aus Radiosondenaufstiegen während TransBrom Sonne.

Die CPT wurde zudem aus Reanalysedaten des Europäischen Zentrums für mittelfristige Wettervorhersage (ERA-Interim) bestimmt. Hier lag die CPT bei  $16 \text{ km} \pm 1,0 \text{ km}$ . Ein Vergleich der Höhe und der Temperatur der CPT aus ERA-Interim mit den Radiosondendaten weist systematische Abweichungen auf (hier nicht gezeigt). Aufgrund der geringen vertikalen Auflösung im Reanalyse-Modell kann die TTL nicht gut aufgelöst werden und die Kältepunkt-Tropopause liegt bis zu  $2,5 \text{ km}$  niedriger als in den Radiosondenmessungen. Die Temperaturen der CPT der ERA-Interim-Daten waren im Mittel  $1,8 \text{ K}$  wärmer.

Im Bereich des subtropischen Jetstreams (maximale Windgeschwindigkeiten in Abb. 2) kommt es zum sogenannten Tropopausenbruch, d.h. Spurengase könne direkt in beide Richtungen zwischen Troposphäre und Stratosphäre ausgetauscht werden. In dieser Region ist die Tropopause schwer bestimmbar, wie in Abb. 1 gut an den maximalen Abweichungen zwischen LRT und CPT zu erkennen ist.

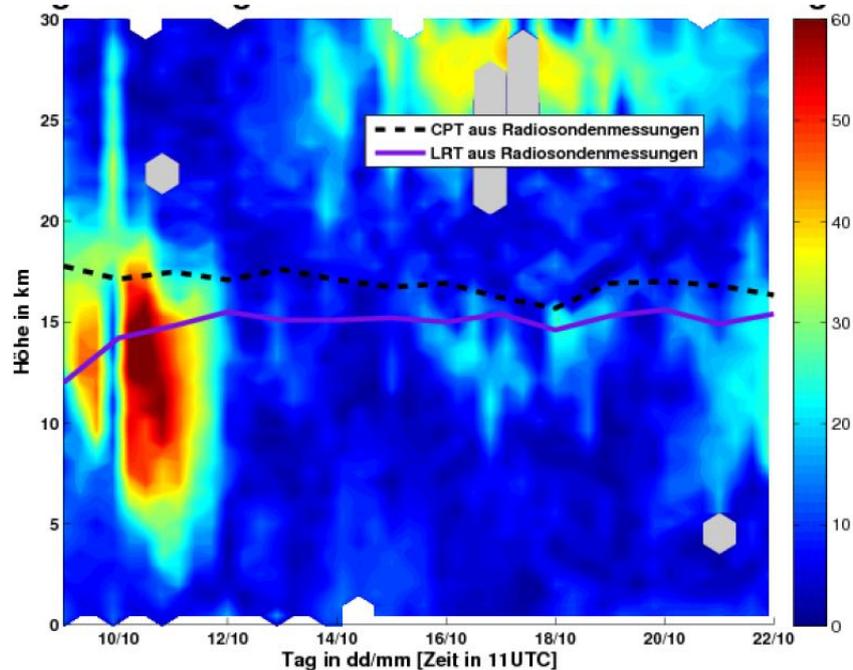


Abb. 2: Windgeschwindigkeit (m/s) über Zeit und Höhe aus Radiosondenaufstiegen.

In den Radiosondenmessungen treten zwei Konvergenzgebiete in 15°N und 4°S auf, die auf eine doppelte ITCZ schließen lassen (Abb. 1). Bei Betrachtung der ERA-Interim-Daten entlang der TransBrom Fahrt fällt am 20/10/2009 eine stark ausgeprägte ITCZ zwischen 14° N und 10° S auf, die eine 4 Zellenstruktur aufweist (Abb. 3).

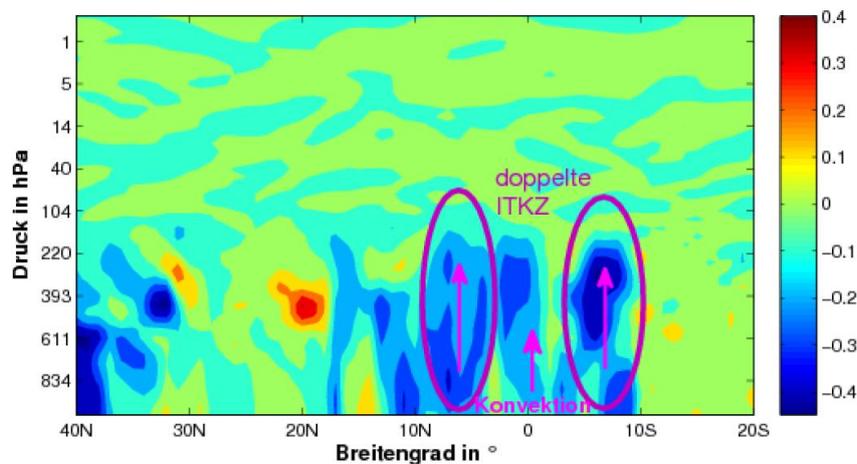


Abb. 3: Vertikaler Wind (m/s) am 20. Oktober 2009 um 12UTC aus ERA-Interim Daten.

## Bestimmung der Mischungsschichthöhe

Für eine bessere Einschätzung der gemessenen atmosphärischen Mischungsverhältnisse wird mithilfe der Radiosondendaten von Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Windgeschwindigkeit die Höhe der Mischungsschicht ermittelt. Diese steht im Einklang mit der atmosphärischen Grenzschicht, sofern die Grenzschicht als der an die Erdoberfläche angrenzende turbulente Bereich der Atmosphäre definiert wird. Stoffe oder Substanzen die in diese Schicht emittiert werden, erfahren mit der Zeit eine vollständige horizontale und vertikale Durchmischung innerhalb der Grenzschicht, welche sich in der Regel vom Boden bis maximal 3 km Höhe erstreckt.

Aufgrund unterschiedlicher Entstehungsmechanismen von Turbulenz innerhalb der Grenzschicht, lassen sich zwei verschiedene Regime ableiten: die konvektive Grenzschicht und die stabile Grenzschicht. Bei der konvektiven Grenzschicht entsteht Turbulenz in erster Linie, wie der Name bereits vermuten lässt, durch Konvektion aufgrund starker Erwärmung des Erdbodens. Die Höhe der Grenzschicht lässt sich hier oftmals an der Untergrenze konvektiver Bewölkung erkennen.

Die stabile Grenzschicht ist in der Regel durch eine stabile Schichtung (z.B. eine Inversion) in ihrer vertikalen Ausdehnung nach oben begrenzt. Dieser sogenannte „Entrainment layer“ stellt dabei eine Art Übergangsschicht zwischen der Grenzschicht und der freien Atmosphäre dar. Im Idealfall ist diese durch eine plötzliche Zunahme der potentiellen Temperatur, sowie eine abrupte Abnahme des Wasserdampf-mischungsverhältnisses charakterisiert.

Für TransBrom wurde die Höhe der Mischungsschicht anhand der genannten Charakteristika aus allen verwendbaren Radiosondenaufstiegen ermittelt (Abbildung 4).

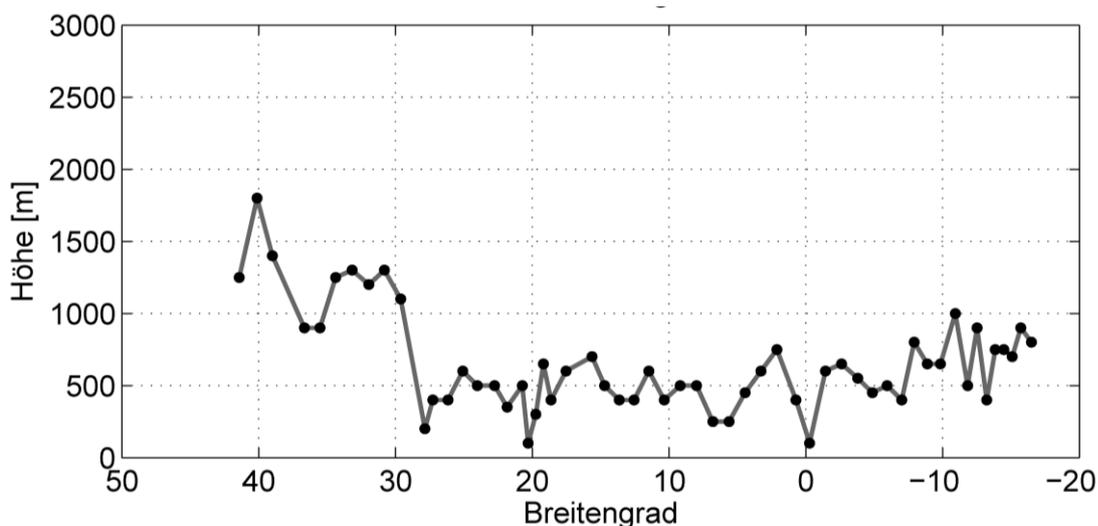


Abb. 4: Mischungsschichthöhe der marinen atmosphärischen Grenzschicht während TransBrom Sonne.

