

Deutscher Wetterdienst



Berichte des Deutschen Wetterdienstes

205

**Beiträge zur Rolle des
natürlichen Schwefelkreislaufs
in der Atmosphäre**

von
Harald Berresheim

Zur Herstellung dieses Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

Von der Brandenburgisch-Technischen Universität Cottbus im Januar 1998 angenommene
Habilitationsschrift.

Gutachter: Prof. D. Möller, Brandenburgisch-Technische Universität Cottbus
Prof. M. Andreae, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz
Prof. G. Gravenhorst, Georg-August Universität, Göttingen

ISSN 0072-4130

ISBN 3-88148-344-6

Alle Rechte vorbehalten. Nachdruck, auch auszugsweise, verboten. Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Deutschen Wetterdienstes in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm, oder ein anderes Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden. Für den Inhalt ist der Autor verantwortlich.

Herausgeber und Verlag:
Deutscher Wetterdienst
Frankfurter Str. 135
63067 Offenbach am Main

Anschrift des Autors:
Dr. Harald Berresheim
Deutscher Wetterdienst
GB Forschung und Entwicklung
Meteorol. Observatorium Hohenpeißenberg
Albin-Schwaiger-Weg 10
82383 Hohenpeißenberg

Inhaltsverzeichnis

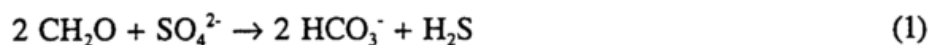
	Seite	
1	EINLEITUNG	5
1.1	Physikalische und chemische Eigenschaften von Schwefelverbindungen	6
1.2	Die wichtigsten Prozesse im atmosphärischen Schwefelkreislauf	9
1.3	Globale Massenflussbilanzen des atmosphärischen Schwefels	14
2	PROBLEMSTELLUNGEN UND FORTSCHRITTE IN DER ATMOSPHERISCHEN SCHWEFELFORSCHUNG - EINE ÜBERSICHT	18
2.1	Atmosphärische Prozesse und biogeochemischer Schwefelkreislauf	18
2.2	Relative Bedeutung natürlicher und anthropogener Schwefelquellen	19
2.3	Messtechnische Entwicklungen	23
2.4	Reaktionsmechanismen, Partikelbildung und Klima	25
3	ENTWICKLUNG UND ANWENDUNG VON MESSVERFAHREN	28
3.1	Gas- und ionenchromatographische Methoden	28
3.2	Das SI/CI/MS-Verfahren: Messung biogener Schwefelgase im Ultraspurenbereich	38
4	MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER SCHWEFELVERBINDUNGEN ÜBER NATÜRLICHEN QUELLGEBIETEN	54
4.1	Süditalienische Vulkane	54
4.2	Kontinentale Biotope	63
4.2.1	Amazonasgebiet	64
4.2.2	Feuchtgebiete im Südosten der USA	65
4.2.3	Subtropischer Nadelwald	71
4.3	Marine Atmosphäre	74
4.3.1	Nordatlantik	75
4.3.2	Nordpazifik	82
4.3.3	Australisch-Indischer Ozean	86
4.3.4	Südpolarmeer	90
4.3.5	Nordwestküste der USA	98
4.3.6	Antarktische Küste (Palmer Station)	103
4.4	Vergleich mit anderen vorliegenden Messungen	112
4.4.1	Dimethylsulfid, DMS	112

	Seite	
4.4.2	Schwefelwasserstoff, H ₂ S	116
4.4.3	Carbonylsulfid, OCS	117
4.4.4	Andere reduzierte Schwefelverbindungen	118
4.4.5	Schwefeldioxid, SO ₂	119
4.4.6	DMSO und DMSO ₂	120
4.4.7	H ₂ SO ₄ und MSA in der Gasphase und im natürlichen Aerosol	121
5	ABSCHÄTZUNG DES BEITRAGS NATÜRLICHER QUELLEN ZUM GLOBALEN ATMOSPHERISCHEN SCHWEFELHAUSHALT	124
5.1	Vulkanische Exhalationen	124
5.2	Südpolarmeer und globale DMS-Emission aus Ozeanen	129
5.3	Feuchtgebiete	133
5.4	Böden und Pflanzen	134
5.5	Zusammenfassung: Globale Quellstärken spezifischer natürlicher Schwefelverbindungen	135
6	UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER DMS- OXIDATION IN DER MARINEN HINTERGRUNDATMOSPHERE	138
7	MÖGLICHE AUSWIRKUNGEN AUF DAS GLOBALKLIMA	149
7.1	Der atmosphärische Schwefelkreislauf und die Gaia-Hypothese	149
7.2	Der indirekte Klimaeffekt: DMS, Sulfataerosol und Wolkenalbedo	152
7.3	Der direkte Klimaeffekt: Strahlungsrückstreuung durch troposphärisches Sulfataerosol	166
7.4	Die stratosphärische Sulfatschicht oder „Junge“-Schicht	171
8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	174
	Literaturverzeichnis	180
	Danksagung	202

1. EINLEITUNG

Schwefel ist ein lebenswichtiges Element auf unserer Erde. Lebende Organismen (einschliesslich Pflanzen) nehmen Schwefel aus ihrer Umgebung auf, hauptsächlich in Form von Sulfat oder schwefelhaltigen Aminosäuren. Bei der sogenannten *assimilativen* Sulfatreduktion in Mikroorganismen (Bakterien, Pilzen, Algen) und Pflanzen wird Sulfat bei der Synthese von Aminosäuren und Proteinen biochemisch verarbeitet. Hierbei wird Energie gespeichert und das Zellwachstum gefördert. Tier und Mensch besitzen nicht die Fähigkeit zur assimilativen Sulfatreduktion und müssen daher ihren Bedarf an entsprechenden Aminosäuren durch Aufnahme von Mikroorganismen und Pflanzennahrung decken. Wichtige schwefelhaltige Aminosäuren sind Cystin, Cystein und Methionin. Bestimmte Meeresalgen produzieren bei dieser Synthese das Abfallprodukt Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP). Daraus entsteht das wichtige Schwefelgas Dimethylsulfid (CH_3SCH_3 , abgekürzt: DMS) [Liss et al., 1993; Challenger, 1951], dessen atmosphärischer Kreislauf in der vorliegenden Arbeit noch eingehend besprochen wird.

In einem anderen biochemischen Prozess, der sogenannten *dissimilativen* Sulfatreduktion, wird Sulfat ebenfalls zur Energiegewinnung genutzt. Dieser Prozess spielt sich jedoch ausschliesslich unter anaeroben Bedingungen ab, z.B. in der Erdkruste, wo spezielle Mikroorganismen aus Redoxreaktionen Energie gewinnen und dabei das Sulfat als Elektronenakzeptor einsetzen (anstelle des fehlenden Sauerstoffs). Dies spielt eine zentrale Rolle bei der mikrobiologischen Zersetzung von totem organischem Material. Symbolisch kann man diesen Prozess durch folgende Gleichung darstellen:



Hierbei wird als schwefelhaltiges Abfallprodukt hauptsächlich Schwefelwasserstoff (H_2S) gebildet. Innerhalb der Erdkruste reagiert H_2S weiter mit Eisenmineralien zu Pyrit (FeS) und mit organischen Substanzen zu Polyschwefelverbindungen. Diese zuletzt genannte Reaktionsfolge ist hauptverantwortlich für das Vorkommen von Schwefel in fossilen Rohstoffen wie Öl, Erdgas und Kohle [Orr und White, 1990].

1.1. Physikalische und chemische Eigenschaften von Schwefelverbindungen

Vom Schwefel sind vier natürliche stabile Isotope bekannt, die in folgender Häufigkeit, geordnet nach Atomgewichten, auftreten: 32 (95.0%), 33 (0.76%), 34 (4.22%) und 36 (0.014%). Daraus ergibt sich ein mittleres Atomgewicht von 32.064. Atmosphärische Schwefelverbindungen weisen, bedingt durch ihre Herkunft (z.B. Verbrennung von Kohle oder Öl, Seesalz, Vulkanismus, biogene Emissionen) und aufgrund bestimmter Fraktionierungsprozesse, unterschiedliche Isotopenverhältnisse auf [Thode, 1991].

Schwefel tritt in der Atmosphäre auch in verschiedenen Oxidationszuständen auf, hauptsächlich als S(-2), S(+4) und S(+6). Diese drei Oxidationsstufen sind zum Beispiel in vulkanischen Exhalationen enthalten. Alle natürlichen Schwefelquellen, außer Vulkanen, emittieren primär fast ausschliesslich S(-2), also *reduzierte* Verbindungen, in die Atmosphäre. Im Gegensatz dazu enthalten anthropogene Schwefelemissionen hauptsächlich *oxidierte* Verbindungen wie Schwefeldioxid (SO_2) und Sulfat (SO_4^{2-}), die in bedeutenden Mengen bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen. Eine Übersicht über bisher in der Atmosphäre identifizierte Schwefelverbindungen und deren physikalische und chemische Eigenschaften geben die Tabellen 1 und 2. Mit Ausnahme der Hydroxymethansulfonsäure (HMSA) sind in Tab. 1 nur gasförmige Verbindungen aufgeführt.

Von den in Aerosolpartikeln und Hydrometeoren (Wolken-, Nebel-, Regentropfen) in ionischer Form vorliegenden Verbindungen wären hier vor allem die anorganischen Sulfate (XSO_4) hinzuzufügen, also die Salze der Schwefelsäure. Diese repräsentieren einen wesentlichen Teil der Gesamtschwefelmasse in der Atmosphäre. Zu den wichtigsten Sulfaten in der Troposphäre zählen Na_2SO_4 , CaSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, und NH_4HSO_4 . Die zuletzt genannten Ammoniumverbindungen resultieren aus der Neutralisation bzw. partiellen Neutralisation von H_2SO_4 mit NH_3 . Global gesehen ist biogener Ammoniak das bedeutendste alkalische Gas in der Atmosphäre. Ionische Schwefelkomponenten, die aus der Absorption und Dissoziation gasförmiger Verbindungen in der wässrigen Phase entstehen, sind in Tab. 2 durch Angabe entsprechender Henry-Konstanten, K_H , und pK-Werte berücksichtigt.

Table 1. Currently Identified Atmospheric Sulfur Compounds

Structure and Name	Symbol	Structure and Name	Symbol
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ HYDROGEN SULFIDE	(H ₂ S)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO} - \text{S} - \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ SULFURIC ACID	(H ₂ SO ₄)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ DIMETHYL SULFIDE	(DMS)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{S} - \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ METHANE SULFONIC ACID	(MSA)
$\text{S} = \text{C} = \text{S}$ CARBON DISULFIDE	(CS ₂)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ DIMETHYL SULFONE	(DMSO ₂)
$\text{O} = \text{C} = \text{S}$ CARBONYL SULFIDE	(OCS)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{S} - \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ MONOMETHYL SULFATE	(MMSO ₄)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{S} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \quad \diagdown \quad / \\ \text{S} \quad \text{S} \\ / \quad \diagdown \quad / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ DIMETHYL DISULFIDE	(DMDS)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{S} - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ DIMETHYL SULFATE	(DMSO ₄)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ METHYL MERCAPTAN	(MeSH)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{S} - \text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ HYDROXYMETHANE SULFONIC ACID	(HMSA)
$\text{O} = \text{S} = \text{O}$ SULFUR DIOXIDE	(SO ₂)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ BIS-HYDROXYMETHYL SULFONE	(BHMSO ₂)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \\ \\ \text{O} \end{array}$ DIMETHYL SULFOXIDE	(DMSO)		

Table 2. Physical and Chemical Properties of Atmospheric Sulfur Compounds.

Symbol	Mol. wt.	m.p. °C	b.p. °C	$K_H(25^\circ\text{C})$ mole L ⁻¹ atm ⁻¹		pK ₁		pK ₂
<i>Reduced Sulfur</i>								
H ₂ S	34.08	-85.5	-60.7	0.102	[MH]	6.98	[MH]	17.1 [G]
DMS	62.13	-98.3	37.3	0.559	[DW]			
CS ₂	76.14	-111.5	46.2	0.044	[AD]	hb		
OCS	60.08	-138.2	-50.2	0.021	[AD]	hb		
DMDS	94.20	-84.7	109.7	0.909	[AD]			
MeSH	48.11	-123.0	6.2	0.394	[AD]	10.70		
<i>Lower Oxysulfur</i>								
SO ₂	64.07	-72.7	-10	1.42	[M]	1.86	[HUE]	7.20 [SI]
DMSO	78.13	18.4	189	9.74E4	[WB]	32-33	[SJ]	
<i>Higher Oxysulfur</i>								
H ₂ SO ₄	98.08	10.4	330	> 1E9	e;[RO,A]	-3		1.96
MSA	96.10	20	167 #	6.5E13/mH ⁺	[CB]	-1.86	[CW]	
DMSO ₂	94.13	110	238	1E5-1E6	e;[W]	st	e	
MMSO ₄	112.10	<-30	130-140 d	< 1E5	e;[HE]	dis	[HE]	
DMSO ₄ *	126.13	-31.7	188.5 d	< 1E5	e;[HE]	hm	[HE]	
HMSA	112.10	?	ust	ug	e;[HE]	< 0	[JH]	11.28 [BEH]
BHMSO ₂	126.13	?	ust	> 1E5	e;[HE]	< 0	e	?

All data from Lide (1991), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed., Boca Raton, Fla; and Dean (1992), *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., McGraw-Hill, NY; unless specific references are given in brackets. Henry's law constants (K_H) refer to physical solubility in pure water. An operational constant is given for MSA [CB] following [BD]; mH⁺ is the molal H⁺ concentration.

at 10 mm Hg; * mutagen and suspected carcinogen; K_H estimated from solubility and/or vapor pressure data given in associated references; e = estimate based on indicated literature; d = decomposes, hb = hydrolyzes to form bisulfide [J,AC], hm = hydrolyzes to form MMSO₄ and H₂SO₄, dis = disproportionates into DMSO₄, ug = occurrence in atmospheric gas phase unknown, st = stable, ust = unstable.

[AD] Adewuyi (1989), in *Biogenic Sulfur in the Environment*, Saltzman and Cooper (eds.), ACS Symp. Ser. 393, 529, Am. Chem. Soc., Washington, DC; [AC] Adewuyi and Carmichael (1987), *Environ. Sci. Technol.*, 21, 170; [A] Ayers et al. (1980), *Geophys. Res. Lett.*, 7, 433; [BEH] Betterton et al. (1988), *Environ. Sci. Technol.*, 22, 92; [BD] Brimblecombe and Dawson (1984), *J. Atmos. Chem.*, 2, 95; [CW] Clark and Woodward (1966), *Trans. Faraday Soc.*, 62, 2226; [CB] Clegg and Brimblecombe (1985), *Sci. Technol. Lett.*, 6, 269; [DW] Dacey, et al. (1984), *Geophys. Res. Lett.*, 11, 991; [G] Giggenbach (1971), *Inorg. Chem.*, 10, 1333; [HE] Hansen and Eatough (1991); [HUE] Huss and Eckert (1977), *J. Phys. Chem.*, 81, 2268; [JH] Jacob and Hoffmann (1983), *J. Geophys. Res.*, 88, 6611; [J] Johnson (1981), *Geophys. Res. Lett.*, 8, 938; [M] Maahs (1983), *J. Geophys. Res.*, 88, 10721; [MH] Millero and Hershey (1989), in *Biogenic Sulfur in the Environment*, Saltzman and Cooper (eds.), ACS Symp. Ser. 393, 282, Am. Chem. Soc., Washington, DC; [R] Roedel (1979), *J. Aerosol Sci.*, 10, 375; [SI] Sillen (1964), *Stability Constants of Metal-Ion Complexes. I. Inorganic Ligands*, 2nd ed., Chem. Soc. (London) Special Publ. 17; [SJ] Stewart and Jones (1967), *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5069; [WB] Watts and Brimblecombe (1987), *Environ. Technol. Lett.*, 8, 483; [W] Watts et al. (1990).

1.2. Die wichtigsten Prozesse im atmosphärischen Schwefelkreislauf

Schwefelhaltige Verbindungen mit der höchsten Oxidationsstufe S(+6) sind unter atmosphärischen Bedingungen chemisch relativ inert. Im Gegensatz dazu reagieren S(-2) und S(+4) - Verbindungen in der Atmosphäre insbesondere mit Oxidantien wie dem Hydroxyl-Radikal (OH) und - in der wässrigen Phase - mit Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und Ozon (O₃). Die Verteilung und Lebensdauer der S(-2) und S(+4) - Verbindungen in der Atmosphäre werden somit weitgehend durch chemische Prozesse kontrolliert.

Aber auch physikalische Prozesse spielen eine wichtige Rolle im atmosphärischen Schwefelkreislauf. Vergleicht man die einzelnen Henry-Konstanten in Tab. 2, so lässt sich ableiten, dass mit zunehmender Oxidationsstufe die (Wasser-)Löslichkeit von Schwefelverbindungen steigt. Reduzierte Verbindungen liegen daher vornehmlich in der Gasphase vor, während die S(+6) - Verbindungen hauptsächlich in Aerosolpartikeln und Tröpfchen zu finden sind. Gasförmige S(+6) - Verbindungen zeichnen sich durch extrem niedrige Dampfdrucke (bzw. hohe Siedepunkte) aus, insbesondere H₂SO₄ und Methansulfonsäure (MSA). Unter atmosphärischen Bedingungen lagern sich diese Gase daher sehr effektiv an die Oberfläche von Aerosolpartikeln an, insbesondere an Partikel im sogenannten Akkumulationsbereich (Durchmesser: 0.1 - 1 µm). Sind diese Partikel jedoch nur spärlich vorhanden, so können durch Kollision S(+6)-haltiger Moleküle untereinander und/oder mit anderen Gasmolekülen wie Wasserdampf und Ammoniak auch neue Aerosolpartikel mit Durchmessern von etwa einem Nanometer (nm) entstehen. Durch Adsorption weiterer Gasmoleküle können diese Partikel bis in den µm-Bereich wachsen. Beide hier dargestellten Prozesse (Anlagerung an Aerosolpartikel und Neubildung von Partikeln durch Kondensation) werden im Englischen mit dem Begriff "gas-to-particle conversion" bezeichnet. Ihre Bedeutung wird im folgenden noch ausführlich diskutiert.

Allgemein gilt in erster Näherung, dass die chemische Reaktivität atmosphärischer Schwefelkomponenten im umgekehrten Verhältnis zur Schwefeloxidationszahl steht. Reduzierte Schwefelgase werden in der Gasphase rasch durch Reaktion mit OH oder auch anderen Radikalen wie NO₃ oxidiert und grösstenteils innerhalb der unteren Troposphäre abgebaut. Die atmosphärischen Verweilzeiten reduzierter Schwefelverbindungen in der troposphärischen Grenzschicht betragen im Mittel einige Stunden bis zu wenigen Tagen, können aber in polaren Breiten und in der freien Troposphäre eine Woche und mehr

erreichen. Dies hängt vor allem von der jeweiligen Temperatur und der mittleren OH-Konzentration ab. Neue Erkenntnisse über diese Zusammenhänge werden ausführlich in Kap. 4-6 vorgestellt und diskutiert. Eine Ausnahme bildet das reaktionsträge Carbonylsulfid (OCS), das aufgrund seiner langen Lebensdauer durch Diffusion bis in die Stratosphäre gelangen kann. Die mittlere Verweilzeit von OCS in der unteren Atmosphäre (Troposphäre + Stratosphäre) wird derzeit auf etwa 2-4 Jahre geschätzt [Chin und Davis, 1993; 1995; Khalil und Rasmussen, 1984]. Die Verweilzeiten der meisten S(+6) - Komponenten werden im wesentlichen über ihren physikalischen Abbau durch trockene und nasse Deposition kontrolliert. Typisch hierfür ist ein Zeitraum von einigen Tagen, der hauptsächlich aus der nassen Deposition (Niederschlag) resultiert [Möller, 1995].

Abb. 1 gibt einen schematischen Überblick über die wichtigsten Prozesse im atmosphärischen Schwefelkreislauf. Weitere, hier nicht dargestellte Prozesse, die entweder periodisch oder in relativ kurzen Zeiträumen auftreten, können ebenfalls regionale und globale Bedeutung erlangen. Hierzu zählen insbesondere die Biomassenverbrennung als regionale Schwefelquelle und der rasche Vertikaltransport von Schwefelverbindungen in die obere Troposphäre durch konvektive Systeme wie Cumulonimben oder großskalige Wirbelstürme. Wie bereits im letzten Abschnitt erwähnt, können sich die Verweilzeiten und Konzentrationen von Schwefelverbindungen mit der Höhe um mehrere Größenordnungen ändern (s. z.B. Möller [1995]). Die Darstellung in Abb. 1 enthält hier keine höhenproportionale Skala und ist daher rein qualitativ zu verstehen.

Wie Abb. 1 zeigt, emittieren anthropogene Quellen hauptsächlich SO_2 in die Atmosphäre, während natürliche Quellen hauptsächlich DMS, H_2S , OCS und CS_2 abgeben. Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, stellen Vulkane eine Ausnahme unter den natürlichen Quellen dar, da sie neben H_2S auch bedeutende Mengen an SO_2 emittieren. Das als Seesalz, Staub und durch Vulkanismus und industrielle Abgase in die Atmosphäre injizierte Sulfataerosol besteht meist aus relativ grossen Partikeln mit Durchmessern von einigen μm . Diese setzen sich nach einem Transport von meist nur einigen hundert Kilometern durch Sedimentation wieder an der Erdoberfläche ab, es sei denn, sie gelangen durch Stürme oder heftige Vulkanausbrüche in die obere Troposphäre oder sogar in die Stratosphäre. Dagegen können sub- μm -Sulfatpartikel in der unteren Troposphäre mehrere Tage und in der Stratosphäre sogar einige Jahre verweilen, bevor sie durch physikalische Prozesse wieder aus der Atmosphäre entfernt werden.

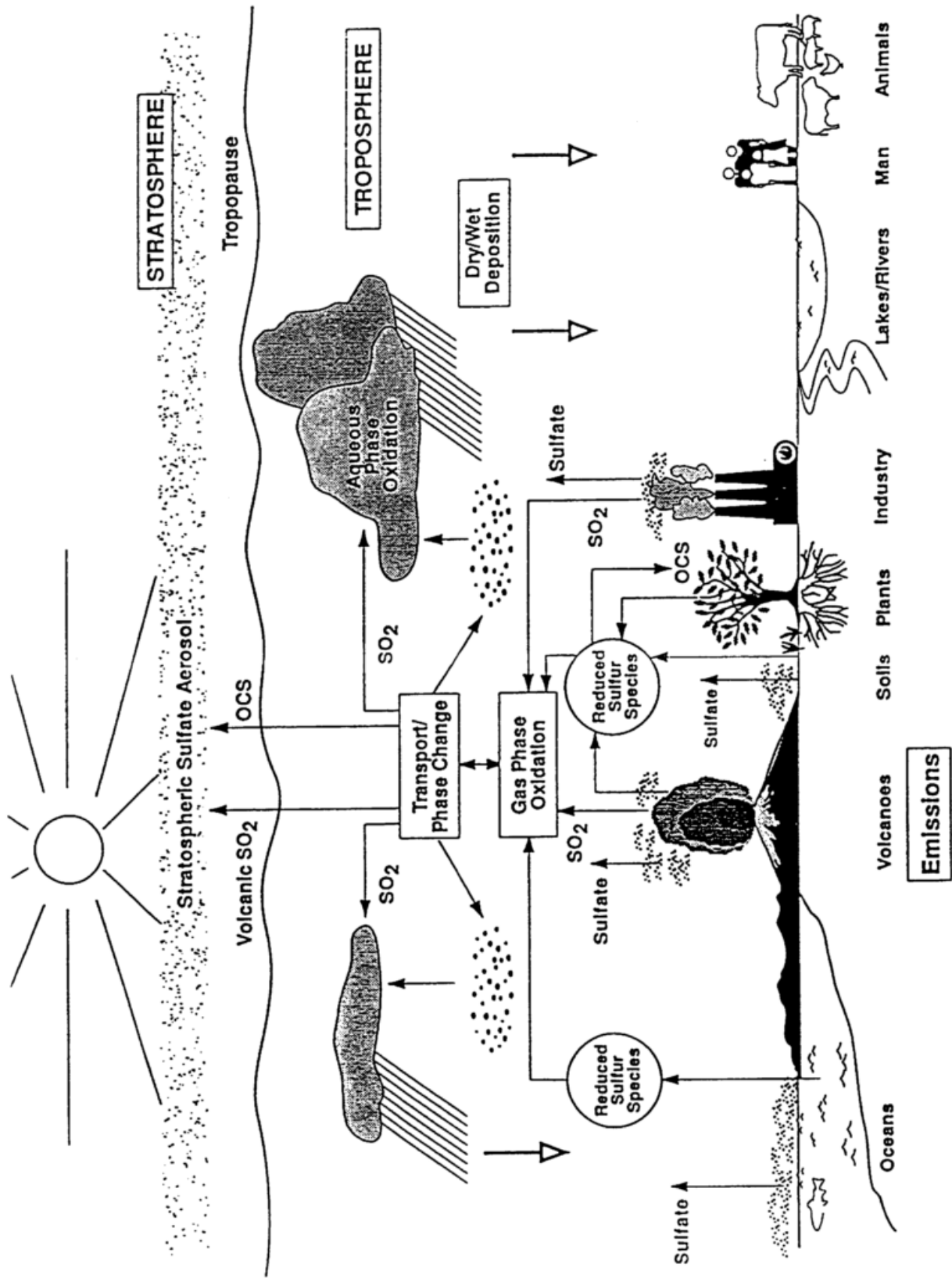


Abb. 1: Darstellung der wichtigsten Prozesse im atmosphärischen Schwefelkreislauf.

Abb. 2 vermittelt einen Überblick über die wichtigsten Reaktionswege und chemischen Senken reduzierter Schwefelverbindungen in der Atmosphäre. Nach bisherigen Erkenntnissen entsteht das feinverteilte sub- μm -Sulfataerosol überwiegend aus einer indirekten Quelle, nämlich der Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen und SO_2 in der Gasphase, gefolgt vom Prozess der "gas-to-particle conversion" (s. Kap. 1.1). Die Bedeutung der sub- μm -Sulfatpartikel liegt vor allem darin, dass sie eine wichtige, möglicherweise sogar die bedeutendste Quelle von Wolkenkondensationskernen ("cloud condensation nuclei", CCN) in der Atmosphäre darstellen [Twomey, 1971] und somit eng mit der Bildung von Wolken, Nebel und Niederschlag verknüpft sind. Ausserdem streuen sie sehr effektiv die solare Strahlung und haben einen potentiell bedeutenden Einfluss auf das globale Klima (s. Kap. 7).

Neben der Partikelbildung aus der Gasphase kann auch die Oxidation von SO_2 in Wolken- und Nebeltröpfchen zu einem feinverteilten Sulfataerosol führen, das im Anschluss an die Verdampfung der Tröpfchen als Residuum entsteht. Der Mechanismus der SO_2 -Absorption und Oxidation in der wässrigen Phase wurde in zahlreichen Studien erforscht und z.B. von Martin [1984] zusammenfassend beschrieben. Die mit diesem Mechanismus verbundenen Prozesse tragen wesentlich zur Säurebildung im Niederschlag bei ("saurer Regen"). Die ersten beiden Teilprozesse, Absorption von SO_2 und Dissoziation in der flüssigen Phase, sind reversible Reaktionen:



Die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten sind in Tab. 2 aufgelistet. Der SO_2 -Absorption sind bei zunehmender Versauerung der flüssigen Phase Grenzen gesetzt. Jedoch kann bei gleichzeitiger Absorption von NH_3 der pH-Wert erhöht bzw. bis zu einem bestimmten Grad stabilisiert werden, wodurch eine weitere Aufnahme von SO_2 möglich wird. Diese chemische Pufferwirkung des Ammoniaks spielt für die Gesamtmasse und Umsetzung des Schwefels in atmosphärischen Hydrometeoren eine sehr wichtige Rolle. Die anschliessende (irreversible)

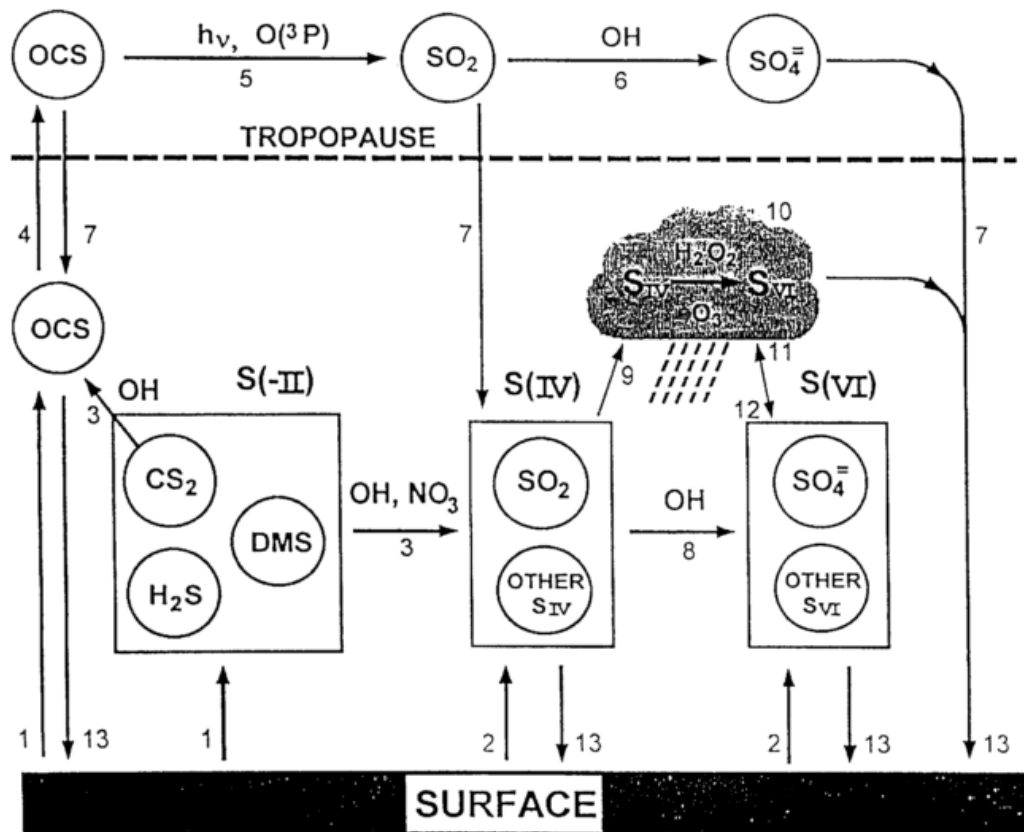
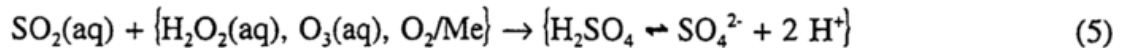


Abb. 2: Schematische Darstellung der wichtigsten Transport- und Reaktionsmechanismen im atmosphärischen Schwefelkreislauf:

- (1) Emission der reduzierten Verbindungen DMS, H₂S, CS₂ und OCS
- (2) Emission der oxidierten Verbindungen S(+4) und S(+6)
- (3) Oxidation von DMS, H₂S und CS₂ durch OH und von DMS durch NO₃ in der Troposphäre
- (4) Transport von OCS in die Stratosphäre (Injektion von vulkanischem SO₂ hier nicht dargestellt)
- (5) Photolyse von OCS oder Reaktion mit O(³P) und Bildung von SO₂ in der Stratosphäre
- (6) Oxidation von SO₂ in der Stratosphäre
- (7) Rückfluss von stratosphärischem OCS, SO₂ und Sulfat in die Troposphäre
- (8) Oxidation von SO₂ und anderen S(+4) - Verbindungen durch OH in der Troposphäre
- (9) Absorption von S(+4) - hauptsächlich SO₂ - in Hydrosol (Wolken-, Nebel-Regentropfchen, Tau, feuchte Aerosolpartikel)
- (10) Flüssigphasenoxidation von S(+4) durch H₂O₂(aq), O₃(aq) und/oder O₂ (in Gegenwart katalytischer Übergangsmetallionen)
- (11) Absorption und/oder Kondensationswachstum von S(+6) - Aerosol (hauptsächlich Sulfat)
- (12) Verdampfen von Wolkenwasser mit Entstehung eines S(+6) - reichen Residuumaerosols
- (13) Trockene/nasse Deposition von S(+4), S(+6) und OCS

SURFACE repräsentiert Oberflächenquellen und -senken.

Oxidation des im Wasser gelösten $\text{SO}_2(\text{aq})$ ($= \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$) zu Schwefelsäure hat eine weitere Versauerung der flüssigen Phase zur Folge aufgrund der nahezu vollständigen Dissoziation von H_2SO_4 :



Die Hauptoxidantien bei diesem Prozess sind gelöstes Ozon und Wasserstoffperoxid. Die in Gl. (5) dargestellte Reaktion ist jeweils erster Ordnung bzgl. $\text{SO}_2(\text{aq})$, $\text{O}_3(\text{aq})$ und $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. Die Oxidation durch Ozon zeigt eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert und dominiert oberhalb von pH 5. Im Gegensatz dazu hängt die H_2O_2 -Reaktion nur geringfügig vom pH ab und dominiert bei niedrigeren pH-Werten. Daraus ergibt sich, dass die Bildungsrate für Schwefelsäure in atmosphärischen Hydrometeoren selbst bei pH-Werten um 2-3 noch beträchtlich sein kann, vorausgesetzt, dass die Reaktion nicht durch einen Mangel an H_2O_2 oder durch Massentransferprozesse [Schwartz, 1984] oder auch durch chemische Inhibitoren limitiert wird.

Im Vergleich zur Oxidation durch H_2O_2 und O_3 spielt die durch Schwermetalle (Me) katalysierte Autoxidation von $\text{SO}_2(\text{aq})$ nur in anthropogen belasteter Luft eine signifikante Rolle. Allerdings kann diese Reaktion auch in der unbelasteten Atmosphäre durch ihre Wirkung in Nebeltröpfchen und feuchten Aerosolpartikeln an Bedeutung gewinnen. Diese Tröpfchen bzw. Partikel besitzen einen vergleichsweise niedrigen Flüssigwassergehalt und weisen daher oft um Größenordnungen höhere Metallkonzentrationen in der Flüssigphase auf als z.B. Wolken- oder Regentropfen. Wie Berresheim und Jaeschke [1986; 1982] experimentell nachwiesen, können in solchen hochkonzentrierten Mischphasen katalytische $\text{SO}_2(\text{aq})$ -Reaktionsraten erreicht werden, die mit denen der H_2O_2 -Oxidation von $\text{SO}_2(\text{aq})$ in Wolkentröpfchen vergleichbar sind.

1.3. Globale Massenflussbilanzen des atmosphärischen Schwefels

Tabelle 3 zeigt neuere Abschätzungen der Gesamtschwefelflüsse aus natürlichen und anthropogenen Quellen, die sich auf zahlreiche Messungen in den vergangenen zwei Jahrzehnten stützen. Eine noch detailliertere Abschätzung, die zusätzlich den relativen Beitrag spezifischer Schwefelverbindungen berücksichtigt und zum Teil auf eigenen Messungen

Tab. 3. Abschätzungen globaler Gesamtschwefelflüsse in die Atmosphäre (Tg S/Jahr)

Quelle	A	B	C	D	E	F	G
Ozeane ¹	21.7	19.7	36 ± 20	19 - 58	15.4	12	16
Vulkane	6.7	9.2	10 ± 5	7.4-9.3	9.3	9	8.5
Terrestrisch ²	0.9	1.2	1 - 4	3.8-4.3	0.3	1	1
Verfeuerung fossiler Brennstoffe, Industrie	65.1	92.4	-	-	76.8	78	70
Biomassenverbrennung	2.3	3.0	2 - 3	2.8	2.2	2	2.5
<i>Summe der Emissionen</i>							
Natürlich	29.3	30.1	48 ± 27	30 - 72	25	22	25.5
Anthropogen	67.4	95.4	-	-	79	80	72.5
TOTAL	96.7	125.5	-	-	104	102	98

¹ ohne Seesalzsulfat; ² Feuchtgebiete (Moore, Sümpfe, Schlickwatt), Pflanzen, Böden; ohne Staubsulfat

A: Chin et al. [1996], B: Pham et al. [1995], C: Möller [1995], D: Andreae u. Jaeschke [1992],
E: Bates et al. [1992a], F: Spiro et al. [1992], G: Langner u. Rodhe [1991].

Table 4. Global Sulfur Deposition Fluxes Estimated by Different Authors (Tg S yr⁻¹)

Region	Warneck (1988)	Brimblecombe et al. (1989)	Langner and Rodhe (1991) ^a	Andreae and Jaeschke (1992)
Continents	71 (SO ₂) ^b 42 (Nss-SO ₄) ^c 15 (seasalt)	33 (dry; SO ₂ : 17, total SO ₄ : 16) 51 (wet; total S)	33 (SO ₂ ; dry) 19 (SO ₂ ; wet)	28 (SO ₂ ; dry) 5 (total SO ₄ ; dry) 70 (total SO ₄ ; wet) 15 (seasalt; dry + wet)
Oceans	15 (SO ₂) 28 (Nss-SO ₄) 135 (seasalt)	28 (dry; SO ₂ : 11, total SO ₄ : 17) 230 (wet; total S)	7 (Nss-SO ₄ ; dry) 38 (Nss-SO ₄ ; wet)	5 (SO ₂ ; dry) 13 (Nss-SO ₄ ; dry) 65 (Nss-SO ₄ ; wet) 68 (seasalt; dry) 110 (seasalt; wet)
Total	306 156 ^e	342 178 ^d	97 ^d	379 186 ^e

"Dry" and "wet" refer to dry and wet deposition fluxes.

^aTotal (continental + oceanic) deposition fluxes.

^bDry deposition of SO₂ removes 50% of total S in urban and regionally polluted air.

^cIncludes 3 Tg S yr⁻¹ from oceans.

^dBoth seasalt and soil dust fluxes excluded.

^eSeasalt flux excluded.

beruht, ist in Kap. 5.5 (Tab. 26) dargestellt und wird darin ausführlich diskutiert [Berresheim et al., 1995a]. Ungefähr 95% der globalen Biomassenverbrennung wird heute durch den Menschen verursacht [Bates et al., 1992a]. Daher wurde diese Kategorie in Tab. 3 und Tab. 26 den anthropogenen Emissionen zugerechnet. Allgemein zeigen natürliche Schwefel-emissionen relativ hohe zeitliche und räumliche Schwankungen, die eine globale Extrapolation einzelner Messungen sehr problematisch macht. Andererseits konnten die globalen Abschätzungen aufgrund einer zunehmenden Zahl von Messungen fortlaufend verbessert werden. Obwohl einige der in Tab. 3 aufgeführten Schätzwerte immer noch grosse Unsicherheiten beinhalten, gelten heute Ozeane und Vulkane als die wichtigsten natürlichen Quellen im globalen atmosphärischen Schwefelhaushalt. Im Gegensatz dazu sind Emissionen biogener Schwefelverbindungen aus kontinentalen Quellen (Feuchtgebiete, Pflanzen und Böden) von nur lokaler oder regionaler Bedeutung. Die derzeitigen Abschätzungen zeigen, daß die ozeanische Emission von DMS die bedeutendste Quelle für biogenen Schwefel in der Atmosphäre darstellt, während bis Anfang der 80er Jahre diese Rolle noch dem H₂S zugeschrieben wurde.

Zur Schliessung der Bilanz im atmosphärischen Schwefelhaushalt nimmt man in Modellen meist an, dass der Schwefel hauptsächlich in Form von SO₂ und Sulfat zur Erdoberfläche zurückkehrt (Abb. 1 und 2). Neuere Schätzungen der trockenen und nassen Depositionsraten von SO₂ und Sulfat sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die Deposition anderer Schwefelverbindungen wird als vernachlässigbar betrachtet. Diese Annahme wird auch durch viele Feldmessungen unterstützt. Zum Beispiel berechnete Bürgermeister [1991], daß die Depositionsrate von MSA im Vergleich zu der des Nicht-Seesalz-Sulfats (NSS; zur Definition von NSS s. Kap. 2.3) über dem Atlantik zwischen 50°N und 30°S nur etwa 5% beträgt. Lediglich in hohen Breitengraden können die Depositionsraten beider Komponenten vergleichbare Werte annehmen (s. Kap. 4.3.4, 4.3.6). Auch die Aufnahme von OCS durch Pflanzen (0.23 Tg S/Jahr; Chin und Davis [1993]; s. Kap. 5.4) fällt im Hinblick auf die Gesamtmassenbilanz des atmosphärischen Schwefels nicht ins Gewicht.

Fasst man die in Tab. 3 und 4 aufgeführten Modellrechnungen zusammen, so lassen die Ergebnisse annähernd ein globales Gleichgewicht zwischen Quellen und Senken des atmosphärischen Schwefels erkennen. Man geht heute davon aus, dass alle bedeutenden Quellen und Senken bekannt sind und in den Abschätzungen berücksichtigt wurden. Unter Annahme eines solchen Gleichgewichts steht z.B. die von Berresheim et al. [1995a] erstellte

Schätzung der Gesamtschwefelquellstärke (Kap. 5.5, Tab. 26) im Einklang mit dem von Langner und Rodhe [1991] berechneten Schwefeldepositionsfluss (Tab. 4). Der Beitrag des Seesalz- und Staubaerosols ist bei diesem Vergleich ausgenommen. Unter den in Tab. 4 aufgeführten Studien beinhaltet einzig das Modell von Langner und Rodhe eine relativ niedrige Schätzung für die DMS-Quellstärke: 16 Tg S/Jahr. Dieser Wert fällt in den von Berresheim et al. [1995a] geschätzten Bereich (Tab. 26). Das Modell von Langner und Rodhe unterscheidet sich ausserdem durch die Annahme einer relativ niedrigen anthropogenen Emissionsrate (67 Tg S/Jahr) und stimmt auch hierin gut mit dem in Tab. 26 geschätzten Wertebereich überein.

Die gegenwärtigen Schätzungen für die ozeanische DMS-Emission lassen sich nach Tab. 3 in zwei Bereiche gliedern, die etwa 10-25 Tg S/Jahr bzw. 20-50 Tg S/Jahr umfassen [s.a. Erickson et al., 1990; Penner et al., 1994]. Die Diskrepanz zwischen den jeweiligen Abschätzungen resultiert zum Teil aus unterschiedlichen Parametrisierungen zur Berechnung der DMS-Quellstärke. Je nach den angenommenen Werten für die entsprechenden Parameter resultiert hieraus bereits eine Streubreite der Abschätzungen um etwa den Faktor zwei. Weitere Unsicherheiten ergeben sich aus der temporären und räumlichen Variabilität der DMS-Konzentrationsverteilung im Seewasser und der den Berechnungen zugrunde gelegten Wichtung und Auswahl der Messdaten. Diese Problematik wird ausführlich in Kap. 5.2 diskutiert.