Während der gesamten Fahrt erstreckt sich die Mischungsschicht hierbei durchgängig auf die unteren 2 km der Atmosphäre. Höchste Werte treten nördlich von ca. 30° N auf und variieren zwischen 900 m bei 36° N und 1800 m bei 40° N. Ein deutlicher Sprung zeigt sich südlich von 30° N, wo sich die Höhe der Mischungsschicht auf durchschnittlich etwa 450 m verringert. Ab etwa 8° S, also südlich der zweiten ITCZ (Abb. 1), steigt die Mischungsschichthöhe dann auf ca. 700 m im Mittel an.

### Referenzen

Steffen Fuhlbrügge: "Analysis of atmospheric VLS measurements during the DRIVE campaign in the tropical East Atlantic", Diplomarbeit an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel, S. 86, Juli 2011.

Verena Rumpel: "Meteorologische Auswertung der TransBrom Sonne Kampagne im tropischen Westpazifik", Bachelorarbeit an der Christian-Albrechts Universität zu Kiel, S. 61, Juni 2011.

## 9) Ozon in der Atmosphäre über dem West Pazifik

### Is There a Hole in the Global OH Shield Over the Tropical Western Pacific Warm Pool?

Markus Rex<sup>1</sup>, Franz Immler<sup>2</sup>, Ralph Lehmann<sup>1</sup>, Kirstin Krüger<sup>3</sup>, Viktoria Mohr<sup>3</sup>, Susann Tegtmeier<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Alfred-Wegener-Institute für Polar- und Meeresforschung, Telegrafenberg A43, 14473 Potsdam, Germany, Markus.Rex@awi.de.*

<sup>2</sup>*GRUAN lead centre, Deutscher Wetterdienst, Meteorologisches Observatorium Lindenberg, Am Observatorium 12, 15848 Tauche OT Lindenberg, Germany.*

<sup>3</sup>*IFM-GEOMAR, Leibniz-Institute of Marine Sciences, Duesternbrooker Weg 20, 24105 Kiel, Germany.*

Hundreds of organic species are emitted into the atmosphere from land surfaces and the global oceans from biogenic and anthropogenic processes. For most of these species the reaction with OH radicals constitute an efficient breakdown mechanism which reduces their atmospheric lifetimes to days or shorter. While many of these species are non-soluble, their breakdown products after initial reaction with OH and following breakdown cascades are typically soluble species which have only minimal chances to reach the stratosphere without being removed from the air by deposition on ice crystals that form in the coldest point while the air ascends into the stratosphere. Hence, the omnipresent layer of OH in the troposphere together with deposition of breakdown products on ice crystals in the cold point shield the stratosphere from most of the biogenic emissions and is particularly relevant for those species that do not photolyse efficiently. Biogenic halogenated species that still reach the stratosphere play an important role in the stratospheric ozone chemistry and potential climate change induced changes in their abundance and tropospheric breakdown provides an ozone climate feedback mechanism.

A major source of OH in clean tropical air is the photolysis of ozone at wavelengths shorter than about 340nm producing O(1D) radicals followed by the reaction  $O(1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$ . This couples the OH concentration and hence the oxidizing capacity of tropospheric air closely to the concentration of ozone.

The area of the Western Pacific warm pool is known to be key for troposphere to stratosphere exchange (e.g. Newell & Gould-Stewart, 1981; Fueglistaler et al., 2004). Vertical profiles of tropospheric ozone from that part of the Pacific are not available so far. Measurements from the south east edge of the warm pool area during the Central Equatorial Pacific Experiment in 1993 (Kley et al., 1996) and individual profiles from the station Samoa in the same geographical area (Solomon et al., 2005) showed extremely low ozone concentrations in the marine boundary layer and at tropopause level but still significant amounts of ozone in most of the free troposphere, where most of the oxidation of biogenic species occurs.

During TransBrom we have carried out of 14 ozonsonde launches, 12 of which successfully obtained measurements throughout the troposphere (Table 1). In all six profiles during a 2500km portion of the ship track through the central part of the warm pool between 10S and 15N we found ozone concentrations below the detection limit of the ozonsondes throughout the troposphere (Figure 1).

<b>Date</b> (Day of October 2009)	<b>Latitude</b> (approx., changes ascent) during
11	33.5° N
12	26.2° N
13	23.1° N
14	18.8° N
15	14.9° N
16	10.5° N
17	6.2° N
18	1.1° N
19	3.1° S
20	7.2° S
21	11.8° S
22	14.4° S

Table 1: List of ozone soundings during TransBrom

Model calculations show that the pronounced minimum in tropospheric ozone concentrations result in sharply decreased concentrations of tropospheric OH above in the western Pacific. They also show that the lifetimes of many VSLs are about a factor of four larger in this region than in other parts of the tropics.

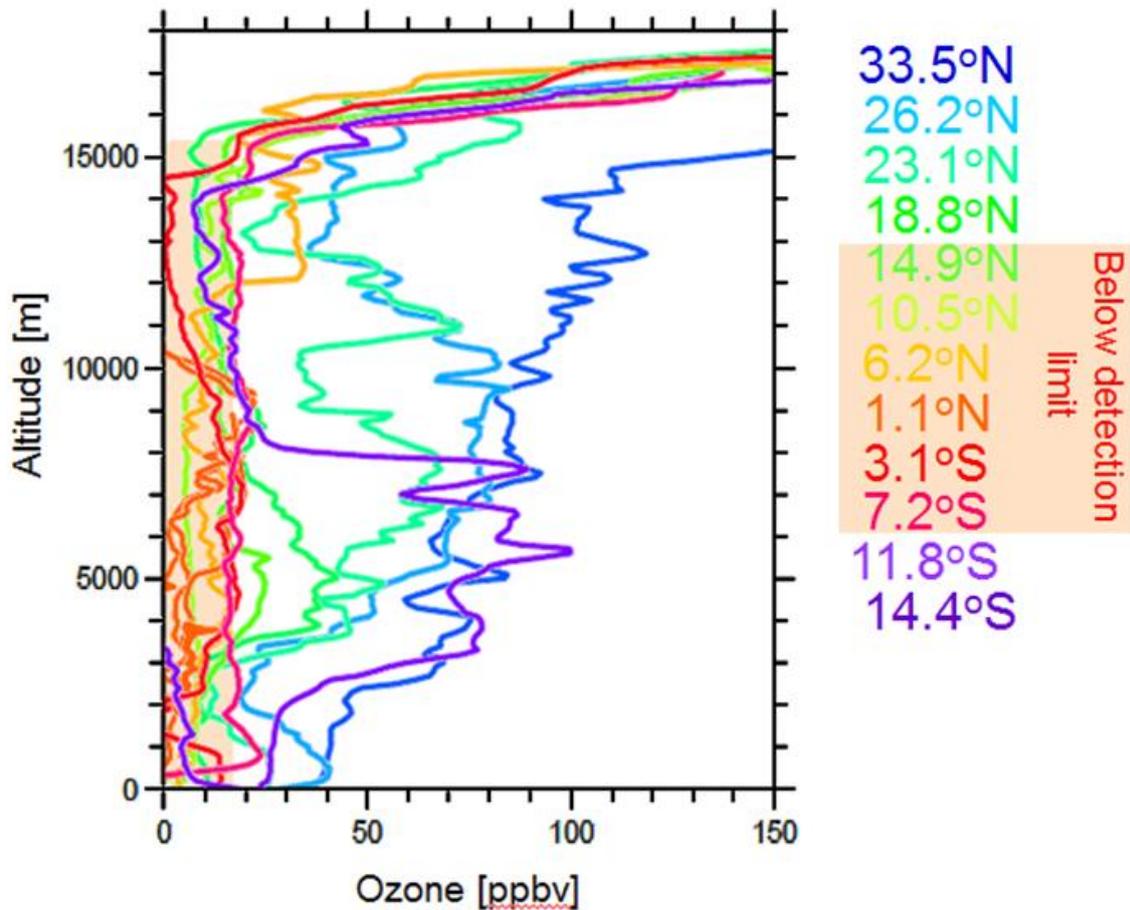


Figure 1: Tropospheric ozonesonde measurements during TransBrom

### References

Fueglistaler, S., H. Wernli, and T. Peter (2004), Tropical troposphere-to-stratosphere transport inferred from trajectory calculations, *J. Geophys. Res.*, 109, D03108, doi:10.1029/2003JD004069.

Kley, D., P. J. Crutzen, H. G. J. Smit, H. Vömel, S. J. Oltmans, H. Grassl, V. Ramanathan (1996), Observations of Near-Zero Ozone Concentrations Over the Convective Pacific: Effects on Air Chemistry, *Science*, Vol. 274. no. 5285, pp. 230 - 233, DOI: 10.1126/science.274.5285.230

Newell, R.E. and S. Gould-Stewart (1981), A stratospheric fountain?, *J. Atmos. Sci.*, 38, 2789-2796.

Solomon, S., D. W. J. Thompson, R. W. Portmann, S. J. Oltmans, and A. M. Thompson (2005), On the distribution and variability of ozone in the tropical upper troposphere: Implications for tropical deep convection and chemical-dynamical coupling, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L23813, doi:10.1029/2005GL024323.

## 10) Stratosphärischer Eintrag von kurzlebigen Halogenverbindungen

Susann Tegtmeier ( IFM-GEOMAR, Kiel)

Marine Emissionen von kurzlebigen Brom- und Jodverbindungen tragen vermutlich zur stratosphärischen Ozonzerstörung bei. Der genaue Beitrag dieser natürlichen Halogenkohlenwasserstoffe zum stratosphärischen Brom- und Jodgehalt ist noch ungeklärt und wird zum einen von der Intensität der marinen Emissionen und zum anderen von der Intensität des atmosphärischen Transportes von Meeresoberfläche in die Stratosphäre bestimmt. In der vorliegenden Studie nutzen wir die  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  Messungen gewonnen während der TransBrom Sonne Kampagne im West Pazifik um den direkten Eintrag der drei Gase in die Stratosphäre zu bestimmen. Der atmosphärische Transport wird mit dem Lagrangschen Transportmodell FELXPART simuliert. Als ein Ergebnis unserer Studie erhalten wir Profile der drei halogenierten Spurengase in der Tropischen Tropopausenschicht welche den Übergang von der Troposphäre in die Stratosphäre darstellt. Ein Vergleich unserer Profile mit atmosphärischen Messungen zeigt eine gute Übereinstimmung für  $\text{CHBr}_3$ , einen sehr kleinen Eintrag von  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  und sehr hohe Werte für  $\text{CH}_3\text{I}$ . Letzteres Ergebnis basiert auf der Tatsache, dass in unsere Studie für Zeiten intensiver  $\text{CH}_3\text{I}$  Emissionen auch intensiver vertikaler atmosphärischer Transport bestimmt wurde. Dieser Zusammenhang resultiert in den überraschend hohen Eintrag von  $\text{CH}_3\text{I}$  in die Stratosphäre, wo Jod ein sehr starkes Potential (150- bis 300-mal stärker als Chlor) zur Ozonzerstörung besitzt.

### Contribution 'Stratospheric input of VSLS' from Susann Tegtmeier

The following results are prepared for submission in form of a manuscript entitled "Bridging the gap between halocarbon oceanic emissions and upper air concentrations" by Tegtmeier, Krüger, Quack, Pisso and Stohl.

Oceanic emissions of halogenated very short-lived substances (VSLS) are expected to contribute significantly to the stratospheric halogen loading and therefore to ozone depletion. Halogenated VSLS are characterized by short tropospheric lifetimes of days to weeks and therefore, only a fraction of the originally emitted VSLS is transported through the troposphere into the stratosphere. Estimates of the amount of VSLS transported into the stratosphere are based on sporadic observations around the tropical tropopause layer (TTL) and on modeling studies which use prescribed emission scenarios to reproduce observed atmospheric concentrations. Actual measurements of VSLS emissions at the ocean surface have not been linked to the stratospheric halogen loading until now. While uncertainties remain in quantifying the impact of bromine containing VSLS, it is currently considered unlikely that iodinated VSLS are important for stratospheric ozone.

We use TransBrom Sonne observations of oceanic VSLS emissions in the Western Pacific to estimate the direct contribution of bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ), dibromomethane ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ), and methyl iodide ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) to the stratospheric halogen loading. In order to estimate how much of the VSLS emissions observed during the TransBrom Sonne campaign reached the stratosphere

before being photochemically degraded, we simulate the transport of all three gases from the ocean surface to the TTL with the Lagrangian transport model FLEXPART. For each observed oceanic VSLS emission along the cruise track we estimate which fraction of the originally emitted amount is entrained above the 17 km surface. On average, these fractions range from 15% for  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  (lifetime 6 months) to 4% for  $\text{CHBr}_3$  (lifetime 25 days) and 2% for  $\text{CH}_3\text{I}$  (lifetime 7 days), indicating decreasing efficiency of vertical transport with decreasing lifetime. We also determine the total amount of VSLS entrained above the 17 km surface. For the two bromocarbons the total entrainment is highly correlated with the surface emissions ( $r > 0.95$ ) but not correlated with the transport efficiency (expressed as the entrained VSLS fractions). For the shorter lived  $\text{CH}_3\text{I}$  transport is more important and shows a correlation of 0.7 with the total entrainment. The larger impact of transport efficiency for  $\text{CH}_3\text{I}$  compared to the two bromocarbons is related to its shorter lifetime and intensified by the simultaneous occurrence of relatively large  $\text{CH}_3\text{I}$  emissions and strong vertical uplift observed during the developing typhoon Lupit.

Based on observed VSLS emissions in the Western Pacific and subsequent modeling of atmospheric transport we estimate VSLS profiles in the TTL. Our emission-based estimates are compared to atmospheric VSLS profiles based on globally available upper air measurements providing the first link between observed oceanic emissions and in situ TTL measurements. The emission-based and observed profiles of  $\text{CHBr}_3$  show good agreement, confirming the importance of the western Pacific as a source region. For  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , the emission-based estimates are much smaller than the atmospheric observations indicating that emissions from other oceanic regions are more important than the ones from the Western Pacific. Current observational estimates of the total contribution of VSLS to the stratospheric bromine budget range around 5 pptv. Our emission-based estimates yield a source gas contribution of the two bromocarbons to the stratospheric bromine loading of 0.3 pptv Br on average and 1.9 pptv Br in a maximum case.

The emission-based  $\text{CH}_3\text{I}$  profiles are considerable larger than the observations which is surprising since the emissions observed during the campaign are, on average, rather small. Our results suggest that the combination of even moderate episodic emissions with intense vertical transport can result in larger than expected upper air abundances. The fact that such large  $\text{CH}_3\text{I}$  abundances haven't been measured in the TTL so far might result from the very limited observational coverage.  $\text{CH}_3\text{I}$  could provide a considerable contribution to the stratospheric halogen loading depending on the total global emission strength which is currently highly uncertain and can be further constrained with our data. In addition, our study indicates that the global  $\text{CH}_3\text{I}$  impact would be increased considerably if the simultaneous occurrence of large  $\text{CH}_3\text{I}$  emissions and strong vertical uplift as observed during the campaign in a developing tropical typhoon were a general phenomenon. As a consequence, future changes in tropical cyclone activity might influence the contribution of  $\text{CH}_3\text{I}$  to the stratospheric ozone loss in a changing climate. Our results illustrate the need for quantifying the spatial and temporal variability of  $\text{CH}_3\text{I}$  emission rates and encourage revisiting the question of how much these emissions contribute to the stratospheric ozone depletion.