Vulkanische Schwefelemissionen können aufgrund ihrer sporadisch hohen Fluktuationen nur über einen relativ langen Zeitraum gemittelt werden. Die heutigen Abschätzungen sind um mindestens 50% unsicher (s. Kap. 5.1). Die Schätzungen für kontinentale biogene Schwefel Flüsse (einschliesslich der Emissionen aus Feuchtgebieten) beinhalten ebenfalls sehr hohe Unsicherheiten, da die entsprechenden Emissionsraten zeitlich und räumlich über mehr als 6 Grössenordnungen schwanken können [Aneja, 1990; Adams et al., 1981] (s. Kap. 4.2). Der in Tab. 26 (Kap. 5.5) für die Quellstärke von Sulfatstaub (soil dust sulfate) geschätzte Bereich von 2-4 Tg S/Jahr wurde von Andreae und Jaeschke [1992] übernommen. Andere Untersuchungen lassen hierfür wesentlich höhere Emissionsraten zu (bis zu 30 Tg S/Jahr) [Möller, 1995]. Die Unsicherheit in den entsprechenden Abschätzungen liegt bei etwa einer Grössenordnung (Faktor 10). Die Injektion von Seesalzsulfat in die Atmosphäre ist möglicherweise bisher stark unterschätzt worden (s. a. Kap. 7.2). Aufgrund einer Analyse der wenigen hierfür vorliegenden Daten schlägt Möller [1995] eine Quellstärke von 300-800 Tg

S/Jahr vor und schätzt, dass von diesem Seesalzsulfat etwa 50 Tg S/Jahr in die obere planetarische Grenzschicht (PBL) gelangen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Abschätzung der globalen natürlichen Schwefelquellstärke gegenwärtig noch mit relativ hohen Unsicherheiten behaftet ist. Selbst ohne Berücksichtigung der Sulfatstaub- und Seesalzsulfatmissionen liegen diese immer noch bei insgesamt etwa $\pm 100\%$, wobei die relativ höchsten Unsicherheiten hinsichtlich der DMS-Emission aus Ozeanen und der Emission reduzierter Schwefelverbindungen aus Böden und Pflanzen bestehen. Im Vergleich dazu beträgt die Unsicherheit bei den jüngsten Schätzungen der anthropogenen Schwefelquellstärke etwa $\pm 20\%$.

2. PROBLEMSTELLUNGEN UND FORTSCHRITTE IN DER ATMOSPHÄRISCHEN SCHWEFELFORSCHUNG - EINE ÜBERSICHT

2.1. Atmosphärische Prozesse und biogeochemischer Schwefelkreislauf

Erste systematische Messungen zum natürlichen Schwefelkreislauf in der Atmosphäre begannen in den 50er Jahren. Ein Höhepunkt dieser frühen Forschungsperiode war die Entdeckung der stratosphärischen Sulfatschicht durch C. Junge, die heute dessen Namen trägt [Junge et al., 1961] (s. Kap. 7.4). Anfang der 60er Jahre war auch schon bekannt, dass Sulfatpartikel im Grössenbereich von 0.1-1 μm Durchmesser wichtige für atmosphärische Prozesse relevante Eigenschaften haben: 1. Sie sind optisch aktiv und streuen direkt die kurzwellige solare Strahlung. 2. Sie sind ideale Kondensationskerne für die Bildung von Wolken- und Nebeltröpfchen. 3. Sie beeinflussen die Mikrostruktur von Wolken und Niederschlag und damit indirekt die Verteilung von kurz- und langwelliger Strahlungsenergie in der unteren Atmosphäre. Die Nukleation gasförmiger Schwefelsäure in Verbindung mit Wasserdampf (gas-to-particle conversion) wurde als Bildungsprozess dieser Sulfatpartikel erkannt [Doyle, 1961; Kiang und Stauffer, 1973; Mirabel und Katz, 1974; Gravenhorst, 1975]. Als Hauptquelle für die natürliche Entstehung von Schwefelsäure in der Atmosphäre wurde zunächst die biogene Emission und atmosphärische Oxidation von H_2S (mit SO_2 als Zwischenprodukt) vermutet. Noch bis Anfang der 80er Jahre wurde allgemein angenommen, dass die bakterielle Produktion von H_2S die bedeutendste natürliche Quelle von reduziertem Schwefel in der Atmosphäre darstellt. Jedoch führten Lovelock et al. [1972] bereits Anfang

der 70er Jahre erste Messungen von DMS in Seewasser durch und postulierten aufgrund ihrer Ergebnisse, daß DMS anstelle von H_2S das dominante von biogenen ozeanischen Quellen emittierte Schwefelgas sein könnte. Darüber hinaus gaben sie aber auch bereits zu bedenken, dass bei der atmosphärischen DMS-Oxidation im Vergleich zur H_2S -Oxidation die relative Ausbeute von Schwefelsäure und damit Sulfataerosol wesentlich geringer ist, da hierbei auch andere Endprodukte wie z.B. Methansulfonsäure entstehen.

Dieser Wissensstand deutete bereits auf enge Verknüpfungen zwischen der Chemie des atmosphärischen Schwefels und meteorologischen Prozessen hin. Damit waren auch grundlegende Voraussetzungen für eine umfassende Erforschung des natürlichen atmosphärischen Schwefelkreislaufs geschaffen. Der atmosphärische Schwefelkreislauf wurde zunehmend als Bestandteil eines übergeordneten "biogeochemischen" Kreislaufs verstanden. Dieser beruht auf einem intensiven Stoffaustausch und damit einer engen Kopplung zwischen Prozessen in der Atmosphäre und in anderen Reservoiren der Erde, z.B. der Biosphäre. Die Erforschung des atmosphärischen Schwefelkreislaufs entwickelte sich somit zunehmend interdisziplinär. Eine zentrale Aufgabe bestand darin, mit Hilfe von Feldmessungen, Laboruntersuchungen und Modellrechnungen den Beitrag natürlicher Quellen zum atmosphärischen Schwefelhaushalt möglichst genau zu bestimmen. Dies erforderte eine umfassende Identifizierung und Messung der geographischen Verteilung atmosphärischer Schwefelverbindungen, die Bestimmung ihrer Quellstärken und Depositionsraten und eine detaillierte Untersuchung ihrer chemischen Reaktionen in der Atmosphäre.

2.2. Relative Bedeutung natürlicher und anthropogener Schwefelquellen

Zunehmend bestärkt wurde das Forschungsinteresse am atmosphärischen Schwefelkreislauf durch die Problematik der anthropogenen Emissionen, die einen Eingriff des Menschen in den natürlichen Schwefelkreislauf darstellen. Abb. 3 zeigt den historischen Trend der globalen anthropogenen Schwefelquellstärke seit Beginn des Industriezeitalters. Zusätzlich ist auch die Zunahme der anthropogenen CO_2 -Emissionsrate dargestellt. Die Ähnlichkeit der beiden Trends ist ein deutlicher Hinweis auf die enge Korrelation zwischen anthropogenen Schwefelemissionen und der Verbrennung fossiler Brennstoffe. In jüngeren Arbeiten wird der relative anthropogene Schwefelbeitrag aus dieser Quelle auf etwa 87-94% geschätzt. Der restliche Anteil stammt weitgehend aus der Kohleverkoksung und der

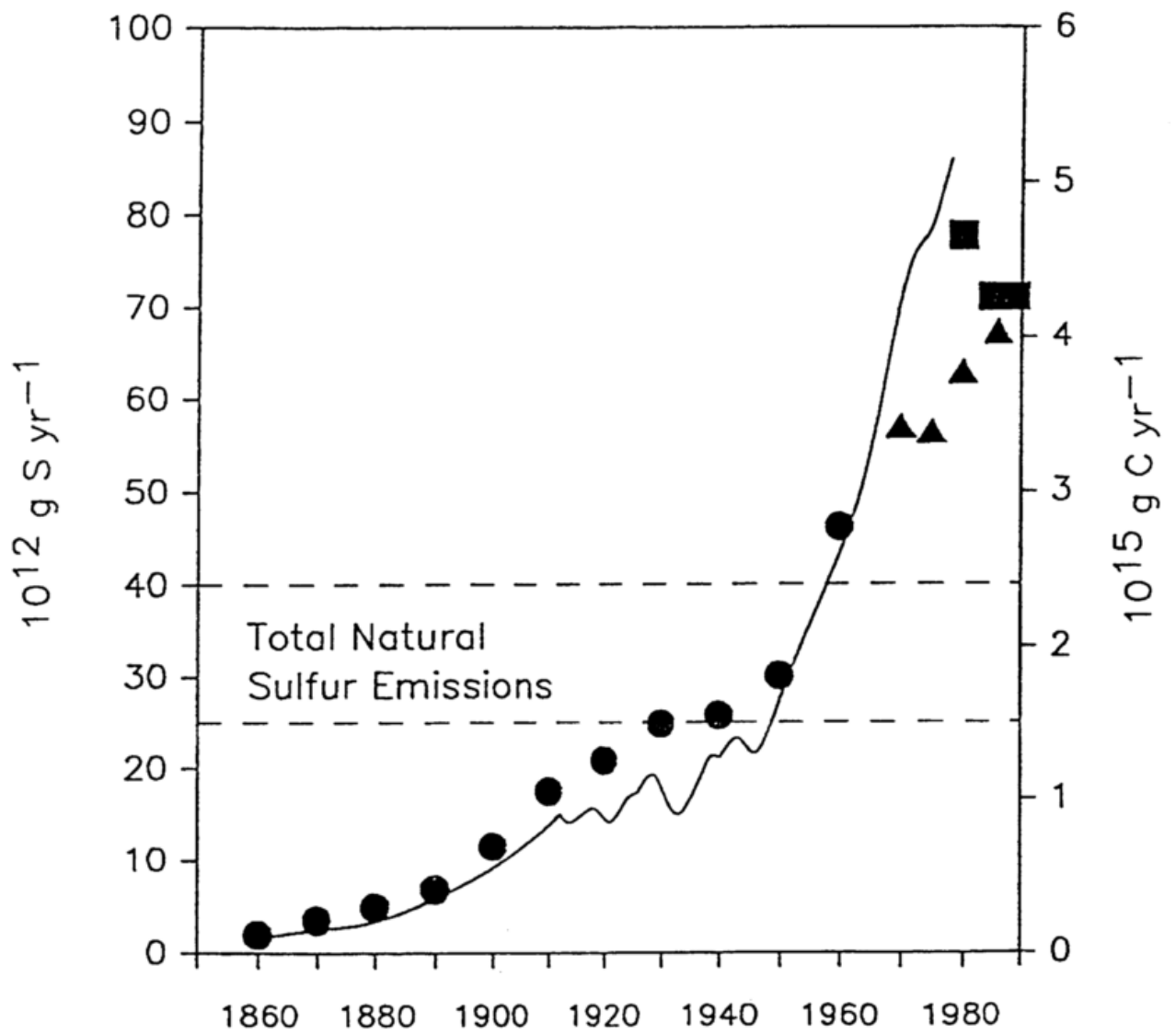


Abb. 3: Globale Trends der anthropogenen SO₂- (Symbole) und CO₂-Emissionen (Kurve) seit 1860. Punkte: Möller [1984a], Robinson und Robbins [1970], Rechtecke: Dignon und Hameed [1989], Spiro et al. [1992], CO₂-Kurve: Bolin et al. [1981]. Die gestrichelten Linien kennzeichnen den von Berresheim et al. [1995a] geschätzten Bereich der natürlichen Schwefelflussrate.

ölverarbeitenden Industrie. Dabei ist die Biomassenverbrennung als anthropogene Quelle für SO_2 und OCS noch nicht berücksichtigt. Penner et al. [1992] schätzten die bei der globalen Biomassenverbrennung freiwerdende Masse an Rauchpartikeln auf 114 Tg/Jahr. Unter Benutzung dieses Wertes und eines Schwefel/Kohlenstoff - Emissionsverhältnisses von 0.85 g S/kg C [Andreae, 1995; 1991] schätzten Berresheim et al. [1995a] die entsprechende Sulfatquellstärke auf etwa 0.1 Tg S/Jahr (Tab. 26, Kap. 5.5). Der Wert für die Gesamtschwefelemission aus dieser Quelle (2-3 Tg S/Jahr) ist wahrscheinlich mit einer Unsicherheit von mehr als 100% behaftet [Möller, 1995]. Nach Warneck [1988] und Berresheim et al. [1995a] tragen anthropogene Emissionen von Sulfat und reduzierten Schwefelverbindungen jeweils nur etwa 3% zur gesamten anthropogenen Schwefelquellstärke bei. Der mit Abstand grösste Beitrag (94%) stammt aus SO_2 -Emissionen.

Bei genauer Analyse der beiden in Abb. 3 dargestellten Kurven zeigt sich ab Mitte der 60er Jahre eine relative Verlangsamung im SO_2 -Trend. Diese positive Entwicklung resultierte hauptsächlich aus den in Nordamerika und Europa gesetzlich eingeführten Massnahmen zur Eindämmung der industriellen Schwefelemissionen. Bei den in Abb. 3 enthaltenen Werten von Spiro et al. [1992] wurde auch die Einführung neuerer Schwefelrückgewinnungstechnologien in der ehemaligen Sowjetunion mit berücksichtigt. Die Autoren gelangten zu dem Schluss, dass die globale anthropogene Schwefelemissionsrate bereits während der 80er Jahre eine Abnahme zeigte. Andererseits jedoch weist die Arbeit von Hameed und Dignon [1992] eine signifikante geographische Verschiebung der anthropogenen Schwefelemissionen auf. Demnach ist bereits seit 1981 Asien (ohne das Gebiet der ehemaligen UdSSR) der Kontinent mit den höchsten anthropogenen Emissionen (>20 Tg S/Jahr in 1986) und verzeichnet eine kontinuierlich ansteigende Tendenz. Im Vergleich dazu nahmen die entsprechenden Emissionen von Nordamerika seit 1970 stetig ab (<15 Tg S/Jahr in 1986). Die anthropogenen Schwefelemissionen aus Asien haben sich zwischen 1975 und 1986 nahezu verdoppelt, hauptsächlich aufgrund der zunehmenden Nutzung und Verbrennung schwefelreicher Kohle in China. Jüngste Prognosen sagen für Asien im Jahr 2010 eine SO_2 -Emissionsrate von 40 Tg S/Jahr voraus, welche dann höher liegen wird als die Emissionen von Europa (20 Tg S/Jahr) und Nordamerika (11 Tg S/Jahr) zusammengenommen [Foell und Green, 1991]. Der relative Beitrag von China wird dabei auf 62% (25 Tg S/Jahr) geschätzt.

Seit Anfang der 70er Jahre wurde die Problematik anthropogener Schwefelemissionen insbesondere durch das in den Industrieländern grossflächig auftretende Phänomen des

Waldsterbens deutlich. Der Anstieg der anthropogenen SO_2 -Emissionen (Abb. 3) und die damit verbundene Bildung von "saurem Regen" wurden als eine der Ursachen dieses Phänomens erkannt [z.B. NAPAP, 1991]. Zahlreiche Messungen belegten auch die damit verbundene Versauerung von Gewässern und Böden, Korrosion und Zersetzung von Baustoffen und Kunstwerken, direkte gesundheitliche Schädigungen der Atemwege und die Verminderung der Sichtweite aufgrund der optischen Eigenschaften von Sulfatpartikeln in der Luft. Es stellte sich daher die Frage: Wie schwerwiegend ist neben den regional zu beobachtenden Auswirkungen der Eingriff des Menschen in den globalen biogeochemischen Schwefelkreislauf?

Im Bemühen um ein möglichst genaues Verständnis der Auswirkungen anthropogener Schwefelemissionen auf die Umwelt wurde deutlich, dass die quantitative Erfassung dieser Emissionen alleine nicht ausreicht, sondern dass diese *relativ* zu den natürlichen Schwefelemissionen beurteilt werden müssen. Dies erforderte aber wiederum ein möglichst genaues und umfassendes Verständnis des *natürlichen* Schwefelkreislaufs in der Atmosphäre und der damit verbundenen Prozesse.

Die ersten Berechnungen der globalen natürlichen Schwefelquellstärke zeigten aufgrund der nur vereinzelt vorliegenden Messdaten noch eine sehr hohe Streubreite (35-280 Tg S/Jahr; Granat et al. [1976]; s.a. Möller [1984b]). Bis etwa Mitte der 70er Jahre fehlten vor allem geeignete Messverfahren und grossräumige Messungen von Schwefelverbindungen in der Hintergrundatmosphäre. Die Kenntnisse über natürliche Schwefelemissionen und die damit verbundenen luftchemischen Prozesse waren zudem noch sehr lückenhaft. Insbesondere traf dies auf vulkanische Emissionen und deren Beitrag zum atmosphärischen Schwefelhaushalt zu. Erst ab 1978 wurden erste umfassende Boden- und Flugzeugmessungen vulkanischer Schwefelverbindungen (SO_2 , H_2S , SO_4^{2-}) durchgeführt (Kap. 4.1). Diese führten wiederum zu einer ersten detaillierten Abschätzung der globalen Schwefelquellstärke von Vulkanen und der chemischen Umwandlungsraten schwefelhaltiger Verbindungen in vulkanischen Rauchfahnen (Kap. 5.1).

Eine weitere bis dahin wenig charakterisierte Quelle reaktiver Schwefelverbindungen in der Atmosphäre waren die Ozeane. Insbesondere waren Emissionen aus dem Südpolarmeer, das etwa 20% der gesamten Meeresoberfläche der Erde umfasst, noch völlig unerforscht. Erste Messungen von DMS und simultane Messungen oxidierteter Schwefelverbindungen in dieser Region wurden erst 1985 durchgeführt (Kap. 4.3.4). Daraus resultierten sowohl eine

verbesserte Abschätzung der globalen DMS-Quellstärke (Kap. 5.2) als auch wesentliche neue Erkenntnisse über die DMS-Chemie in der Atmosphäre (Kap. 4.3.6). Weitere noch wenig erforschte Quellregionen für atmosphärischen Schwefel waren bis Mitte der 80er Jahre die Feuchtgebiete, Böden und Vegetation der Tropen und Subtropen, insbesondere auch hinsichtlich der spezifischen Zusammensetzung der jeweils emittierten Schwefelverbindungen (Kap. 4.2, 5.3, 5.4).

Die Ergebnisse aus den in Kap. 4 vorgestellten Untersuchungen bildeten eine wesentliche Grundlage für die in Tab. 26 (Kap. 5.5) dargestellte Abschätzung der globalen natürlichen Schwefelquellstärke. Der in Tab. 26 geschätzte Bereich von 25-40 Tg S/Jahr ist zum Vergleich auch in Abb. 3 eingetragen. Aus dieser Darstellung lässt sich entnehmen, dass der relative Beitrag natürlicher Schwefelemissionen global seit etwa Mitte der 50er Jahre von den entsprechenden anthropogenen Emissionen überschritten wurde. Allein in der Nordhemisphäre ereignete sich dieser Übergang bereits etwa um das Jahr 1910.

2.3. Messtechnische Entwicklungen

Zur Durchführung experimenteller Untersuchungen unter realen atmosphärischen Bedingungen mussten zum Teil völlig neuartige Messverfahren entwickelt werden, die auch in einem komplexen Spurenstoffsystem wie der Atmosphäre empfindliche und genaue Messungen ermöglichten. Dieser Anspruch galt insbesondere für Messungen in der unbelasteten Hintergrundatmosphäre, in der Schwefelverbindungen meist in extrem niedrigen Konzentrationen vorliegen. Ausserdem sollten die entsprechenden Verfahren möglichst vielseitig einzusetzen sein, z.B. auf mobilen Plattformen wie Schiffen und Flugzeugen.

Einer der wichtigsten Fortschritte im Hinblick auf die Messung gasförmiger Schwefelverbindungen in der Atmosphäre war die Entwicklung gaschromatographischer Trennmethoden mit anschliessender Detektion der einzelnen Verbindungen durch ein Flammenphotometer (GC/FPD). Je nach den zu messenden Schwefelverbindungen mussten entsprechende spezielle Probenahme- und Analysemethoden entwickelt werden (s. Kap. 3.1). Damit war es erstmals möglich, mehrere Schwefelverbindungen gleichzeitig und von mobilen Plattformen aus zu messen.

Insbesondere trugen messtechnische Entwicklungen zu der Entdeckung bei, dass Ozeane nicht, wie lange angenommen wurde, H_2S , sondern DMS als dominantes Schwefelgas in die

Atmosphäre emittieren. Nachdem etwa Mitte der 80er Jahre bereits erste Abschätzungen von Andreae und Raemdonck [1983] auf einen bedeutenden Beitrag von DMS-Emissionen zum atmosphärischen Schwefelhaushalt hinwiesen, konzentrierten sich zahlreiche nachfolgende Untersuchungen auf eine grossräumige Messung der DMS-Verteilung in der marinen Atmosphäre und eine verbesserte Quantifizierung der ozeanischen DMS-Quellstärke. Jedoch wurde es erst mit Hilfe einer neuentwickelten massenspektrometrischen Methode (SI/CI/MS; Kap. 3.2) möglich, auch den Mechanismus der DMS-Oxidation unter realen natürlichen Bedingungen zu untersuchen. Die SI/CI/MS-Methode wurde zu diesem Zweck erstmals 1991 an der Nordwestküste der USA und 1994 bei Messungen in der Antarktis eingesetzt (Kap. 4.3.4, 4.3.6).

Die wichtigsten ionischen Verbindungen in Hydrometeoren und im Hintergrundaerosol wurden ab Mitte der 80er Jahre mittels Ionenchromatographie umfassend gemessen. Diese Technik ermöglichte vor allem zahlreiche Messungen des Überschusssulfats oder Nicht-Seesalz-Sulfats (NSS) in der marinen Atmosphäre. Weiterhin konnte mit Hilfe der Ionenchromatographie auch zum ersten Mal Methansulfonat (CH_3SO_3^- ; MSA(p); (p) symbolisiert im folgenden die ionisierte Form von MSA) nachgewiesen werden [Saltzman et al., 1983]. Die entsprechenden Messmethoden wurden weiter verbessert (Kap. 3.1) und zur Messung der grossräumigen Verteilung von NSS und MSA(p) über verschiedenen Quellgebieten eingesetzt (Kap. 4). Die NSS-Konzentration im (marinen) Aerosol lässt sich mit Hilfe der im Aerosol gemessenen Werte von Gesamtsulfat, $[\text{SO}_{4,\text{ges}}]$, und Natrium, $[\text{Na}^+]$ (als Tracer für Seesalz), nach folgender Gleichung berechnen:

$$[\text{NSS}] = [\text{SO}_{4,\text{ges}}] - 0.0603 [\text{Na}^+] \quad (6)$$

Die jeweiligen Konzentrationen in Gl. (6) haben die Dimension mol m^{-3} , und der Faktor auf der rechten Seite der Gleichung repräsentiert das als konstant angenommene molare Konzentrationsverhältnis von Sulfat zu Natrium im Seewasser.

Zahlreiche grossräumige Messungen von DMS und NSS in der marinen Atmosphäre deuteten auf die Oxidation von DMS zu H_2SO_4 als wichtigster Überschusssulfat-Quelle hin. Erste Messungen der Vertikalverteilung von Schwefelverbindungen über dem Nordpazifik zeigten jedoch eine grossräumige Belastung der freien Troposphäre in dieser Region durch anthropogenen Schwefelemissionen vom asiatischen Kontinent (Kap. 4.3.2). Weiterhin

zeigten erste jahreszeitliche Messungen schwefelhaltiger Verbindungen auch über dem westlichen Nordatlantik eine deutliche Verschmutzung der marinen Atmosphäre durch anthropogene Schwefelemissionen (Kap. 4.3.1). Dagegen konnte bei Flugzeugmessungen in der Südhemisphäre kein bedeutender anthropogener Einfluss in der marinen Troposphäre festgestellt werden (Kap. 4.3.3).

Die Anwendung der oben erwähnten neuen Messmethoden ermöglichte somit neben der Bestimmung der globalen DMS-Quellstärke auch eine detaillierte Untersuchung folgender wichtiger Fragestellungen: 1. Wie hoch belastet ist die marine Atmosphäre durch anthropogene Emissionen und wie hoch ist der relative Beitrag biogener DMS-Quellen und anthropogener Schwefelemissionen zur SO_2 - und Nicht-Seesalz-Sulfatmasse über den Ozeanen? 2. Wie hoch ist die relative Ausbeute von H_2SO_4 bzw. sub- μm -Sulfatpartikeln als Produkt der atmosphärischen DMS-Oxidation, welche anderen Endprodukte entstehen aus dieser Oxidation und welche Bedeutung haben diese Produkte für atmosphärische Prozesse, wie z.B. die Wolkenbildung in der marinen Atmosphäre? Weitere Anwendungen von GC/FPD und GC/MS-Messmethoden konzentrierten sich auf die Problematik der potentiellen Beeinflussung der stratosphärischen Sulfatschicht durch natürliche und anthropogene Emissionen von CS_2 und OCS. Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die Vegetation keine generelle Senke für OCS darstellt, sondern je nach Pflanzenspezies, Bodenart und Klimabedingungen auch als Quelle wirken kann (Kap. 4.2.3). Diese Problematik steht in direktem Bezug zum Ozonhaushalt der Stratosphäre und dem chemischen Abbau von Ozon an Sulfatpartikeln, die aus der OCS-Photolyse oder SO_2 -Molekülen vulkanischer Herkunft entstehen. Insbesondere über mittleren und niedrigen Breitengraden spielt dieser Abbauprozess für stratosphärisches Ozon in Verbindung mit Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW's) eine wichtige Rolle.

2.4. Reaktionsmechanismen, Partikelbildung und Klima

Die einzige bisher bekannte Vorläufersubstanz für Methansulfonsäure in der Atmosphäre ist DMS. In zahlreichen Feldstudien wurde der $\text{MSA}(\text{p})$ -Gehalt im marinen Aerosol und Regenwasser als Tracer für DMS gemessen und daraufhin aus dem Konzentrationsverhältnis $[\text{MSA}(\text{p})]/[\text{NSS}]$ der jeweils von DMS stammende Anteil an NSS berechnet. Saltzman et al. [1983] schlugen aufgrund ihrer Messungen im Pazifischen und Indischen Ozean für dieses

Verhältnis einen mittleren Wert von 0.067 mol/mol vor, den sie als charakteristischen Wert für die unbelastete marine Grenzschicht annahmen. Aufgrund von ersten Messungen in der marinen Atmosphäre in hohen Breitengraden (Südpolarmeer; Kap. 4.3.4) stellte sich jedoch heraus, dass diese Berechnung des biogenen NSS-Anteils nur eine grobe Näherung darstellt und das Produktverhältnis $[MSA(p)]/[NSS]$ aus der DMS-Oxidation zumindest in hohen Breiten um mehr als eine Größenordnung über dem von Saltzman et al. [1983] vorgeschlagenen "Mittelwert" liegen kann (Kap. 6). Messungen der Tages- und Jahresgänge der DMS-Konzentration führten zu ersten Modellberechnungen der Verweilzeit von DMS in der Atmosphäre und Vergleichen mit kinetischen Daten aus Laboruntersuchungen (Kap. 6). Es wurden auch erste Vorschläge für einen Mechanismus der DMS-Oxidation und die daraus folgende Produktverteilung ausgearbeitet. Diese basierten jedoch noch auf sehr wenigen Daten, die hauptsächlich aus Laboruntersuchungen und Feldmessungen der Konzentrationen der gasförmigen Komponenten DMS und SO_2 und der im Aerosol und in Hydrometeoren vorliegenden Verbindungen MSA(p) und NSS resultierten.

Die bisher dargestellten Fragestellungen gewannen insbesondere durch die Hypothese von Charlson et al. [1987] weiter an Bedeutung. Nach Charlson et al. stellt die DMS-Emission durch ozeanisches Phytoplankton die Hauptquelle für sub- μm Sulfatpartikel und damit für Wolkenkondensationskerne (CCN) über den Ozeanen dar. Die Autoren folgerten daraus, dass das Phytoplankton eine Kontrollfunktion auf die Bildung von Sulfatpartikeln und maritimen Wolken, deren Albedo und folglich auch auf das globale Klima ausübt. Schwartz [1988] hielt dieser Hypothese entgegen, dass im Falle ihrer Gültigkeit die seit 1860 stark angestiegenen anthropogenen SO_2 -Emissionen (Abb. 3) einen dramatischen Klimaeffekt in Form eines starken globalen Temperaturrückgangs bewirkt haben müssten. Nach seinen Recherchen war dies jedoch durch keine signifikanten Temperaturtrends dokumentiert. Diesem Argument wurde wiederum entgegengehalten, dass ein solcher Effekt bis heute zum Teil durch den Anstieg der Konzentration von Treibhausgasen kompensiert wurde, die einen entgegengesetzten Effekt (Erwärmung) bewirken. Eine Übersicht über diese Problematik und entsprechende bisherige Erkenntnisse, zu denen auch die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen beigetragen haben, ist in Kap. 7 dargestellt.

Im Hinblick auf die Entstehung des Sulfataerosols in der Atmosphäre ist an dieser Stelle noch besonders hervorzuheben, dass die jeweilige Produktausbeute von H_2SO_4 bei der Oxidation einzelner Schwefelverbindungen sehr unterschiedlich sind. Nach bisherigen

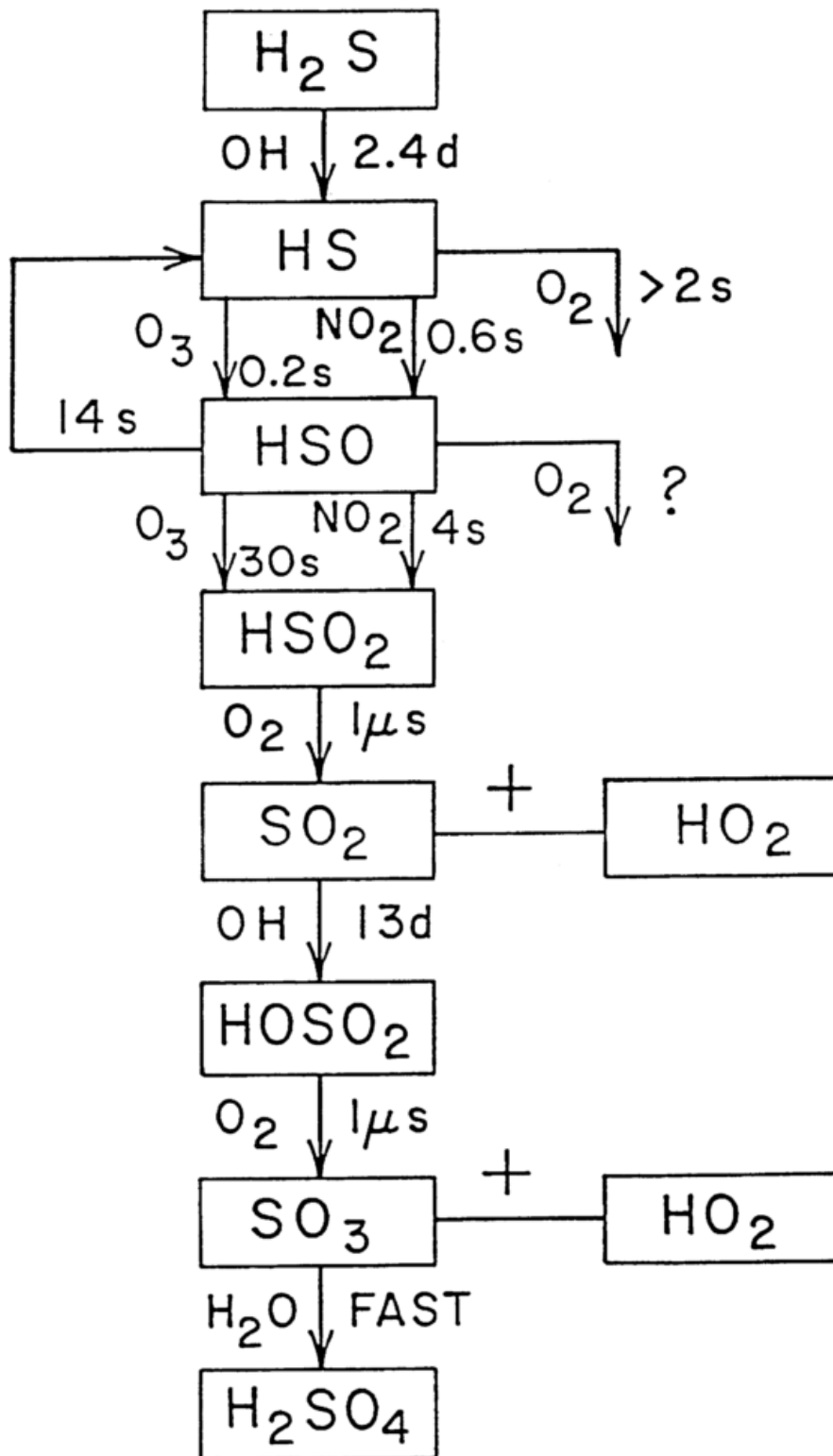


Abb. 4: Schema der photochemischen H_2S - und SO_2 -Oxidation in der Atmosphäre [Wang und Howard, 1990]. Zusätzlich angegeben sind charakteristische Reaktionszeiten bei Raumtemperatur und den folgenden Konzentrationsbedingungen (in Molekülen cm^{-3}): $[\text{OH}] = 1 \times 10^6$, $[\text{O}_3] = 1 \times 10^{12}$, $[\text{NO}_2] = 2.5 \times 10^{10}$ und $[\text{O}_2] = 5 \times 10^{18}$. Bei 298 K und 1013 hPa entsprechen 1×10^6 Moleküle cm^{-3} einem Mischungsverhältnis von rund 0.04 pptv.

Erkenntnissen wird H_2SO_4 als *einziges* Endprodukt nur bei der Oxidation von H_2S und SO_2 gebildet. Der entsprechende Reaktionsmechanismus ist schematisch in Abb. 4 dargestellt [Wang und Howard, 1990]. Für die Oxidation von CS_2 durch OH zeigten Laboruntersuchungen, daß neben SO_2 auch OCS und CO als Produkte entstehen [Stickel et al., 1993b]. Dagegen liegen für die SO_2 - bzw. H_2SO_4 -Ausbeute bei der Oxidation von DMS durch OH bis heute noch keine gesicherten Schätzungen vor. Der DMS+OH - Reaktionsmechanismus ist sehr komplex (es gibt neben H_2SO_4 noch mindestens zwei weitere Endprodukte) und derzeit noch nicht vollständig aufgeklärt. Eine ausführliche Diskussion sowie eigene Beiträge zu diesem Thema werden in Kap. 6 präsentiert.

Die Erforschung der hier aufgezeigten Problemstellungen durch Messungen unter realen atmosphärischen Bedingungen ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Insbesondere die Oxidation von DMS, die Bildung von Sulfatpartikeln aus der Gasphase und deren Wachstum zu CCN-Kernen sind sehr komplexe Mechanismen, über die bisher noch wenig bekannt ist. Wie bereits erwähnt, war eines der grössten Hindernisse zur Erforschung dieser Prozesse bis vor wenigen Jahren der Mangel an geeigneten Messmethoden zur empfindlichen und zeitlich hochaufgelösten Messung von DMS, SO_2 und den gasförmigen Oxidationsprodukten DMSO, DMSO_2 , MSA(g) und H_2SO_4 , sowie von OH als wichtigstem Oxidationsmittel in der Gasphase. Dies gelang zum ersten Mal mit Hilfe von neuartigen, auf Massenspektrometrie beruhenden Methoden (SI/CI/MS), die in Kap. 3.2 ausführlich beschrieben werden.

3. ENTWICKLUNG UND ANWENDUNG VON MESSVERFAHREN

3.1. Gas- und Ionenchromatographische Methoden

Einer der am häufigsten verwendeten kommerziellen Detektoren zur Messung atmosphärischer Schwefelverbindungen ist der flammenphotometrische Detektor (FPD). Er wurde erstmals von Brody und Chaney [1966] entwickelt. Das Messprinzip beruht auf der Verbrennung von Schwefelverbindungen in einer mit Wasserstoff angereicherten Flamme. Hierbei entstehen neben anderen Produkten angeregte $^*\text{S}_2$ -Moleküle, die unter Aussendung von Fluoreszenzstrahlung ihre überschüssige Energie wieder abgeben. Die maximale Intensität der Fluoreszenz tritt bei 394 nm auf. Sie wird über ein entsprechendes optisches Filter und einen

seitlich zur Flamme angebrachten Photomultiplier selektiv gemessen. Die Intensität variiert in erster Näherung mit dem Quadrat der Schwefelmasse in der Probeluft. Für eine ausführliche und kritische Diskussion der Leistungsfähigkeit des FPD sowie der in der Flamme ablaufenden Schwefelchemie sei hier auf die Arbeit von Farwell und Barinaga [1986] verwiesen.

Die wesentlichen Vorteile des FPD liegen in seiner Spezifität und universellen Anwendbarkeit für Schwefelverbindungen. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1 ppbv. Die Hauptnachteile des Detektors sind zum einen seine nicht-lineare Signalanzeige sowie mögliche negative Interferenzen durch CO_2 , Wasserdampf und Kohlenwasserstoffmoleküle, welche die angeregten *S_2 -Moleküle in der Flamme durch Kollision deaktivieren können, so dass keine Fluoreszenz erfolgt. Ausserdem hängen die Empfindlichkeit und Präzision der Messung sehr stark vom O_2/H_2 -Mischungsverhältnis in der Flamme und von der Stabilität der Druckverhältnisse und Durchflussschwankungen in der Gaszufuhrleitung ab. Dies gilt insbesondere für den Einsatz des FPD bei Flugzeugmessungen, wofür umfangreiche Modifikationen des Detektors erforderlich sind [Thornton et al., 1986].

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Daten wurden zum Teil mit einem FPD in Verbindung mit einer speziellen Probenanreicherung und gaschromatographischen Trennung der Probensubstanzen (GC/FPD) gemessen (s. z.B. Kap. 4.2.2). Dies ermöglichte eine sequentielle Messung von H_2S , OCS , SO_2 , CH_3SH , DMS , CS_2 und DMDS in einem Zeitraum von insgesamt etwa 10 min. Zur Erfassung von Konzentrationen im pptv-Bereich ($1 \text{ pptv} = 10^{-12} \text{ Volumen Substanz/Volumen Luft}$) wurde die Probeluft entweder durch kryogene oder adsorptive Anreicherung vorkonzentriert. Hierbei wurden eine in flüssigem Argon eingetauchte Probenahmeschleife aus Glas oder Teflon bzw. ein mit Adsorptionsmaterial (z.B. Tenax) gefülltes Proberöhrchen verwendet. Typisch war ein Sammelvolumen von 1-3 Litern bei einer Ansaugrate von $100\text{-}500 \text{ ml min}^{-1}$. Berresheim [1993] konnte durch Zusatz von SF_6 in das Brenngemisch des FPD ein kontinuierliches Untergrundsignal von etwa 200 ppbv erzeugen und damit sowohl die Empfindlichkeit des Detektors erhöhen (etwa um den Faktor 10) als auch eine weitgehend linearisierte Anzeige erreichen. Gleichzeitig wurden störende Interferenzen als negative Peaks sichtbar und konnten durch eine Optimierung der GC-Trennung weitgehend eliminiert werden. Unter diesen Bedingungen konnten Nachweisgrenzen um 50 pptv und eine Präzision der Messung von $\pm 5\%$ (OCS) bis $\pm 20\%$ (DMS) erreicht werden. Entsprechende Eichkurven wurden regelmäßig für jede einzelne Schwefelkompo-

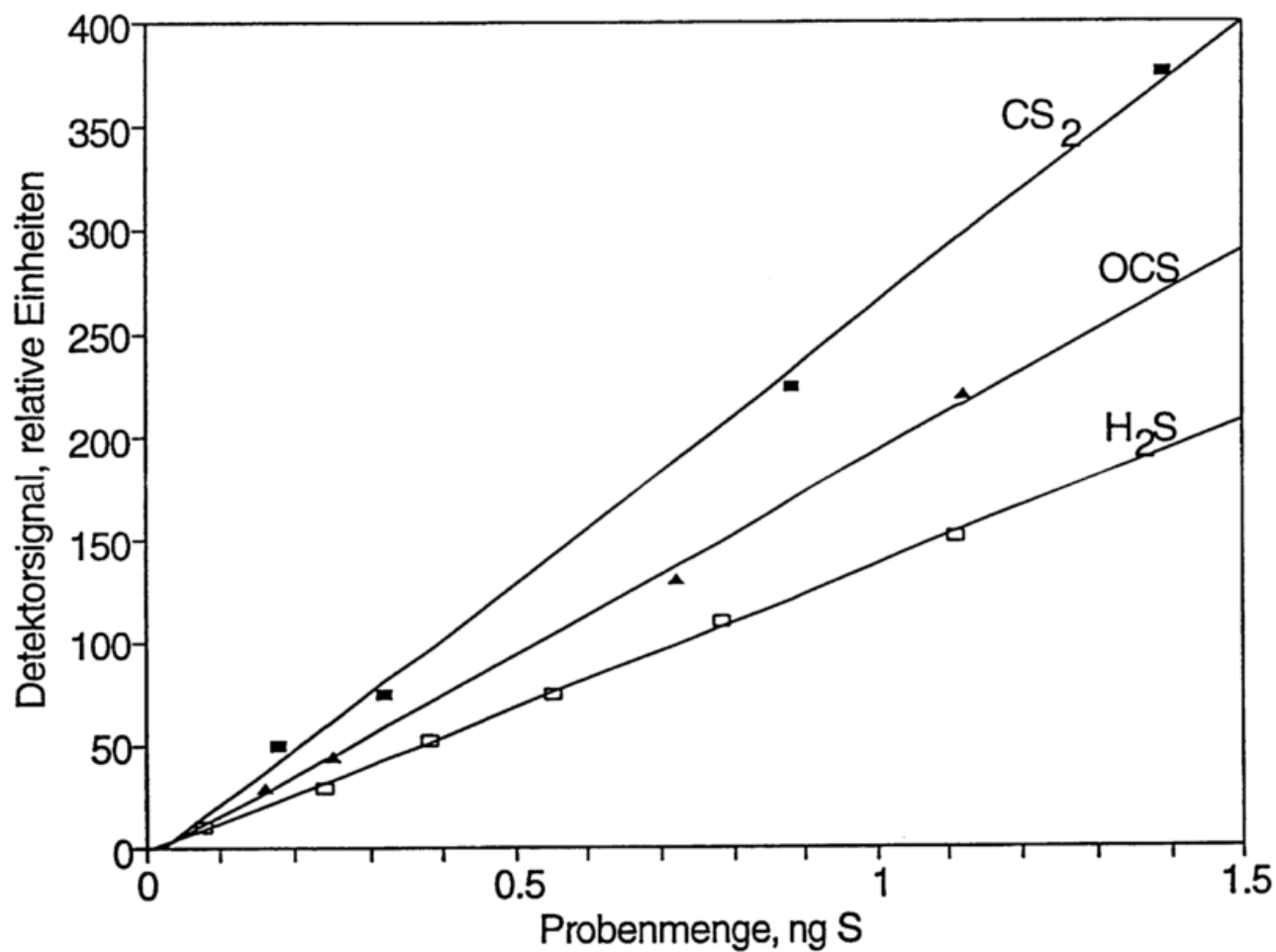


Abb. 5: Typische Eichkurven für die mit SF₆ dotierte GC/FPD-Messung von atmosphärischen Schwefelgasen.