## 11) Solar absorption FTIR Messungen im West Pazifik

Theo Ridder and J. Notholt

Institute for Environmental Physics, University of Bremen, Germany

The Institute for Environmental Physics, University of Bremen, Germany, has performed atmospheric measurements during the TransBrom campaign and the SO-203 campaign with research vessel (RV) Sonne in the Western Pacific from Tomokomai, Japan, to Townsville Australia (TransBrom), and from Townsville, Australia, to Auckland, New Zealand (SO-203), between 09<sup>th</sup> of October 2009 and 04<sup>th</sup> of December 2009.

Atmospheric measurements were performed using solar absorption Fourier Transform infrared (FTIR) spectrometry, flask sampling, and in-situ FTIR analysis. Based on the solar absorption measurements performed aboard RV Sonne a correction algorithm to improve the accuracy and precision of solar absorption measurements has been developed and the results have been published in AMT (Atmospheric Measurement Techniques, doi: 10.5194/amt-4-1045-2011). Air samples were collected during the ship campaign and were analyzed by the Max-Planck-Institute for Biogeochemistry, Jena, Germany, using gas chromatography and mass spectrometry. Continuous measurements of trace gas surface concentrations were performed during both sections of the campaign using a FTIR in-situ analyzer.

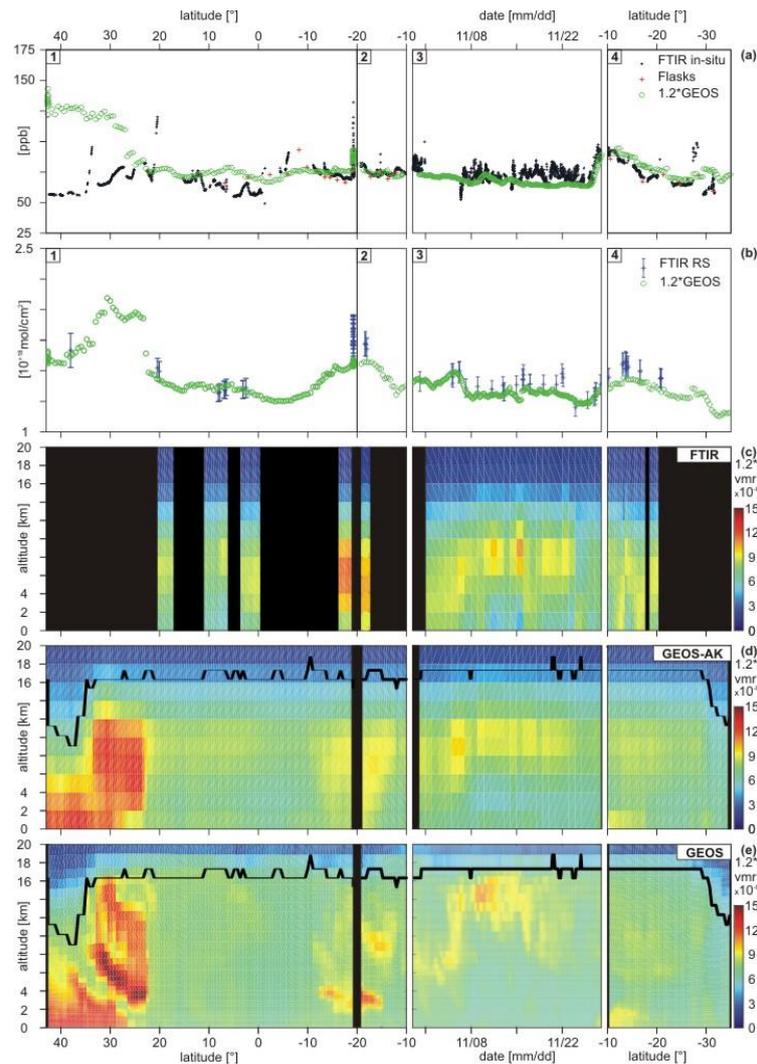
Concentrations of about 20 different trace gases have been retrieved from the data obtained during the ship campaign. This dataset is now available on the TransBrom database and upon request.

In a first study, within the framework of the ship campaign with RV Sonne, the contamination of the Western Pacific through natural and anthropogenic carbon monoxide (CO) emissions and through ozone (O<sub>3</sub>) production has been investigated in detail. Distinct plumes of elevated carbon monoxide and ozone have been measured during the campaign and were compared to GEOS-Chem model simulations, which were specifically performed for the analysis. The carbon monoxide distribution is presented in Fig. 1.

The sources and source regions of the measured carbon monoxide (CO) and ozone (O<sub>3</sub>) contamination were evaluated using trajectory based transport studies and studies with the full chemistry transport model GEOS-Chem showing that global scale transport of pollutants from source regions partly as far away as Europe cause the contamination of the Western Pacific. In the Northern Hemisphere the major contributor to Western Pacific air contamination is Asian fossil fuel combustion, but in addition, contributions from Europe are significant. In the Southern Hemisphere biomass burning emissions from Africa significantly contribute to Western Pacific air pollution. Further sources are Southern Hemispheric fossil fuel combustion and Australian biomass burning.

A manuscript “Ship-borne FTIR measurements of CO and O<sub>3</sub> in the western pacific from 43°N to 35°S: An evaluation of the sources and source regions” has been submitted to ACPD (Atmospheric Chemistry and Physics Discussion) special issue: The TransBrom Sonne ship campaign in the West Pacific!

Future work includes a detailed analysis of other trace gas distributions in the Western Pacific.



**Figure 3:** Carbon monoxide contamination of the Western Pacific measured during the TransBrom and SO-203 campaigns compared to the full-chemistry transport model GEOS-Chem; (a) FTIR in-situ and flask surface concentrations, (b) FTIR total column concentrations, (c) FTIR vertical profiles, (d) GEOS-Chem vertical profiles smoothed with FTIR averaging kernels, and (e) raw GEOS-Chem vertical profiles.

## 12) Halogens in aerosol of the Western Pacific

**Alex Baker, School of Environmental Sciences, University of East Anglia**

Aerosols play a key role in halogen cycling in the marine atmosphere, with Cl being transferred to the gas phase by acid displacement reactions (Andreae and Crutzen, 1997; Keene et al., 1998), Br release being induced by reaction of ozone on seasalt particles (Sadanaga et al., 2001) and iodine chemistry promoting transfer of Cl, Br and I to the gas phase via halogen activation reactions (Vogt et al., 1999). Ultimately aerosols appear to be net sources for Cl and supermicron Br and net sinks for I and submicron Br (Baker, 2005; Keene et al., 1998; Sander et al., 2003). Although these processes are intimately linked to ozone chemistry, the processes that lead to submicron Br enrichment and those that control aerosol iodine chemistry are very poorly understood at present (Baker, 2005; Pechtl et al., 2007; Sander et al., 2003). In the case of iodine, which has an extremely rich and complex aerosol chemistry, there is a severe lack of field data available, with only two published studies in the entire Pacific basin (Lai et al., 2008; Xu et al., 2010).

During the TransBrom cruise 13 daily aerosol samples were collected by Dr Birgit Quack of IFM-GEOMAR and returned to the University of East Anglia (UEA) for analysis. The UEA contribution to TransBrom was completely unfunded and it has taken some time for analysis of the samples to commence. However, this is now underway. Major cations in the samples have recently been analysed and analysis of major anions, including Cl<sup>-</sup> and Br<sup>-</sup>, will be completed before the end of September 2011. Mr Chan Yodle has recently started a PhD on aerosol iodine chemistry at UEA and has spent the early part of his thesis work on improving the extraction and analysis methods for aerosol iodine speciation. This work is nearly complete. Once the improved methods are finalised, Chan will be determining iodine speciation in the TransBrom aerosol samples.

The data obtained will allow us to examine the potential strength of the aerosol Br source along the transect and investigate the role of iodine chemistry in halogen activation, as well as providing a unique opportunity to compare atmospheric iodine source (trace gas) and sink (aerosol) strengths.