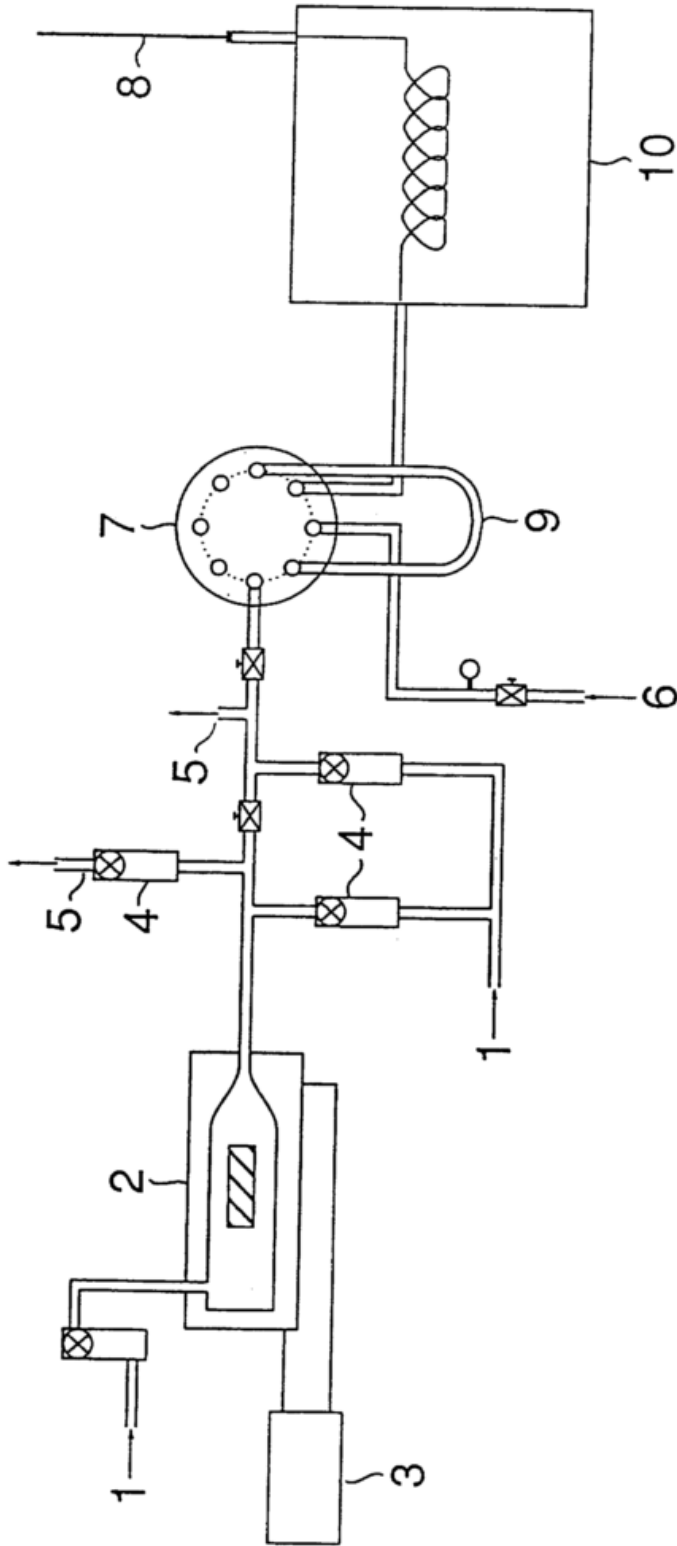


Abb. 6: Schema des bei den Messungen verwendeten Kalibrier- und GC-Systems; (1) Stickstoff-Träger- und Verdünnungsgas, (2) Permeationsofen mit Permeationszelle, (3) Temperatur-Proportionalregler, (4) Massenflussregler, (5) Abluft, (6) Helium-GC-Trägergas, (7) elektrisch geschaltetes Mehrwegeventil, (8) Verbindungsleitung zum SI/CI/MS-System bzw. FPD, (9) Sammelschleife (2.3 ml Volumen), (10) Gaschromatograph mit Trennsäule.

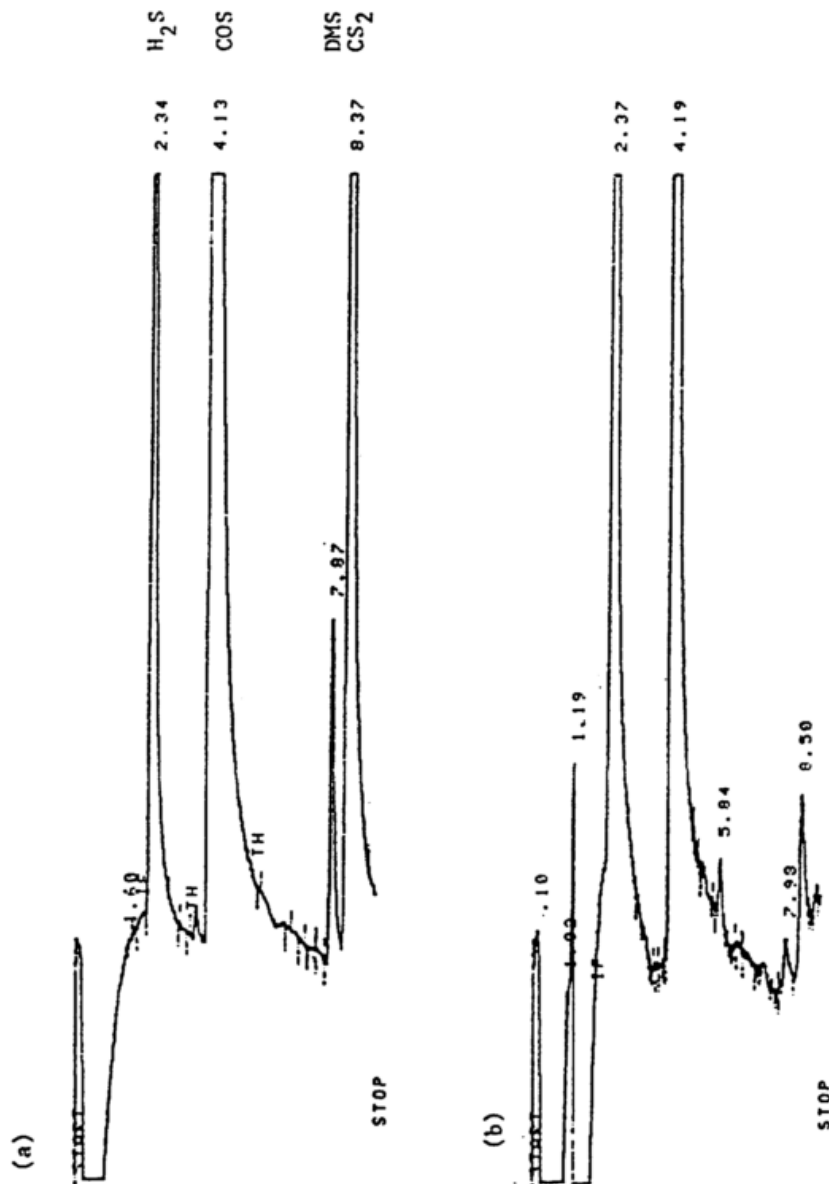


Abb. 7: Typische Chromatogramme einer GC/FPD-Messung; (a) Kalibriergemisch aus 0.44 ng S(H₂S), 2.11 ng S(OCS), 0.08 ng S(DMS) und 0.24 ng S(CS₂) in Stickstoff, (b) Aussenluftprobe von Sapelo Island, Georgia; Trennsäule: Carbo-pack B/1.5% XE-60/1% H₃PO₄ (Supelco); Temperaturprogramm: (1) - 20°C, 2 min, (2) 30°C/min auf 50°C, (3) 20°C/min auf 100°C. Die Proben und Standards wurden vor der Analyse kryogen aufkonzentriert. Im Trägergas (He) wurde ein konstantes Gemisch von 200 ppbv SF₆ zur Verbesserung der Empfindlichkeit und Linearisierung der Signalanzeige erzeugt [Berresheim, 1993].

nente aufgenommen. Abb. 5 zeigt typische Beispiele. Die Gasstandards wurden entweder aus zertifizierten Prüfgasflaschen entnommen oder mit Hilfe von sogenannten Permeationszellen in einem Verdünnungssystem dynamisch hergestellt, wobei die entsprechenden Durchflussraten durch Massflowcontroller reguliert wurden. Eine Prinzipskizze ist in Abb. 6 dargestellt. Die Permeationszellen bestanden aus Teflonröhrchen, in denen die jeweilige Messkomponente in flüssiger Form vorlag und in Abhängigkeit von ihrem durch die Temperatur geregelten Dampfdruck durch die Polymerwand nach aussen diffundierte. Die jeweilige Permeationsrate wurde durch wiederholte Messung des Gewichtsverlustes mit Hilfe einer präzisen Mikrowaage ermittelt. Abb. 7 zeigt typische Chromatogramme für (a) ein Kalibriergemisch und (b) eine Aussenluftprobe.

Die Probenkonzentrierung und gaschromatographische Trennung reaktiver Schwefelverbindungen erfordert ein hohes technisches Geschick und entsprechende Erfahrung. Im allgemeinen kann bei gleichzeitiger Messung mehrerer Komponenten nicht für jede Verbindung die optimale Empfindlichkeit erreicht werden. Besonders problematisch sind die Messungen von H_2S und SO_2 mit der GC/FPD-Technik. H_2S hat einen relativ hohen Dampfdruck (Tab. 2) und eluiert daher sehr früh von der GC-Säule, fast zeitgleich mit CO_2 . Hieraus ergeben sich entsprechende analytische Probleme, welche die Präzision und Nachweisgrenze der Messung erheblich beeinflussen. Ebenso ist eine gaschromatographische Trennung von SO_2 und OCS oft schwierig, was die Messung von SO_2 -Levels im unteren pptv-Bereich sehr erschwert.

In der marinen Hintergrundatmosphäre und insbesondere in der oberen Troposphäre liegen die Mischungsverhältnisse der meisten reaktiven Schwefelgase im mittleren und unteren pptv-Bereich (Kap. 4.4, Tab. 17). Ein genaues Verständnis der physiko-chemischen Kreisläufe der einzelnen Verbindungen und ihres globalen atmosphärischen Budgets erfordert Messungen ihrer dreidimensionalen Verteilung mit möglichst hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung und gleichzeitig auch hoher Empfindlichkeit der jeweiligen Messgeräte. Um diesen Anforderungen für bestimmte Schwefelverbindungen besser genügen zu können, wurden entsprechende selektive Messtechniken entwickelt. So fand die von Ammons [1980] erstmals beschriebene Methode der reversiblen Adsorption von DMS auf feinem Golddraht (0.05 mm Durchmesser) breite Anwendung bei der Messung von DMS in der marinen Atmosphäre. Diese im Englischen unter dem Namen "gold wool adsorption" bekannte Probenahmetechnik wurde insbesondere von Berresheim, Andreae, Georgii und Bingemer eingesetzt und weiter-

entwickelt [z.B. Berresheim et al., 1991; Berresheim, 1987]. Abb. 8 zeigt eine Übersicht über das Messprinzip. Etwa 2 g Golddraht befinden sich in einem 5 cm langen Quarzröhrchen (Durchmesser: 1 cm), das mit einem elektrisch heizbaren Nickel-Chrom-Draht umwickelt ist. Damit können unabhängig von der Analysenapparatur auf jeder beliebigen Plattform (z.B. Messturm, Schiffsdeck, Flugzeug) Luftproben genommen werden (Probenahmerate: ca. 1-2 l min⁻¹). DMS wird auf der Goldoberfläche adsorbiert und bleibt über einen Zeitraum von mindestens 10 Tagen stabil, wenn das Probenahmeröhrchen gegen äußere Luftzufuhr verschlossen gehalten und im Dunkeln kühl gelagert wird [Berresheim, 1987]. Durch Vorschalten eines geeigneten Ozonfilters bei der Probenahme (z.B. ein mit Baumwolle gefülltes Glasröhrchen) sowie eines SO₂-Filters werden Artefaktreaktionen auf der Goldoberfläche bzw. Interferenzen bei der nachfolgenden Analyse minimiert [z.B. Andreae et al., 1985; Berresheim, 1987; Hofmann et al., 1992]. Andere atmosphärische Schwefelverbindungen (außer CH₃SH) scheiden sich auf der Goldoberfläche praktisch nicht ab oder können nach ihrer Anlagerung nicht mehr vollständig durch Thermodesorption in die Gasphase zurückgelangen. Daher eignet sich diese Technik spezifisch für die Messung von DMS.

Zur Probenanalyse wird das belegte Röhrchen, wie in Abb. 8 dargestellt, in die Meßapparatur eingefügt. Durch Aufheizen des Röhrchens auf ca. 200-400°C wird das angelagerte DMS desorbiert und anschliessend wieder in einem Glas-U-Rohr cryofokussiert, das mit flüssigem Stickstoff oder Argon umgeben ist. In diesem U-Rohr befindet sich eine chromatographische Substanz, die zur Trennung zwischen DMS und anderen, möglicherweise störenden Verbindungen dient. Berresheim benutzte seit Anfang der 90er Jahre eine von der Fokussierung separate und in einem temperaturgeregelten GC-Ofen installierte Trennsäule (Abb. 6), wodurch die Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit der Analyse noch wesentlich verbessert werden konnten. Nach kontrollierter Aufheizung der Trennsäule strömt das DMS in einen nachfolgend angeschlossenen FPD und wird dort gemessen. Die Präzision der Goldwoll-Adsorptions-GC/FPD-Methode liegt bei ± 10%. Die Nachweisgrenze beträgt etwa 1 pptv für ein gesammeltes Luftvolumen von 20 Litern. Wie bereits erwähnt, adsorbiert Methylmerkaptan, CH₃SH, ebenfalls auf der Goldoberfläche und lässt sich mit derselben Apparatur nachweisen. Dazu muss jedoch vor dem Aufheizen das Proberöhrchen mit Propyliodid konditioniert werden (Eingabe mit Hilfe einer Gasspritze durch einen Seitenarm der Flussvorrichtung; s. Abb. 8). Dabei reagiert CH₃SH zu Methylpropylsulfid, das sich

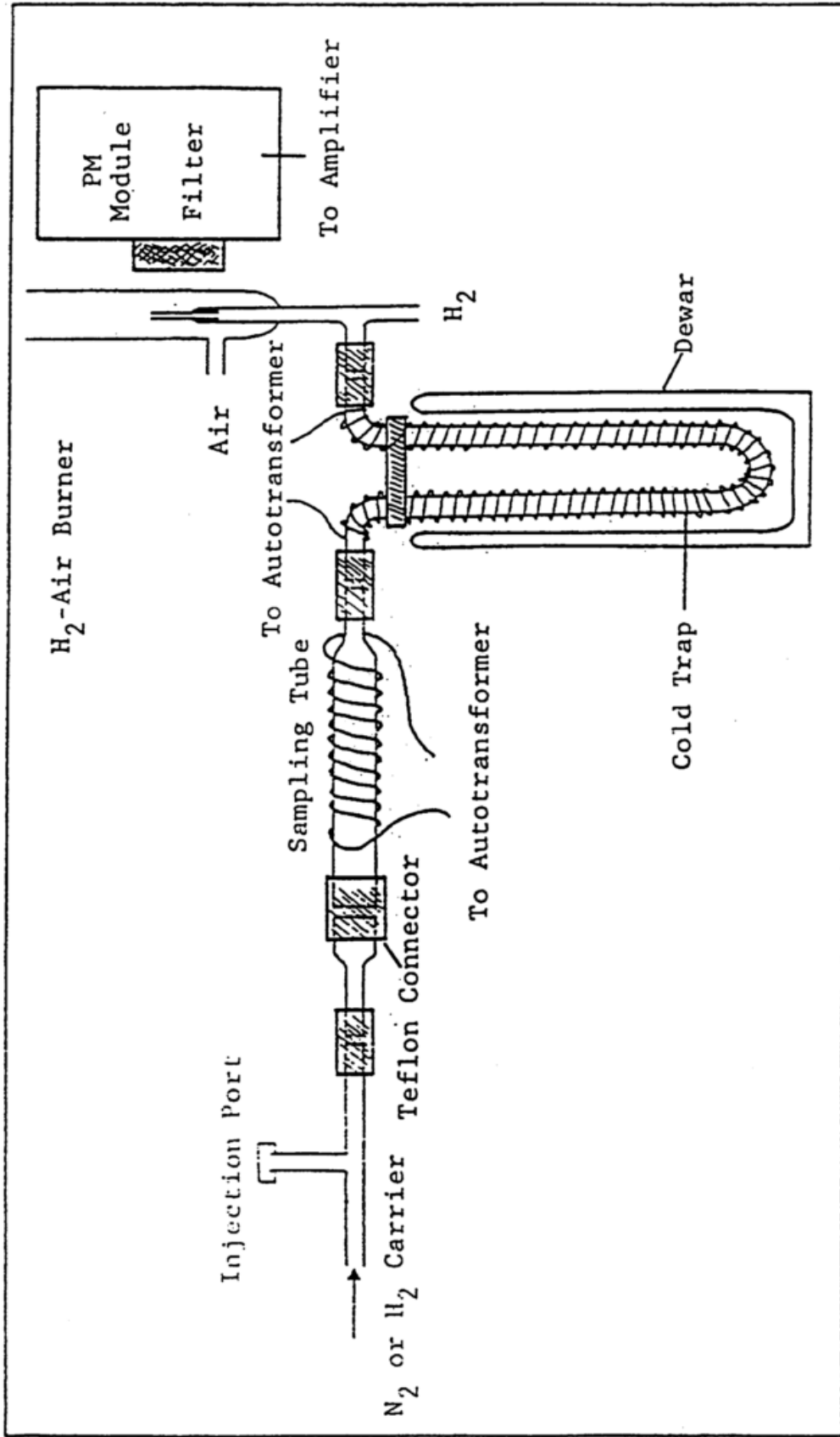


Abb. 8: Schema der Messung von atmosphärischem DMS mittels Adsorption auf Goldwolle und GC/FPD-Analyse; nach Ammons [1980].

relativ leicht thermisch desorbieren und mit der beschriebenen Analysenmethode nachweisen lässt (Nachweisgrenze: ca. 0.8 pptv). Die Eichung der Methode erfolgt wie bei anderen GC/FPD-Techniken über Standardgasgemische oder gravimetrisch geeichte Permeationsröhrchen. Ein Nachteil der Methode besteht darin, dass die Adsorptionseffizienz der Goldwollröhrchen für DMS nach häufigem Gebrauch abnimmt, so daß zunehmend größere Luftvolumina gesammelt werden müssen. Eine volle Regenerierung durch thermisches Ausheizen ist dann nicht mehr möglich.

Kontinuierliche on-line und real-time-Messungen von DMS und SO₂ bis in den unteren pptv- und sub-pptv-Bereich sind heute mit empfindlichen MS- und GC/MS-Methoden möglich und können auch bei Flugzeugmessungen eingesetzt werden [Thornton et al., 1990; Kelly und Kenny, 1991; Eisele und Berresheim, 1992]. Das von Eisele und Berresheim entwickelte und patentierte Verfahren beruht auf einer speziellen Anwendung der chemischen Ionisation mit massenspektrometrischer Analyse und wird im folgenden Abschnitt detailliert beschrieben.

Das ebenfalls zuerst von Eisele und Berresheim [1992] beschriebene Prinzip der chemischen Ionisation von SO₂ zu stabilem SO₃⁻ mit anschließender MS-Detektion wurde zu atmosphärischen Messungen erstmalig von Arnold und Mitarbeitern eingesetzt, wobei das dabei verwendete Messsystem jedoch keine Messungen in der unteren und mittleren Troposphäre erlaubt. Eine relativ einfache und preiswerte Methode zur Probenahme von SO₂ mit imprägnierten Filtern wurde von Andreae und Berresheim eingesetzt [z.B. Andreae et al., 1988; Berresheim et al., 1990; 1991] und von Ferek et al. [1991] weiter verbessert. Dabei wird die Probeluft durch drei hintereinander angeordnete Filter gesaugt (ca. 60 l min⁻¹ bei Filtern mit 47 mm Durchmesser). Die erste Stufe besteht aus einem Membranfilter, auf dem Aerosolpartikel abgeschieden werden. Die zweite und (optional) dritte Stufe dienen der Abscheidung von SO₂ und bestehen jeweils aus Zellulosefiltern, die mit einem alkalischen K₂CO₃/Glyzerin-Gemisch (25 Gew.%/10 Vol.%) imprägniert sind. Nach der Probenahme werden die Zellulosefilter ausgewaschen und die Lösung mit verdünntem H₂O₂ (0.06%) versetzt, wodurch alles gelöste SO₂(aq) quantitativ in Sulfat überführt wird. Anschliessend wird die Sulfatkonzentration in der Lösung mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt (s. weiter unten). Zu den Nachteilen der Methode zählt, daß bei längerer Lagerung der belegten Filter Kontaminationen und hohe Blindwertstreuungen auftreten können, wenn nicht entsprechende Vorsichtsmassnahmen (z.B. Verpackung in alkalischem Medium) getroffen

werden. Ein weiterer Nachteil ist wie bei allen Filteranreicherungsverfahren die relativ lange Probenahmezeit (15 min - einige Stunden), die für den Nachweis sehr niedriger SO_2 -Levels im unteren pptv-Bereich notwendig ist.

Erste Messungen von DMSO und DMSO_2 in der marinen Atmosphäre [Harvey und Lang, 1986] beruhten auf einem indirekten Verfahren [Lang und Brown, 1991], bei dem die Probeluft zur Anreicherung beider Komponenten durch ein mit Tenax gefülltes Sammelröhrchen geleitet wird. Danach wird das Röhrchen mit Methanol ausgewaschen und der Extrakt durch Verdampfung konzentriert. Das Konzentrat wird dann in eine chromatographische Trennsäule injiziert und mit einem elektrolytischen Leitfähigkeitsdetektor analysiert. Für beide Schwefelverbindungen wurde eine Nachweisgrenze von etwa 0.1 pptv angegeben. Der Nachweis solch niedriger Konzentrationen mit dieser Methode erfordert allerdings eine Probenanreicherung über mindestens 8-10 Stunden. Neben diesem offensichtlichen Nachteil der sehr geringen zeitlichen Auflösung der Messungen birgt diese Methode auch grosse analytische Unsicherheiten, z.B. hinsichtlich möglicher Artefaktreaktionen von DMS mit Ozon auf der Tenaxoberfläche oder möglicher Verluste von DMSO und DMSO_2 während der thermischen Konzentratherstellung. Zuverlässige und kontinuierliche Messungen von DMSO und DMSO_2 wurden erst durch die von Berresheim, Eisele und Mitarbeitern entwickelte SI/CI/MS-Technik möglich (s. nächster Abschnitt).

Zur Analyse von ionischen Schwefelverbindungen wie Sulfat oder MSA in Aerosol- bzw. Hydrometeorproben wird heute fast ausschliesslich die Ionenchromatographie (IC) mit elektrischer Leitfähigkeitsdetektion eingesetzt. Zur Analyse der Anionen Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} verwendete Berresheim als Laufmittel (Eluent) eine Pufferlösung aus Na_2CO_3 (2.1 mM) und NaHCO_3 (1.9 mM) auf einer Dionex AS4-Trennsäule. Zur Messung von Methansulfonat wurde ein etwas schwächerer Eluent, 0.45 mM NaHCO_3 -Lösung, eingesetzt und damit eine gute Trennung von anderen Verbindungen wie Format, Acetat, Pyruvat und Chlorid erreicht. Die Nachweisgrenze für SO_4^{2-} und MSA^- lag bei etwa 0.1 μM . Monovalente Kationen (Na^+ , NH_4^+ , K^+) wurden mit einem schwach sauren HCl-Eluenten (2.4 mM) auf einer Dionex CS1-Säule getrennt.

3.2. Das SI/CI/MS-Verfahren: Messung Biogener Schwefelgase im Ultraspurenbereich

Wie bereits im vorigen Abschnitt diskutiert wurde, benötigen die meisten derzeit gebräuchlichen Messmethoden zur Erfassung atmosphärischer Schwefelgase im pptv- und sub-pptv-Bereich eine Probenaufkonzentrierung, z.B. durch kryogenes Ausfrieren oder durch Adsorption der Probengase auf einem dafür geeigneten Material. Dies hat drei wesentliche Nachteile. Erstens erlauben solche Methoden keine "Momentaufnahmen" oder "real-time"-Messungen chemischer Prozesse in der natürlichen Hintergrundatmosphäre. Zweitens ist selbst bei Verwendung von Vorfiltern (z.B. für Ozon) nicht auszuschliessen, dass die Messung durch Artefaktreaktionen mit anderen reaktiven und ebenfalls angereicherten Spurenstoffen während der thermischen Desorption der Probe verfälscht wird. Außerdem kann je nach Filtermaterial auch ein nicht quantifizierbarer Verlust des Probengases auf der Filteroberfläche auftreten. Drittens bereitet der beim kryogenen Aufkonzentrieren ausfrierende Wasserdampf grosse Probleme durch Verblockung der Sammelleitung und durch Absorption wasserlöslicher reaktiver Verbindungen, z.B. SO_2 , O_3 und H_2O_2 . Daher müssen entsprechende Trockenstufen vorgeschaltet werden, die jedoch weitere reaktive Oberflächen anbieten, an denen zusätzliche Interferenzreaktionen ablaufen können. Insbesondere ist dies bei der Messung von SO_2 , DMSO und anderen S(+4) und S(+6)-Verbindungen problematisch.

Eisele und Berresheim [1992] entwickelten erstmals ein empfindliches massenspektrometrisches Verfahren, das eine direkte Messung schwefelhaltiger Verbindungen bis in den sub-pptv-Bereich ohne vorherige Probenanreicherung ermöglicht. Das Verfahren wurde im englischen Sprachgebrauch als "selected ion/ chemical ionization/ mass spectrometry (SI/CI/MS)" bezeichnet. Im Prinzip wird hierbei *selektiv* ein bestimmtes, chemisch reines Gasmisch unter räumlich isolierten Bedingungen ionisiert. Die auf diese Weise präparierten Reaktionsionen werden anschliessend über elektrische Fokussierfelder mit der Luftprobe zusammengeführt. Dabei reagieren sie unter genau kontrollierten Bedingungen mit dem "Target-Molekül" zu einem bestimmten stabilen Produkt-Ion. Die chemische Ionisation ist eine sehr sanfte Art der Ionisation mit typischen Energieüberträgen im Bereich von $\Delta E = 0.1$ - 0.5 eV, so dass hierbei das Target-Molekül nicht fragmentiert wird (im Gegensatz z.B. zur Elektronenstossionisation mit $\Delta E = 70$ eV). Im Prinzip verläuft die Reaktion nach folgendem Schema entweder als einfache Ladungsaustausch- oder als Adduktreaktion:



Die hohe Empfindlichkeit des von Eisele und Berresheim [1992] entwickelten Verfahrens beruht vor allem darauf, dass hierbei die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck verläuft (mit etwa 10^9 Kollisionen in weniger als 1 Sekunde), woraus eine sehr hohe Ausbeute an Produkt-Ionen resultiert. Gleichzeitig verläuft die Reaktion aber auch unter relativ sauberen und kontrollierbaren Bedingungen, d.h. es treten im Gegensatz zu den meisten kommerziellen chemischen Ionisations-MS-Methoden praktisch keine Interferenzen durch metastabile oder radikalische Verbindungen auf.

Abb. 9 zeigt eine Prinzipskizze des Ionenreaktors, der zur Messung von DMS, SO_2 , DMSO, $DMSO_2$ und speziellen Kohlenwasserstoffverbindungen entwickelt wurde. Durch den Reaktor (Durchmesser: 2.5 cm, Länge 15 cm) strömt kontinuierlich und laminar ein Trägergas (N_2) mit etwa 1 l min^{-1} , das in einer Flüssig-Stickstoff-Falle bei etwa 1-2 bar Überdruck vorgereinigt wird. Die danach im Stickstoffgas noch verbleibenden Beimengungen enthalten einige ppbv H_2O und O_3 und etwa 100-1000 ppm O_2 . Aus diesen Spurenstoffen entstehen beim Vorbeistreichen des Gases an einer konzentrisch angebrachten radioaktiven $^{241}\text{Americium-}\alpha$ -Quelle (Aktivität: ca. 0.74 MBq) positive und negative Primärionen, die in weniger als 1 ms zu stabilen Sekundärionen $H^+ \cdot (H_2O)_n$ bzw. $O_3^- \cdot (H_2O)_m$ ($n, m = 1, 2, \dots$) umgewandelt werden. Diese werden nachfolgend über positiv bzw. negativ gepolte elektrische Felder mit der Probeluft zusammengeführt und agieren dann, wie oben beschrieben, als Reaktionsionen. Die Probeluft fließt durch eine Glaskapillare (fused silica tube) in den Reaktor ein ($30\text{-}40 \text{ ml min}^{-1}$). Die Ionen reagieren mit den Probemolekülen innerhalb von wenigen Millisekunden, so dass bei der typischen Verweilzeit des Gas-Ionen-Gemischs im Reaktor (0.01-1 s) keine signifikanten Verluste durch Diffusion an die Reaktorwand entstehen. Auf der zentralen Strömungsschse beträgt die Ionenkonzentration etwa $10^5\text{-}10^6 \text{ cm}^{-3}$. Über ein weiteres elektrisches Feld gelangen die positiven bzw. negativen Produkt-Ionen durch eine feine Öffnung (Durchmesser: 170 μm) in das differentiell gepumpte Vakuumsystem, während neutrale Moleküle und die jeweils entgegengesetzt zum Feld geladenen Ionen nach aussen abgeführt werden. Die erste Vakuumstufe besteht aus einer Kollisions-Dissoziationskammer (ca. 10^{-4} bar), in der die Ionen durch niederenergetische Kollision mit N_2 -Molekülen von den sie umgebenden neutralen Clustermolekülen befreit

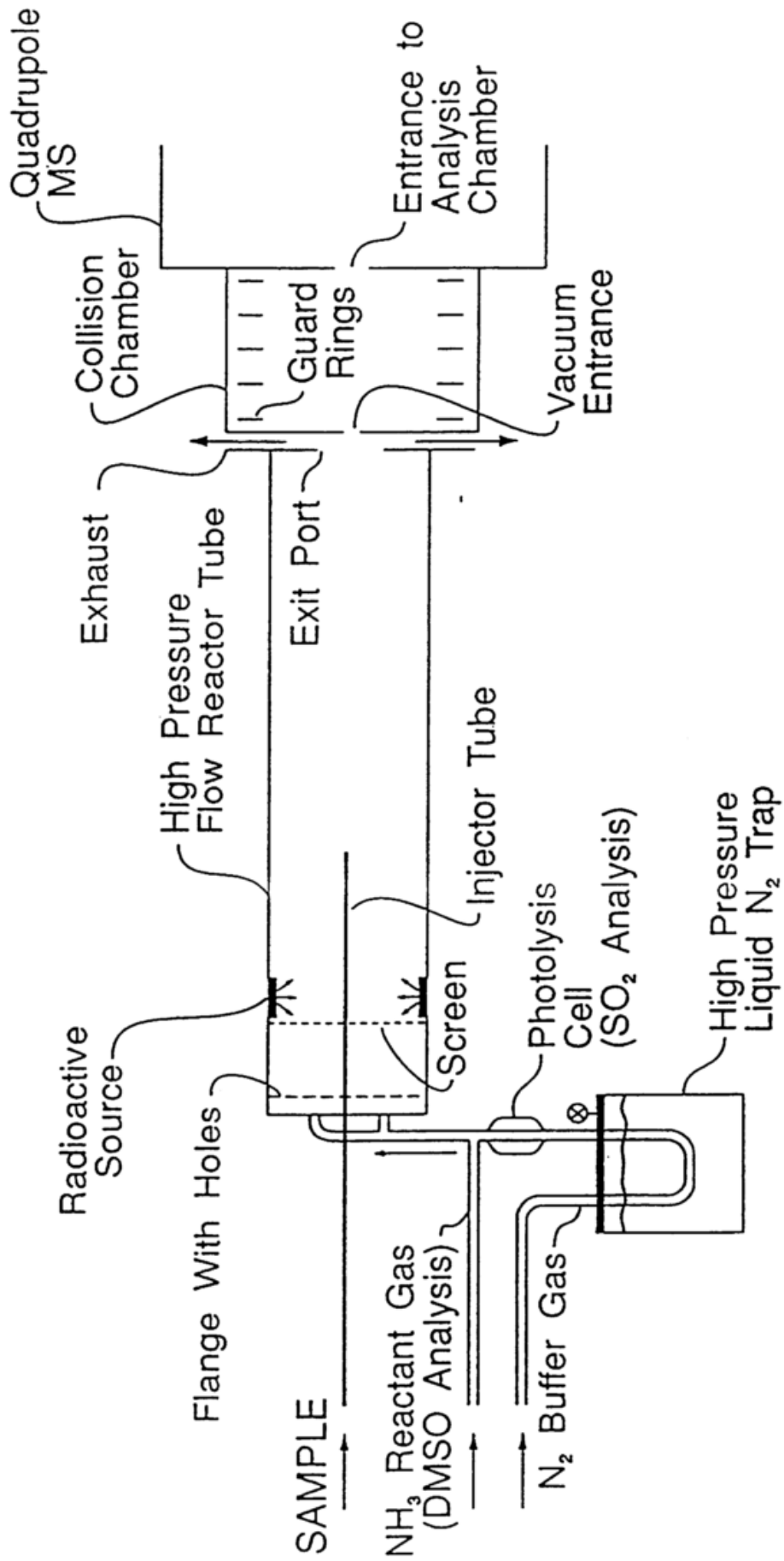


Abb. 9: Schematischer Aufbau des chemischen Ionisationsreaktors nach Eisele und Berresheim [1992].

werden. Anschliessend gelangen die Ionen in das eigentliche Massenspektrometer (10^{-8} - 10^{-9} bar). Dieses enthält mehrere elektrische Fokussierlinsen und eine Quadrupoleinheit (Länge der Stäbe: 20 cm, Durchmesser: 5/8 Zoll). Die nach ihrer Masse selektierten Ionen werden nach ihrem Durchlauf durch die Quadrupoleinheit von einem Elektronenmultiplier (Channeltron) detektiert und gemessen. Bei einer Ionenkonzentration von 10^5 cm^{-3} , einer Nachweispmpfindlichkeit von 1 Ion cm^{-3} und einer Signalintegration von 1 min ergeben sich daraus extrem niedrige Nachweisgrenzen, die im positiven Betriebsmodus bis in den sub-pptv-Bereich und im negativen Modus sogar bis zu 1 part-per-quadrillion reichen ($1 \text{ ppq} = 10^{-15}$ oder $2.5 \times 10^4 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ bei Standarddruck und -temperatur, STP).

Zum Nachweis eines Probenmoleküls im elektrisch positiven Betriebsmodus, mit $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ als Reaktionsion, muss dessen Protonenaffinität (PA) um mindestens 20 kJ/mol über der von H_2O (695 kJ/mol) liegen. Im negativen Modus muss das Target-Molekül eine höhere Elektronenaffinität (oder Azidität) als O_2 (42 kJ/mol) und O_3 (184 kJ/mol) besitzen. DMS hat einen PA-Wert von 837 kJ/mol und kann daher als $\text{DMS}\cdot\text{H}^+$ bei der Massenzahl $m/z = 63$ gemessen werden. Eisele und Berresheim erzielten bei einer Signalintegration von 1 min eine Nachweisgrenze für DMS von 0.5 pptv. Bei atmosphärischen DMS-Levels ≤ 100 pptv war jedoch die Produkt-Ionen-Ausbeute zu gering für eine direkte massenspektrometrische Messung. Dieses Problem resultierte aus der Interferenz durch Amine und andere stickstoffhaltige Verbindungen in der Luft, die sehr hohe PA-Werte $> 880 \text{ kJ/mol}$ besitzen. Liegen diese Verbindungen in genügend hoher Konzentration in der Atmosphäre vor, so können sie im Ionenreaktor mit DMS um die H^+ -Ionen konkurrieren. Eisele und Berresheim lösten dieses Problem durch eine zeitliche Trennung von DMS und Stickstoffgasen mit hohen PA-Werten in der durch das Messsystem strömenden Luftprobe. Dies wurde realisiert mit Hilfe einer vorgeschalteten chromatographischen Trennsäule (2 m Teflonschlauch, 1/8" Durchmesser, gefüllt mit Ultrabond 20 M), die isotherm (90°C) in einem GC betrieben wird und deren Auslass direkt mit dem Ionenreaktor verbunden ist (Abb. 6, Kap. 3.1). Über ein Schaltventil wird in Abständen von etwa 80 s eine (nicht konzentrierte!) 2-3 ml Luftprobe auf die Trennsäule injiziert und mit Helium als Trägergas zum MS-System befördert. Abb. 10 zeigt das Ergebnis von Vergleichsmessungen zwischen der im letzten Abschnitt besprochenen Goldwolle-GC/FPD-Technik und der hier beschriebenen GC-SI/CI/MS-Methode. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung.

Der PA-Wert von DMSO liegt im Vergleich zu DMS wesentlich höher (884 kJ/mol),

SAPELO ISLAND, GA

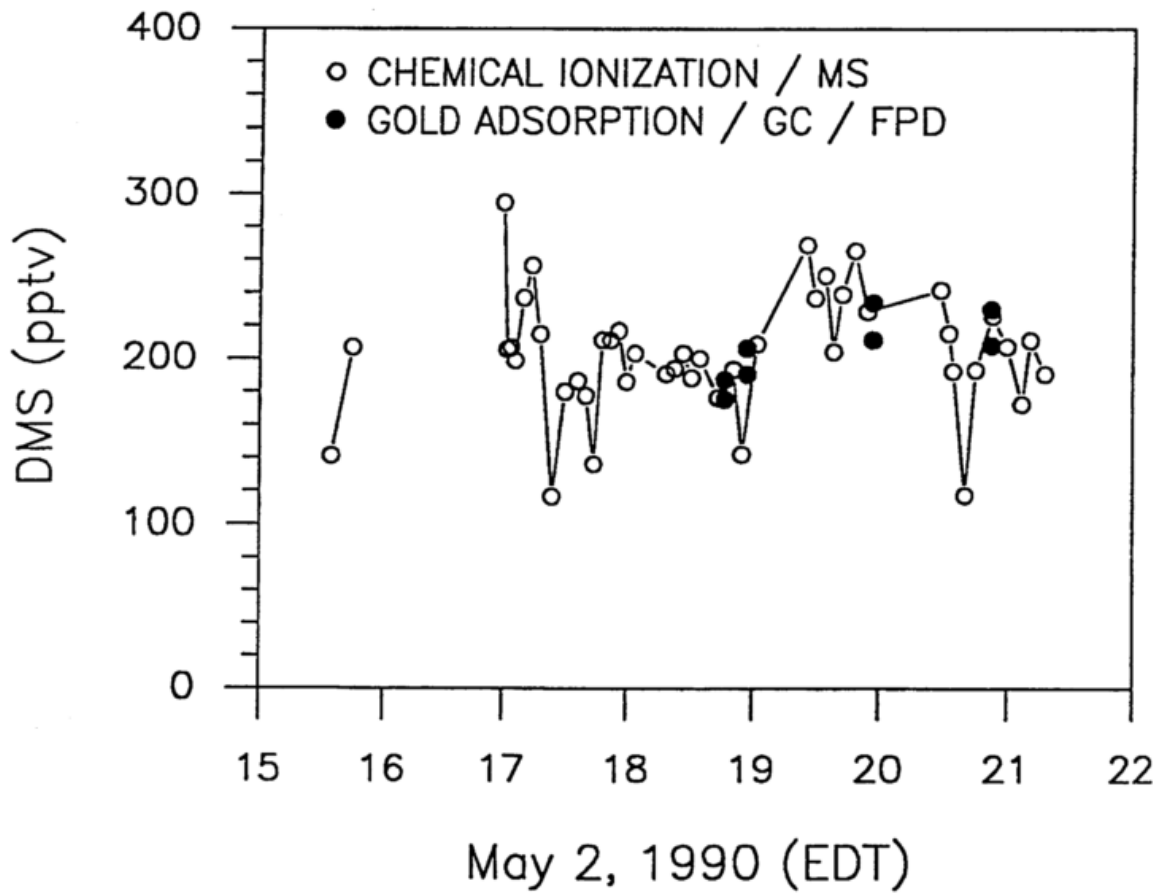


Abb. 10: DMS-Vergleichsmessungen zwischen Goldadsorption/GC/FPD-Methode und chemischer Ionisationsmassenspektrometrie auf Sapelo Island, Georgia (USA).

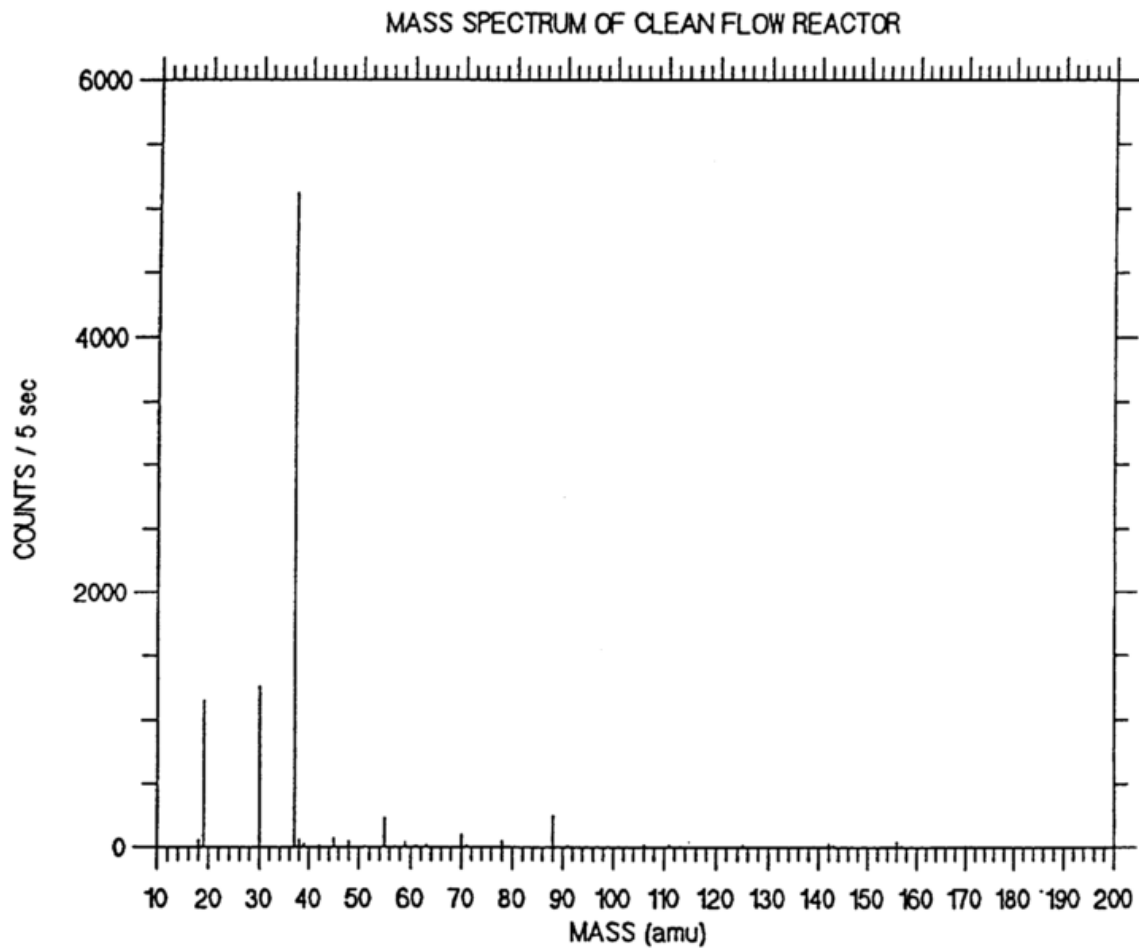


Abb. 11a: Typisches Massenspektrum bei Hintergrundbedingungen im SI/CI/MS-System mit hochreinem Stickstoff als Mantelgas (sheath gas flow); es treten lediglich die Massen für $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 1, 2, 3$ ($m/z = 19, 37, 55$) auf sowie Spuren von NO^+ bei $m/z = 30$.