### References

- Andreae, M.O. and Crutzen, P.J., 1997. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, 276: 1052-1058.
- Baker, A.R., 2005. Marine aerosol iodine chemistry: The importance of soluble organic iodine. *Environmental Chemistry*, 2(4): 295-298.
- Keene, W.C. et al., 1998. Aerosol pH in the marine boundary layer: a review and model evaluation. *Journal of Aerosol Science*, 29(3): 339-356.

- Lai, S.C., Hoffmann, T. and Xie, Z.Q., 2008. Iodine speciation in marine aerosols along a 30,000 km round-trip cruise path from Shanghai, China to Prydz Bay, Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 35: L21803, doi:10.1029/2008GL035492.
- Pechtl, S., Schmitz, G. and von Glasow, R., 2007. Modeling iodide - iodate speciation in atmospheric aerosol: Contributions of inorganic and organic iodine chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7: 1381-1393.
- Sadanaga, Y., Hirokawa, J. and Akimoto, H., 2001. Formation of molecular chlorine in dark conditions: heterogeneous reaction of ozone with sea salt in the presence of ferric ion. *Geophysical Research Letters*, 28(23): 4433-4436.
- Sander, R. et al., 2003. Inorganic bromine in the marine boundary layer: a critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3: 1301-1336.
- Vogt, R., Sander, R., von Glasow, R. and Crutzen, P.J., 1999. Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 32: 375-395.
- Xu, S. et al., 2010. Iodine speciation in marine aerosols along a 15 000-km round-trip cruise path from Shanghai, China, to the Arctic Ocean. *Environmental Chemistry*, 7: 406-412.

### 13) Reaktive Halogene über dem West Pazifik (BrO and IO)

Katja Großmann<sup>a</sup>, Udo Frieß<sup>a</sup>, Jens Tschirter<sup>a</sup>, Roberto Sommariva<sup>b</sup>, Roland von Glasow<sup>b</sup> and Ulrich Platt<sup>a</sup>

<sup>a)</sup> Institute of Environmental Physics, University of Heidelberg, Heidelberg

<sup>b)</sup> School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, UK

Reactive halogen species (RHS) exert various influences on the photochemistry of the marine boundary layer. They are formed in the marine atmosphere for example from precursors released from sea salt aerosols, through the degradation of organo-halogens emitted by certain algae, or from inorganic aqueous reactions. The halogen radicals (BrO and IO) can destroy ozone catalytically, oxidize dimethyl sulfide (DMS) or cause the formation of new aerosol particles<sup>1</sup>. However, there are still open questions concerning the abundance and significance of RHS in the marine boundary layer over the open ocean.

During the TransBrom-Sonne cruise in the Western Pacific, measurements of BrO and IO abundances were performed with Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS)<sup>2,3</sup>. From the analysis of spectra of scattered sunlight recorded at different elevation angles, information about the vertical distribution and the concentration of trace gases can be derived.

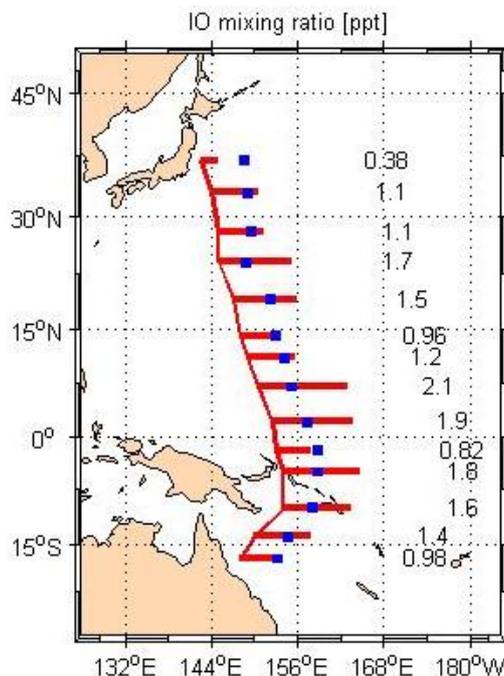


Figure 1: Daily averaged IO surface mixing ratio (red) and the respective daily averaged error of the IO surface mixing ratio (blue).

Tropospheric BrO could be detected in very small amounts in the marine boundary layer (MBL) close to Micronesia and Papua New Guinea, with maximum BrO mixing ratios around 2 ppt. Since the weather on these days was very cloudy and sometimes rainy, an accurate estimation of the BrO amount by radiative transfer modelling was not possible.

During the whole cruise, tropospheric IO clearly exceeded the detection limit of 0.6 ppt. The bulk of the IO was located in the lower troposphere up to 500 m. In the tropics, the IO concentration reached maximum values between 1 and 2 ppt (*Figure 1*). IO was measured in the Western Pacific for the first time and was used as input for model calculations of tropospheric chemistry.

The measurements were compared with model simulations from the one-dimensional photochemical model MISTRA<sup>4,5</sup>. The model conditions were adapted to the Western Pacific using oceanic fluxes of iodocarbons ( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{ICl}$ ,  $\text{CH}_2\text{IBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) measured by Jones et al. (2010) in the vicinity of the Cape Verde Islands<sup>6</sup>. A 5-days run was performed including low  $\text{NO}_x$  and low ozone precursors which are representative for remote open ocean air masses. *Figure 4* shows the IO concentration for different model runs. The highest IO concentration is less than 1 ppt. To get higher values, either the flux of iodocarbons has to be increased or an unknown source of iodine has to be stipulated<sup>6</sup>.

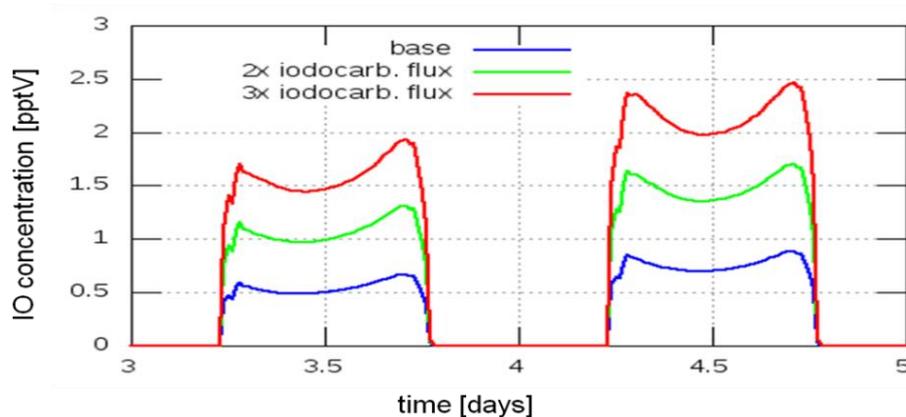


Figure 2: IO time series at 18 m plotted for the base model run (blue) and for the base model run with twice iodocarbon fluxes (green) and triple iodocarbon fluxes (red).

The observed IO concentrations of the order of 1 ppt are likely to have a significant impact on the photochemistry in the marine boundary layer of the Pacific Ocean. The chemical processes IO is involved in will be further investigated on the basis of model calculations.

## References

1. Platt, U. & Hönninger, G.: *The role of halogen species in the troposphere*, Chemosphere, Vol. 52, 325–338, Institute of Environmental Physics, Heidelberg, 2003

2. Hönninger et al.: *Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS)*, University of Heidelberg, 2004
3. Platt, U. and J. Stutz: *Differential Optical Absorption Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2008
4. von Glasow, R., Sander, R., Bott, A., and Crutzen, P.: *Modeling halogen chemistry in the marine boundary layer, 1. Cloud-free MBL*, Journal of Geophys. Res., 2002a
5. von Glasow, R., Sander, R., Bott, A., and Crutzen, P.: *Modeling halogen chemistry in the marine boundary layer, 2. Interactions with sulfur and the cloud-covered MBL*, Journal of Geophys. Res., 2002b
6. Jones, C. E., K. E. Hornsby, R. Sommariva, R. M. Dunk, R. von Glasow, G. McFiggans, and L.J. Carpenter, *Quantifying the contribution of marine organic gases to atmospheric iodine*, Geophys. Res. Lett., 2010

## 14) MAX-DOAS Ergebnisse des IUP-Bremen

### Measurements of atmospheric trace gases using MAX-DOAS during the TRANSBROM campaign 2009

Enno Peters, Folkard Wittrock Andreas Richter and John P. Burrows

Institute of Environmental Physics, University of Bremen, Germany

During the TransBrom-Sonne cruise in the Western Pacific in 2009, measurements of different reactive trace gases were carried out using the Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) technique (Wittrock et al., 2004). Two different MAX-DOAS setups (Heidelberg and Bremen) were running almost continuously during transect from Tomokomai to Townsville. While the Heidelberg setup was mainly focusing on the analysis of the halogen oxides BrO and IO in the atmosphere with a high temporal resolution (see report by Seizinger et al.), the Bremen instrument has covered a broader wavelength range by using two spectrometers. This in principle allows the retrieval of several other trace gases like e.g. glyoxal (CHOCHO) and ozone in the visible. Furthermore this setup has collected light in different azimuthal viewing directions, which is useful to study spatial inhomogeneities in the trace gas distribution, and in addition was measuring water-leaving radiances in high spectral resolution to study e.g. the vibrational Raman scattering within water bodies.