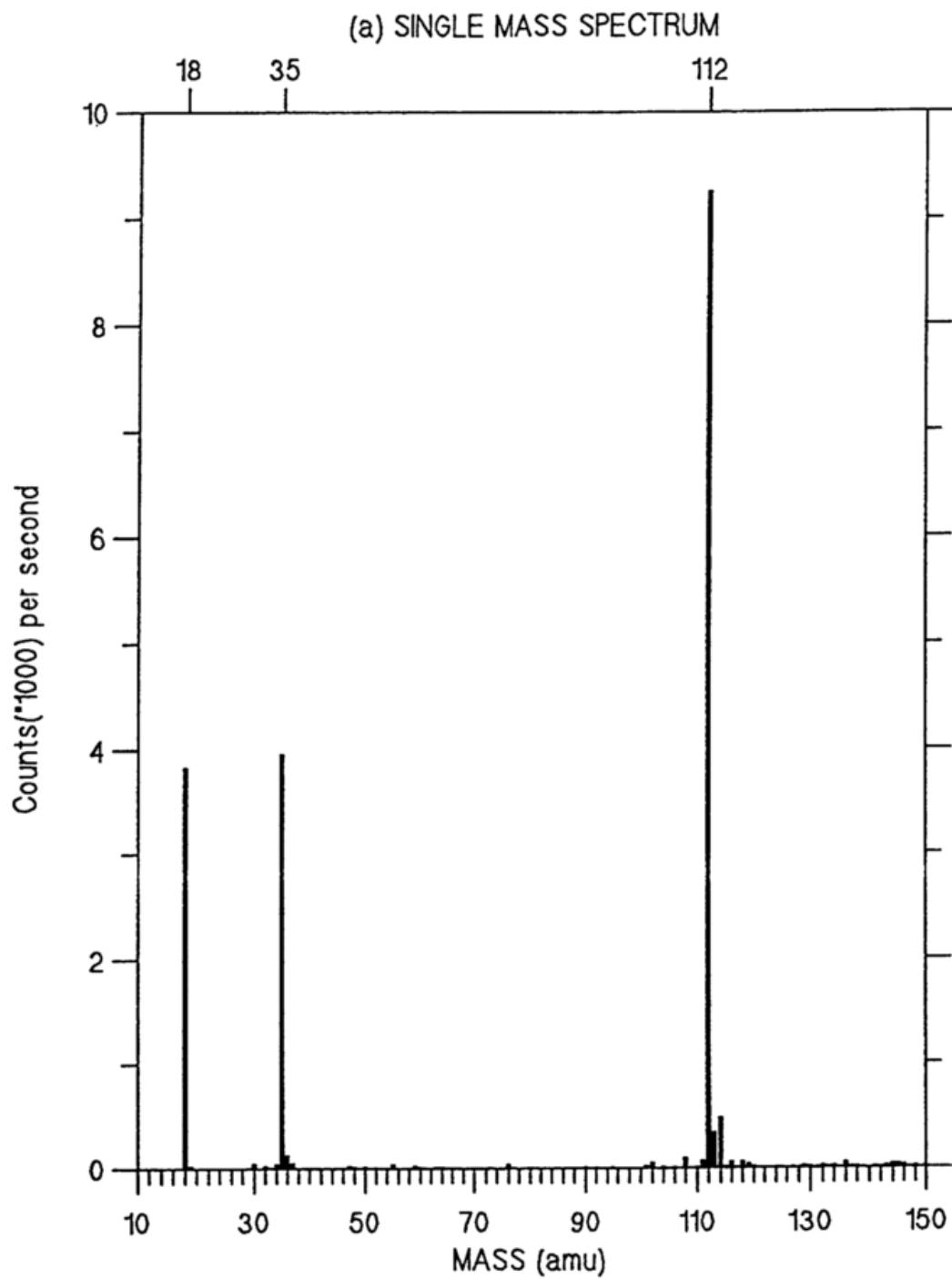


Abb. 11b: Einzel-Quadrupol-Massenspektrum des Addukt-Ions $\text{DMSO}_2 \cdot \text{NH}_4^+$ ($m/z = 112$). Die Massen 18 (NH_4^+) und 35 ($\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4^+$) resultieren aus der Ionisation des zum Mantelgas zugemischten NH_3 [Berresheim et al., 1993b].

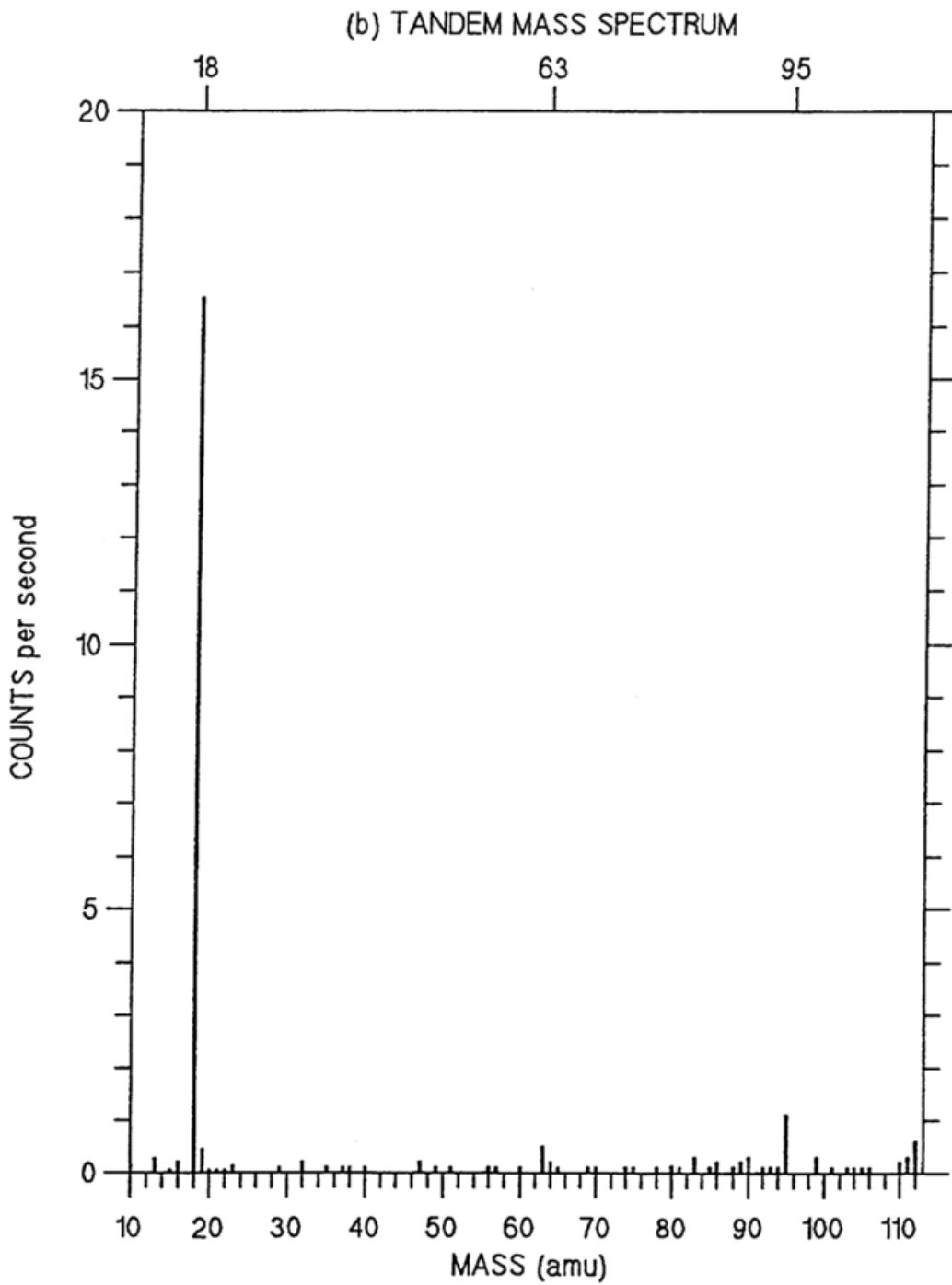


Abb. 11c: Fragment-Ionen-Spektrum von $\text{DMSO}_2 \cdot \text{NH}_4^+$, aufgenommen mit einem Tripel-Quadrupol-System; die Massen 18, 63 und 95 repräsentieren die Ionen NH_4^+ , $\text{DMS} \cdot \text{H}^+$, bzw. $\text{DMSO}_2 \cdot \text{H}^+$.

woraus sich eine bedeutend höhere Produkt-Ionenausbeute ergibt. Allerdings führt der bei der Reaktion mit H_3O^+ auftretende hohe Energieübertrag ($\Delta E = 189 \text{ kJ/mol}$) zu einem teilweisen Zerfall sowie zu störenden Nebenreaktionen des protonierten Produkt-Ions. Aus diesem Grund wurde dem N_2 -Trägergas zur Stabilisierung der chemischen Ionisation NH_3 ($\text{PA} = 853 \text{ kJ/mol}$) beigemischt (ca. 15 ppbv). Mit dieser Kombination erfolgt der Protonenübertrag zunächst auf NH_3 unter Bildung des Zwischenprodukts NH_4^+ . Das so gebildete Ammoniumion reagiert anschliessend weiter mit DMSO zum Endprodukt $\text{DMSO}\cdot\text{H}^+$. Dieses stabile Endprodukt lässt sich dann gemäß seinem Masse/Ladungsverhältnis $m/z = 79$ mit einer Nachweisgrenze von 0.5 pptv messen (Signalintegration: 5 min) [Berresheim et al., 1993c]. Auch das (nahezu symmetrische) DMSO_2 -Molekül ($\text{CH}_3(\text{O})_2\text{CH}_3$) lässt sich mit dieser Methode nachweisen, jedoch bildet sich hierbei nicht ein H^+ -Addukt, sondern NH_4^+ lagert sich als ganzes Ion an das DMSO_2 -Molekül an. Es entsteht $\text{DMSO}_2\cdot\text{NH}_4^+$ als stabiles Produkt-Ion, das bei $m/z = 112$ gemessen wird [Berresheim et al., 1993b]. Um diese Adduktbildung nachzuweisen, wurde mit einem Tripel-Quadrupol-System eine Fragmentierung des gebildeten Produkt-Ions vorgenommen. In Abb. 11a ist ein für hochreines N_2 -Gas typisches Hintergrund-Massenspektrum dargestellt. Abb. 11b zeigt ein mit Einzel-Quadrupol-Anordnung aufgenommenes Spektrum des $\text{DMSO}_2\cdot\text{NH}_4^+$ Addukt-Ions. Im Vergleich dazu ist in Abb. 11c das mit dem Tripel-Quadrupol-System aufgenommene Fragment-Ionenspektrogramm dargestellt. Die Fragmente $\text{DMS}\cdot\text{H}^+$ ($m/z = 63$) und $\text{DMSO}_2\cdot\text{H}^+$ ($m/z = 95$) sowie ein relativ geringer Anteil des nicht fragmentierten Ions sind in Abb. 11c deutlich zu erkennen. Abb. 12 zeigt atmosphärische Konzentrationen von DMSO und DMSO_2 , die mit dem hier beschriebenen System am 23. Januar 1994 an der antarktischen Küstenstation Palmer Station, Anvers Island, gemessen wurden.

SO_2 lässt sich mit dem SI/CI/MS-Verfahren am empfindlichsten im negativen Modus als SO_3^- nachweisen. Hierzu wurde eine Messmethode entwickelt, die nachfolgend auch von Arnold und Mitarbeitern beschrieben und für SO_2 -Messungen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre eingesetzt wurde [Möhler et al., 1992; Möhler und Arnold, 1992]. In einer Photolysezelle, die eine Hg-Lampe enthält (Abb. 9), wird aus den im Trägergas vorhandenen O_2 -Molekülen bei $\lambda = 184 \text{ nm}$ O_3 erzeugt. Unter Beteiligung von CO_2 -Molekülen entsteht im Ionenreaktor das Endprodukt SO_3^- nach folgendem Schema:

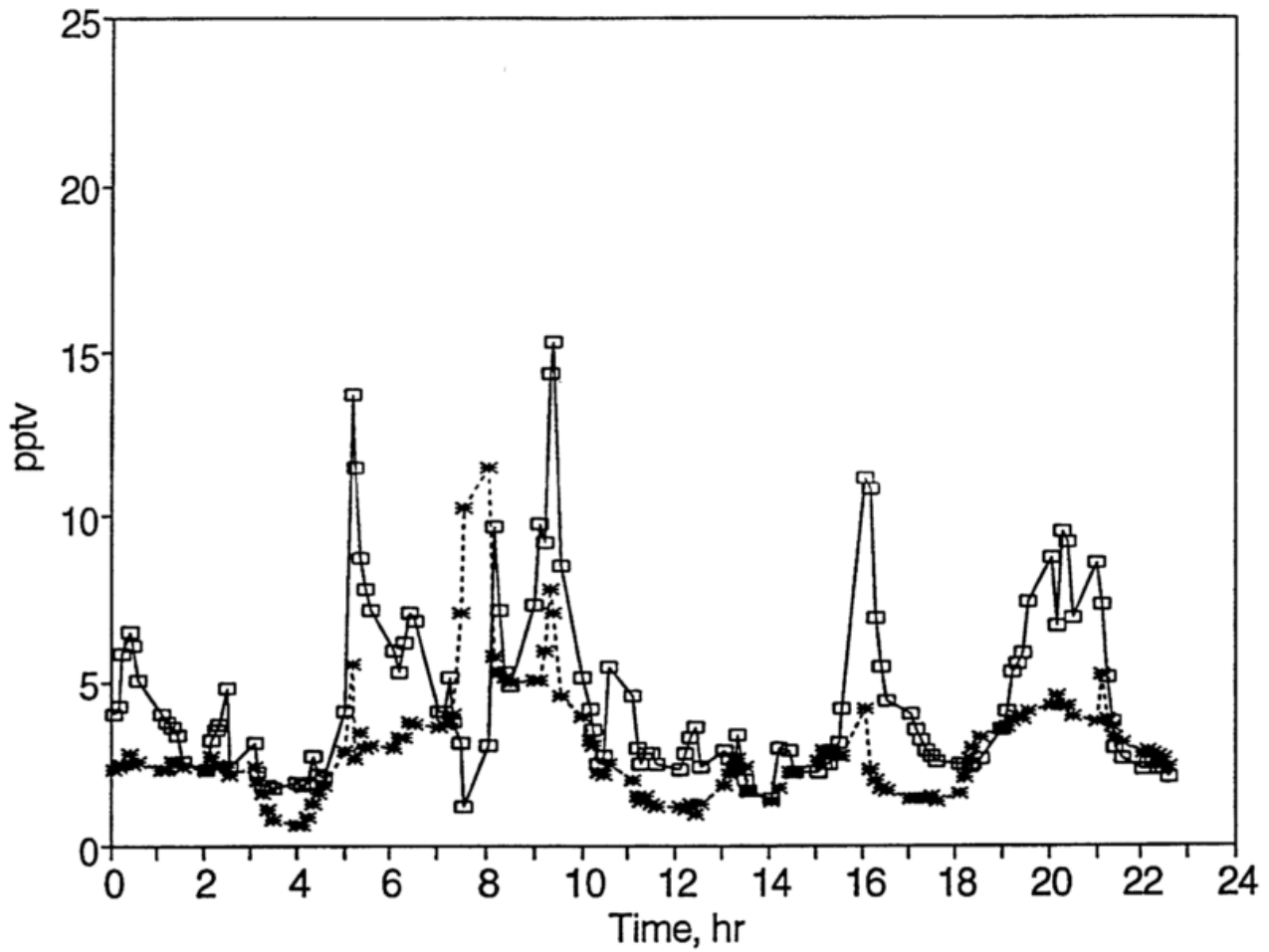


Abb. 12: SI/CI/MS-Messungen von DMSO (offene Quadrate) und DMSO₂ (Sterne) an der antarktischen Küstenstation "Palmer Station" (23. Januar, 1994). Die Zeitauflösung für jede Einzelmessung betrug 30 Sekunden. Die hier dargestellten Symbole repräsentieren jeweils ein 10-Minuten-Mittel aus diesen Messungen.

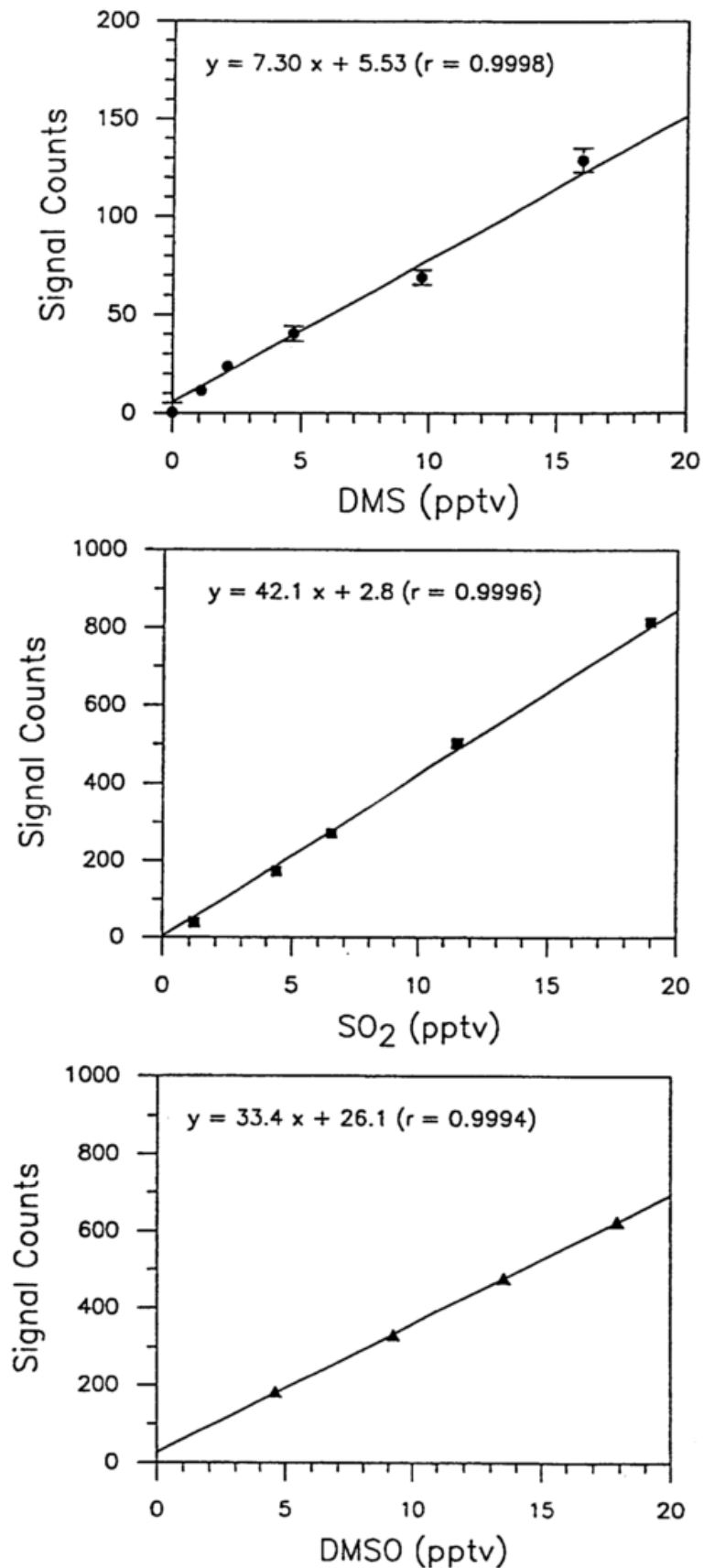
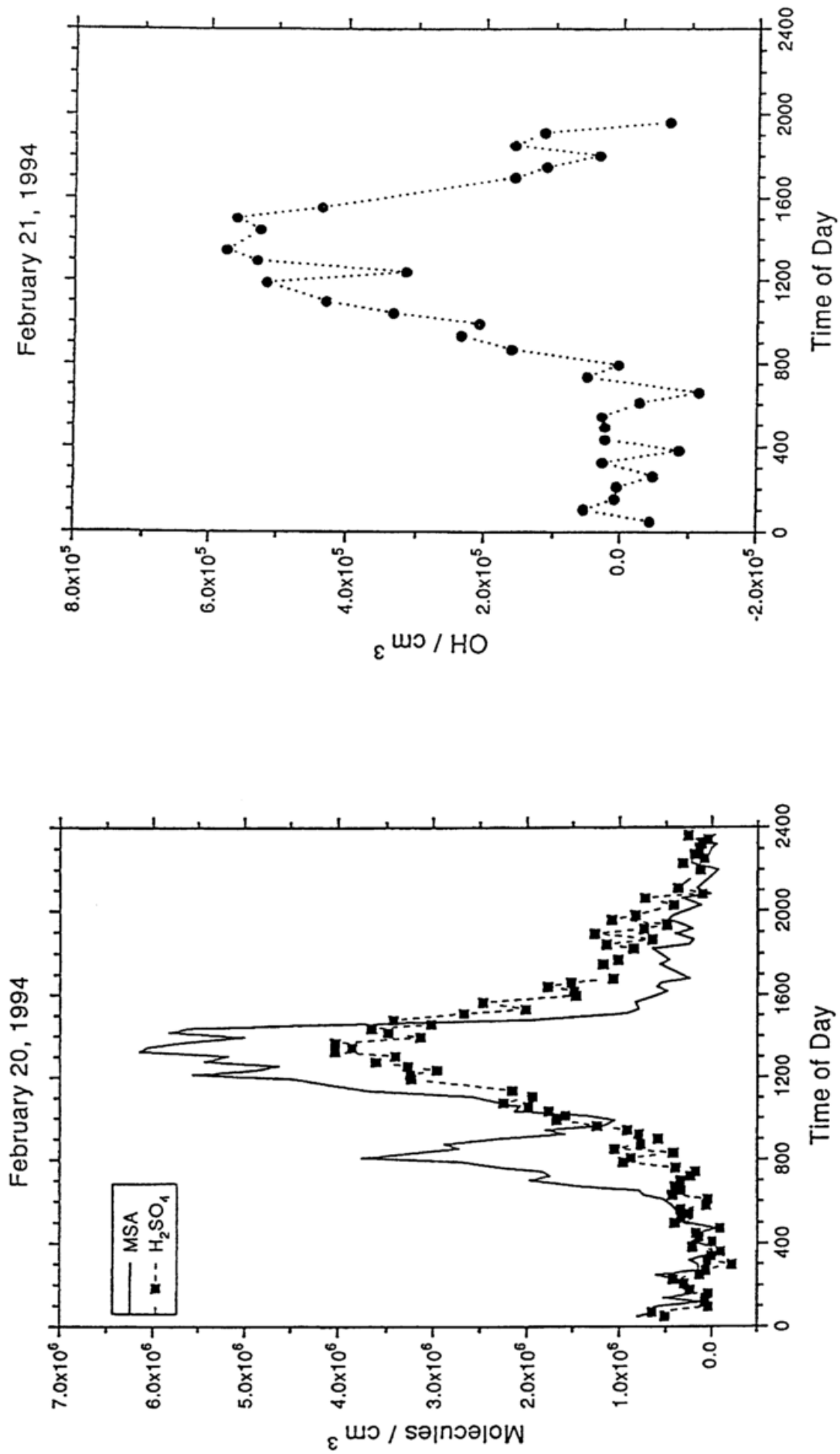


Abb. 13: Eichkurven des SI/CI/MS-Verfahrens für DMS, SO₂ und DMSO im unteren pptv-Bereich. Jedes Symbol repräsentiert zwischen 8-20 Einzelmessungen. Die ebenfalls angegebenen Standardfehler waren meist kleiner als die Grösse der hier dargestellten Symbole.

Abb. 14: Messungen von H_2SO_4 , $\text{MSA}(\text{g})$ und OH im Februar 1994 an der antarktischen Küstenstation "Palmer Station" [Berresheim et al., 1995b]. Zur besseren Übersicht wurden die Ergebnisse für H_2SO_4 und OH gemittelt.





Die Reaktionen (9) - (11) sind exotherm und aus der Literatur bekannt. Reaktion (12) wurde von Eisele und Berresheim [1992] postuliert und von Möhler und Arnold [1992] bestätigt. Die Kalibrierung der einzelnen Messmethoden wurde mit Hilfe von Permeationsstandards durchgeführt (Abb. 6, Kap. 3.1). Abb. 13 zeigt typische Eichkurven für DMS, SO₂ und DMSO im unteren part-per-trillion-Bereich.

Aus einer Modifikation des hier beschriebenen Ionenreaktors entwickelten Eisele, Berresheim und Mitarbeiter in den folgenden Jahren erstmalig ein Verfahren zur kontinuierlichen Messung von gasförmigem MSA(g) und H₂SO₄. Dabei werden aus Beimengungen von HNO₃ im Trägergas NO₃⁻ Ionen erzeugt, die mit den Probemolekülen zu CH₃SO₃⁻ bzw. HSO₄⁻ reagieren. Die Nachweisgrenzen liegen jeweils bei etwa 1 ppq (= 2.5 x 10⁴ Moleküle cm⁻³). Eine Absoluteichung des Verfahrens ist im Prinzip nicht erforderlich, sondern lediglich die Messung der relativen Konzentrationen von NO₃⁻ und dem jeweiligen Produkt-Ion [Eisele und Tanner, 1993]. Abb. 36 in Kap. 4.3.5 zeigt als Beispiel Ergebnisse der im April 1991 an der Nordwestküste der USA durchgeführten Messungen, wobei neben H₂SO₄ und MSA(g) auch DMS, DMSO und andere Verbindungen simultan gemessen wurden [Berresheim et al., 1993a].

Eine weitere auf diesen Entwicklungen aufbauende Modifikation des Verfahrens durch Eisele und Tanner [1991] führte schliesslich zu einer völlig neuen Methode, mit der erstmals präzise lokale Messungen des Hydroxyl-Radikals (OH) in der Atmosphäre möglich wurden. Diese Methode beruht auf der Titration von OH durch isotopisch schweres ³⁴SO₂ zu Schwefelsäure. Die chemische Ionisation und nachfolgende Analyse erfolgen analog zu der für natürliches H₂SO₄ verwendeten Methode. Bei einer Signalintegration von 5 min ermöglicht diese Methode eine Nachweisgrenze von < 10⁵ Moleküle OH cm⁻³. Abb. 14 zeigt erste Messergebnisse, die mit diesem weiterentwickelten System 1994 in der Antarktis gewonnen wurden [Berresheim et al., 1995b; Kap. 4.3.6]. Berresheim und Mitarbeiter entwickelten zwischen 1995-1996 eine verbesserte Version der SI/CI/MS-Apparatur am Meteorologischen Observatorium Hohenpeissenberg. Prinzipskizzen dieser Apparatur und

OH-H₂SO₄-Massenspektrometer

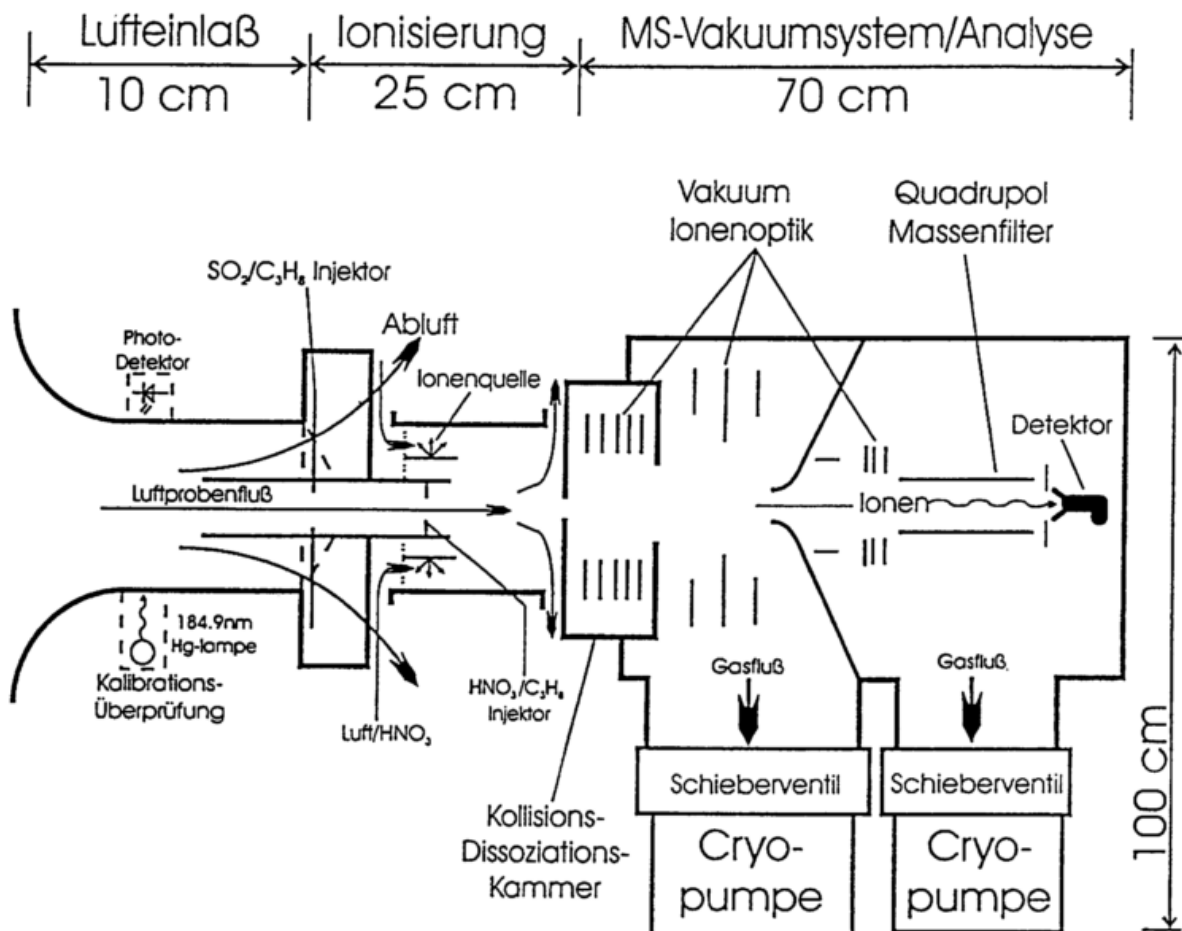
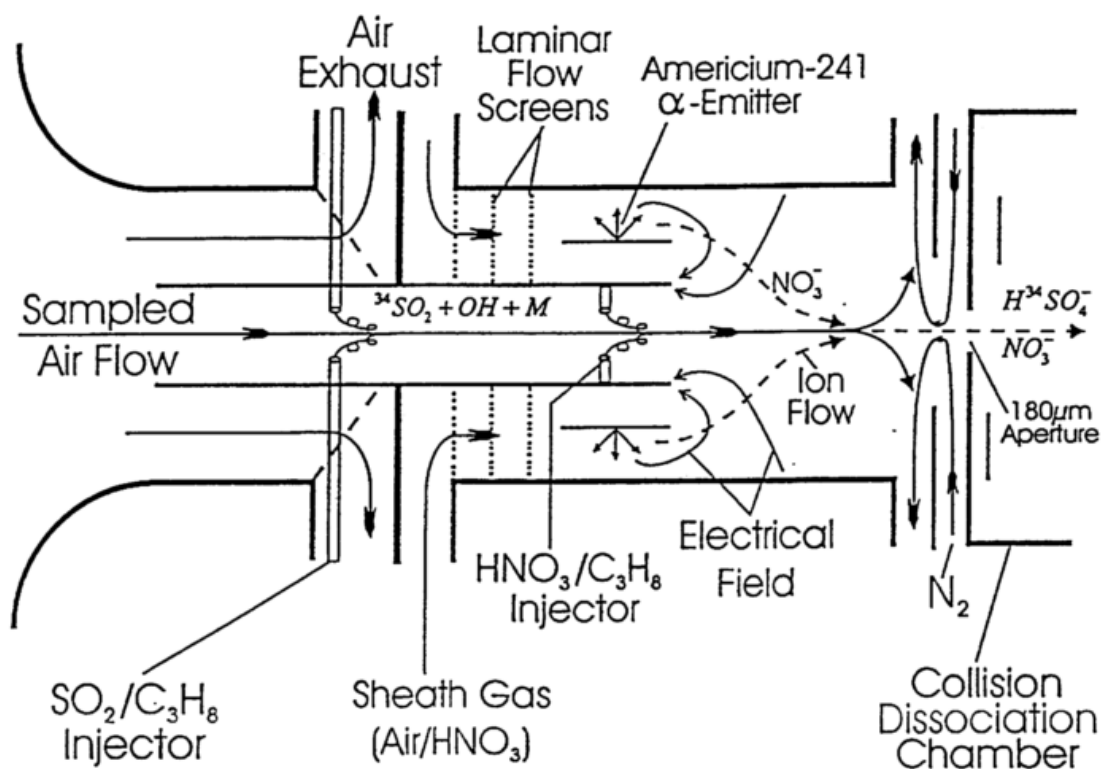


Abb. 15a: Prinzipskizze der am Meteorologischen Observatorium Hohenpeissenberg entwickelten Apparatur zur Messung von H₂SO₄ und OH in der kontinentalen Hintergrundatmosphäre.

Ionisation Reactor



Reaction Scheme

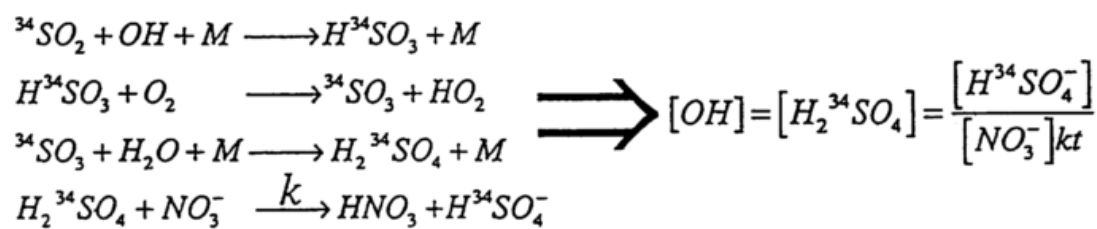


Abb. 15b: Detaillierte Ansicht des Ionenreaktors und Darstellung der Reaktionsfolge und des Messprinzips (dicke Pfeile: Proben- und Puffergasstrom, dünne Pfeile: α -Strahlung und elektrische Feldlinien, gestrichelte Pfeile: Ionenstrom).

H₂SO₄ - Tagesgang 4.12.1996

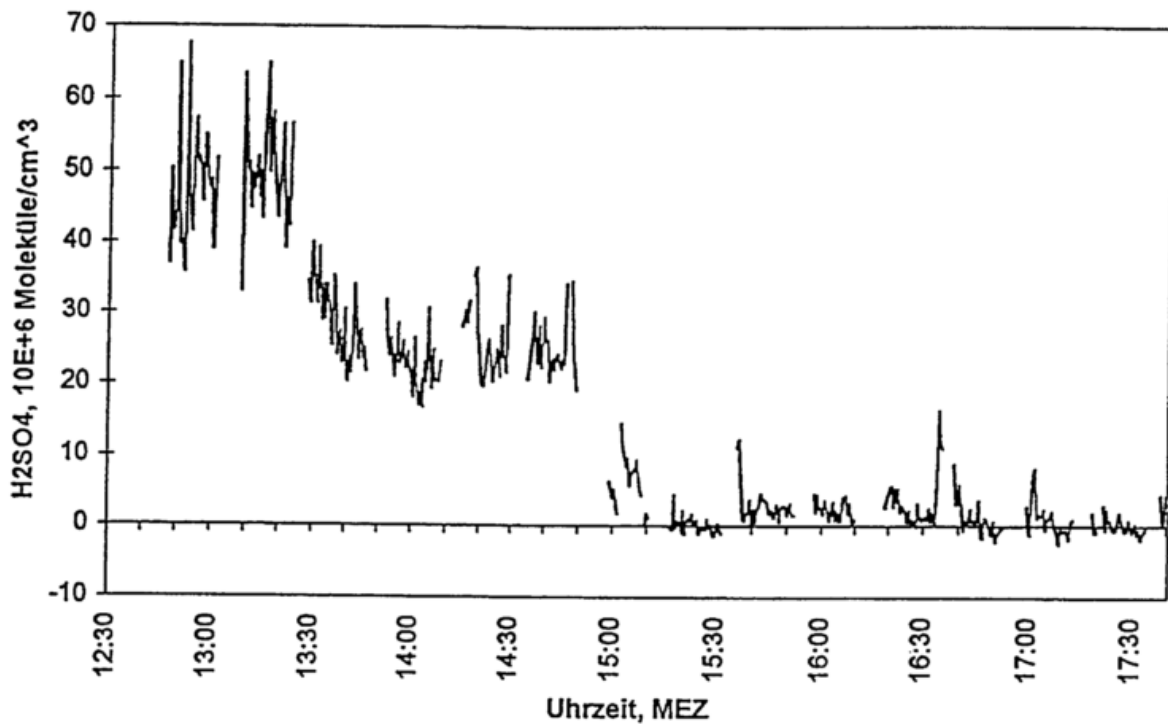


Abb. 15c: Erste H₂SO₄-Messungen am Meteorologischen Observatorium Hohenpeissenberg. Aus den Messdaten wurden durch lokale Quellen (Kfz-Abgase, Ölfeuerung) verursachte Störsignale herausgefiltert.

Ergebnisse von ersten lokalen H_2SO_4 -Messungen sind in Abb. 15a, 15b und 15c dargestellt. Im Rahmen des Global Atmosphere Watch (GAW) - Programms der WMO sollen mit diesem System erstmals langjährige Messungen der tages- und jahreszeitlichen Änderungen der H_2SO_4 - und OH-Konzentrationen in der kontinentalen Hintergrundatmosphäre gemessen werden. In Verbindung mit parallelen Messungen anderer reaktiver Spurengase (Kohlenwasserstoffe, NO_x , SO_2 , O_3 u.a.) bietet dieses Messprogramm vielfältige Möglichkeiten zu einer kontinuierlichen Überprüfung und Verbesserung von Modellbeschreibungen photochemischer und aerosolbildender Prozesse in der Atmosphäre.

Die Vorteile des hier beschriebenen SI/CI/MS-Verfahrens bestehen vor allem in seiner extrem hohen Empfindlichkeit und der nahezu verlust- und interferenzfreien kontinuierlichen Messung unter realen atmosphärischen Bedingungen. Insbesondere konnten hiermit erstmalig die Konzentrationen schwerflüchtiger Spurengase wie DMSO, DMSO_2 , MSA(g) und H_2SO_4 in der Atmosphäre erfasst und kontinuierlich verfolgt werden. Andere bisherige Anwendungen (z.B. die Messung ungesättigter Kohlenwasserstoffe) demonstrierten die vielversprechenden Möglichkeiten der SI/CI/MS-Technik und ermutigen zu weiteren Methodentwicklungen für derzeit noch schwierig zu messende atmosphärische Spurenstoffe, z.B. HNO_3 , NH_3 und HO_2 .

4. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER SCHWEFELVERBINDUNGEN ÜBER NATÜRLICHEN QUELLGEBIETEN

4.1. Süditalienische Vulkane

Bereits seit Beginn dieses Jahrhunderts war aus physikalisch-chemischen Untersuchungen von Magma- und Lavaproben bekannt, dass vulkanische Exhalationen neben Wasserdampf und Kohlendioxid auch bedeutende Mengen an SO_2 und H_2S enthalten [Brun, 1911; Jaggar, 1940; Heald et al., 1963]. Bis 1978 gab es jedoch noch keine direkten Messungen vulkanischer H_2S - und Sulfatemissionsraten, und nur wenige Daten über die SO_2 -Quellstärken einzelner Vulkane waren bekannt. Diese beruhten entweder auf indirekten Schätzungen oder Fernerkundungsmessungen [Stoiber und Jepsen, 1973]. Auch die chemische Umwandlung vulkanischer Schwefelverbindungen während ihrer Ausbreitung in der Atmosphäre war bis dahin noch weitgehend unerforscht.

Im Rahmen von zwei Messkampagnen zum Vulkan Ätna (Sizilien), die im September 1978 und Juni 1979 stattfanden, wurden erstmals parallel die Massenflüsse von SO_2 , H_2S und Sulfat sowie die Abbauraten dieser Verbindungen in einer vulkanischen Rauchfahne bestimmt [Berresheim und Jaeschke, 1982; Jaeschke et al., 1982]. Zusätzlich wurde auch CO_2 als Tracersubstanz gemessen. Die Kampagnen bestanden jeweils aus Bodenmessungen im Zentralkratergebiet und Flugzeugmessungen in der Rauchfahne in verschiedenen Entfernungen zum Quellgebiet. Ein einzelner Messflug zu den Vulkanen Stromboli und Vulcano fand im Juni 1979 statt.

Die dabei eingesetzten Messverfahren sind in Tab. 5 zusammengestellt. Tab. 6 zeigt die am Ätnakrater und während des Messflugs zum Stromboli und Vulcano ermittelten Werte. Das Konzept der Flugzeugmessungen zur Ermittlung der Massenflüsse und Abbauraten der einzelnen Schwefelverbindungen ist in Abb. 16 dargestellt. In verschiedenen Abständen D zum Krater wurden die einzelnen Schwefelverbindungen jeweils in einer Querschnittsfläche der Rauchfahne gemessen. Abb. 17 zeigt einige Beispiele für die mit der kontinuierlichen Methode gemessenen zweidimensionalen SO_2 -Verteilungen. Aus der Mittelung der in den einzelnen Gitterpunkten gemessenen Konzentrationen $C_i(y,z)$ und deren Summation wurde für die jeweilige Komponente ein Massenfluss $\phi(D)$ berechnet:

$$\phi(D) = \sum \bar{C}_i(y,z) \Delta y \Delta z u \cos \theta \quad (13)$$

Hierbei ist u die mittlere Windgeschwindigkeit und θ der Winkel zwischen der durchflogenen Querschnittsfläche und der mittleren Ausbreitungsrichtung der Rauchfahne. Aus den kontinuierlichen SO_2 -Messungen resultierten etwa 20-40 Gitterpunkte pro Querschnittsfläche, während die diskontinuierlichen Messungen im allgemeinen eine Messung pro Flugniveau lieferten. Mit Hilfe der Beziehung $t = D/u$ liessen sich die einzelnen Massenflüsse als Funktion der mittleren Transportzeit t darstellen. Durch Extrapolation auf $t_0 = 0$ mit Hilfe des exponentiellen Ansatzes

$$\phi(t) = \phi(t_0) \exp(-kt) \quad (14)$$

Tab. 5. Zusammenstellung der im Sept. 1978 und Juni 1979 eingesetzten Messverfahren

Komponente	Probenahme	Analyse	Nachweisgrenze	Ref.
SO ₂	kontinuierlich	Flammenphotometrie	10 - 20 ppbv (druckkorrigiert)	1
SO ₂	Filter, 150 l/10 min	Chemilumineszenz	70 pptv	2
H ₂ S	Filter, 140 l/10 min	Fluoreszenzlöschung	50 pptv	3
SO ₄ ²⁻	Filter, 170 l/10 min	Isotopenverdünnung	0.72 µg m ⁻³	4
CO ₂	kontinuierlich	IR-Absorption	Δ = ± 0.5 ppmv	5

1: Berresheim [1980], 2: Jaeschke [1990, 1978]; Meixner und Jaeschke [1981],
 3: Jaeschke [1990, 1978]; Natusch et al. [1972], 4: Klockow et al. [1976], 5: Schmitt [1976]

Tab. 6. Ergebnisse der Bodenmessungen im Zentralkratergebiet des Ätna und der Flugzeugmessungen am Stromboli und Vulcano [Berresheim u. Jaeschke, 1982]

Datum	Standort	SO ₂ , ppmv	H ₂ S, ppbv	SO ₄ ²⁻ , µg m ⁻³	CO ₂ , ppmv	Vulkanische Aktivität
16.9.1978	Kraterrand	12	0.36	6070	-----	posteruptiv
19.6.1979	Kraterrand	7.5 27	79 360	4050	1078 2723	präeruptiv
16.6.1979	Stromboli, 930 m NN, D = 4.0 km	0.012	0.3	20.6	-----	posteruptiv
16.6.1979	Vulcano, 250 m NN, D = 2.5 km	-----	8.6	3.8	-----	extraeruptiv

NN = Höhe über Meeresniveau, D = Horizontaler Abstand zur Kraterregion

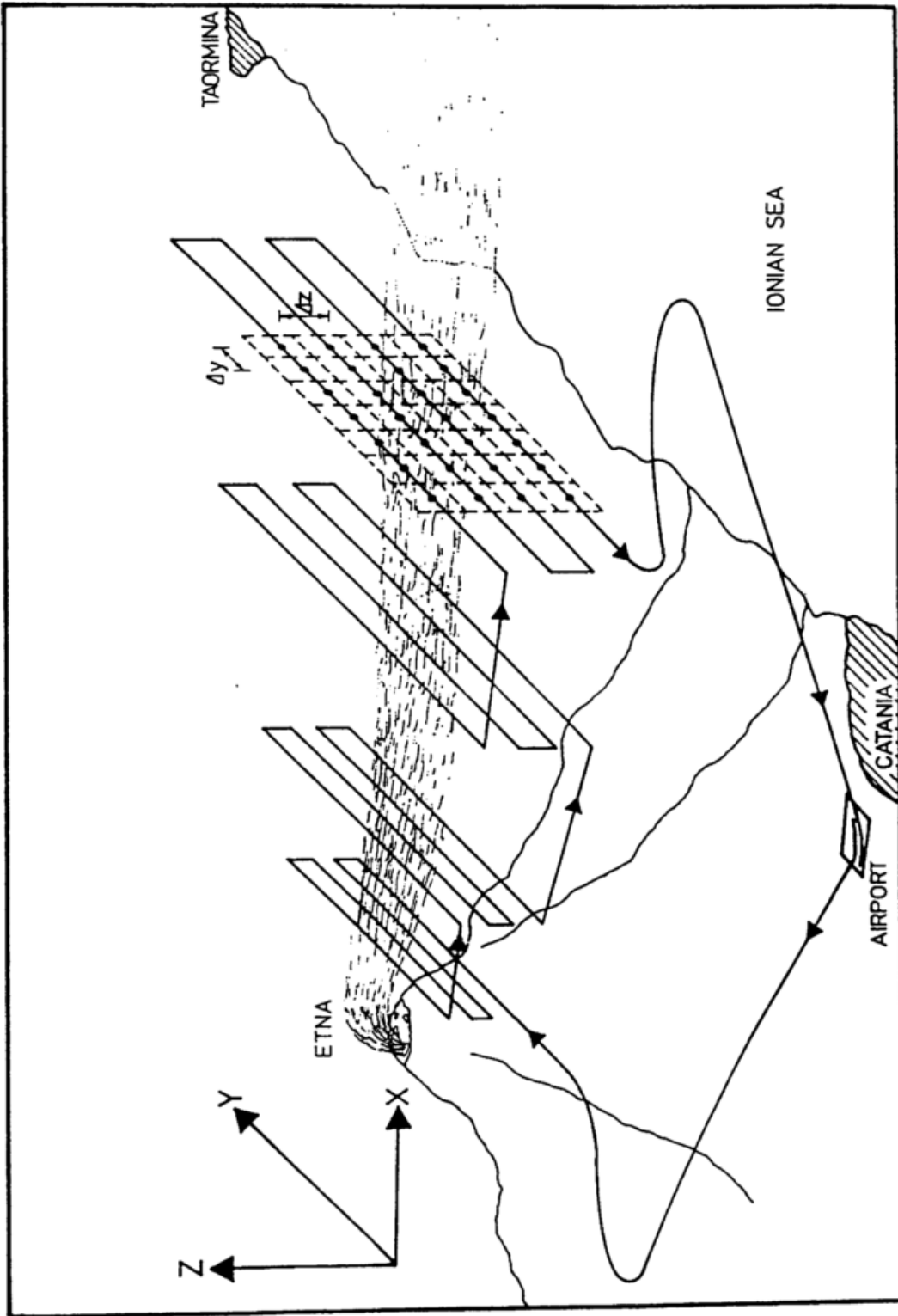
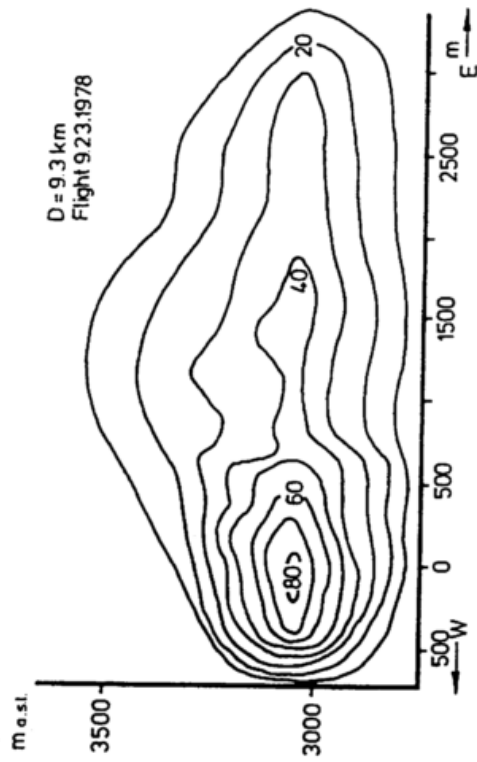
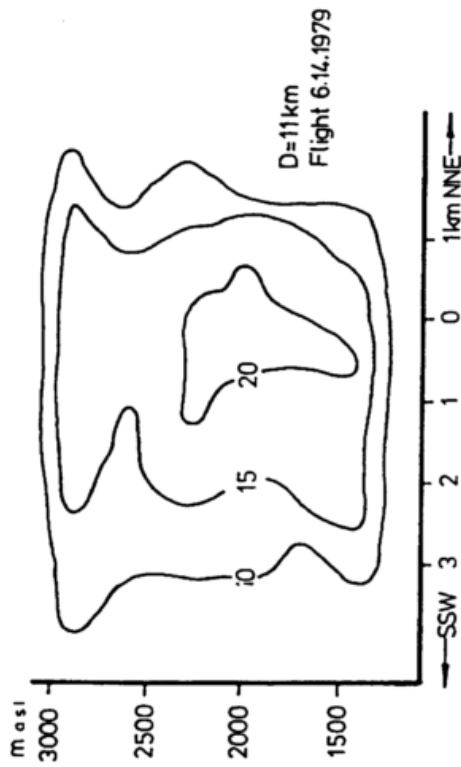
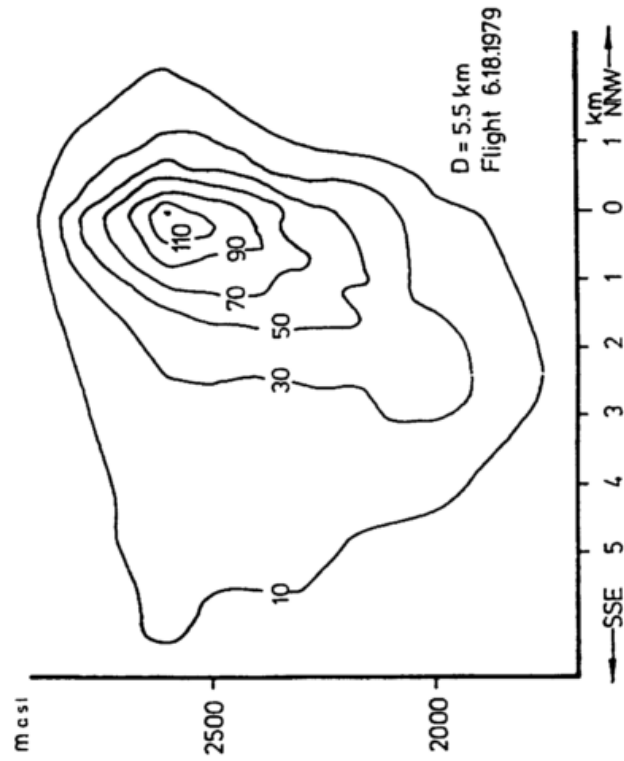


Abb. 16: Schematische Darstellung eines Flugprofils und der daraus resultierenden Berechnung der Massenflüsse für die einzelnen Schwefelkomponenten.



SO₂ - Concentrations in the plume of Mt. Etna [ppb]



SO₂ - Concentrations in the plume of Mt. Etna [ppb]

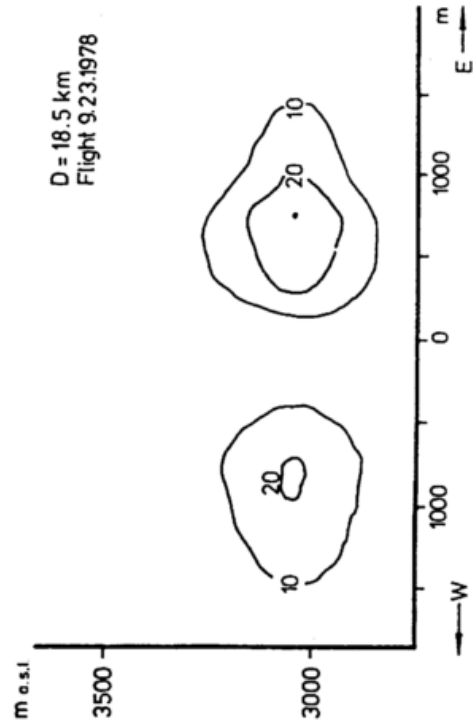


Abb. 17: Zweidimensionale, quer zur Ausbreitungsrichtung gemessene SO₂-Konzentrationen in der Rauchfahne (D = Distanz zum Quellgebiet, x-Achse: horizontale Entfernung zur Rauchfahnenachse).

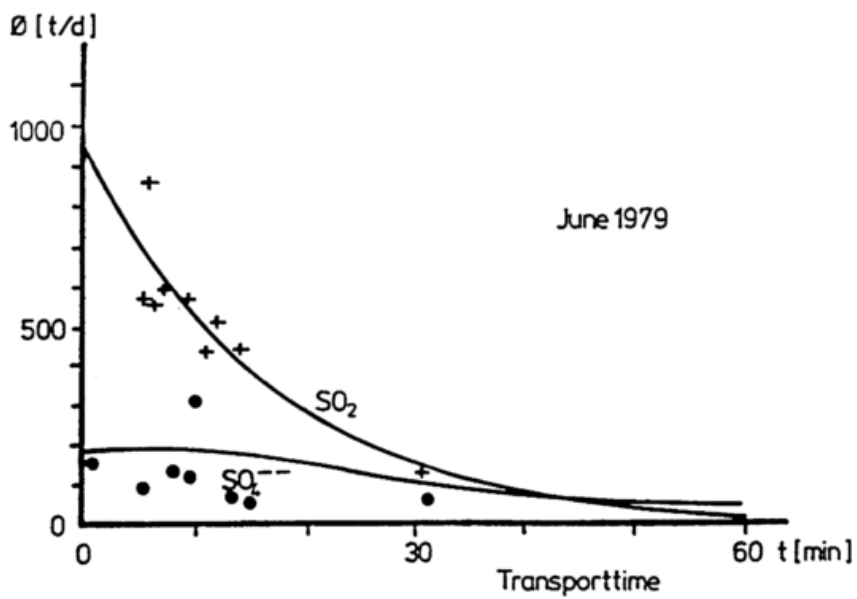
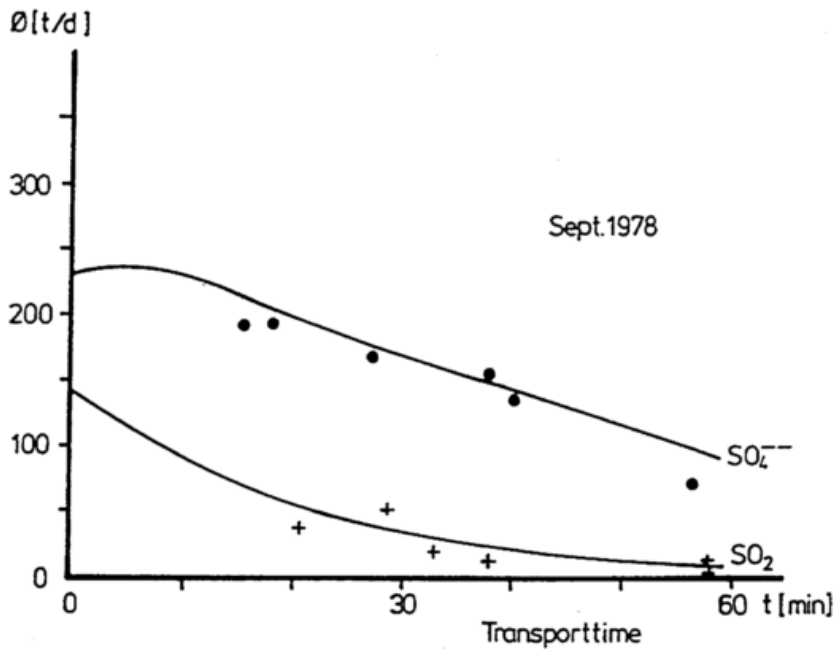


Abb. 18: SO₂- und Sulfatmassenflüsse als Funktion der Transportzeit t . Symbole repräsentieren die aus den Messungen resultierenden Massenflüsse, Linien die entsprechenden Regressionskurven (SO₂) bzw. Modellrechnungen (SO₄²⁻).

wurde dann die jeweilige Quellstärke für SO_2 bestimmt. Abb. 18 zeigt die entsprechenden Regressionskurven. Dabei wurde für die im September 1978 vorherrschenden nahezu wolkenlosen Bedingungen angenommen, dass k eine chemische Abbaukonstante pseudo-ersten Ordnung, k_r , repräsentiert. Für den Fall der relativ bewölkten Bedingungen im Juni 1979 beinhaltet $k(\text{SO}_2)$ zusätzlich auch Verluste durch Absorption und nasse Deposition von SO_2 . Verluste durch trockene Deposition waren wegen der vornehmlichen Ausbreitung der Rauchfahne in der freien Troposphäre vernachlässigbar. Für die Berechnung der Sulfatquellstärke wurden zunächst jeweils Massenflüsse für den Gesamtschwefel (unter Vernachlässigung von H_2S) ermittelt:

$$\phi_{\Sigma\text{S}}(t) = \phi_{\text{SO}_2}(t) + 2/3 \phi_{\text{SO}_4}(t) \quad (15)$$

Aus der Extrapolation dieser Werte auf $t = 0$ und anschließender Differenzbildung zwischen den Quellstärken für Gesamtschwefel und SO_2 ergab sich schliesslich die Sulfatquellstärke. Die entsprechenden Ergebnisse für die einzelnen Quellstärken sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Tab. 7. Gemessene mittlere Schwefelquellstärken des Ätna (t/d oder Tg/Tag)

Datum	Aktivität	SO_2	H_2S	SO_4^{2-}	ΣS
Sept. 1978	posteruptiv	142	1-3	232	374
Juni 1979	präeruptiv	955 (max. 1600)	6-10	182	1138

Da für den H_2S -Massenfluss aufgrund der diskontinuierlichen Messungen nur relativ wenige Daten ermittelt werden konnten, wurde in diesem Fall k_r mit Hilfe der Tracermethode berechnet. Hierzu wurden die jeweils nach den Transportzeiten t_1 und t_2 gemessenen Konzentrationen von H_2S und des chemisch inerten CO_2 nach folgender Gleichung miteinander verknüpft:

$$([\text{H}_2\text{S}]/[\text{CO}_2])_{t_2} / ([\text{H}_2\text{S}]/[\text{CO}_2])_{t_1} = \exp(-k_r t) \quad (16)$$

Durch diesen Ansatz wird die durch Diffusion bedingte Abnahme der H_2S -Konzentration

eliminiert. Unter Vernachlässigung physikalischer Abbauprozesse ergab sich daraus folgende Reaktionskonstante erster Ordnung für den chemischen Abbau von H_2S in der Rauchfahne: $k_r(\text{H}_2\text{S}) \approx 2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aus diesem Wert liess sich folgern, dass H_2S in einer vulkanischen Rauchfahne um etwa eine Grössenordnung schneller oxidiert wird als zum Beispiel in der natürlichen Atmosphäre über Feuchtgebieten [vgl. Jaeschke, 1990].

Für die SO_2 -Abbaurrate folgte aus der gleichen Berechnung nach Gl. (16) ein Wert von $k_r(\text{SO}_2) = 6.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert stimmte recht gut mit der aus den Daten von 1978 bestimmten Gesamtkonstanten k überein, die aus der Regression nach Gl. (14) folgte: $k_{1978} = 7.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Die Regression der 1979 gemessenen Daten ergab jedoch eine wesentlich höhere Gesamtabbaukonstante: $k_{1979} = 10.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Der darin enthaltene Wert $k_r(\text{SO}_2)$, der allein die chemische Oxidation von SO_2 in der Gas- und Flüssigphase kennzeichnet, wurde wie folgt bestimmt. Unter Annahme einer Oxidation pseudo-erster Ordnung von SO_2 zu Schwefelsäure bzw. Sulfat wurde nach Gl. (17) der Bruchteil B der nach der Transportzeit t noch verbleibenden SO_2 -Konzentration berechnet:

$$B = 1 - [\text{SO}_4^{2-}] / ([\text{SO}_2] + [\text{SO}_4^{2-}]) \quad (17)$$

Der Beitrag von H_2S wurde hier wiederum vernachlässigt. Trägt man B als Funktion von t auf, so lässt sich gemäss dem Ansatz

$$dB/dt = - k_r B \quad (18)$$

die Abbaukonstante k_r bestimmen. Daraus folgten für $k_r(\text{SO}_2)$ die Werte: $5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (1978) und $1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (1979). Die für September 1978 ermittelten Werte lagen somit im Bereich $5.0 - 7.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und damit deutlich höher als die für Juni 1979 berechnete chemische Abbaukonstante für SO_2 . Dies zeigen auch die für SO_4^{2-} berechneten Massenflusskurven in Abb. 18, bei denen zusätzlich zum physikalischen Abbau auch die Neubildung von Sulfat durch Oxidation von SO_2 in der Rauchfahne berücksichtigt wurde [Berresheim, 1980; Jaeschke et al., 1982]. Die im Juni 1979 niedrigere SO_2 -Oxidationsrate lässt sich damit erklären, dass die Quellstärke des Ätna während des letzteren Zeitraums relativ hoch war (Tab. 7) und dies möglicherweise die Konzentrationen von Oxidantien und damit den chemischen Abbau von SO_2 in der Rauchfahne stark limitierte. Wie die Ergebnisse in Tab.

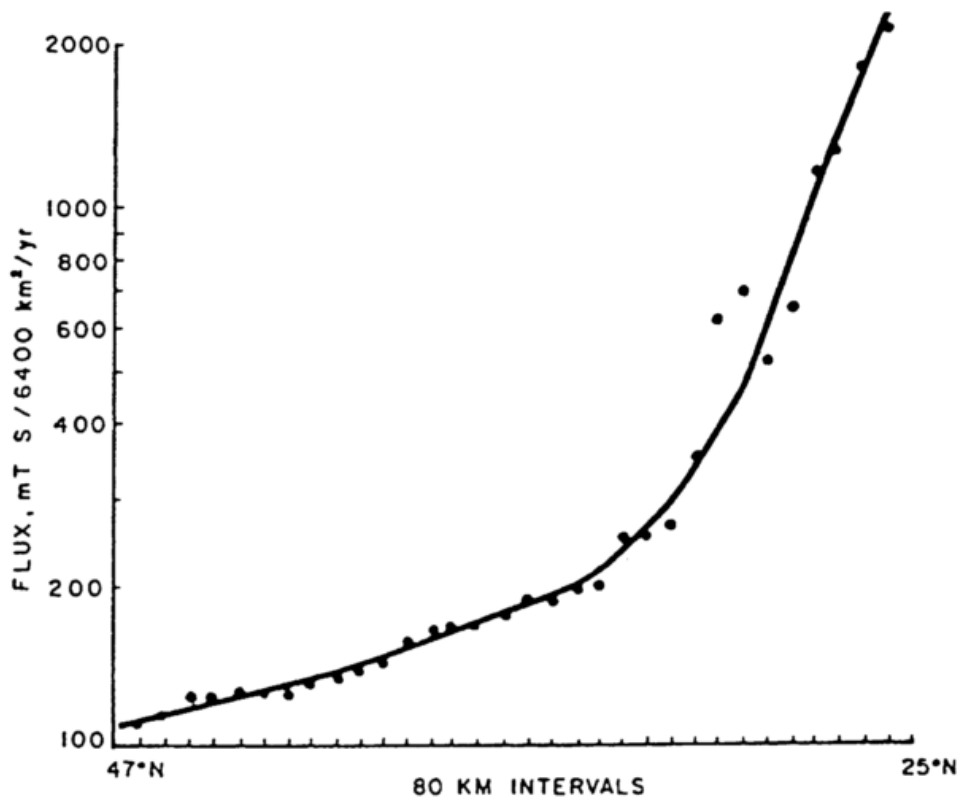


Abb. 19: Breitenverteilung biogener Schwefelflüsse über Nordamerika [Adams et al., 1981].

TABLE 8. Summary of Sulfur Species Concentrations (in ppt) in the Atmosphere Over the Amazon Basin in the Dry and Wet Seasons

Species	Ground Level		Boundary Layer		Free Troposphere	
	Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet
H ₂ S	30 ± 12 (21)	—	—	47 ± 21 (6)	—	7 ± 7 (3)
MeSH	5.7 ± 6.4 (35)	—	0.9 ± 1.3 (50)	—	<0.5	—
DMS	16 ± 10 (35)	16 ± 10 (99)	9.1 ± 6.7 (60)	7.2 ± 3.1 (63)	1.1 ± 0.8 (23)	0.9 ± 0.5 (31)
SO ₂	—	—	27 ± 10 (24)	24 ± 14 (13)	18 ± 16 (15)	15 ± 8 (12)
Sulfate (aerosol)	118 ± 119* (11)	67 ± ?† (31)	129 ± 50 (30)	76 ± 56 (14)	16 ± 7 (19)	11 ± 4 (13)
MSA	—	—	5.9 ± 1.8	<2.2 ± 1.2‡	1.4 ± 0.7	—

Values in parentheses are number of samples.

*From Artaxo et al. [1988].

†From Artaxo et al. [this issue]. No standard deviation given in original source.

‡Upper limit. Values were below detection limit (about 0.6 ppt) on nine of 16 flights.

7 zeigen, stiegen die SO_2 - und H_2S -Emissionsraten des Ätna von der posteruptiven Phase im September 1978 bis zur präeruptiven Phase im Juni 1979 um eine Grössenordnung an, während die Sulfatquellstärke nahezu konstant blieb. Im August 1979 brach der Ätna in einer heftigen Eruption aus. Diese Ergebnisse sowie deren Vergleich mit den in den Rauchfahnen des Stromboli und Vulcano gemessenen Konzentrationen (Tab. 6) zeigten deutlich die durch die jeweilige Aktivität eines Vulkans bedingten Unterschiede in der Quellstärke und der chemischen Zusammensetzung seiner Exhalationen. Der extraeruptive, nur durch Fumarolen tätige Vulcano emittiert H_2S als dominantes Schwefelgas. Berresheim und Jaeschke [1982] schätzten seine H_2S -Quellstärke auf etwa 10 Tg/Tag, während der entsprechende Wert für den aktiven Stromboli wesentlich geringer liegen dürfte. Fernerkundungsmessungen der SO_2 -Quellstärke des Ätna während nicht-eruptiver Phasen [Malinconico, 1979; Zettwoog und Haullet, 1978; Haullet et al., 1977] ergaben Werte zwischen 500-5000 Tg/Tag. Diese lagen zum Teil deutlich höher als die in Tab. 7 aufgeführten Ergebnisse, was möglicherweise auf positive Interferenzen durch Vulkanstaub bei den Fernerkundungsmessungen zurückzuführen ist und den Wert von direkten Probenahmen in vulkanischen Rauchfahnen unterstreicht.

4.2. Kontinentale Biotope

Bis etwa 1979 konzentrierten sich Untersuchungen zur Schwefelquellstärke kontinentaler Ökosysteme fast ausschliesslich auf H_2S [z.B. Jaeschke et al., 1978; Delmas et al., 1980]. Adams et al. [1981] führten erstmals parallele Messungen biogener Emissionen der Schwefelkomponenten H_2S , DMS, OCS, CS_2 , MeSH und DMDS aus Böden durch. Das Messgebiet erstreckte sich fast über den gesamten östlichen Teil Nordamerikas zwischen 47°N und 27°N . Von einigen Ausnahmen abgesehen emittierten nahezu alle in diesem Gebiet untersuchten Bodenarten H_2S als dominantes Schwefelgas, wobei die jeweiligen Quellstärken um mehrere Grössenordnungen variierten. Aus einer statistischen Mittelung ihrer Daten stellten Adams et al. [1981] eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der biogenen Schwefelquellstärke von Böden fest (Abb. 19). Sie extrapolierten ihr Ergebnis auf äquatoriale und höhere Breiten sowie auf andere Kontinente und berechneten daraus eine globale Quellstärke von 64 Tg S/Jahr für biogene kontinentale Schwefelemissionen. Dieser Wert war deutlich höher als die nachfolgend von Andreae und Raemdonck [1983] geschätzte DMS-Quellstärke der Ozeane (40 ± 20 Tg S/Jahr). Aufgrund dieser beiden Schätzungen wäre die

Summe aller natürlichen Schwefelemissionen etwa vergleichbar mit der globalen anthropogenen Schwefelquellstärke. Jedoch war die von Adams et al. [1981] vorgenommene Extrapolation im Hinblick auf die hohe Variabilität biogener Schwefelquellstärken und die unterschiedliche Verteilung von Bodentypen in anderen Breitengraden und Kontinenten sehr problematisch. Insbesondere die extrem hohen Schätzwerte für tropische Breiten erforderten eine experimentelle Überprüfung.

Ein weiteres, bis dahin wenig erforschtes Problem war die Rolle von Carbonylsulfid (OCS) als Quelle für die stratosphärische Sulfatschicht (s. Abb. 1, 2 und Kap. 7.4). Wie bereits erwähnt (Kap. 1.1, 2.3), ist OCS relativ inert und nur gering wasserlöslich. Atmosphärisches OCS bildet daher das grösste natürliche Schwefelreservoir in der Troposphäre. Jedoch sind natürliche und vor allem anthropogene OCS-Quellen bis heute nur unvollständig bekannt und quantifiziert [s. z.B. Pos und Berresheim, 1993]. Hofmann und Rosen [1980] wiesen erstmals darauf hin, dass neben vulkanischen Eruptionen auch anthropogene OCS-Emissionen einen potentiell bedeutenden Einfluss auf die stratosphärische Sulfatschicht und damit auf das globale Klima haben. Andererseits entdeckte man gegen Mitte der 80er Jahre in Laborversuchen, dass spezifische Pflanzenarten OCS aufnehmen und ähnlich wie CO_2 enzymatisch verarbeiten [Brown und Bell, 1986; Goldan et al., 1988; Fall et al., 1988; Kesselmeier, 1992]. Bingemer et al. [1990] fanden im März/April 1987 bei Schiffsmessungen über dem Atlantik zwischen 37°S und 51°N eine deutliche Zunahme der OCS-Levels in der Nordhemisphäre. Als mögliche Ursachen hierfür vermuteten sie einerseits anthropogene OCS- und CS_2 -Emissionen in der Nordhemisphäre, wiesen aber auch auf die alternative Möglichkeit einer saisonal verstärkten OCS-Aufnahme durch Pflanzen in der Sommer(Süd-)hemisphäre hin. Um die potentielle Bedeutung der Vegetation als Senke für OCS besser abzuschätzen, insbesondere im Hinblick auf die damit verbundene Kompensation anthropogener OCS- und CS_2 -Emissionen, wurden Feldmessungen der OCS-Aufnahme durch Pflanzen unter realen atmosphärischen Bedingungen benötigt. Insbesondere waren noch keine entsprechenden Messungen an Bäumen durchgeführt worden.

4.2.1. Amazonasgebiet

Andreae und Andreae [1988] untersuchten erstmals die Konzentrationen und Quellstärken von DMS und MeSH in einem tropischen Regenwald während der Trockenzeit (Amazonasgebiet, Juli/August 1985). Mit Hilfe der Goldwoll-Methode konnten sie auch einige

H₂S-Messungen durchführen. Diese vorläufigen Messungen deuteten bereits an, dass bisherige Schätzungen der biogenen Schwefelquellstärke tropischer Vegetationszonen wesentlich zu hoch lagen. Die Autoren berechneten aus ihren Daten eine Quellstärke von 3 nmol m⁻² min⁻¹, mehr als 40 mal niedriger als der von Adams et al. [1981] für tropische Breiten geschätzte Wert.

Im April/Mai 1987 führten Andreae, Berresheim und Mitarbeiter im Rahmen des NASA Amazon Boundary Layer Experiments (ABLE 2B) ein noch umfangreicheres Messprogramm über dem Amazonasgebiet während der tropischen Regenzeit durch [Andreae et al., 1990a; 1990b; Talbot et al., 1990]. Während insgesamt 22 Flugzeug- und täglichen Bodenmessungen wurden die Konzentrationen der Schwefelgase H₂S, DMS, MeSH und SO₂ sowie von MSA, Sulfat und anderen ionischen Komponenten in Regen- und Aerosolproben bestimmt. Die Ergebnisse der Gas- und Aerosolanalysen sind statistisch in Tab. 8 zusammengefasst. Zum Vergleich enthält Tab. 8 auch die von Andreae und Andreae [1988] während der Trockenzeit gemessenen Konzentrationen. Die DMS-Daten zeigten keinen signifikanten Jahresgang. Das um eine Größenordnung dominante, vom Gesamtsystem (Boden + Vegetation) emittierte Schwefelgas war H₂S. Für H₂S, DMS und MeSH wurden jeweils Gesamtemissionsraten von 1.1, 0.2 und 0.1 nmol m⁻² min⁻¹ ermittelt. Die Vegetation im Baumkronenbereich trug dazu etwa 90%, Bodenemissionen dagegen nur etwa 10% bei. Für das Jahresmittel schätzten Andreae et al. [1990a] einen Gesamtschwefelfluss von 2±1 nmol m⁻² min⁻¹ für das Amazonasgebiet. Aus einer Extrapolation ihrer Ergebnisse schlossen sie, dass tropische Regenwälder aufgrund ihrer begrenzten Fläche und der relativ niedrigen Schwefelemissionen insgesamt nur etwa 1% zur globalen biogenen Schwefelquellstärke beitragen. Dies konnte durch nachfolgende Messungen über dem afrikanischen Regenwald bestätigt werden [Bingemer et al., 1992].

4.2.2. Feuchtgebiete im Südosten der USA

Die in den beiden letzten Abschnitten beschriebene Studie von Adams et al. [1981] hatte gezeigt, dass biogene Schwefelemissionen in den USA südlich von etwa 33°N Breite exponentiell zunehmen (Abb. 19). Die Ergebnisse liessen jedoch keinen Vergleich mit entsprechenden regionalen und durch Wind herantransportierten anthropogenen Schwefelemissionen in diesem Gebiet zu. Es wurden keine Konzentrationsmessungen der einzelnen Schwefelverbindungen in der (freien) Gasphase über den am Boden aufliegenden Mess-

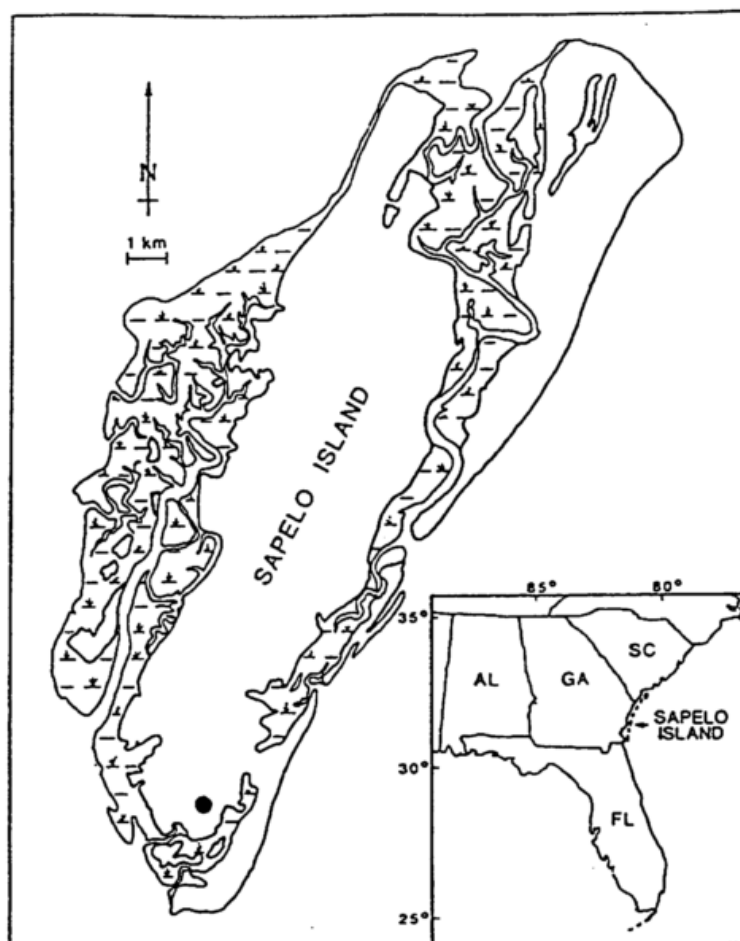


Abb. 20: Lage von Sapelo Island vor der Küste von Georgia und Standort des Messturms (30 m hoch), an dem die DMS- und Aerosolmessungen durchgeführt wurden.

Table 9. Overview of measurement locations and measured compounds

Date	Location	Ecosystem	Major compounds measured
21 Mar. 1989 -13 Apr. 1989	Sapelo Island, GA. 31°24'N, 81°17'W	CW, SM	DMS (118), SO ₂ (42), major ions (43)
4 Apr. 1990- 3 May 1990	Sapelo Island, GA	CW, SM	DMS (79), SO ₂ (57), H ₂ S (15) COS (11), CS ₂ (12), major ions (57)
10 Aug. 1989	Atchafalaya Basin, Thibodaux, LA, 29°45'N, 90°52'W	SW	DMS (4), SO ₂ (1), H ₂ S (3), COS (1), CS ₂ (1), major ions (1)
15 Aug. 1989	Rockefeller Wildlife Refuge, LA, 29°43'N, 92°51'W	FM	DMS (4), SO ₂ (1), H ₂ S (5), COS (3), CS ₂ (3), major ions (1)
23 Aug. 1989	Cocodrie, LA, 29°14'N, 90°40'W	SM	DMS (3), SO ₂ (1), H ₂ S (4), COS (3), CS ₂ (1), major ions (1)
25 Aug. 1989	Caillou Bay, Gulf of Mexico, LA, 29°08'N, 90°57'W	CW	DMS (3), SO ₂ (1), major ions (1)

Numbers in parentheses are numbers of samples per species.

Abbreviations: coastal waters (CW), saltwater marsh (SM), brackish/freshwater marsh (FM), swamp (SW).

Major ions include nss-SO₄, MSA, Na⁺, NH₄⁺ and NO₃⁻.

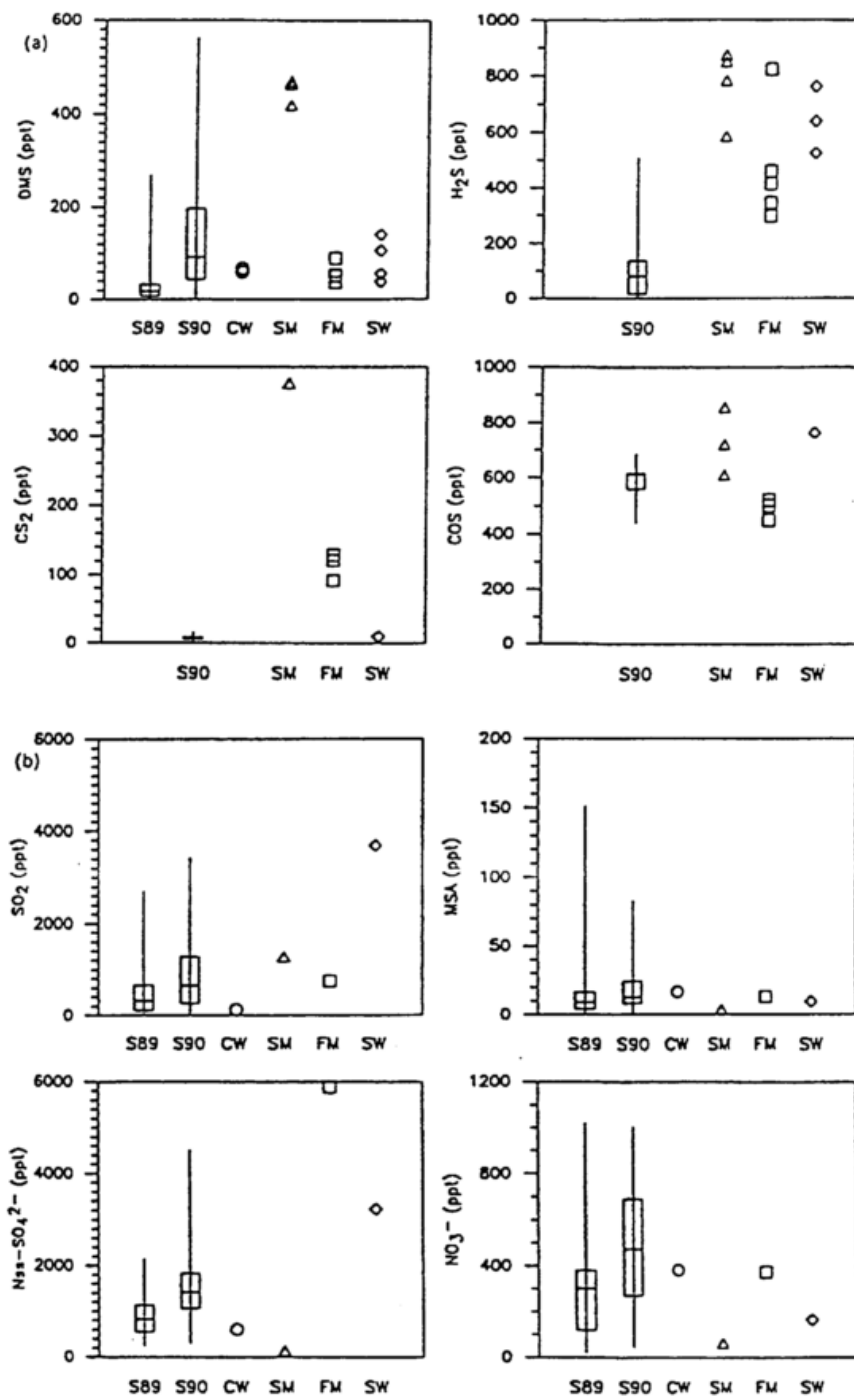


Abb. 21: Messungen von reduzierten und oxidierten Schwefelverbindungen sowie Aerosol-Nitrat in verschiedenen Biotopen der südöstlichen USA. Es bedeuten: S89, S90: Messungen auf Sapelo Island, 1989 bzw. 1990 (über Salzwassermooren und Schlickwatt); CW: Küstengewässer (Caillou Bay, Golf von Mexiko, Louisiana); SM: Salzwassermoor (Cocodrie, Louisiana); FM: Süßwassermoor (Rockefeller Wildlife Refuge, Louisiana); SW: Sumpfggebiet (Atchafalaya Basin/Thibodeaux, Louisiana). Die Daten für Louisiana repräsentieren zwischen 1-5 Messungen pro Komponente; für die wesentlich zahlreicheren Messungen auf Sapelo Island sind jeweils der gesamte Konzentrationsbereich, der Medianwert und der 25-75 Perzentilbereich dargestellt.