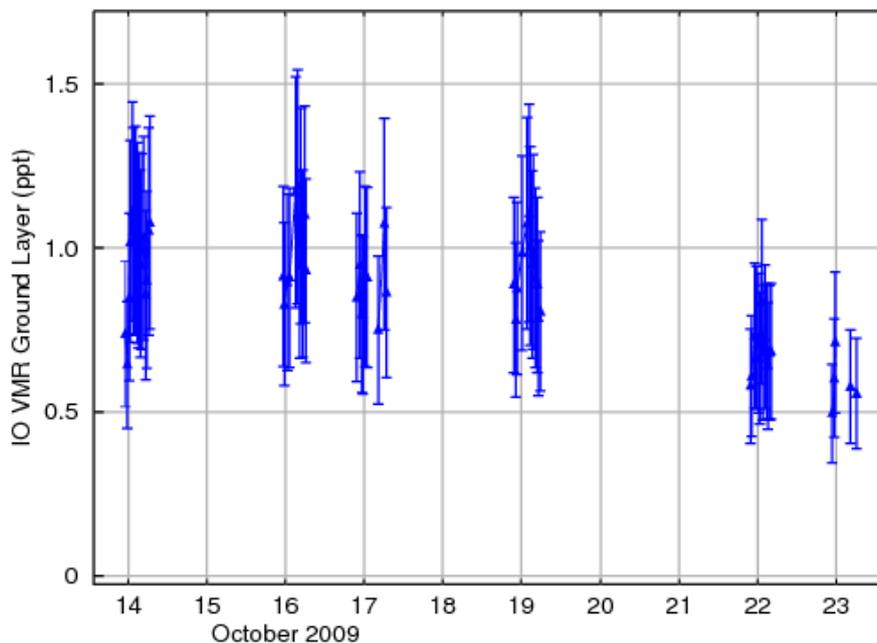


Figure 1: Mean IO in the lowest 500 m during TRANSBROM. Only days are shown where IO is above the estimated detection limit.

The analysis of halogen oxides using the Bremen instrument yields quite similar results as those presented by Seizinger et al. (e.g. no reliable observation of tropospheric BrO with the

exception of measurements within the Coral Sea). However, for the retrieval of the profile and the tropospheric column of iodine monoxide mixing layer height calculations from Krüger et al. have been applied in the Bremian Advanced MAXDOAS algorithm (BREAM, Wittrock 2006) giving somewhat different values. The final result is shown in Figure 1. The highest IO values are observed above regions with very low chlorophyll content.

In addition to the main objective of the MAXDOAS measurements during TRANSBROM (analysis of halogen oxides) the data have been analysed also to validate different satellite products (e.g. formaldehyde columns). This is quite important, since measurements over water bodies in general and in the Western Pacific in particular are quite sparse. One example for the different results is shown below. A publication with a focus on  $\text{NO}_2$  and HCHO is in preparation (Peters et al., 2011).

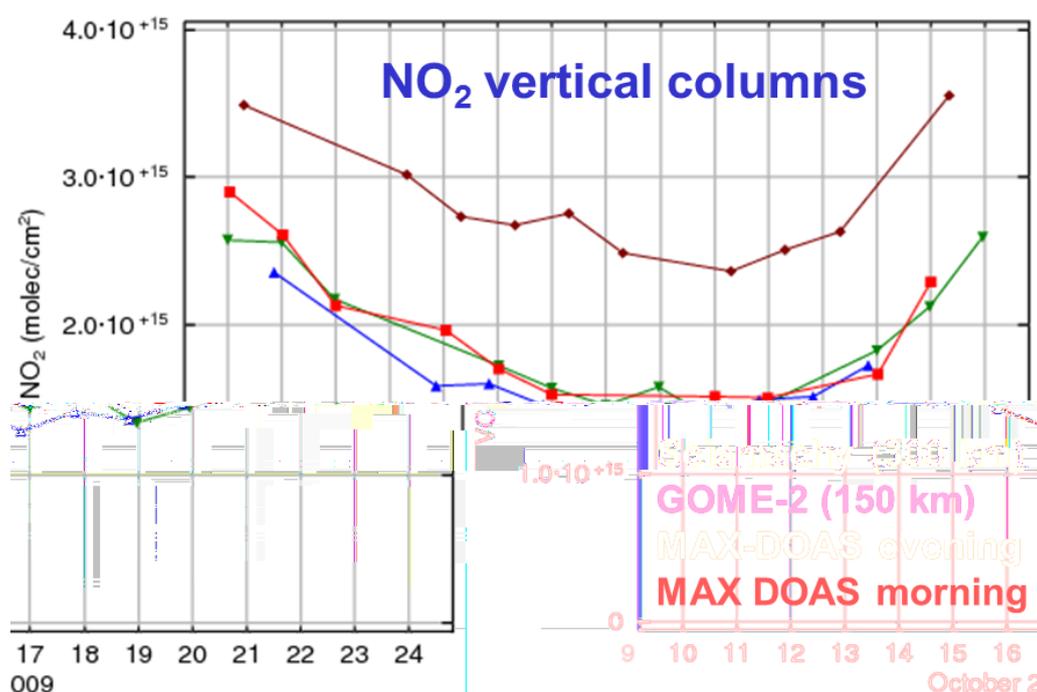


Figure 2: Nitrogen dioxide derived from satellite observations (GOME-2 and SCIAMACHY) and from MAXDOAS measurements. As expected MAXDOAS results using sunset spectra show a very good agreement with satellite overpass data.

From the water leaving radiances a vibrational Raman spectrum (VRS) has been extracted using the technique of principal component analysis. Currently our group is investigating if this spectrum is improving the overall quality of satellite data products above water bodies compared to the usage of modeled VRS data (e.g. Vountas et al., 2003 Wittrock et al., 2006).

## References

1. Peters et al., Tropospheric  $\text{NO}_2$  and Formaldehyde MAX-DOAS measurements over the remote western Pacific Ocean, manuscript in preparation for ACPD, 2011

2. Vountas, M., Richter, A., Wittrock, F., and Burrows, J. P.: Inelastic scattering in ocean water and its impact on trace gas retrievals from satellite data, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1365–1375, 2003.
3. Wittrock, F., Oetjen, H., Richter, A., Fietkau, S., Medeke, T., A. Rozanov, and Burrows, J. P.: MAX-DOAS measurements of atmospheric trace gases in Ny-Alesund - Radiative transfer studies and their application, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 955-966, 2004.
4. Wittrock, F.: The retrieval of oxygenated volatile organic compounds by remote sensing techniques, Ph.D. thesis, University of Bremen, Bremen, 2006.
5. Wittrock, F., Richter, A., Oetjen, H., Burrows, J. P., Kanakidou, M., Myriokefalitakis, S., Volkamer, R., Beirle, S., Platt, U., and Wagner, T.: Simultaneous global observations of glyoxal and formaldehyde from space, *Geophysical Research Letters*, 33, 2006.