Tab. 10: Chemische Komponenten im Regenwasser

Sample	Date	Local time	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄	MSA	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	100 MSA/ nss-SO ₄	NH ₄ ⁺ / nss-SO ₄	H ⁺	pH
S89 (1989)											
1	22 Mar.	1840-2135	66.62	51.62	0.39	48.62	11.85	0.75	0.23	363.08	3.44
2	22-23 Mar.	2155-0705	21.76	14.97	0.11	18.30	8.44	0.73	0.56	57.54	4.24
3	23 Mar.	0705-1055	18.88	14.82	0.20	14.57	9.00	1.33	0.61	52.48	4.28
4	23 Mar.	1510-1635	10.74	8.84	0.11	14.35	3.89	1.19	0.44	42.66	4.37
5	30 Mar.	1300-1615	11.43	8.83	0.08	14.85	1.18	0.91	0.13	54.95	4.26
6	4-5 Apr.	2200-0410	26.29	24.13	0.32	32.88	21.18	1.33	0.88	63.10	4.20
7	7 Apr.	1030-1145	30.86	29.10	0.07	24.62	27.78	0.25	0.95	85.11	4.07
8	9-10 Apr.	2044-0320	10.10	8.45	0.07	14.37	5.74	0.88	0.68	35.48	4.45
9	10 Apr.	1216-1410	16.33	15.01	0.08	27.49	29.26	0.55	1.95	46.77	4.33
10	10 Apr.	1825-1928	16.59	15.37	0.17	15.01	24.40	1.10	1.59	48.98	4.31
11	11 Apr.	0945-1325	22.17	21.68	0.00	18.77	28.47	0.00	1.31	64.57	4.19
S90 (1990)											
1	9 Apr.	1830-2000	70.80	55.16	0.32	50.60	—	0.58	—	93.33	4.03
2	19 Apr.	1400-1610	54.05	38.15	0.54	22.40	—	1.42	—	77.62	4.11
3	28 Apr.	1150-1630	12.30	7.39	0.04	48.20	—	0.54	—	79.43	4.10
SM (1989)											
1	23 Aug.	0950-1015	9.75	5.23	0.16	8.33	6.39	3.06	1.22	0.41	6.39
2	23 Aug.	1215-1300	3.50	2.08	0.09	4.86	1.71	4.33	0.82	1.58	5.80

S89, S90 and SM are explained in Table 9.

kammern, im Aerosol oder im Niederschlag durchgeführt. Nriagu et al. [1987] wiesen erstmals darauf hin, dass die Deposition anthropogenen Sulfats in natürlichen schwefelkonsumierenden und schwefelproduzierenden Biotopen zu einer regionalen Verstärkung der Emission reduzierter Schwefelverbindungen führen kann. Dieser sich über die assimilative und dissimilative Sulfatreduktion fortpflanzende biogeochemische Kreislauf könnte nach Nriagu et al. [1987] eine zunehmende Versauerung des Niederschlags in der betreffenden Region bewirken, insbesondere da die freigesetzten reduzierten Verbindungen eine relativ lange Verweilzeit in der Atmosphäre haben und sich daher vor ihrer Oxidation zu Schwefelsäure über grosse Flächen ausbreiten können.

Basierend auf diesen Überlegungen führte Berresheim [1993] erstmals jahreszeitliche Messungen der Verteilung anthropogener und biogener Schwefelverbindungen über verschiedenen Feuchtbiotopen im Südosten der USA durch. Die Messungen konzentrierten sich hauptsächlich auf die Küstenregion von Georgia (Abb. 20), jedoch wurden auch in Louisiana stichprobenartige Messungen über dem Küstenwatt, über Salz- und Süßwassermooren und über einem Sumpfgebiet im Inland durchgeführt (Tab. 9). In jeder Messregion wurden parallel die atmosphärischen Konzentrationen von DMS, H₂S, SO₂, OCS, und CS₂ in der Gasphase sowie von Sulfat, MSA und anderen ionischen Verbindungen im Aerosol bestimmt. Zusätzlich wurden auch Regenproben gesammelt und analysiert. Die Komponenten DMS, H₂S, OCS und CS₂ wurden mittels kryogener bzw. Goldwoll-Probenahme und Analyse durch GC/FPD gemessen. Die Konzentrationen von SO₂ und der ionischen Verbindungen wurden mittels Filterprobenahme und IC-Analyse bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 21 und in Tab. 10 dargestellt.

Über der Insel Sapelo war die DMS-Mediankonzentration im späten Frühjahr 1990 wesentlich höher (92 pptv) als im Vorjahr (18 pptv). Dies konnte auf ein verstärktes Phytoplanktonwachstum in den Küstengewässern zurückgeführt werden, das sich vor der Küste Georgias oft erst im April/Mai ausbildet (vgl. Kap. 5.3). DMS war das dominante reduzierte Schwefelgas über dem Küstenwatt und über Salzwassermooren, H₂S dominierte über Sumpf- und Süßwassermoorgebieten. Sehr hohe Konzentrationen aller reduzierten Schwefelkomponenten (H₂S, DMS, OCS und CS₂) wurden über einem Salzwassermoor bei hohen Lufttemperaturen (31°C) gemessen. Diese Beobachtung stand im Einklang mit dem bereits von Adams et al. [1981] beobachteten Zusammenhang zwischen Bodentemperatur und Schwefelemissionsrate. Zusätzlich konnte Berresheim [1993] am gleichen Messort eine

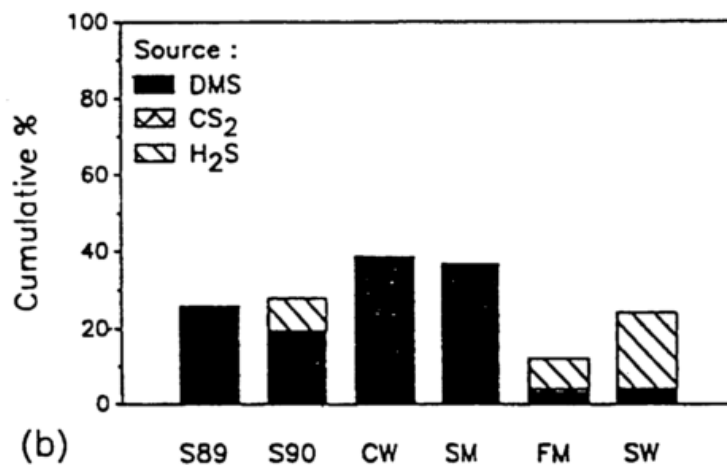
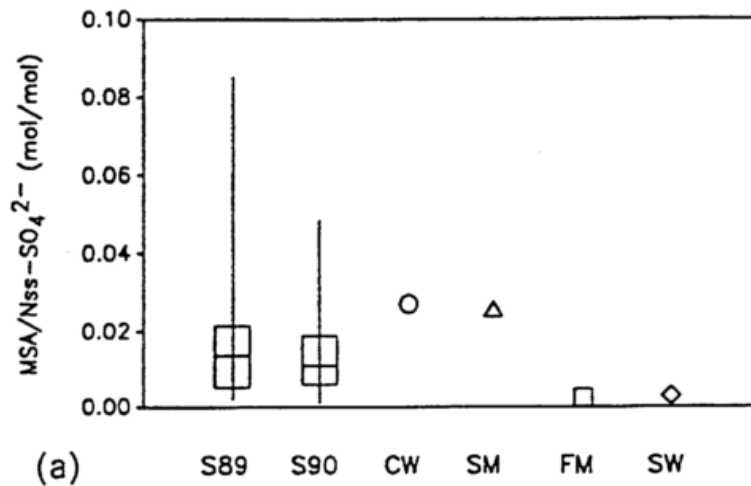


Abb. 22: (a) Gemessene molare MSA(p)/NSS-Verhältnisse im Aerosol (Symbole s. Abb. 21). (b) Kumulative Beiträge von biogenem DMS, H₂S und CS₂ zur NSS-Konzentration über den jeweils untersuchten Biotopen.

signifikante Erhöhung der einzelnen Schwefelgaskonzentrationen während eines einsetzenden Niederschlags feststellen. Er wies damit nach, dass der "Verdrängungseffekt", den eindringendes Regenwasser auf die in den Bodenporen vorhandenen Gasbläschen ausübt, zu einem beträchtlichen Anstieg der biogenen Schwefelquellstärke führen kann.

Aufgrund seiner Messungen schätzte Berresheim [1993] die relativen Beiträge biogener und nicht-biogener Emissionen zum atmosphärischen Sulfathaushalt über den untersuchten Messgebieten. Er analysierte dazu entsprechende Radiosondendaten und Luftmassentrajektorien sowie Korrelationen zwischen den Aerosol- und Regeninhaltsstoffen Nitrat, Ammonium und Nicht-Seesalz-Sulfat (NSS). Ausserdem nahm er für die unbelastete ozeanische Grenzschicht mittlerer und subtropischer Breiten ein typisches molares Konzentrationsverhältnis $MSA(p)/NSS$ von 0.07 [Saltzman et al., 1983; s. Kap. 2.4] an. Er fand, dass Seesalz im Mittel nur 10% zum Sulfatgehalt über den untersuchten Messgebieten beitrug. Die von Berresheim [1993] berechneten relativen Beiträge biogener und nicht-biogener Quellen sowie die spezifischen Beiträge einzelner biogener Schwefelverbindungen zur atmosphärischen NSS-Konzentration sind in Abb. 22 dargestellt. Insgesamt spielten biogene Schwefelemmissionen in allen untersuchten Regionen eine nur untergeordnete Rolle im Vergleich zu anthropogen produziertem SO_2 und Sulfat. Der biogene Beitrag zu atmosphärischen NSS-Konzentrationen variierte zwischen 15-50%. Die Azidität des Niederschlags an der Küste von Georgia war wesentlich höher (pH 4.1) als über den Salzwassermoorgebieten im südlichen Louisiana (pH 6.0). Schwefelsäure und Salpetersäure trugen hierzu etwa im Verhältnis 2:1 bei. Die Ergebnisse zeigten weiterhin, dass die Südostküste der USA nicht nur durch regionale anthropogene Quellen (Papiermühlen, Raffinerien), sondern im Frühjahr und Sommer auch durch den Transport von kontinentalem Sulfataerosol aus Afrika und Europa in bedeutendem Masse beeinflusst wird.

4.2.3. Subtropischer Nadelwald

Vertikale Konzentrationsprofile von OCS und CS_2 in und über einem Waldgebiet wurden erstmals im August/September 1990 von Berresheim und Vulcan [1992] gemessen. Hauptziel dieser Studie war die Überprüfung, ob höhere Pflanzen wie Bäume eine signifikante Senke für atmosphärisches OCS darstellen. Die Messungen wurden in einem Fichtenwald (loblolly pine) im Süden Georgias an einem 33 m hohen Messturm durchgeführt. Die Baumkronen lagen in Höhen zwischen 12-23 m. Die dem Standort nächstgelegene anthropo-

gene Schwefelquelle (Kohlekraftwerk) war etwa 40 km entfernt. Es wurden in verschiedenen Höhen kryogene Proben genommen, wobei diese im Kronenbereich direkt neben den Baumzweigen und -nadeln gesammelt wurden. Die Lufttemperatur war relativ hoch mit Maximalwerten um 30°C am späten Nachmittag. Bodenozonwerte lagen tagsüber bei 50-70 ppbv und nachts bei <10 ppbv. Es bildete sich nachts oft eine starke Inversion über der Baumkrone aus. Die Messergebnisse sind in Abb. 23 dargestellt.

Die zwischen Baumkrone und der darüber liegenden Luftschicht gemessenen Konzentrationsgradienten deuteten auf eine Nettoemission von OCS durch die Bäume hin. Die CS₂-Profile waren meist wenig ausgeprägt. Jedoch wurde an einem Tag (Abb. 23b) sowohl für CS₂ als auch OCS eine deutliche Zunahme der Konzentrationen im Zusammenhang mit einem Temperaturanstieg von 26°C auf 32°C verzeichnet. Die entsprechenden Profile deuteten auf eine morgendliche Emission von OCS aus dem Waldboden und eine Nettoemission von OCS und CS₂ von den Bäumen am Nachmittag. Nur in einem Fall wurde eine Zunahme der OCS-Konzentration oberhalb der Baumkrone beobachtet (Abb. 23c). Dieses Profil wurde nachts bei Nebelbedingungen unterhalb einer Inversion gemessen. Es ist möglich, dass OCS unter diesen Bedingungen durch Flüssigphasenreaktionen in Nebeltröpfchen gebildet und freigesetzt wurde [Belviso et al., 1987]. Insgesamt widersprachen die von Berresheim und Vulcan [1992] gemessenen Profile der bis zu dieser Zeit vorherrschenden Meinung, dass Pflanzen eine *generelle* Senke für atmosphärisches OCS darstellen. Die Autoren wiesen darauf hin, dass Pflanzen einen sogenannten Kompensationspunkt besitzen können, an dem sie je nach den äusseren Bedingungen (Feuchtigkeit, Temperatur, Stress durch Luftverschmutzung, etc.) zwischen der Nettoaufnahme und Nettoabgabe von OCS und anderen atmosphärischen Spurengasen wechseln. Dies wurde auch von anderen Arbeitsgruppen in nachfolgenden Experimenten bestätigt [Bartell et al., 1993; Kesselmeier, 1992]. Aufgrund ihrer Ergebnisse betonten Berresheim und Vulcan [1992], dass weitere Forschungen zum Metabolismus von OCS in Pflanzen sowie weitere Feldmessungen erforderlich sind, um die relative Bedeutung der Vegetation als Senke für atmosphärisches OCS realistisch abzuschätzen.

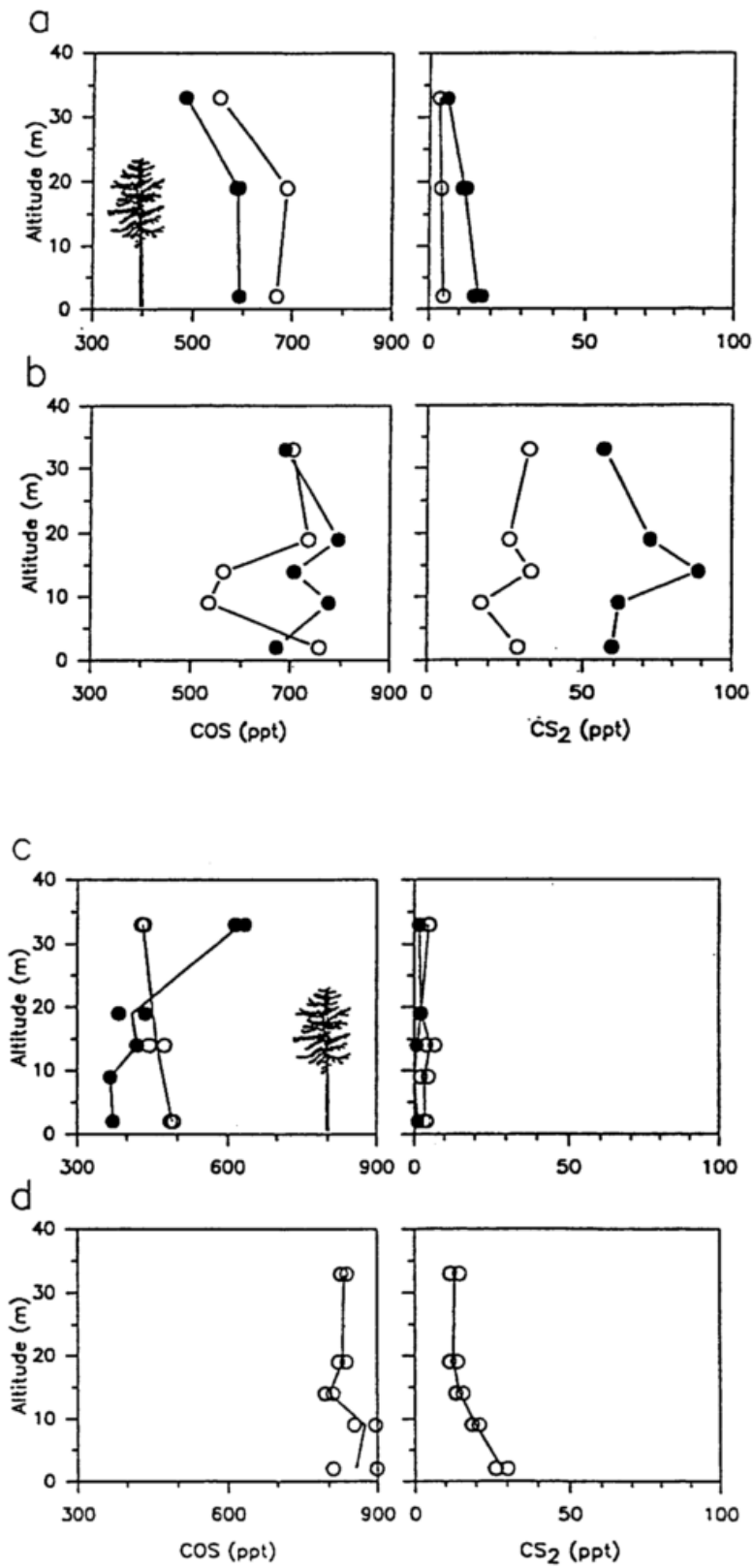


Abb. 23: Vertikalprofile von OCS und CS₂, gemessen im August/September 1990 in einem Fichtenwald im südlichen Georgia (USA). Alle Messungen mit Ausnahme von (c) wurden am Tage durchgeführt.

4.3. Marine Atmosphäre

In den frühen 80er Jahren identifizierten Andreae und Mitarbeiter in einer Reihe von Veröffentlichungen die ozeanische DMS-Emission als bedeutendste Quelle für biogenen Schwefel in der Atmosphäre [Barnard et al., 1982; Andreae und Raemdonck, 1983; Andreae et al., 1985; Andreae, 1986]. Als Hauptquelle für DMS wurde die assimilative Sulfat-reduktion durch bestimmte Phytoplanktonarten, insbesondere *Phaeocystis pouchetii*, erkannt [Andreae et al., 1983; s.a. Liss et al., 1993; Bürgermeister et al., 1990]. Die Autoren konnten aufgrund zahlreicher Schiffsmessungen bestätigen, dass Ozeane eine grossräumige Quelle für DMS darstellen. Allerdings sind die dafür verantwortlichen Planktonspezies im Oberflächenwasser sehr inhomogen verteilt. In eutrophen Gewässern mit hohem Nährstoffgehalt kann es bei intensiver Sonneneinstrahlung zu einem starken Populationswachstum kommen ("bloom-ing"), bei dem hohe DMS-Mengen freigesetzt werden. Dies ereignet sich vor allem im Frühjahr in Küstengewässern oder in tropischen Regionen in Verbindung mit aufsteigendem Tiefenwasser ("upwelling"). Auch im Herbst kann die DMS-Quellstärke ein (Sekundär-) Maximum erreichen, wenn das Plankton abstirbt ("senescence") und die Zellen beim Aufbrechen hohe Mengen an DMS oder dessen Vorläufersubstanz, Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP), freisetzen [Liss et al., 1993].

Durch Extrapolation ihrer Messergebnisse gelangten Andreae und Mitarbeiter zu einer ersten Schätzung der globalen ozeanischen DMS-Quellstärke von 40 ± 20 Tg S/Jahr. Die meisten Messungen, auf denen ihre Abschätzung beruhte, waren in tropischen und subtropischen Breiten durchgeführt worden, wo aus den hier genannten Gründen meist wesentlich höhere DMS-Flüsse beobachtet wurden als in mittleren Breitengraden. Es lagen bei dieser Abschätzung auch noch keine entsprechenden Messungen aus dem Winterquartal vor, für das aufgrund der biologischen Dynamik des Phytoplanktons nur minimale DMS-Flüsse zu erwarten waren. Die Abschätzung von Andreae und Mitarbeitern war somit noch relativ unsicher.

Dennoch stellte sich bereits die Frage nach der möglichen Bedeutung einer derart hohen Quellstärke für die Sulfat- und Wolkenbildung in der marinen Atmosphäre. Zu einem besseren Verständnis der damit verbundenen Prozesse waren detaillierte Feldmessungen notwendig, die mindestens folgende Parameter erfassen sollten: 1. Konzentrationsverteilung und Emissionsrate von DMS in mittleren Breiten, 2. jahreszeitliche Änderung der DMS-

Konzentration und -quellstärke und 3. simultane atmosphärische Konzentrationsverteilung von DMS und DMS-Oxidationsprodukten einschliesslich deren Vertikalverteilung. Es bestand daher ein grosser Bedarf an weiteren Schiffsmessungen, die sich auf eine geographisch umfangreiche Erfassung von Massenflüssen, Jahresgängen sowie auf die atmosphärische Chemie von DMS konzentrieren sollten. Weiterhin sollten Flugzeugmessungen Aufschlüsse über den grossräumigen Transport und die chemische Umwandlung von DMS in der mittleren und oberen marinen Troposphäre liefern.

4.3.1. Nordatlantik

Berresheim et al. [1991] führten zwischen September 1985 und September 1986 erstmals systematische Messungen zum Jahresgang der DMS-Konzentration im Seewasser und in der marinen Atmosphäre durch. Diese Messungen fanden im Rahmen von 4 Schiffsexpeditionen über dem westlichen Nordatlantik statt (Abb. 24). Neben den gasförmigen Verbindungen DMS und SO_2 umfasste das Messprogramm zusätzlich die Aerosolkomponenten MSA(p), NSS, sowie NH_4^+ , NO_3^- , Na^+ , Cl^- und Russ. Abb. 25 zeigt die Ergebnisse für die einzelnen Schwefelkomponenten. Um die DMS-Quellstärke ermitteln zu können, wurden auch DMS-Konzentrationen im Oberflächenwasser gemessen. Die DMS-Daten sind in Tab. 11 statistisch zusammengefasst. Anfang September 1986 dominierten im Messgebiet noch sommerliche Bedingungen. Die Daten umfassen daher alle vier Jahreszeiten und insbesondere auch erste Messungen im Winter.

Die wichtigsten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Allgemein zeigten die DMS-Konzentrationen im Oberflächenwasser einen kontinuierlichen Anstieg zwischen Winter und Spätsommer/Herbst. Diese Zunahme verlief moderater in Küstengewässern (Faktor 1.7) und ausgeprägter in offenen Ozeangewässern (Faktor 2.9; Golfstrom, Sargassomeer). Die jahreszeitliche Amplitude der DMS-Konzentration im offenen Ozean war entsprechend höher als in Küstengewässern. Im Jahresmittel waren die DMS-Konzentrationen in Küstengewässern mit denen im offenen Ozeanwasser vergleichbar.

2. Atmosphärische DMS-Konzentrationen waren sehr stark abhängig vom Mischungsgrad zwischen marinen und kontinentalen, von Nordamerika stammenden Luftmassen. Insbesondere im April/Mai 1986 wurden in anthropogen belasteter Luft sehr niedrige Werte gemessen mit Ausnahme einer kurzen Episode (27./28. April), in der Advektion mariner Luft vom offenen Ozean dominierte. Für atmosphärische DMS-Konzentrationen konnte daher kein

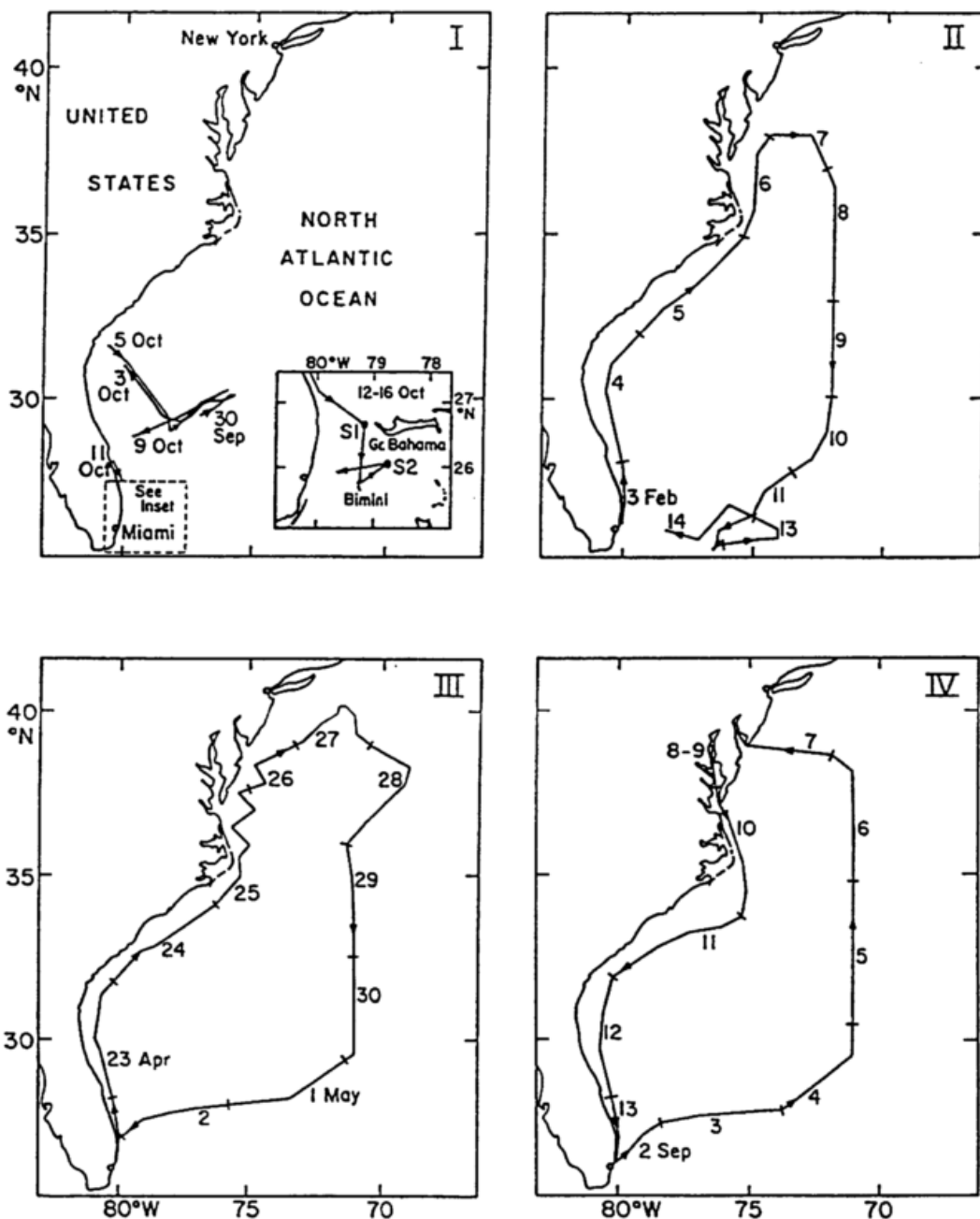


Abb. 24: Skizze des Messgebiets, Schiffsrouten und Daten der Messtage für die Kampagnen I: 28.9.-17.10.1985; II: 3.-14.2.1986; III: 22.4.-3.5.1986; IV: 2.-13.9.1986. Die Symbole S1 und S2 markieren Stationen in der Nähe der Bahamas, an denen Tiefenprofile von DMS im Ozeanwasser gemessen wurden.

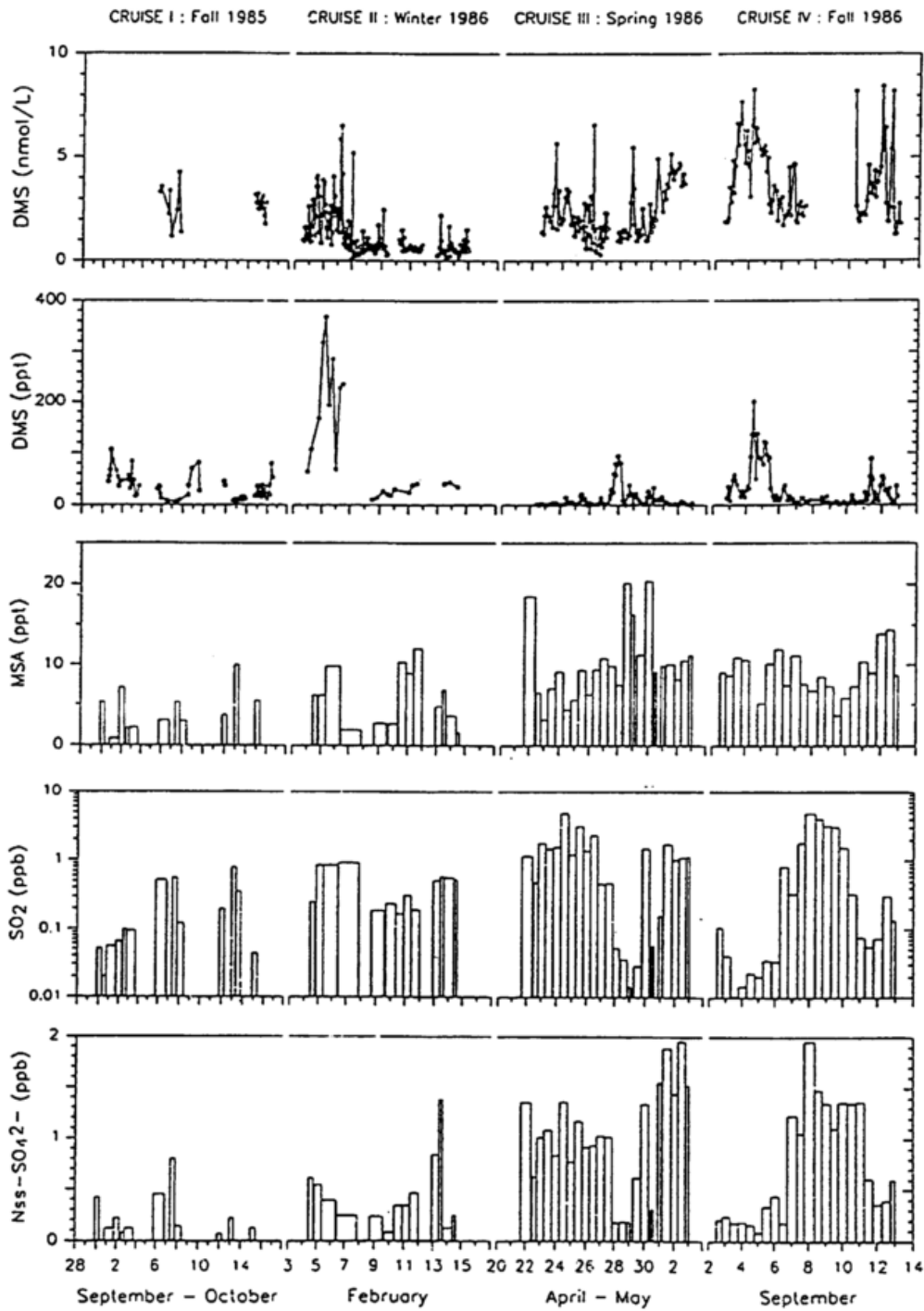


Abb. 25: Jahreszeitliche Änderungen der Konzentrationen von DMS im Oberflächenwasser sowie der atmosphärischen Mischungsverhältnisse von DMS, MSA(p), NSS, und SO_2 über dem westlichen Nordatlantik.

Table 1 .Statistical summary of DMS data from cruises I-IV; concentration units are nmol/l for DMS (sea) and pptv for DMS (air)

Compound	Cruise	Season	COASTAL SHELF*				OPEN OCEAN			
			Median	Mean	Concentration range	Number of samples	Median	Mean	Concentration range	Number of samples
DMS (sea)	I**	fall	3.5	3.5	3.3-3.6	2	2.4	2.5	1.2-4.3	6
	II	winter	1.8	2.1	0.1-6.5	81	0.6	0.7	0.1-2.5	141
	III	spring	1.7	1.9	0.3-6.6	67	2.4	2.7	1.0-5.5	47
	IV***	fall	2.8	3.4	1.3-8.3	37	4.4	4.1	1.8-8.3	50
DMS (air)	I**	fall	36.6	40.3	17.1-81.9	13	44.4	42.3	4.0-105.5	27
	II	winter	211.5	203.9	64.0-368.0	10	26.2	27.9	10.2-44.1	13
	III	spring	3.2	5.9	<0.3-30.9	74	6.5	16.4	0.4-94.4	65
	IV	fall	16.5	23.1	1.3-89.2	32	30.3	46.4	<0.3-201.1	51

* Average extension of coastal shelf from eastern US shoreline: ca. 150 km.

** Bahamas coast data not included (mean values: 2.6 nmol/l, 21.5 pptv, respectively).

*** Estuary data for DMS (sea) published by Iverson et al. (1989) are not included.

Table 12 Calculation of seasonal DMS fluxes from the Western North Atlantic Ocean

Cruise	Season	COASTAL SHELF				OPEN OCEAN			
		u (ms^{-1})	T (sea) ($^{\circ}\text{C}$)	D ($10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	DMS flux ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	u (ms^{-1})	T (sea) ($^{\circ}\text{C}$)	D ($10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	DMS flux ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)
I*	fall	4.4	26.6	1.14	3.3	8.7	26.8	1.14	10.0
II	winter	8.5	24.5	1.09	7.6	6.0	23.8	1.06	1.3
III	spring	7.1	10.0	0.71	3.1	5.1	21.5	1.00	3.4
IV	fall	3.9	27.0	1.16	2.2	4.5	29.0	1.22	4.7

* Bahamas coast data not included (mean DMS flux in fall: $2.7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

The symbols u , T (sea), and D denote mean wind speed, mean surface seawater temperature, and mean molecular diffusivity of DMS in seawater, respectively.

jahreszeitlicher Trend und keine allgemeine Korrelation mit DMS-Konzentrationen im Oberflächenwasser festgestellt werden. Allerdings wurden die höchsten Werte im Februar über bestimmten Küstengewässern gemessen, in denen die Primärproduktion bereits ein Maximum erreicht hatte.

3. Tab. 12 zeigt die für jede Messperiode berechneten DMS-Massenflüsse. (Die Berechnung der DMS-Quellstärke mit Hilfe der hier aufgeführten Parameter wird in Kap. 5.2 ausführlich beschrieben). Die Ergebnisse wurden im wesentlichen bestimmt durch die jeweils vorherrschende DMS-Konzentration im Oberflächenwasser und die Windgeschwindigkeit in Meereshöhe. Über dem offenen Ozean zeigte sich eine Zunahme der DMS-Quellstärke vom Winter bis zum Spätsommer/Herbst. Als Jahresmittel berechneten Berresheim et al. [1991] für die hier untersuchte Region zwischen U.S.-Küste und den Linien 30°N und 60°W eine DMS-Quellstärke von mindestens $3.4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Bei einer Gesamtfläche des Messgebiets von $2.3 \times 10^{12} \text{ m}^2$ ergab dies einen biogenen Schwefelfluss von etwa 0.1-0.3 Tg S/Jahr. Dies entspricht etwa 3-10% des Gesamtschwefelflusses vom nordamerikanischen Kontinent in die marine Atmosphäre des Nordatlantiks (3-4 Tg S/Jahr; Galloway und Whelpdale [1987]). Die Messungen von Berresheim et al. [1991] zeigten für das hier untersuchte Messgebiet erstmals eindeutig den bei Westwindbedingungen dominanten Einfluss kontinentaler Emissionen auf den Schwefelhaushalt der marinen Atmosphäre, und zwar für jede Jahreszeit. Andererseits konnte gezeigt werden, dass DMS-Emissionen bei Ostwindbedingungen dominieren und mindestens 75% zum Schwefelhaushalt und zur NSS-Konzentration über dem Messgebiet beitragen.

4. Die Ergebnisse der SO_2 - und Aerosolmessungen sind in Tab. 13 zusammengestellt, wobei auf der Basis der jeweils gemessenen Russkonzentrationen zwischen einer Dominanz von marinen (≤ 10 ppt Russ) und kontinentalen (> 10 ppt Russ) Luftmassen unterschieden wurde. Die hier angegebenen Mischungsverhältnisse der Aerosolkomponenten in parts-per-trillion (ppt) sind gleichbedeutend mit "picomol Substanz pro mol Luft". Dabei entspricht 1 nmol m^{-3} unter Standardbedingungen (STP) etwa 22.4 ppt. Wie auch schon Abb. 25 zeigt, waren die SO_2 - und NSS-Konzentrationen in kontinentalen Luftmassen sehr hoch. Auch in hauptsächlich marin geprägten Luftmassen konnten für beide Substanzen die höchsten Werte im Winter gemessen werden. Wahrscheinlich war dies zum Teil auf die Verfeuerung fossiler Brennstoffe und eine grossräumige Verteilung der dabei entstandenen Produkte (z.B. SO_2 , Sulfat, Stickoxide, Oxidantien) über dem Nordatlantik zurückzuführen. Die MSA(p)-Werte

Table 13 Statistical summary of SO₂ and aerosol sulfur, nitrogen, and soot carbon data (ppt)

Dominant air mass: MARINE												
Cruise	Season	Statistic	Soot carbon	N	MSA	SO ₂	Nss-SO ₄ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	100 * MSA/ Nss-SO ₄ ⁻	NH ₄ ⁺ / Nss-SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻ / Nss-SO ₄ ⁻
I	fall	mean	NA	10	3.7	110.0	142.9	119.6	75.9	2.7	0.8	0.8
		SD	NA		2.0	94.1	111.9	75.4	35.1	1.5	0.2	0.5
		median	NA		3.3	79.5	120.0	90.6	75.7	2.4	0.8	0.9
II	winter	mean	8.7	4	6.1	225.7	324.1	221.1	144.7	1.8	0.7	0.5
		SD	...		3.5	56.7	123.2	88.1	124.0	0.5	0.1	0.3
		median	...		5.8	210.7	356.4	232.1	96.7	1.9	0.7	0.4
III	spring	mean	<2.5	5	12.9	37.9	293.2	349.9	256.0	5.8	1.4	0.9
		SD	...		4.7	15.8	168.7	72.3	123.7	3.5	0.5	0.2
		median	...		11.3	36.0	186.0	398.4	226.3	4.2	1.4	1.0
IV	fall	mean	4.1	16	9.9	150.7	491.1	701.1	186.9	3.3	1.4	0.5
		SD	3.2		2.4	205.4	421.2	552.8	175.2	1.9	0.4	0.4
		median	2.5		10.1	63.9	343.7	528.3	128.0	3.6	1.4	0.4
Total*		mean	3.8	35	8.3	131.5	350.2	448.8	162.7	3.3	1.2	0.6
		SD	3.5		4.4	157.4	337.7	465.0	149.7	2.4	0.5	0.4
		median	2.5		8.8	65.0	211.6	289.0	99.7	2.9	1.2	0.6
Total, DAYTIME		mean		15	10.1	163.2	333.6	514.6	222.4	3.7	1.4	0.8
		SD			4.1	210.3	326.5	446.0	181.8	2.6	0.5	0.5
Total, NIGHTTIME		mean		17	8.2	107.1	375.3	450.9	130.7	3.5	1.1	0.5
		SD			3.8	99.5	365.9	497.7	107.6	2.2	0.4	0.3

Dominant air mass: CONTINENTAL												
Cruise	Season	Statistic	Soot carbon	N	MSA	SO ₂	Nss-SO ₄ ⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	100 * MSA/ Nss-SO ₄ ⁻	NH ₄ ⁺ / Nss-SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻ / Nss-SO ₄ ⁻
I	fall	mean	NA	3	6.1	626.4	488.8	541.0	237.6	2.0	1.0	0.6
		SD	NA		2.9	123.3	238.8	347.7	37.9	1.9	0.5	0.2
		median	NA		5.3	559.1	451.4	642.2	230.2	0.7	1.1	0.5
II	winter	mean	32.5	9	5.8	583.1	649.0	414.0	247.8	1.1	0.7	0.5
		SD	14.7		3.3	242.0	371.4	246.9	117.0	0.7	0.4	0.3
		median	27.1		6.1	557.8	563.5	355.9	207.8	0.8	0.5	0.3
III	spring	mean	34.7	18	9.4	1475.9	1210.2	1700.1	459.6	0.8	1.5	0.4
		SD	27.5		4.2	1050.9	359.6	350.5	330.0	0.3	0.4	0.2
		median	27.5		9.4	1274.4	1125.8	1749.5	371.3	0.7	1.4	0.3
IV	fall	mean	29.8	5	6.4	3316.6	1447.9	2714.4	194.8	0.4	1.8	0.1
		SD	13.0		1.6	1101.0	281.1	748.4	41.0	0.1	0.2	0.0
		median	25.9		6.7	3154.3	1357.2	2581.7	183.0	0.4	1.9	0.1
Total*		mean	32.2	30	8.0	1123.1	969.7	1198.4	378.2	1.0	1.2	0.4
		SD	24.5		4.2	931.9	461.9	694.9	287.0	0.8	0.6	0.3
		median	26.7		7.6	886.2	934.3	1227.4	251.5	0.7	1.2	0.4
Total, DAYTIME		mean		13	7.6	1343.3	1068.4	1312.9	341.4	0.8	1.2	0.3
		SD			2.8	1298.5	481.4	700.5	217.4	0.4	0.6	0.2
Total, NIGHTTIME		mean		14	9.1	995.5	988.3	1238.5	441.2	1.2	1.2	0.5
		SD			4.9	447.2	419.4	673.6	353.5	1.0	0.6	0.3

NA = Data not available; N = number of aerosol/SO₂ samples; SD = standard deviation.

* Estuary data from cruise IV are not included.

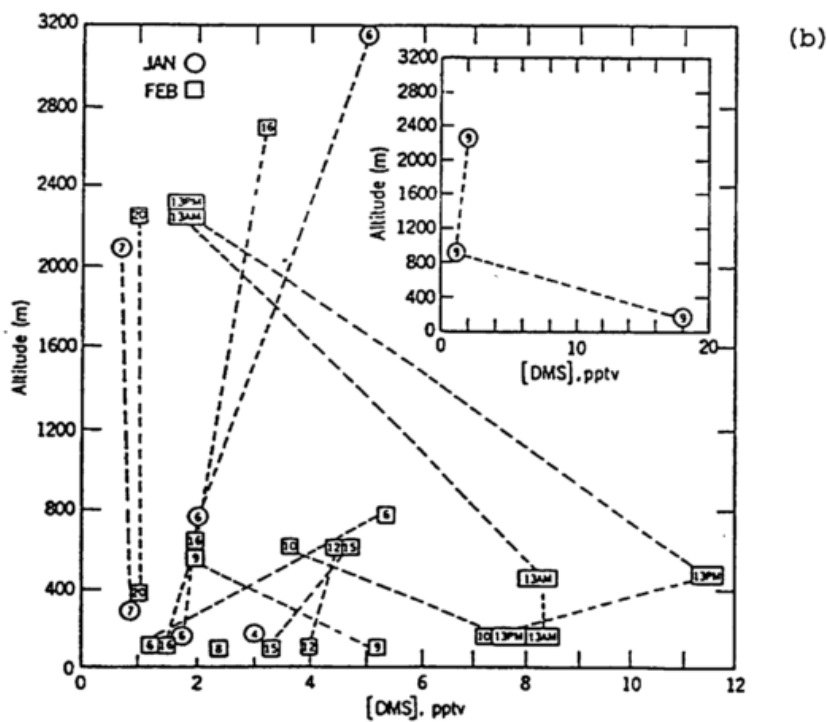
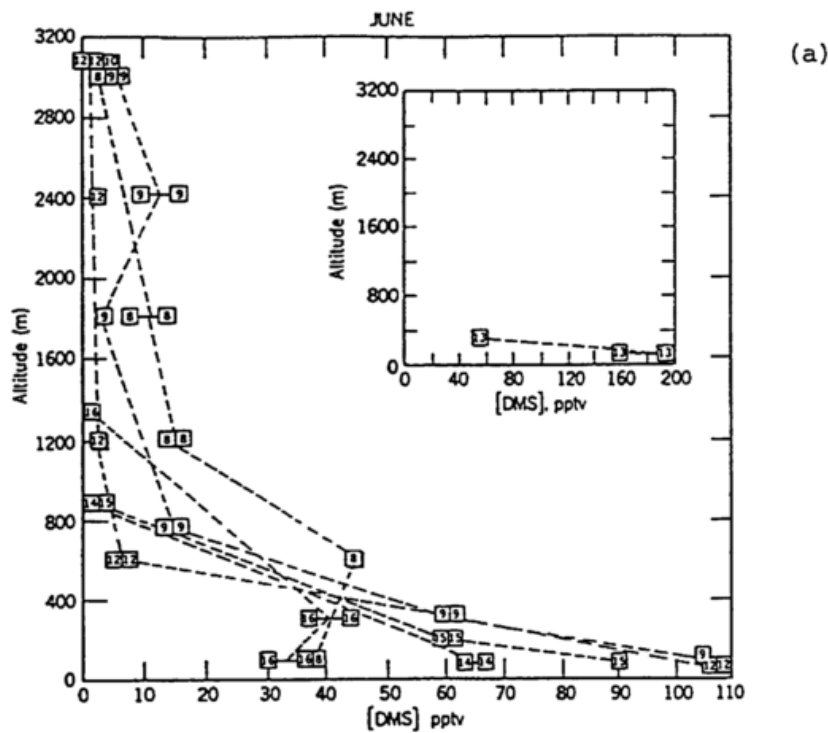


Abb. 26: Vertikalprofile von DMS über dem Nordatlantik in der Nähe von (a) Bermuda (Juni 1986) und (b) ca. 100 km östlich von Boston (Jan./Feb. 1986). Die in den Symbolen angegebenen Daten bezeichnen die entsprechenden Tage bzw. Tageszeiten.

zeigten keinen signifikanten Jahresgang und auch keine deutlichen Unterschiede in bezug auf verschiedene Luftmassentypen. Auch für das Verhältnis $MSA(p)/NSS$ in mariner Luft wurde im Gegensatz zu Messungen in anderen Ozeanregionen mittlerer Breiten [Ayers et al., 1986; Saltzman et al., 1986] kein eindeutiger Jahresgang festgestellt. Der Mittelwert (0.033) lag um den Faktor 2 niedriger als der von Saltzman et al. [1983] über dem Pazifik gemessene Mittelwert (0.067). Dies konnte wiederum als Hinweis darauf gedeutet werden, dass selbst bei Ostwindbedingungen in dem hier untersuchten Messgebiet noch eine signifikante "Hintergrundbelastung" der marinen Atmosphäre durch anthropogene Emissionen vorliegt.

Die ersten Messungen der Vertikalverteilung von DMS führte Ferek et al. [1986] im Juni 1984 über dem tropischen Nordatlantik (Barbados) durch. Die Autoren fanden eine starke vertikale Abnahme der DMS-Konzentration von etwa 80 pptv in Meereshöhe auf Werte von 1-2 pptv unterhalb der Passatinversion (2-3 km über NN). Andererseits konnten sie an Tagen mit starker Konvektion und vertikaler Durchmischung der Troposphäre noch in 6 km Höhe DMS-Konzentrationen von bis zu 10 pptv beobachten. Nachfolgend führten Berresheim und Mitarbeiter erste Flugzeugmessungen über dem subtropischen Nordatlantik (Bermuda) durch [Van Valin et al., 1987]. Sie fanden ähnliche Vertikalprofile für DMS wie Ferek et al. für den Fall einer stabilen Schichtung der unteren Troposphäre (Abb. 26a). Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, dass der chemische Abbau von DMS durch OH unter diesen Bedingungen wesentlich schneller verlief als die vertikale Durchmischung der marinen Grenzschicht. Entsprechende Luftmassentrajektorien zeigten keinen wesentlichen Einfluss von anthropogenen Quellen. Andererseits beobachteten dieselben Autoren bei Flugzeugmessungen nahe der Ostküste der USA sehr niedrige DMS-Konzentrationen (Abb. 26b) in Verbindung mit anthropogen beeinflussten Luftmassen vom amerikanischen Kontinent. Diese Luftmassen hatten erst beim Überstreichen der Küstengewässer signifikante Mengen von DMS aufgenommen und enthielten wahrscheinlich auch hohe Konzentrationen von Oxidantien wie OH, NO_3 und O_3 , die einen raschen chemischen Abbau von DMS bewirkten.

4.3.2. Nordpazifik

Im Mai 1985 führten Andreae, Berresheim und Mitarbeiter erste Flugzeugmessungen durch, die neben DMS auch andere Schwefelverbindungen (SO_2 , $MSA(p)$, NSS) sowie Radon und die Aerosolkomponenten NH_4^+ und NO_3^- umfassten. Ausserdem stellten diese auch die ersten Messungen der Vertikalverteilung von Methansulfonat in der Atmosphäre dar. Da zu

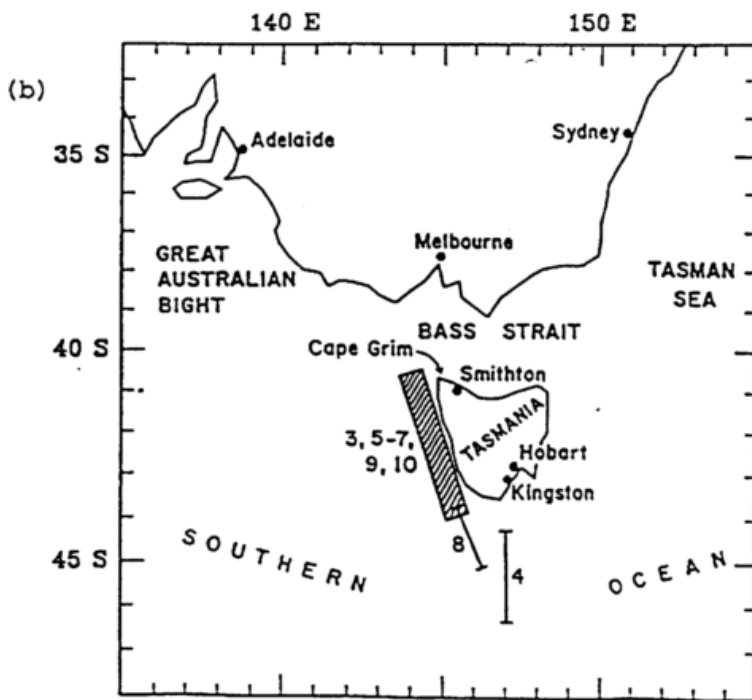
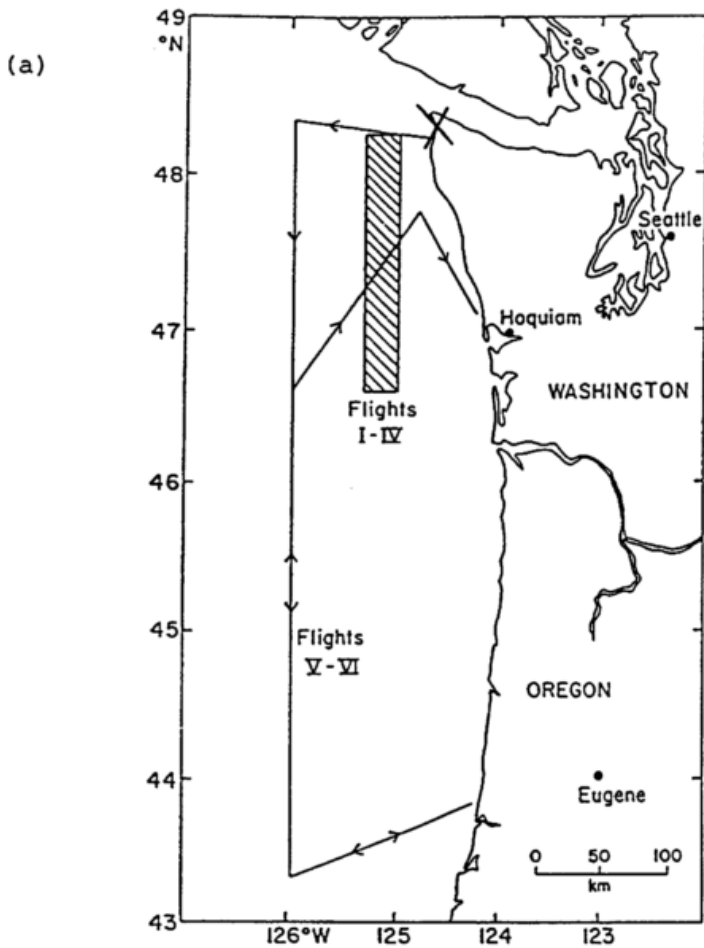


Abb. 27: (a) Skizze des Messgebiets für die im Mai 1985 über dem Nordpazifik durchgeführten Flugzeugmessungen. Die im Text diskutierten Flüge I-IV fanden in der schräg gestreiften Region statt. Das Symbol X bezeichnet den Messstandort während der PSI-3-Kampagne im April 1991 (s. Kap. 4.3.5). (b) Skizze des Messgebiets für die im Dezember 1986 über dem australisch-indischen Ozean durchgeführten Flugzeugmessungen mit den entsprechenden Flugnummern. Die Flüge wurden, wann immer möglich, auf Flächen konstanter potentieller Temperatur durchgeführt.

dieser Zeit noch wenige DMS-Daten aus mittleren und hohen Breiten vorlagen, wurde für diese Messungen ein Fluggebiet über dem Nordpazifik nahe der Nordwestküste der USA ausgesucht (Abb. 27). Ein weiteres Kriterium für die Wahl dieses Messgebiets war die relative Häufigkeit der dort vom offenen Ozean her durchziehenden Kaltfronten. Alle Messflüge sollten bei westlichen Windrichtungen in postfrontalen Luftmassen durchgeführt werden, um den Einfluss anthropogener Emissionen vom nordamerikanischen Kontinent weitgehend zu vermeiden. Für jedes Flugniveau wurden horizontale und vertikale isentrope Trajektorien der jeweiligen Luftmassen bis zu 7 Tage vor jeder Messung zurückgerechnet. Diese zeigten keine signifikante Vermischung mit kontinentaler Luft aus Nordamerika.

Die bei jedem Flug gemessenen Vertikalprofile sind in Abb. 28 dargestellt. Nahe der Meeresoberfläche (30 - 90 m ü. NN) lagen die DMS-Konzentrationen zwischen etwa 10 - 30 pptv, etwa 3 - 4 mal niedriger als über tropischen und subtropischen Gewässern. Andreae et al. [1988] berechneten eine entsprechend niedrige DMS-Quellstärke von $2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. Die Vertikalprofile von Methansulfonat zeigten eine deutliche Korrelation mit denen der Vorläufersubstanz, DMS (Abb. 28). In der unteren Grenzschicht war das Methansulfonat etwa gleichmässig auf feine und grobe Aerosolpartikel verteilt (Durchmesser $< 1.5 \mu\text{m}$ bzw. $> 1.5 \mu\text{m}$). In der freien Troposphäre lag MSA(p) fast ausschliesslich in sub- μm Partikeln vor. Die Konzentrationen in der Mischungsschicht waren vergleichbar mit anderen in mittleren Breitengraden am Boden gemessenen Werten. Ayers et al. [1986] berichteten für die Station Cape Grim, Tasmanien (40°S) eine mittlere MSA(p)-Konzentration von 0.18 nmol m^{-3} und einen ausgeprägten Jahresgang mit Werten um 0.05 nmol m^{-3} im Winter und 0.5 nmol m^{-3} im Sommer. Saltzman et al. [1986] fanden einen ähnlichen Jahresgang auf der Insel Shemya (Aleuten) (Mittelwerte im Winter: 0.15 nmol m^{-3} , im Sommer: 1.8 nmol m^{-3}). Ein entsprechender Vergleich mit diesen jahreszeitlichen Werten deutet darauf hin, dass während der von Andreae et al. [1988] im Mai durchgeführten Messungen sowohl in bezug auf die DMS-Quellstärke (Phytoplanktonpopulation) als auch die DMS-Chemie (mittlere OH-Konzentrationen) noch eher winterliche als sommerliche Bedingungen vorherrschten.

Eines der wichtigsten Ergebnisse der Arbeit von Andreae et al. [1988] war die Beobachtung eines deutlichen Anstiegs der SO_2 - und NSS-Konzentrationen in der freien Troposphäre (Abb. 28). Die zugehörigen Luftmassentrajektorien und Konzentrationen von Radon, das als Tracer für Emissionen aus der Erkruste diente, wiesen eindeutig auf die

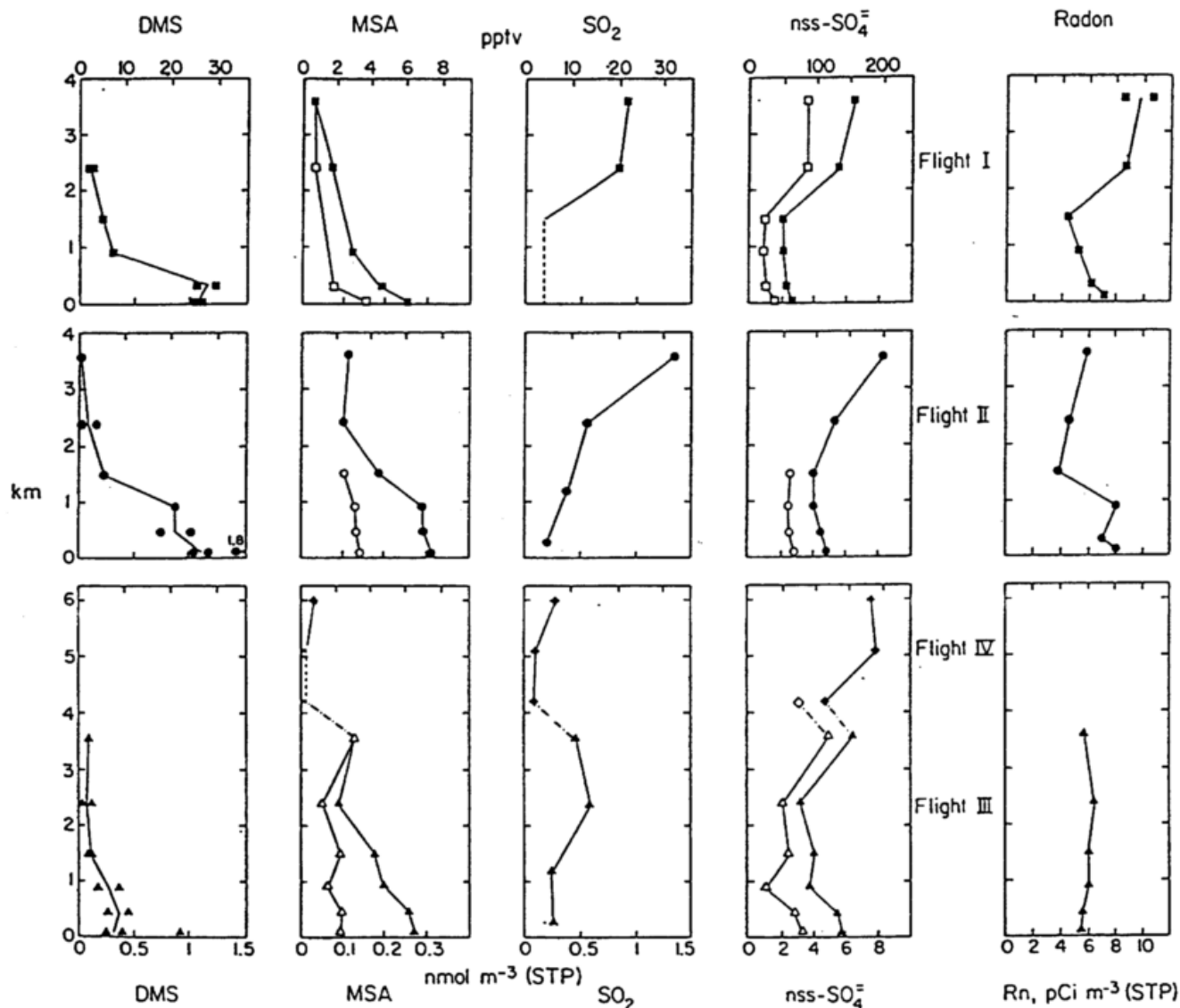


Abb. 28: Vertikalprofile von DMS, SO₂, Aerosol-MSA(p) und NSS sowie Radon in der marinen Atmosphäre vor der Nordwestküste der USA [Andreae et al., 1988]. Bei den Aerosolkomponenten repräsentieren offene Symbole jeweils nur den Massenanteil in Partikeln <1.5 µm Durchmesser, gefüllte Symbole die Gesamtkonzentration. Mischungsverhältnisse der Aerosolkomponenten in parts-per-trillion (ppt) sind gleichbedeutend mit "picomol Substanz pro mol Luft", wobei unter Standardbedingungen (STP) 24 ppt etwa 1 nmol m⁻³ entsprechen.

Herkunft dieser Luftmassen vom asiatischen Kontinent hin. Diese Ergebnisse zeigten erstmals, dass die marine Atmosphäre über den gesamten mittleren Breiten des Nordpazifiks stark durch anthropogene Emissionen von Ländern wie China, Japan und Korea belastet sein kann. Daraus war zu schliessen, dass Untersuchungen zum Verständnis der DMS-Chemie in der Atmosphäre zumindest in diesen Breitengraden nicht allein auf Messungen in Meereshöhe beruhen sollten (Messungen auf Schiffen, Inseln etc.), da eine Durchmischung der Grenzschicht mit anthropogen beeinflussten Luftmassen aus der freien Troposphäre möglich ist und dies zu falschen Interpretationen der Messdaten führen kann. Nur bei einer deutlichen vertikalen Abgrenzung, z.B. durch eine Temperaturinversion wie bei den Messungen von Andreae et al. [1988], ist über dem Nordpazifik der natürliche Schwefelkreislauf in der unteren Atmosphäre (mit Ausnahme von Schiffsabgasen) relativ ungestört.

Aus den Messungen von Andreae et al. [1988] ergab sich auch eine starke Abnahme des MSA(p)/NSS-Verhältnisses mit der Höhe (Abb. 30a; s. nächster Abschnitt). Legt man diesem Ergebnis den von Saltzman et al. [1983] für die marine Hintergrundatmosphäre vorgeschlagenen Mittelwert von 6.7 mol% zugrunde (Kap. 2.4), so deutet die gemessene Verteilung auf einen mit der Höhe abnehmenden Anteil des biogenen Nicht-Seesalz-Sulfats hin. Allerdings deuteten spätere Messungen von Berresheim et al. [1990] darauf hin, dass ähnliche MSA(p)/NSS-Profile auch durch eine höhenabhängige Änderung der DMS-Chemie produziert werden können (s. nächster Abschnitt). Zur weiteren Interpretation der hier beschriebenen Ergebnisse wurde ein einfaches Boxmodell entwickelt, um den Zyklus des Schwefels über dem Messgebiet und insbesondere die atmosphärischen Verweilzeiten von DMS, SO₂ und der Aerosolkomponenten MSA(p) und NSS in der marinen Grenzschicht abzuschätzen. Die Ergebnisse werden in Kap. 6 vorgestellt.

4.3.3. Australisch-Indischer Ozean

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Messungen hatten gezeigt, dass in mittleren Breiten der Nordhemisphäre mit einer grossräumigen Belastung der marinen Atmosphäre durch anthropogene Emissionen gerechnet werden muss. Für eine experimentelle Untersuchung des natürlichen atmosphärischen Schwefelkreislaufs, insbesondere der DMS-Chemie in der marinen Atmosphäre, erschien diese Region daher wenig geeignet. Im Gegensatz dazu war für mittlere Breiten der Südhemisphäre eine relativ geringe Interferenz durch anthropogene Quellen zu erwarten, die diese Region wesentlich weniger industrialisiert ist

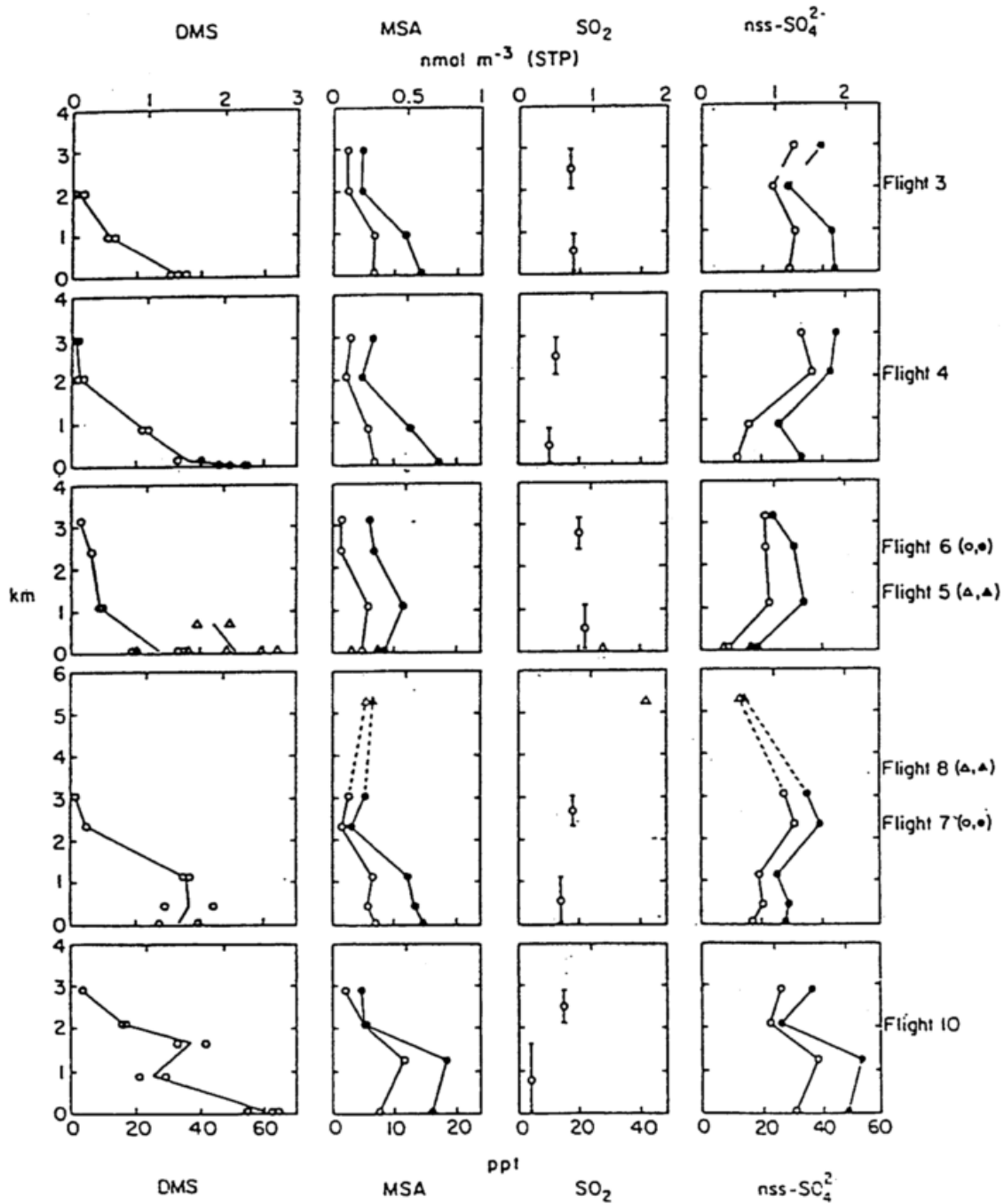


Abb. 29: Vertikalprofile von DMS, SO_2 , Aerosol-MSA(p) und NSS in der marinen Atmosphäre südwestlich von Tasmanien, Australien. Weitere Erläuterungen siehe Abb. 28.

und flächenmässig zu mehr als 80% aus Ozean besteht.

Aufgrund dieser Überlegungen führten Berresheim et al. [1990] im Dezember 1986 erstmals Flugzeugmessungen von DMS, SO₂, MSA(p), NSS und anderen Aerosolkomponenten über dem australisch-indischen Ozean vor der Westküste von Tasmanien durch (Abb. 29). Die Messungen fanden unter ähnlichen meteorologischen Bedingungen statt wie bei dem vorausgegangenen Experiment vor der Nordwestküste der USA (West-Ost-Advektion postfrontaler Luftmassen vom offenen Ozean). Entsprechende Trajektorienberechnungen zeigten mit Ausnahme der Ergebnisse von Flug 4 keinen signifikanten kontinentalen Einfluss über eine Zeitspanne von 5-10 Tagen.

Auch bei diesen Messungen konnte meist eine starke Abnahme im vertikalen DMS-Profil beobachtet werden, während in der Mischungsschicht oft relativ hohe, in einem Fall (Flug 10) in Verbindung mit Konvektionsbewölkung sogar ansteigende DMS-Levels registriert wurden (Abb. 29). Die Aerosolverteilung von MSA(p) zeigte ein relativ konstantes Profil in der Mischungsschicht, eine leichte Abnahme in Wolkenhöhe und teilweise wieder einen Anstieg in der freien Troposphäre (Flüge 4, 7 und 8). Diese Beobachtung deutete auf einen signifikanten vertikalen Transport von DMS aus der marinen Grenzschicht hin.

Im Gegensatz zu den Messungen über dem Nordpazifik fanden Berresheim et al. [1990] über dem australisch-indischen Ozean relativ reine maritime Luftmassen vor mit überwiegend konstanten Höhenprofilen von SO₂ (Abb. 29). Die SO₂-Mischungsverhältnisse lagen zwischen 5-20 pptv. Bei einem Messflug (Flug 10) wurden unterhalb einer Absinkinversion sehr niedrige SO₂-Konzentrationen gemessen, vermutlich bedingt durch einen hohen Depositionsfluss von SO₂ zur Meeresoberfläche und zum Seesalzaerosol. Der während Flug 8 in 5.3 km Höhe gemessene Anstieg der SO₂-Konzentration lässt sich nicht eindeutig erklären. Er könnte aufgrund von starken vertikalen Transportprozessen auf erhöhte DMS-Konzentrationen, aber auch auf Kontamination bei der Filterprobenahme zurückzuführen sein.

Die oberhalb von Wolken gemessenen NSS-Konzentrationen zeigten keine signifikante Zunahme, wie dies über dem Nordpazifik beobachtet worden war. Lediglich während des Messflugs 4 konnte ein leichter Einfluss kontinentaler Luftmassen von Australien nachgewiesen werden. Der relative Massenanteil von NSS zu Gesamtsulfat betrug in der unteren Mischungsschicht nur 12-23%, in Wolkenhöhe etwa 50% und stieg in der freien Troposphäre auf 100% an. Daraus konnte der Schluss gezogen werden, dass in der unbelasteten marinen Atmosphäre mittlerer Breiten Seesalz- und Nicht-Seesalz-Sulfat etwa in gleichem Verhältnis

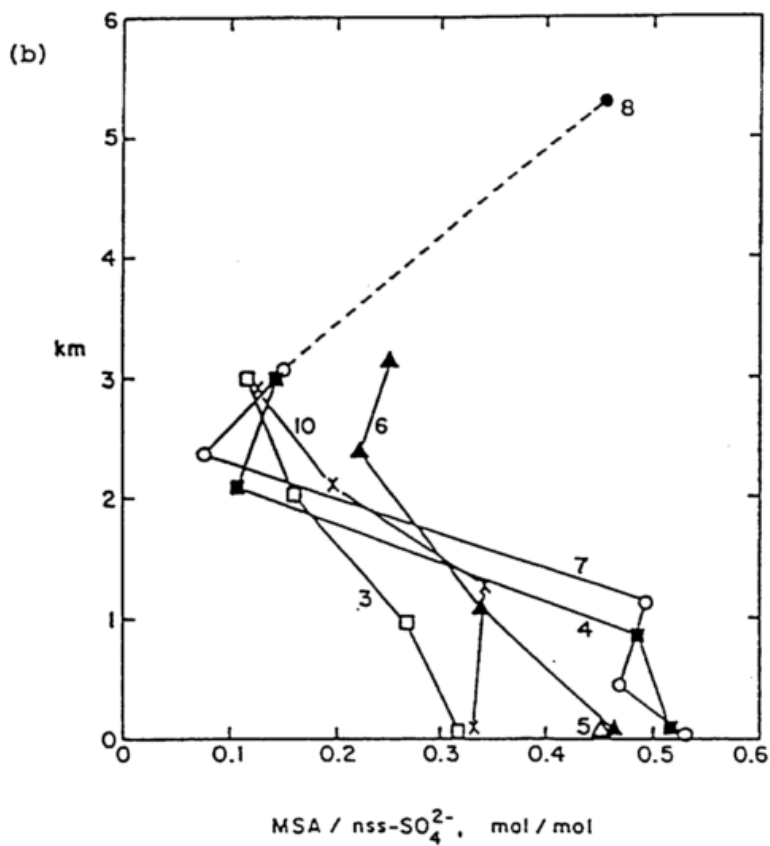
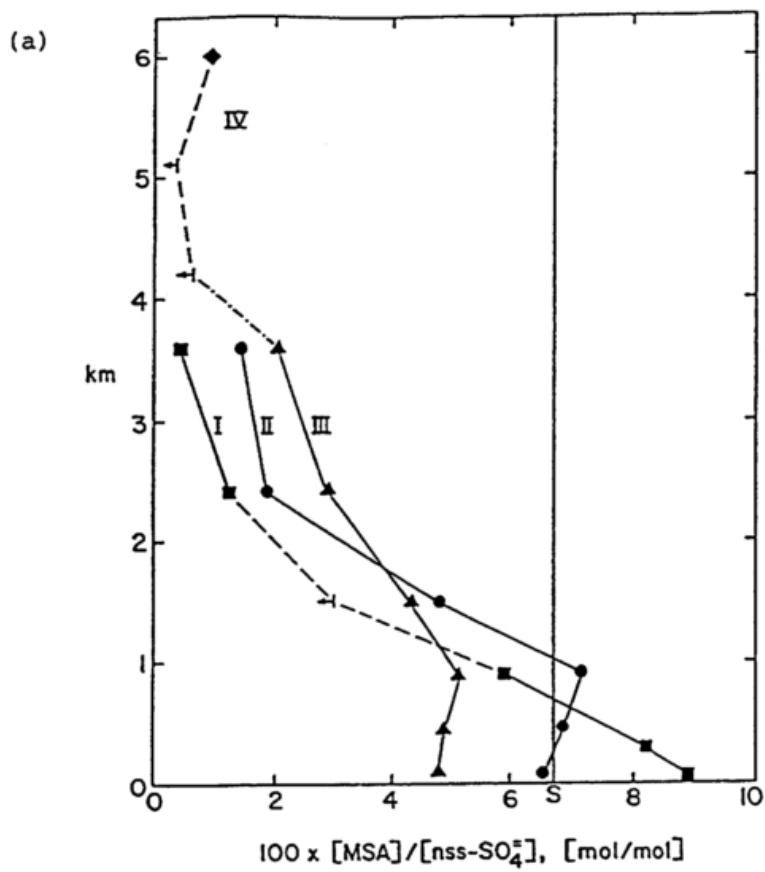


Abb. 30: Vertikalverteilungen des molaren Konzentrationsverhältnisses MSA(p)/NSS; (a) Flüge I-IV über dem Nordpazifik [Andreae et al., 1988]. Die senkrechte Linie kennzeichnet den von Saltzman et al. [1983] für die unbelastete marine Grenzschicht vorgeschlagenen Mittelwert; (b) Flüge 3-8 und 10 südwestlich von Tasmanien [Berresheim et al., 1990].

zum Sulfatgehalt von Wolkenwasser beitragen können, während in der freien Troposphäre die NSS-Produktion aus der Gasphase (Oxidation von DMS zu Schwefelsäure) als Sulfatquelle dominiert.

Analysen von zwölf während der Messflüge gesammelten Wolkenwasserproben ergaben Konzentrationen von NSS im Flüssigwasser zwischen $< 0.1 - 7.6 \mu\text{M}$, wobei der NSS/Gesamtsulfat-Anteil zwischen 10-80% variierte. Die pH-Werte der Proben lagen im Bereich 4.7-6.3. Berresheim et al. [1990] führten auch erste Messungen von MSA in marinem Wolkenwasser durch. Die entsprechenden Konzentrationen lagen zwischen $0.2 - 5.2 \mu\text{M}$ und waren damit vergleichbar zu den gemessenen NSS-Werten.

Von Berresheim et al. [1990] stammen auch die ersten Messungen der Vertikalverteilung des MSA(p)/NSS-Verhältnisses in der Südhemisphäre (Abb. 30b). Im Gegensatz zu den Ergebnissen über dem Nordpazifik lagen die Werte in der unteren Mischungsschicht um fast eine Größenordnung höher, was auf mögliche Unterschiede im Mechanismus der DMS-Oxidation hindeutete (s. Kap. 6). Die Vertikalprofile zeigten zwar auch hier (in relativ unbelasteter mariner Luft) eine Abnahme des Verhältnisses in Wolkenhöhe an, jedoch konnte in der freien Troposphäre wieder ein Anstieg verzeichnet werden. Auch diese Beobachtung deutete auf eine (höhenabhängige) Produktverschiebung im Mechanismus der DMS-Oxidation zugunsten von MSA hin. Jedoch wurde ein Verständnis der Messdaten in dieser Hinsicht erst möglich, nachdem Berresheim [1987] die Ergebnisse von Schiffsmessungen über dem Südpolarmeer veröffentlichte und erstmals auf den Zusammenhang zwischen gemessenen MSA(p)/NSS-Verhältnissen und der jeweiligen Lufttemperatur hinwies, die einen direkten Einfluss auf die DMS-Chemie hat (s. nächster Abschnitt).

4.3.4. Südpolarmeer

Das zwischen etwa 40° südlicher Breite und der antarktischen Küste liegende Südpolarmeer zählt zu den biologisch produktivsten Ozeangewässern [Hempel, 1985; El-Sayed, 1984; Platt und Subba Rao, 1975] und repräsentiert etwa 20% der gesamten Meeresoberfläche der Erde. Bis Mitte der 80er Jahre lagen aus dieser Region noch keine Messungen von DMS oder anderen reduzierten Schwefelverbindungen vor. Nguyen et al. [1974] berichteten erstmals von SO_2 -Messungen im australisch-indischen Sektor des Südpolarmeers. Mit Hilfe einer später von Georgii, Jaeschke und Meixner weiterentwickelten West-Gaeke-Chemilumineszenzmethode konnten sie SO_2 -Mischungsverhältnisse zwischen 14 - 315 pptv be-

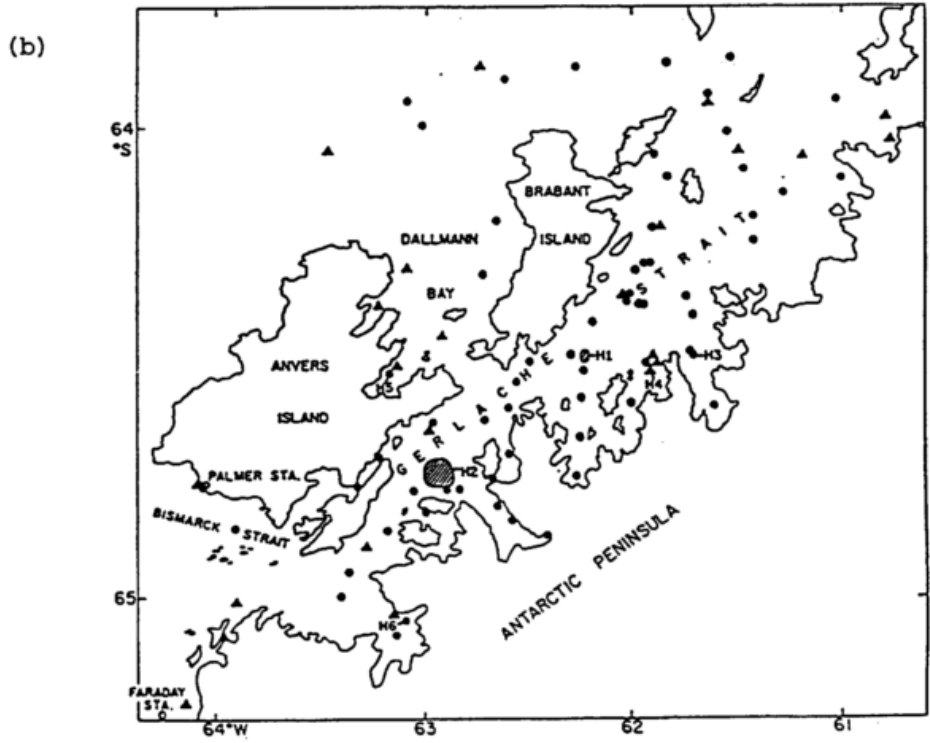


Abb. 31: Skizze des Messgebiets; (a) Schiffrouten in der Drake Passage (I: 21.-24.3., II: 28./29.3., III: 30./31.3., IV: 24.-27.4.1986); (b) DMS-Messstationen in Küstennähe (Symbole). H1-H6 bezeichnen Standorte, an denen DMS-Tiefenprofile gemessen wurden. Eingezeichnet sind auch die Forschungsstationen Palmer (USA) und Faraday (GB).

stimmen. Aufgrund der Arbeit von Lovelock et al. [1972] sahen sie in DMS die Hauptquelle für dieses SO_2 .

Frühe Untersuchungen des troposphärischen Aerosols über der Antarktis hatten gezeigt, dass etwa 80-90% der auf die Eisfläche deponierten Aerosolmasse aus Nicht-Seesalz-Sulfat bestand, das hauptsächlich in Form von fein verteilten Partikeln ($<1 \mu\text{m}$ Durchmesser) vorlag [Maenhaut et al., 1979; Cunningham und Zoller, 1981]. Aufgrund der von ihnen durchgeführten ^7Be -Tracermessungen konnte ein Transport aus der Stratosphäre als wesentliche Quelle für dieses Sulfat ausgeschlossen werden (nicht mehr als 10 %). Der Beitrag vulkanischer Quellen wie Mt. Erebus wurde ebenfalls als relativ gering eingestuft [Delmas, 1982]. Nachfolgende Analysen des Luftmassentransports über der Antarktis ergaben eine Schätzung der mittleren Verweilzeit des Sulfataerosols über dem Kontinent von etwa 20-50 Tagen [Shaw, 1982]. Weiterhin gelangten Hogan et al. [1982] zu dem Ergebnis, dass diese Sulfatmasse hauptsächlich aus der Region zwischen Drake Passage (60°W) und 45° - 90°E stammt. Delmas [1982], Shaw [1982] und Bigg et al. [1984] schlugen daraufhin vor, dass biogene Emissionen von DMS aus dem Südpolarmeer die Hauptquelle für Sulfataerosol über dem antarktischen Kontinent darstellen.

Es ergab sich somit ein dringender Bedarf zur Bestimmung der DMS-Quellstärke in dieser Region. Entsprechende Messungen waren erforderlich, um 1. die globale Schätzung von Andreae und Mitarbeitern zu überprüfen und gegebenenfalls zu verbessern, 2. den relativen Beitrag der DMS-Emissionen zum antarktischen Sulfataerosol und zum Sulfatgehalt von Eisbohrkernen zu bestimmen und 3. die DMS-Chemie in einer von anthropogenen Emissionen weitgehend unbelasteten Atmosphäre zu studieren. Im März/April 1986 führte Berresheim [1987] erstmals im Gebiet des Südpolarmeers Messungen von DMS, Methylmerkaptan (MeSH), $\text{MSA}(\text{p})$, NSS und weiteren Aerosolverbindungen durch. SO_2 wurde zusätzlich mit Hilfe der Filtermethode gemessen (Kap. 3.1). Abb. 31a zeigt das entsprechende Messgebiet mit den jeweiligen Schiffsrouten und DMS-Messpositionen zwischen Drake Passage und der Küste der antarktischen Halbinsel. Abb. 31b zeigt eine detaillierte Skizze der Küstenregion um Anvers Island und die Positionen für die in diesem Bereich durchgeführten DMS-Messungen. SO_2 und ionische Verbindungen im Aerosol sowie Radon wurden während derselben Expedition auch von Pszeny et al. [1989] gemessen.

Abb. 32 zeigt die in der Drake Passage gemessenen DMS-Verteilungen in der marinen Grenzschicht und im Oberflächenwasser. In Tab. 14 sind alle Ergebnisse der DMS- und

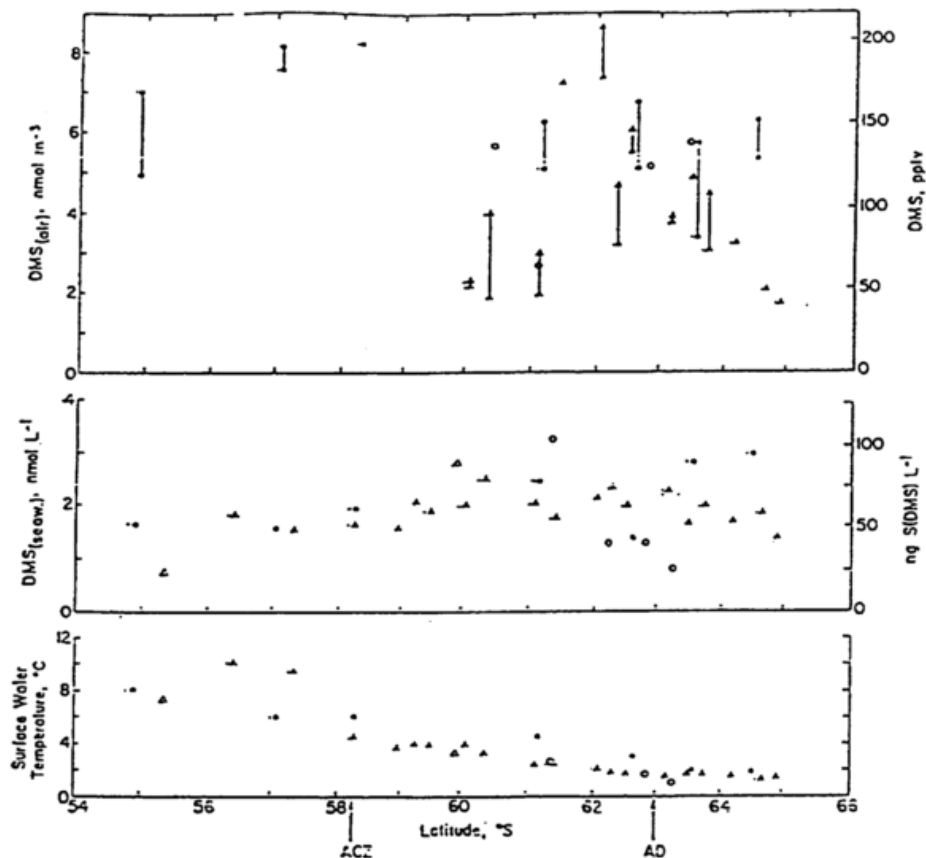


Abb. 32: In der Drake Passage gemessene longitudinale Profile von DMS und Seewasser-temperatur. ACZ = Antarctic Convergence Zone, AD = Antarctic Divergence.

TABLE 14. Concentrations of DMS and MeSH in Air and DMS in Surface Seawater in the Study Area During Austral Fall

Sampling Region	Data	DMS _{air} ^a nmol m ⁻³	DMS _{seawater} ^a nmol L ⁻¹	MeSH _{air} ^a nmol m ⁻³
Drake Passage	Mean ± s.d.	4.8 ± 1.9	1.9 ± 0.5	<0.04
	Range	1.7-8.3	0.7-3.2	<0.04-0.15
	n	23	31	9
Gerlache Strait	Mean ± s.d.	4.4 ± 2.5	1.8 ± 1.2	<0.03
	Range	0.7-9.8	0.6-8.6	<0.03-0.09
	n	80	104	64
Bransfield Strait	Mean ± s.d.	5.2	1.5 ± 0.8	<0.04
	Range	4.6-5.7	0.8-2.8	---
	n	2	7	1
Coastal shelf/ Gerlache Strait	Mean ± s.d.	2.3 ± 0.5	1.7 ± 0.8	---
	Range	1.5-2.8	0.7-4.7	---
	n	5	7	---
Total Area	Mean ± s.d.	4.4 ± 2.3	1.8 ± 1.1	<0.04
	Range	0.7-9.8	0.6-8.6	< 0.03-0.15
	n	110	149	74

Here n is number of samples; s.d., standard deviation.