## **15) Isotopenverhältnisse atmosphärischer Spurengase während TransBrom Sonne**

**Enno Bahlmann**

**Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg**

**Bundesstraße 55**

**20146 Hamburg**

### **Einleitung**

Während der TransBrom Fahrt sollten großvolumige Luftproben für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse halogener organischer Verbindungen genommen werden. Das primäre Ziel dieser Probenahme bestand darin,  $^{13}\text{C}$ -Isotopensignaturen von Brom- und Chlormethan in potentiellen tropischen Quellgebieten zu erhalten. Diese Daten sollen in gekoppelten Massen- und Isotopenbilanzen verwendet werden und zu einem besseren Verständnis der Quellen und Senken für diese Spurengase beitragen. Darüber hinaus sollten nach Möglichkeit auch die  $^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse kurzlebiger halogener Spurengase wie Iodmethan und Bromoform bestimmt werden.

Auf die Sonne Transbrom Fahrt wurde ein Probenahmesystem für großvolumige Luftproben zwischen 100 und 500L mitgegeben. Die Analyten werden zunächst auf einer Kühlfalle über flüssigem Stickstoff bei  $-170^\circ\text{C}$  angereichert und anschließend für die spätere Analyse auf Adsorbentubes, transferiert.

### **Ergebnisse**

Als Kühlfalle wurde ein U-Rohr aus Glas verwendet, das mit einem milden Adsorbens (Porapak N) gefüllt war. Die beiden mitgelieferten Kühlfallen gingen leider zu Beginn der Kampagne kaputt. Daher konnte die Probenahme nicht wie geplant durchgeführt werden. Die wissenschaftliche Besatzung hat sich dadurch nicht entmutigen lassen und mit viel Improvisationsgeschick eine neue Kühlfalle gebaut, so dass doch noch 12 Proben genommen werden konnten. Erste Messungen der so gewonnen Proben haben leider gezeigt, dass diese aufgrund zu hoher Blindwerte nicht auswertbar sind. Trotzdem geht unser Dank an Alle, die trotz des Pechs mit den Kühlfallen unter großem Einsatz versucht haben, für uns Proben zu nehmen.

Obwohl während der Fahrt keine verwertbaren Proben genommen werden konnten, war die Teilnahme an der TransBrom Fahrt nicht umsonst. Die Erfahrungen aus der TransBrom Fahrt sind in die Weiterentwicklung des Probenahmesystems eingeflossen. Unter Anderem wurden Kühlfallen aus Edelstahl entwickelt, die sich danach bei mehreren Schiffskampagnen bewährt haben.

## 16) Wasserstoff über dem West Pazifik

**The concentration and isotopic ratio of molecular hydrogen (H<sub>2</sub>) along a meridional transect**

**Sylvia Walter, Institute for Marine and Atmospheric Science, IMAU, Utrecht University**

**Thomas Röckmann, Institute for Marine and Atmospheric Science, IMAU, Utrecht University**

**H<sub>2</sub> in the future atmosphere.** Hydrogen (H<sub>2</sub>) is expected to play a significant role in the future global energy economy. Due to the finite nature of fossil fuel resources and the required reduction of greenhouse gas emissions, the use of H<sub>2</sub> seems to be an ideal solution: H<sub>2</sub> can be used for energy storage, as an energy transport medium, and even as an alternative to fossil fuel burning in the long term perspective. Water is the nearly exclusive combustion product and therefore a H<sub>2</sub> based energy economy would come along with almost zero emissions of CO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>. However, despite the obvious advantages of H<sub>2</sub>, the environmental impact of a global H<sub>2</sub> economy is largely unknown and discussed controversially. It is realistic to expect that an increased economic utilization of H<sub>2</sub> will result in a significant increase of H<sub>2</sub> mixing ratio in the atmosphere because of leakages during production, storage and transport. This may affect the depletion of stratospheric ozone via an increased formation of stratospheric clouds. Moreover, although H<sub>2</sub> is not a greenhouse gas by itself, it contributes indirectly to global warming due to the competitive sink reaction between H<sub>2</sub> and methane (CH<sub>4</sub>) for OH<sup>1</sup>. In view of a significant future increase of atmospheric H<sub>2</sub> this will result in an unintended increase of CH<sub>4</sub> because the reaction of H<sub>2</sub> with OH is faster than the reaction of OH with CH<sub>4</sub>.

**H<sub>2</sub> in the ocean.** The role of the oceans for the global atmospheric H<sub>2</sub> budget is only poorly understood. Although thought to be a modest but significant net source (approximately 10% of the total sources) estimates of the oceanic H<sub>2</sub> emissions are based on only a few measurements of dissolved H<sub>2</sub> in the 1970s or have been made from modelled global oceanic N<sub>2</sub> fixation processes.

N<sub>2</sub> fixation is assumed to be the main source of H<sub>2</sub> in the ocean, especially by the filamentous cyanobacterium *Trichodesmium spec.* The application of new methods revealed that also other N<sub>2</sub> fixers such as *Synechococcus spec.* or *Anabaena spec.*, also known H<sub>2</sub> producer, significantly contribute to the oceanic N<sub>2</sub> fixation and subsequently may produce significant amounts of H<sub>2</sub>. Moreover, besides direct production by oceanic N<sub>2</sub> fixation, H<sub>2</sub> is indirectly produced by oxidation of atmospheric precursors such as volatile organic compounds (VOC; isoprene, acetaldehyde, formaldehyde etc.) released from the ocean. The emission of VOCs from marine environments is poorly characterized and discussed controversially. Despite the fact that VOCs play a key role in the tropospheric chemistry, the photochemical production of H<sub>2</sub> from VOCs is the most uncertain source term in the global H<sub>2</sub> budget, which makes it even more difficult to estimate marine H<sub>2</sub> emissions. Oceanic H<sub>2</sub>

emissions show a high temporal and spatial variability, which is probably not solely caused by a highly variable  $N_2$  fixation and microbial consumption of  $H_2$  but also results from the variable oceanic production and emission of its precursors.

**$H_2$  and the isotopic approach.**  $H_2$  sources and sinks have characteristic isotopic signatures. In aquatic solutions hydrogen is in thermodynamic equilibrium with the water. In a biologically relevant temperature range ( $10^\circ C$  -  $40^\circ C$ ) the isotopic ratio of released hydrogen is approximately  $-700\text{‰}$  relative to the water. Due to this very depleted isotopic ratio even small amounts of hydrogen emitted from the ocean to the atmosphere should be detectable and thus offer an excellent tool to identify hotspots of oceanic  $H_2$  production. Potential oceanic hotspots with significant  $H_2$  emission to the atmosphere are areas with  $N_2$  fixation and/or high VOCs emission such as the eastern equatorial Atlantic or the coastal upwelling off Mauritania (Northwest Africa).

Two scenarios are conceivable: 1)  $H_2$  is produced in the water and is subsequently emitted to the atmosphere. In this case the released  $H_2$  should show a clearly depleted isotopic signal of approximately  $-700\text{‰}$  or 2) VOCs originating from the ocean are emitted to the atmosphere and  $H_2$  is produced subsequently by photooxidation of the VOCs in the atmosphere over the ocean. In this case it is assumed that  $H_2$  originating from photooxidation of VOCs shows similar isotopic signatures to  $H_2$  originating from  $CH_4$  oxidation, but up to now no data to proof this pathway exist.

During this cruise 60 air samples were taken regularly over the cruise track and in adjustment with the sampling of the other groups. Samples were planned for analysis directly after return with a continuous-flow-isotope-ratio-mass-spectrometer (CFIR-MS) to investigate the D/H isotopic ratio of  $H_2$  with main focus on differences between the hemispheres and the different oceanic regimes.

Due to a delayed transport back to the lab and serious technical problems with the CFIR-MS measurements are postponed. If possible regarding to storage time a broad spectrum of VOCs will be measured using a Proton-transfer-reaction-mass-spectrometer (PTR-MS).

## **XI. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Ziel des Projektes war es, wissenschaftliche Informationen und Fachwissen zu globalen Umweltfragestellungen und Anpassungsmechanismen an den globalen Klimawandel zu liefern. Dies beinhaltet die Bereitstellung wissenschaftlicher Beiträge von öffentlichem Interesse zum internationalen SOLAS -Programm (Surface Ocean Lower Atmosphere Study), an dem sich das BMBF mit der Förderung des Verbundprojektes SOPRAN (Surface Ocean Processes in the Anthropocene) beteiligt, in dem auch die Thematik der Ozeanemissionen halogenierter Verbindungen integriert ist.

Die Messungen auf FS Sonne können Beiträge zum nächsten „Ozone-Assessment“ der WMO (World Meteorological Organization) und zu Fragen und Studien des IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) liefern. Die Vernetzung bisher getrennter wissenschaftlicher Disziplinen führten zu einer Synergie der vorhandenen Expertisen. Die interdisziplinäre Verknüpfung zwischen den vorhandenen Ergebnissen der atmosphärischen Dynamik, der „Chemischen Ozeanographie“, sowie der biogeochemischen Fernerkundung führten zu neuen Erkenntnissen. Sie führten zur Aufdeckung von marinen Quellen und dazu die Spurengase von ihrer Quelle im Ozean bis zu ihrem Wirkungsort in der Stratosphäre verfolgen zu können.

Erste gemeinsame Veröffentlichungen finden sich im TransBrom Sonne Spezialband von Atmospheric Chemistry and Physics and Discussions, weitere sind in Vorbereitung.

Die Grundlage für das Forschungsprojekt TransBrom und die zentrale Forschungsexpedition war die moderne Sichtweise des komplexen globalen Systems unter expliziter Beachtung der Kopplung zwischen Klimaveränderungen an der Oberfläche und der schützenden Ozonschicht in der Stratosphäre. Insbesondere verfolgte die Forschungsreise direkt die Ziele des marinen Forschungsprogrammes des BMBF, die zu einem erweiterten Verständnis der Rolle der Ozeane im globalen Klimasystem beisteuert. Um Effekte des globalen Wandels auf das empfindliche marine Ökosystem besser beschreiben zu können, müssen zunächst die existierenden Systeme besser verstanden werden, was in der durchgeführten Expedition erreicht wurde. Ein solches Verständnis ist eine Grundvoraussetzung, um die Folgen anthropogener Einflüsse, einschließlich des Klimaschutzes, sowie Schutzes globaler Ökosysteme und mariner Ressourcen, vorhersagen und bewerten zu können. Es ermöglicht die Empfindlichkeit dieser entscheidenden Beziehungen des globalen Systems gegenüber veränderlichen Einflüssen beurteilen zu können, die für zahlreiche Aspekte der Klimaschutzbemühungen von Bedeutung sind.

## XII. Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Die wissenschaftlichen Erfolgsaussichten dieses Projektes schlagen sich im Wesentlichen in Veröffentlichungen in anerkannten und begutachteten internationalen wissenschaftlichen Zeitschriften nieder (siehe Spezialband bei ACP).. Die Ergebnisse des Projektes wurden auf mehreren internationalen Konferenzen präsentiert, exemplarisch im Folgenden:

Krüger, K., Quack, B., Tegtmeier, S., Wache, S., Mohr, V., Immler, F. und Rex, M. (2010) New insights of transport processes through the UTLS derived from the TransBrom Sonne cruise in the Western Pacific during October 2009 [Vortrag] In: EGU General Assembly 2010, 02.-07.05.2010, Vienna, Austria.

Krüger, K., Quack, B., Tegtmeier, S., Wache, S., Mohr, V., Immler, F., Rex, M. und Grossmann, K. (2010) TransBrom-SONNE cruise in the Western Pacific during October 2009 [Vortrag] In: Shiva annual meeting 2010, 05.07.2010, Paris, France.

Quack, B., Atlas, E., Bracher, A., Dinter, T., Wache, S., Wallace, D. W. R. und Krüger, K. (2010) Halocarbon sources and emissions in the western Pacific [Vortrag] In: EGU General Assembly 2010, 02.-07.05.2010, Vienna, Austria.

Quack, B., Krüger, K., Tegtmeier, S., Atlas, E., Wache, S. und Wallace, D. W. R. (2010) The TransBrom-SONNE cruise in the Western Pacific during October 2009 [Vortrag] In: University of Malaya, 22.11.2010, Kuala-Lumpur, Malaysia. University of Malaysia Sabah, 24.11.2010, Kota Kinabalu, Malaysia. University of Malaysia Sarawak, 26.11.2010, Kuching, Malaysia.

Quack, B., Krüger, K., Tegtmeier, S., Atlas, E. L., Bracher, A., Dinter, T., Wache, S. und Wallace, D. W. R. (2010) Stratospheric halogens from the western Pacific ocean [Poster] In: AGU Fall meeting 2010, 15.12.2010, San Francisco, CA, USA.

Rex, M., Immler, F., Lehmann, R., Krüger, K., Mohr, V., Tegtmeier, S. und Wache, S. (2010) Is There a Hole in the Global OH Shield Over the Tropical Western Pacific Warm Pool? [Vortrag] In: AGU 2010 The Meeting of the Americas, 08.-12.08.2010, Foz do Iguassu, Brazil.

Tegtmeier, S., Krüger, K. und Quack, B. (2010) Transport of VLSLs during the TransBrom Sonne cruise [Vortrag] In: Shiva annual meeting 2010, 05.07.2010, Paris, France.

Tegtmeier, S., Krüger, K. und Quack, B. (2010) VLSL transport from the surface to the stratosphere during the Meteor cruise in Oct/Nov 2002 [Poster] In: EGU General Assembly 2010,, 05.05.2010, Vienna, Austria.

Tegtmeier, S., Krüger, K. und Quack, B. (2010) The impact of TTL processes on VLSL contribution to stratospheric ozone depletion [Vortrag] In: AGU Fall meeting 2010, 17.12.2010, San Francisco, CA, USA. Item not available from this repository

Zudem werden die Angaben über Quellen und Senken der ozonzerstörenden Verbindungen im „Scientific Assessment of Ozone-Depletion“ der World Meteorological Organization

(WMO) benötigt, und werden sich dort im Jahr 2014 wiederfinden. Erste Ergebnisse der Seereise sind in einem Spezialband der Zeitschrift ACP „The TransBrom Sonne ship campaign in the Western Pacific“ veröffentlicht.

Die während der Schiffskampagne gewonnenen Daten wurden am IFM-GEOMAR in eine Datenbank überführt (<https://portal.ifm-geomar.de/group/transbrom/>) und stehen zur gemeinsamen weiteren Auswertung der Daten zur Verfügung.

Zur Langzeitarchivierung werden sie im Jahr 2012 in das vom AWI World Data Center for Marine Environmental Sciences (WDC-MARE) in das Publishing Network for Geoscientific & Environmental Data PAGAEA eingetragen und stehen damit auch anderen interessierten Wissenschaftlern und der Öffentlichkeit zur Verfügung.

### **XIII. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse**

Die Erkenntnisse des TransBrom Sonne Transit im Westpazifik, die erste interessante Ergebnisse aus dieser unerforschten Ozeanregion lieferten, werden in die Expedition SO218 (Singapur-Manila vom 14. bis zum 30. November 2011) einfließen. Diese Schiffsexpedition wird in den küstennahen Regionen des Westpazifik im November durchgeführt, da 1) die Küsten eine bedeutende Rolle für das Vorkommen und die Emissionen von kurzlebigen halogenierten Spurengasen spielen und 2) dem Nordhemisphären Winter eine besondere Bedeutung für den Transport in die Stratosphäre zukommt.

Die Untersuchungen finden im Rahmen des EU-Projektes SHIVA: Stratospheric Halogens in a Varying Atmosphere) statt. Es werden zusätzlich zu den Schiffsmessungen (ähnlich wie bei TransBrom Sonne) Untersuchungen der oberen Atmosphäre mit dem deutschen Forschungsflugzeug Falcon, küstennahe Messungen mit zwei kleinen lokalen Booten, die Proben mit FS Sonne austauschen werden, sowie Messungen auf einer Küstenstation durchgeführt. Für diese Reise wurde ebenfalls ein unterstützender BMBF-Antrag gestellt (Kennzeichen 03G0218A), in dem im Besonderen die Zusammenarbeit mit den asiatischen Kollegen vor Ort gefördert wird.

### **XIV. Anhang**

Folgende Arbeiten sind dem Abschlussbericht als Anlage beigefügt:

Tegtmeier, S., Krüger, K., Quack, b., Pisso, I., and A. Stohl (2011) Bridging the gap between halocarbon emissions and upper air concentrations

S. Brinckmann, A. Engel, H. Bönisch, B. Quack, and E. Atlas (2011) Short-lived brominated species – observations in the source regions and the tropical tropopause layer, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 11, 22199-22245, 2011