^aValues of MeSH above detection limit: Drake Passage, 0.15 (n=1); Gerlache Strait, 0.07, 0.07, 0.09, 0.05, 0.05, 0.08, 0.08 (n=7).

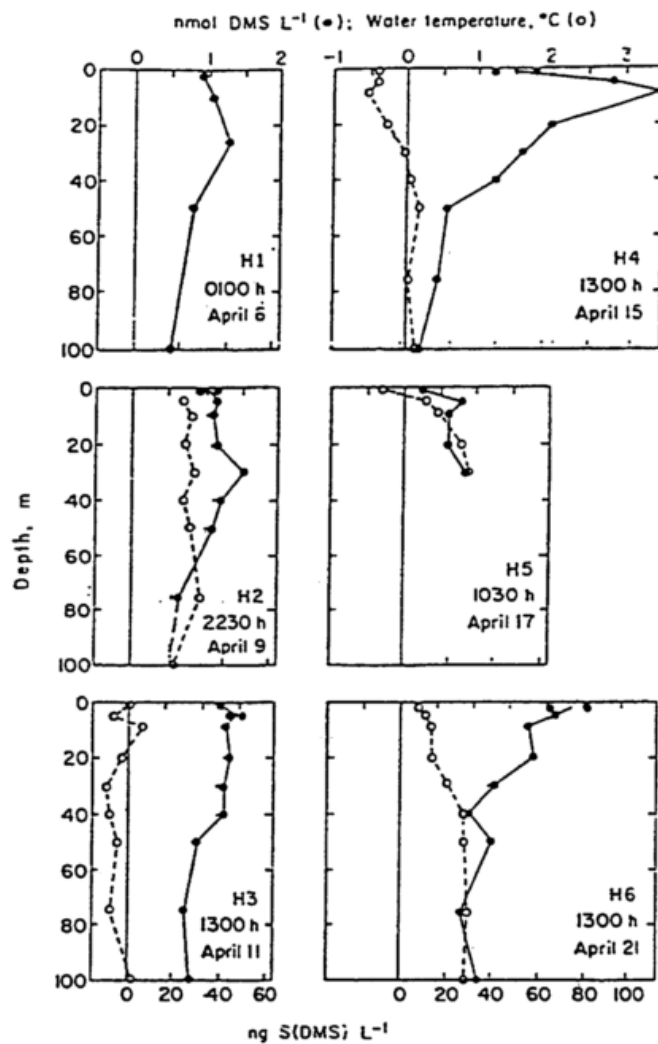


Abb. 33: DMS- und Temperatur-Tiefenprofile, gemessen an den Stationen H1-H6 in der Gerlache Strait (s. Abb. 31b).

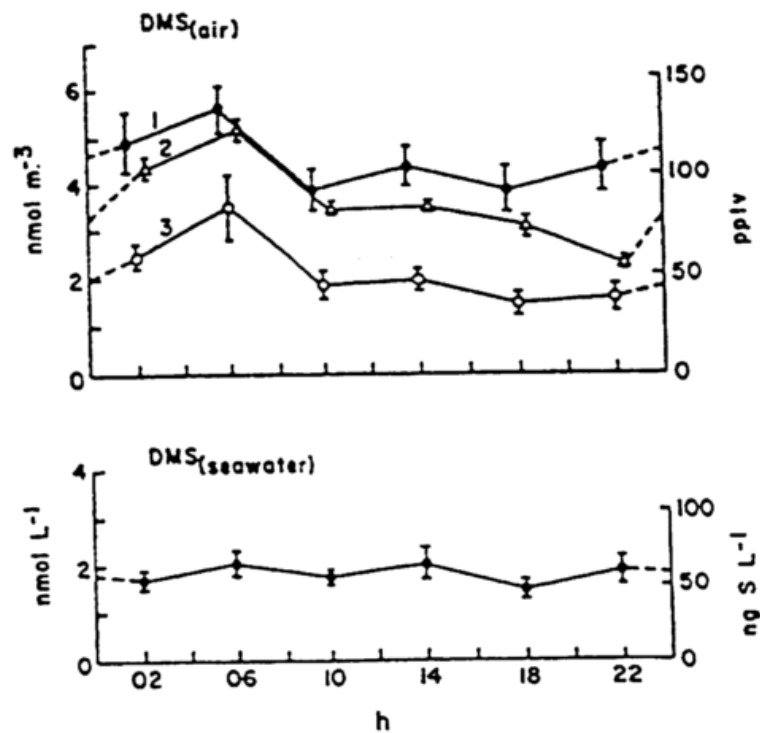


Abb. 34: In 4-Stunden-Intervalle gruppierte und gemittelte DMS-Tagesgänge. (Kurve 1: gesamte Messperiode, Kurve 2: 8.-21.4., Kurve 3: 12.-14.4. und 18.-21.4.)

MeSH-Messungen statistisch zusammengestellt. Hierbei wurde zwischen Messwerten vom offenen Ozean (Drake Passage) und drei küstennahen Regionen unterschieden, da von letzteren bekannt war, dass sie zumindest im Sommer eine sehr hohe biologische Primärproduktion zeigen [El-Sayed, 1967; Mandelli und Burkholder, 1966]. Die von Berresheim [1987] während des Südherbstes gemessenen DMS-Werte im Oberflächenwasser zeigten jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Messregionen. Dies galt auch für die Verteilung in der Drake Passage selbst, obwohl hier ein deutliches Nord-Süd-Gefälle der Seewassertemperatur festgestellt wurde (von ca. 10°C in 55°S auf 1.5°C in 65°S). Allerdings zeigten Tiefenprofile der DMS-Konzentration in der Gerlache Strait noch deutliche Maxima innerhalb der euphotischen (vom Sonnenlicht illuminierten) Zone zwischen etwa 5-40 m (Abb. 33). Die DMS-Produktion durch Phytoplankton war daher in dieser Jahreszeit immer noch signifikant hoch. Der hier gemessene Mittelwert von 1.8 nmol liter⁻¹ lag nahe an dem von Andreae [1985] abgeschätzten sommerlichen Mittelwert von 2 nM für oligotrophe Ozeangewässer mittlerer Breiten. Dies liess den Schluss zu, dass im Südsommer (Dezember-Februar) zumindest in den antarktischen Küstengewässern wesentlich höhere DMS-Konzentrationen im Seewasser zu erwarten waren. Messungen von Deprez et al. [1986] bestätigten diese Vermutung. Sie konnten während der Sommerzeit an der Station Davis Bay (66°S, 131°E) DMS-Werte bis zu 48 nM im Oberflächenwasser feststellen.

Die atmosphärischen DMS-Konzentrationen variierten um mehr als eine Grössenordnung (Tab. 14), was insbesondere über dem offenen Ozean auf stark wechselnde Windgeschwindigkeiten (ca. 3 - 25 m s⁻¹) zurückzuführen war. Es konnte keine signifikante Korrelation mit den DMS-Konzentrationen im Oberflächenwasser festgestellt werden. Die mittlere DMS-Konzentration in der Atmosphäre (4.4 nmol m⁻³ = 106 pptv) war mit dem von Andreae [1985] für die marine Grenzschicht geschätzten globalen Mittelwert (4.7 nmol m⁻³) vergleichbar. Trajektorienberechnungen zeigten für die meisten Messtage eine Advektion der Luftmassen vom pazifischen Sektor des Südpolarmeers. Bei Tage war der Himmel meist vollständig mit Stratusbewölkung bedeckt. Im Mittel zeigten die Messungen daher einen nur schwach ausgeprägten Tagesgang der atmosphärischen DMS-Konzentration, während im Seewasser keine eindeutige Variation festzustellen war (Abb. 34). Andererseits herrschten zwischen 7.-14. April wolkenlose Bedingungen mit intensiver Sonneneinstrahlung vor. In dieser Zeit konnte eine deutliche exponentielle Abnahme der DMS-Konzentration von 122 pptv auf 43 pptv verzeichnet werden.

Ausgehend von Modellrechnungen für die globale OH-Konzentrationsverteilung in der Atmosphäre [Crutzen, 1982] und Labormessungen der Reaktionskonstante für die Oxidation von DMS durch OH [Hynes et al., 1986] berechnete Berresheim [1987] erstmals die mittlere Verweilzeit von DMS in der küstennahen antarktischen Troposphäre. Den 24-stündigen Mittelwert der OH-Konzentration schätzte er auf $1.5 - 4.3 \times 10^5$ Moleküle cm^{-3} , je nach dem während der Messungen vorliegenden Wolkenbedeckungsgrad. Für eine mittlere Lufttemperatur von -0.5°C berechnete er die DMS+OH - Reaktionskonstante zu $11.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Daraus ergaben sich mittlere Verweilzeiten für DMS von 2 Tagen (sonnige Bedingungen) bis zu 7 Tagen (bedeckter Himmel), die typische Werte für die herbstliche Atmosphäre über der antarktischen Küste darstellten. Es konnte damit also gezeigt werden, dass die Lebensdauer von DMS in der antarktischen Troposphäre wesentlich länger ist als in Ozeanregionen niedriger und mittlerer Breiten (1-2 Tage; s. Kap. 6).

In Tab. 15 sind die Ergebnisse der SO_2 -, Aerosol-MSA- und Aerosol-NSS-Messungen zusammengefasst. Die MSA(p)-Werte stimmten mit den im März/April auf Cape Grim, Tasmanien, gemessenen Werten überein [Ayers et al., 1986]. Während der bereits erwähnten sonnigen Periode zwischen 7.-14. April stiegen die MSA(p)-Konzentrationen stark an bei gleichzeitiger Abnahme der DMS-Konzentrationen. Im selben Zeitraum war auch zunächst ein Anstieg und dann wieder eine Abnahme der SO_2 -Werte zu beobachten. Dies deutete auf eine intensive photochemische Bildung beider Produkte aus der DMS+OH - Oxidation hin. Zu der nachfolgenden SO_2 -Abnahme trugen sowohl weitere Oxidationsreaktionen als auch Verluste von SO_2 durch Deposition und Absorption im Seesalzaerosol bei. Die hier gemessenen SO_2 -Werte stimmten gut mit den früheren Messungen von Nguyen et al. [1974; 1983] überein. Diese Autoren hatten aufgrund ihrer Messungen in der marinen Atmosphäre über dem Südpolarmeer eine lineare Beziehung zwischen der meeresbiologischen Primärproduktionsrate und der atmosphärischen SO_2 -Konzentration festgestellt. Daraus liess sich folgern, dass ozeanische DMS-Emissionen die dominante Quelle für die in dieser Region vorherrschenden SO_2 - und NSS-Konzentrationen bildet. Die Arbeit von Berresheim [1987] konnte diese Erkenntnisse weiter untermauern.

Die gemessenen NSS-Konzentrationen (Tab. 15) waren extrem niedrig und nur vergleichbar mit den bis dahin niedrigsten im Winter gemessenen Werten von Cunningham und Zoller [1981] (Südpol) und von Lawson und Winchester [1979] (Punta Arenas). Ein Vergleich der von Berresheim [1987] gemessenen Konzentrationen von SO_2 , MSA(p) und

TABLE 15. Summary of Results Obtained for Atmospheric Concentrations and Relative Concentration Ratios of MSA, SO₂, and nss-SO₄²⁻

Sampling Region	Date (1986)	MSA, nmol m ⁻³	SO ₂ , nmol m ⁻³	nss-SO ₄ ²⁻ , nmol m ⁻³	MSA/nss-SO ₄ ²⁻ , mol/mol	MSA/SO ₂ , mol/mol
Drake Passage	March 22-23	0.39	---	0.35	1.11	---
	March 23-24	0.66	0.56	0.50	1.32	1.18
	March 30-31	0.23	0.17	---	---	1.35
	March 24-27	0.03	0.41	0.05	0.60	0.07
	Mean ± s.d.	0.33±0.23	0.38±0.19	0.30±0.23	1.01±0.30	0.87±0.65
Gerlache Strait	April 02-06	0.13	0.54	0.36	0.36	0.24
	April 07-11	0.22	0.70	0.20	1.10	0.31
	April 11-14	0.34	0.27	0.63	0.54	1.26
	April 22-23	0.07	0.51	0.19	0.37	0.14
	Mean ± s.d.	0.19±0.10	0.50±0.18	0.34±0.18	0.60±0.30	0.49±0.51
Coastal shelf/ Gerlache Strait	April 17-21	0.39	0.47	0.21	1.86	0.83

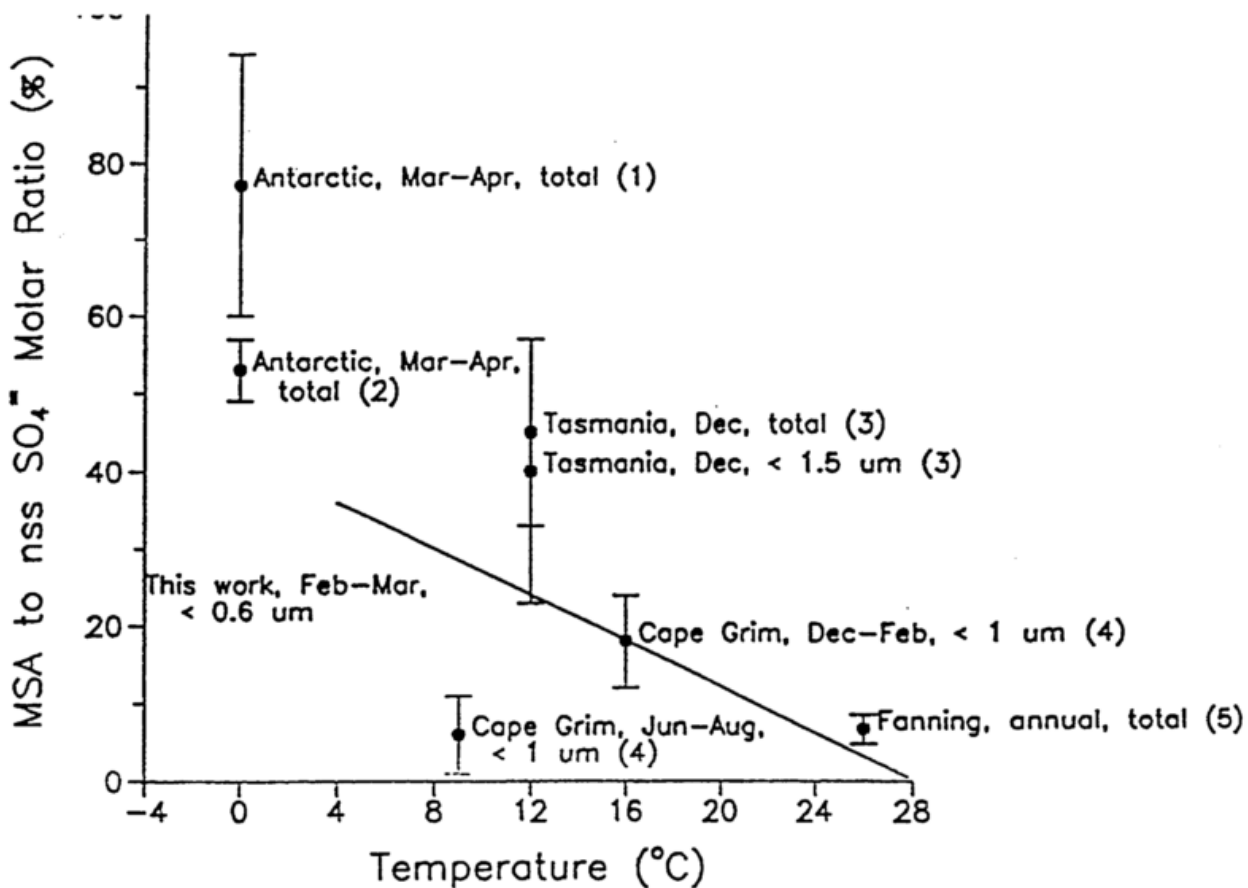


Abb. 35: Zusammenstellung von gemessenen MSA(p)/NSS-Verhältnissen (Mittelwerte und Standardabweichung) im marinen Aerosol in Abhängigkeit von der mittleren Lufttemperatur [Bates et al., 1992b].
Literaturquellen: (1) Berresheim [1987], (2) Pszenny et al. [1989], (3) Berresheim et al. [1990], (4) Ayers et al. [1991], (5) Saltzman et al. [1986].

NSS mit den analog von Pszenny et al. [1989] gemessenen Werten zeigte eine exzellente Übereinstimmung zwischen beiden Datensätzen. In bezug auf die relative Verteilung der DMS-Oxidationsprodukte resultierte aus den hier gemessenen NSS-Konzentrationen ein überraschend hohes MSA(p)/NSS-Verhältnis. Wie Tab. 15 zeigt, wurden hierfür Werte bis zu 1.86 ermittelt. Insgesamt lag dieses Konzentrationsverhältnis um mindestens eine Größenordnung höher als dies bisher aus gemässigten und tropischen Breiten bekannt war. Wie bereits erwähnt, hatten Saltzman et al. [1983; 1986] ein mittleres Verhältnis von 0.067 mol/mol als typisch für die marine Hintergrundatmosphäre postuliert. Neue Laboruntersuchungen von Hynes et al. [1986] hatten gezeigt, dass die Initialreaktion zwischen DMS und OH in zwei Kanälen verlaufen kann: (a) Addition von OH, (b) Abstraktion eines H-Atoms von DMS durch OH (s. Kap. 6). Der erste Kanal dominiert bei Temperaturen unter etwa 285 K, der letztere oberhalb dieser Temperatur. Aufgrund von reaktionskinetischen Analysen durch Hynes et al. [1986] und dem aus einem Boxmodell ermittelten Produktverhältnis von 1:2.6 für MSA/SO₂ (s. Kap. 6) folgerte Berresheim [1987], dass die DMS-Oxidation in der relativ kalten marinen Atmosphäre hoher Breiten zu einer wesentlich höheren MSA-Ausbeute führt als in gemässigten oder tropischen Breiten. Wie die Werte in Tab. 15 zeigen und spätere Messungen von Berresheim et al. [1995b] bestätigten (Kap. 4.3.6), können MSA-Konzentrationen über antarktischen Gewässern sogar teilweise höhere Werte annehmen als NSS- oder (in bezug auf die Gasphase) H₂SO₄-Konzentrationen. Mit diesem Ergebnis konnte Berresheim [1987] weiterhin zeigen, dass das MSA(p)/NSS-Verhältnis stark temperaturabhängig sein kann und daher zur Bestimmung des relativen Beitrags von DMS zum Nicht-Seesalz-Sulfat im marinen Aerosol nur dann genutzt werden kann, wenn die jeweils bestimmenden Parameter für die DMS+OH - Oxidation bekannt sind. Dies wurde nachfolgend auch durch Messungen anderer Forschungsgruppen unterstützt (Abb. 35; Bates et al. [1992b]).

4.3.5. Nordwestküste der USA

Wie bereits in Kap. 2.4 erwähnt wurde, konzentrierten sich Feldmessprogramme gegen Ende der 80er Jahre nicht mehr allein auf die Messung der atmosphärischen DMS-Verteilung und der DMS-Quellstärke von Ozeanen, sondern auch zunehmend auf die Untersuchung des Mechanismus der DMS-Oxidation in der marinen Atmosphäre. Zwei Ziele standen bei diesen Studien vor allem im Vordergrund: 1. die Bestimmung der relativen Ausbeute von SO₂ bzw.

H₂SO₄ im Vergleich zu anderen Zwischen- und Endprodukten der DMS-Oxidation und 2. die Bestimmung des Beitrags von DMS zur Bildung von Partikeln und Wolkenkondensationskernen (CCN) in der marinen Atmosphäre. Den Hintergrund dieser Untersuchungen bildete die Bemühung um eine Verifizierung der Hypothese von Charlson et al. [1987] (s. Kap. 7).

Jedoch wurde erst Anfang der 90er Jahre mit dem technologischen Durchbruch der Entwicklung der SI/CI/MS-Methode durch Eisele, Berresheim und Mitarbeiter die Möglichkeit geschaffen, die wichtigen gasförmigen DMS-Produkte H₂SO₄, MSA(g), DMSO und DMSO₂ in der Atmosphäre mit hoher zeitlicher Auflösung zu messen (Kap. 3.2). Der erste Einsatz dieser Methode zu einer systematischen Untersuchung der oben dargestellten Problematik [Berresheim et al., 1993a] fand im April 1991 im Rahmen des kooperativen Messprogramms "Pacific Stratus Investigation (PSI-3)" an der Nordwestküste der USA statt (s. Abb. 27, Kap. 4.3.2). Neben den hier genannten Komponenten (ausser DMSO₂) wurden auch DMS, SO₂, die Aerosolschwefelverbindungen MSA(p) und NSS sowie CCN- und Gesamtpartikelkonzentrationen gemessen.

Abb. 36 zeigt die Ergebnisse aus den Messungen der gasförmigen Schwefelverbindungen. Die Konzentrationen aller drei gemessenen DMS-Oxidationsprodukte (H₂SO₄, MSA(g) und DMSO) zeigten einen signifikanten Tagesgang und eine hohe Korrelation untereinander. Dies war aufgrund der zeitlichen Auflösung der Messungen deutlich zu beobachten, obwohl während der meisten Messtage im Hinblick auf eine photochemische Umwandlung von DMS relativ ungünstige meteorologische Bedingungen vorherrschten (hoher Bedeckungsgrad, zeitweilig Nebel und Niederschlag). Gute Tageslichtbedingungen bei gleichzeitiger Advektion von marinen Luftmassen lagen dagegen im Zeitraum 22.-25. April vor. Für diese Bedingungen berechneten Berresheim et al. [1993a] die atmosphärische Verweilzeit von DMSO auf 1-3 Stunden. Sie stützten sich dabei auf einen geschätzten Tagesmittelwert der OH-Konzentration von $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ und eine Reaktionskonstante von $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ für die DMSO+OH - Reaktion (s. Kap. 6). Weiterhin berechneten sie die atmosphärische Verweilzeit von H₂SO₄ und MSA(g) bezüglich deren Anlagerung an vorliegende Aerosolpartikel ("aerosol scavenging"). Die Konzentrationen von Partikeln mit Durchmessern im Bereich 20-600 nm lagen in dem betrachteten Zeitraum zwischen etwa $150\text{-}300 \text{ cm}^{-3}$. Für die Anlagerung von H₂SO₄ und MSA(g) an diese Partikel wurde ein Akkommodationskoeffizient ("sticking coefficient") von 1.0 zugrunde gelegt (Einfangquote von 100% pro Zusammenstoß zwischen Gasmolekül und Partikel). Daraus ergaben sich

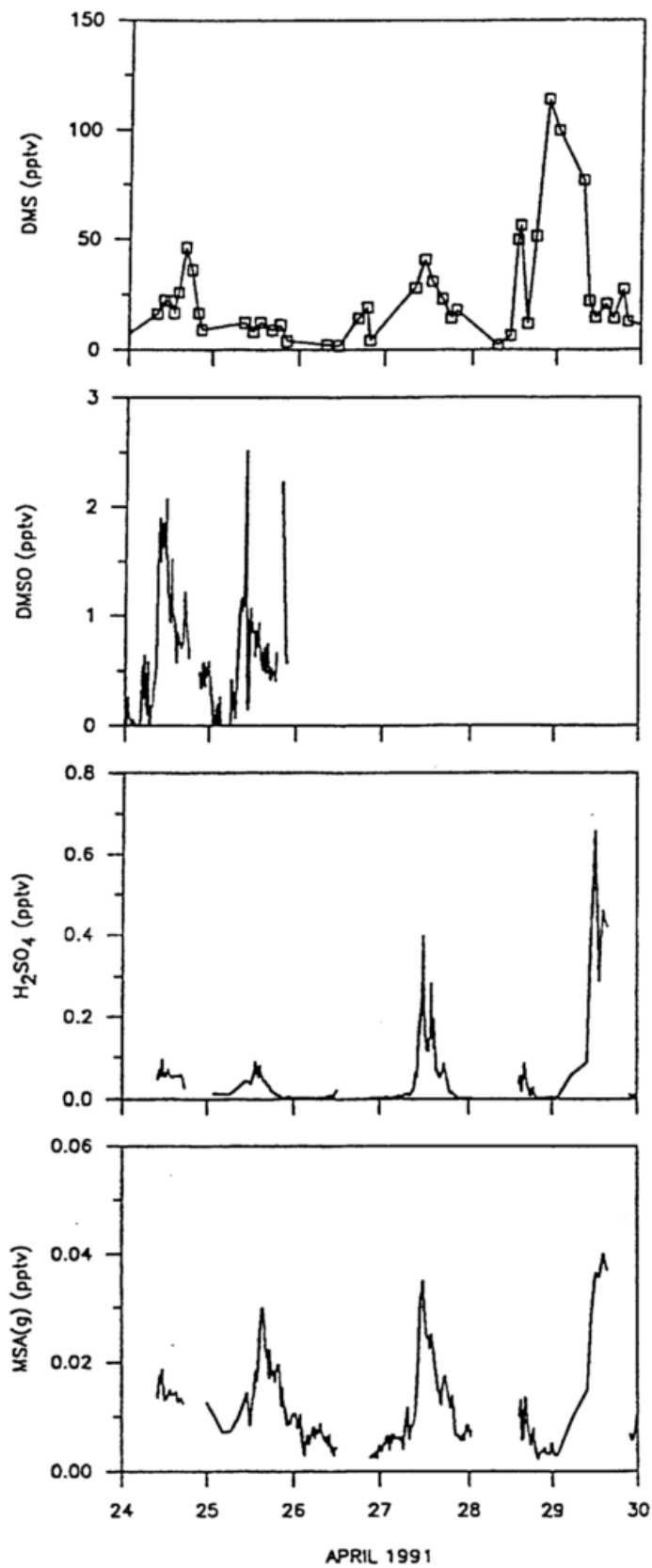


Abb. 36: Messungen der DMS, DMSO, H₂SO₄ und MSA(g)-Mischungsverhältnisse an der Nordwestküste der USA (ca. 48°20'N, 124°50'W) im April 1991.

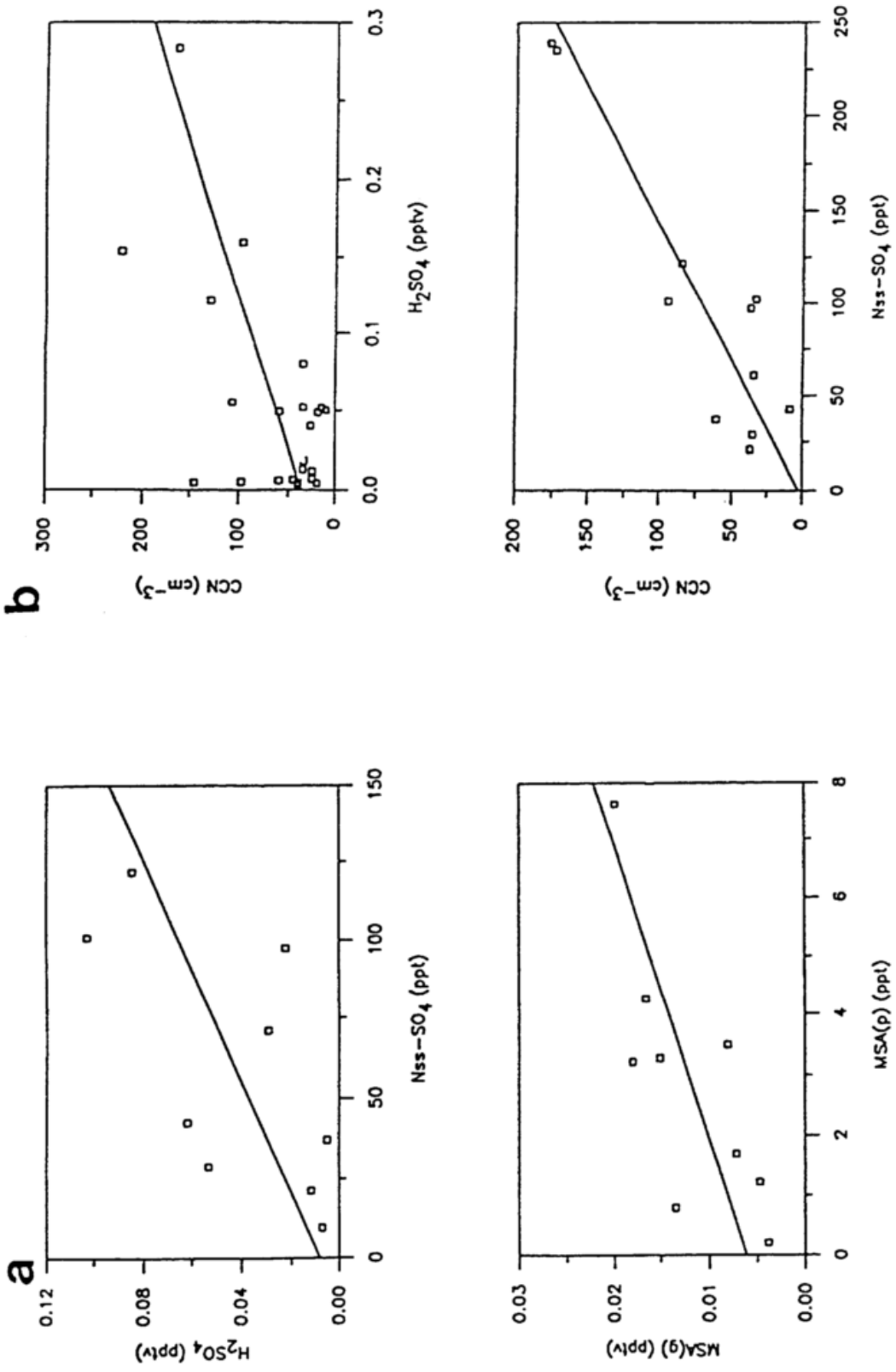


Abb. 37:

(a) Korrelation zwischen den sowohl in der Gasphase als auch im Aerosol gemessenen Schwefelkomponenten.
 (b) Korrelation zwischen den bei 0.3% Übersättigung gemessenen Konzentrationen von Wolkenkondensationskernen (CCN) und gleichzeitig gemessenen H_2SO_4 - bzw. Aerosol-NSS-Konzentrationen (24.-27.4.1991).

entsprechende Verweilzeiten dieser Komponenten in der Gasphase im Bereich von 50-85 Minuten (Mittelwert: 63 ± 8 min). Diese Ergebnisse waren somit vergleichbar mit dem für DMSO hergeleiteten Wert. Da die im oben betrachteten Zeitraum gemessene Mediankonzentration von DMSO (0.71 pptv) deutlich höher war als die entsprechenden Konzentrationen von H_2SO_4 (0.043 pptv) und MSA(g) (0.014 pptv), folgerten Berresheim et al. [1993a], dass unter diesen Bedingungen DMSO als Hauptprodukt bei der DMS-Oxidation entstand. Die Messwerte wiesen auf eine 16 mal höhere Ausbeute relativ zu H_2SO_4 und eine 50 mal höhere Ausbeute relativ zu MSA(g) hin. Weitere Analysen der Messungen zeigten, dass die DMS-Oxidation bei den vorherrschenden Temperaturen (5-10°C) zu etwa 60% über die Addition von OH verlief, also den Reaktionskanal, der als einziger DMSO und DMSO_2 produziert [Berresheim et al., 1993a; 1995a].

Die Rolle von DMSO in bezug auf die Partikel- und Wolkenbildung in der Atmosphäre ist bis heute noch nicht geklärt. Die relativ schnelle Reaktion mit OH führt teilweise zur Bildung von DMSO_2 (s. Kap. 6), welches einen weit höheren Dampfdruck als H_2SO_4 und MSA(g) besitzt (Tab. 2) und somit wenig zur Partikelbildung in der Atmosphäre beitragen dürfte. Die Messungen von Berresheim et al. [1993a] zeigten, dass die Ausbeute von H_2SO_4 aus der DMS-Oxidation relativ gering sein kann. Jedoch fanden sie als zweites wichtiges Ergebnis ihrer Arbeit eine signifikante Korrelation zwischen den bei 0.3% Wasserdampfübersättigung (typisch für marine Stratuswolken) gemessenen CCN-Konzentrationen und den entsprechenden H_2SO_4 - und NSS-Konzentrationen (Abb. 37). Eine statistische Korrelation zwischen CCN und MSA war wegen der relativ niedrigen MSA-Werte nicht sicher festzustellen. Dieses Ergebnis unterstützte die von Charlson et al. [1987] postulierte Hypothese, nach der DMS über die Oxidation zu H_2SO_4 mit der Verteilung von CCN in der marinen Atmosphäre verknüpft ist. Eine direkte statistische Korrelation zwischen DMS und CCN liess sich jedoch nicht aus den vorliegenden Daten ableiten. Weiterhin stellten Berresheim et al. [1993a] fest, dass bei hohen Übersättigungsgraden (0.9%; typisch für konvektive Bewölkung) keine Korrelation zwischen CCN und H_2SO_4 oder NSS mehr vorlag. Sie folgerten daraus, dass unter solchen Bedingungen möglicherweise auch weniger lösliche Substanzen als Sulfat zur CCN-Bildung beitragen.

4.3.6. Antarktische Küste (Palmer Station)

Unter Leitung von H. Berresheim wurde im Januar/Februar 1994 die Messkampagne SCATE (Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment) an der Antarktisstation Palmer Station (Abb. 31, Kap. 4.3.4) durchgeführt. Zu den wichtigsten Forschungszielen von SCATE gehörten (a) ein besseres Verständnis der DMS-Chemie sowie (b) der Neubildung und des Grössenwachstums von Sulfatpartikeln in der marinen Hintergrundatmosphäre. Die Relevanz dieser Untersuchungen zur Interpretation von MSA- und NSS-Messungen in antarktischen Eisbohrkernen wurde bereits in Kap. 4.3.4 erwähnt. Legrand et al. [1991, 1988] konnten eine signifikante Korrelation zwischen dem Paläoklima der Antarktis (Temperaturprofilen) und entsprechenden NSS- und MSA-Tiefenprofilen in Eisbohrkernen nachweisen. Die SCATE-Messungen sollten daher auch dem Ziel dienen, im Rahmen der von Charlson et al. [1987] aufgestellten Hypothese (Kap. 7.2) die mögliche Bedeutung von DMS-Emissionen für das antarktische und globale Klima besser einzuschätzen.

Eine Übersicht über das Messprogramm und die daran beteiligten Institutionen ist in Tab. 16 gegeben. Es wurden erstmals in der Antarktis fast alle wichtigen an der atmosphärischen DMS-Oxidation beteiligten Verbindungen gemessen. Einzige Ausnahme waren die Messungen von SO_2 , die wegen technischer Schwierigkeiten nicht zum Erfolg führten. Insbesondere zeichnete sich das Messprogramm durch die SI/CI/MS-Messungen aus, die eine hohe zeitliche Auflösung der Konzentrationen von OH, H_2SO_4 , MSA(g), DMSO und DMSO_2 lieferten und damit wesentlich zu den im folgenden dargestellten Resultaten beitrugen. Abb. 38 zeigt einige der im Februar 1994 gemessenen Konzentrationen. Es sind deutlich die ausgeprägten photochemischen Tagesgänge von OH, H_2SO_4 und MSA(g) sowie die im Vergleich zu niedrigeren Breiten relativ hohen Konzentrationsverhältnisse von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{OH}$ (Mittel: 8.8) und von MSA(g)/ H_2SO_4 zu erkennen. Weitere Ergebnisse, insbesondere für DMSO und DMSO_2 , wurden bereits in Kap. 3.2 (Abb. 12 und 14) vorgestellt. Die Modellierung und Interpretation der SCATE-Daten ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Bisher befinden sich insgesamt 5 Veröffentlichungen im Druck bzw. noch in Vorbereitung [Berresheim und Eisele, 1997; Berresheim et al., 1997; Jefferson et al., 1997a, 1997b; Davis et al., 1997]. Die bisher ausgearbeiteten wichtigsten Ergebnisse der SCATE-Kampagne lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Neben der biologischen Produktivität des Südpolarmeers wird die Verteilung von DMS und DMS-Oxidationsprodukten über der Antarktis sehr stark beeinflusst durch horizon-

TABLE 16. OVERVIEW OF SCATE MEASUREMENT PROGRAM

Measurement Parameter	Sampling Frequency	Sample Integration Time	Technique	Contributing Institution	Responsible Personnel
DMS (air)	1-2 hrs	10-20 min	gold adsorbent GC/FPD	GIT	H. Berresheim
DMS (seawater)	Irregular		purge & trap GC/FPD	GIT	H. Berresheim
DMSO	34 s	30 s	SI/CIMS	GIT/NCAR	H. Berresheim, D. Tanner, A. Jefferson
DMSO2	34 s	30 s	SI/CIMS	GIT/NCAR	H. Berresheim, D. Tanner, A. Jefferson
OH	30 s	10 s	SI/CIMS	GIT/NCAR	F. Eisele, A. Jefferson
MSA	30 s	4 s	SI/CIMS	GIT/NCAR	F. Eisele, A. Jefferson
H2SO4	30 s	2.5 s	SI/CIMS	GIT/NCAR	F. Eisele, A. Jefferson
O3	30 s	30 s	Chemiluminescence (Dasibi)	GIT/NCAR	F. Eisele, D. Tanner, A. Jefferson
CO	ca. 30-60 min*		HgO-Reduction/GC/AAS (Trace Analytical)	GIT/NCAR	F. Eisele, D. Tanner, A. Jefferson
H2O	30 s	30 s	Dewpoint hygrometer (General Eastern)	GIT/NCAR	F. Eisele, D. Tanner, A. Jefferson
NO	50 s**	10 s	Chemiluminescence	NASA (WFF)	A. Torres (not in field), J. Huey, H. Berresheim
SO2	8 min	2 min	HPLC/fluorescence	U. of Miami/RSMAS	E. Salzman (not in field), H. Berresheim, P. Thom (GIT)
Aerosol number and size distribution	1 hr	1 hr (full scan)	Differential Mobility Particle Sizer (TSI)	GIT/NCAR	F. Eisele, D. Tanner, A. Jefferson
Aerosol ions	1-2 per day	8-14 hrs	Low vol. filter/IC	GIT	H. Berresheim, J. Huey, P. Thom
CCN	1 hr	12 s***	Fukuta-Saxena CCN spectrometer	NCSU/UW-Milwaukee	V. Saxena, T. DeFelice
Boundary layer height	5 s	50 ms	Acoustic sounder (Sodar)	NOAA/ETL	W. Neff (not in field), A. Jefferson (NCAR)
UVVIS	1 hr	15 min (full scan)	SUV-100 Spectro-radiometer	Biospherical Instruments	R. Booth (not in field), J. Booth (ASA)
Metereological Parameters	10 min		Met. sensors	UW-Madison	C. Stearns (not in field)

GIT = Georgia Institute of Technology, NCAR = National Center for Atmospheric Research, NASA (WFF) = National Aeronautics and Space Administration (Wallops Flight Facility), NCSU = North Carolina State University, UW = University of Wisconsin, NOAA = National Oceanic and Atmospheric Administration, ETL = Environmental Technology Laboratory, RSMAS = Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, ASA = Anlaric Support Associates
 GC/FPD = Gas Chromatography/Flame Photometric Detection, SI/CIMS = Selected Ion/Chemical Ionization/Mass Spectrometry, AAS = Atomic Absorption Spectrometry, HPLC = High Pressure Liquid Chromatography, IC = Ion Chromatography
 *data recorded manually, **6 NO measurements per 110 s cycle, ***complete spectrum at 1 supersaturation (SS); 1 hr for entire SS range of 0.25-1.28%

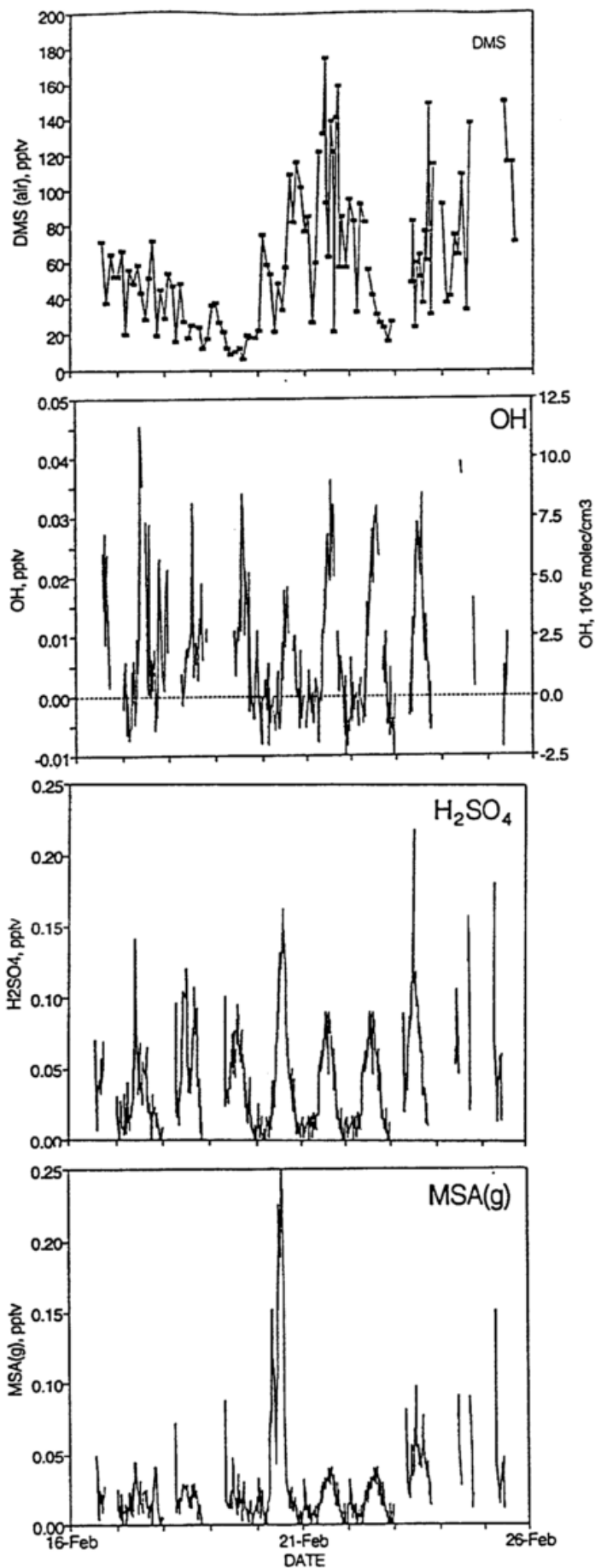


Abb. 38: Ergebnisse der zwischen 16.-25. Februar durchgeführten Messungen von DMS, OH und der gasförmigen Schwefelverbindungen H₂SO₄ und MSA. Zur besseren Übersicht wurden die Daten für OH, H₂SO₄ und MSA auf Intervalle von jeweils 30 min gemittelt. Die Signalaufösung betrug 30 s (Tab. 16).

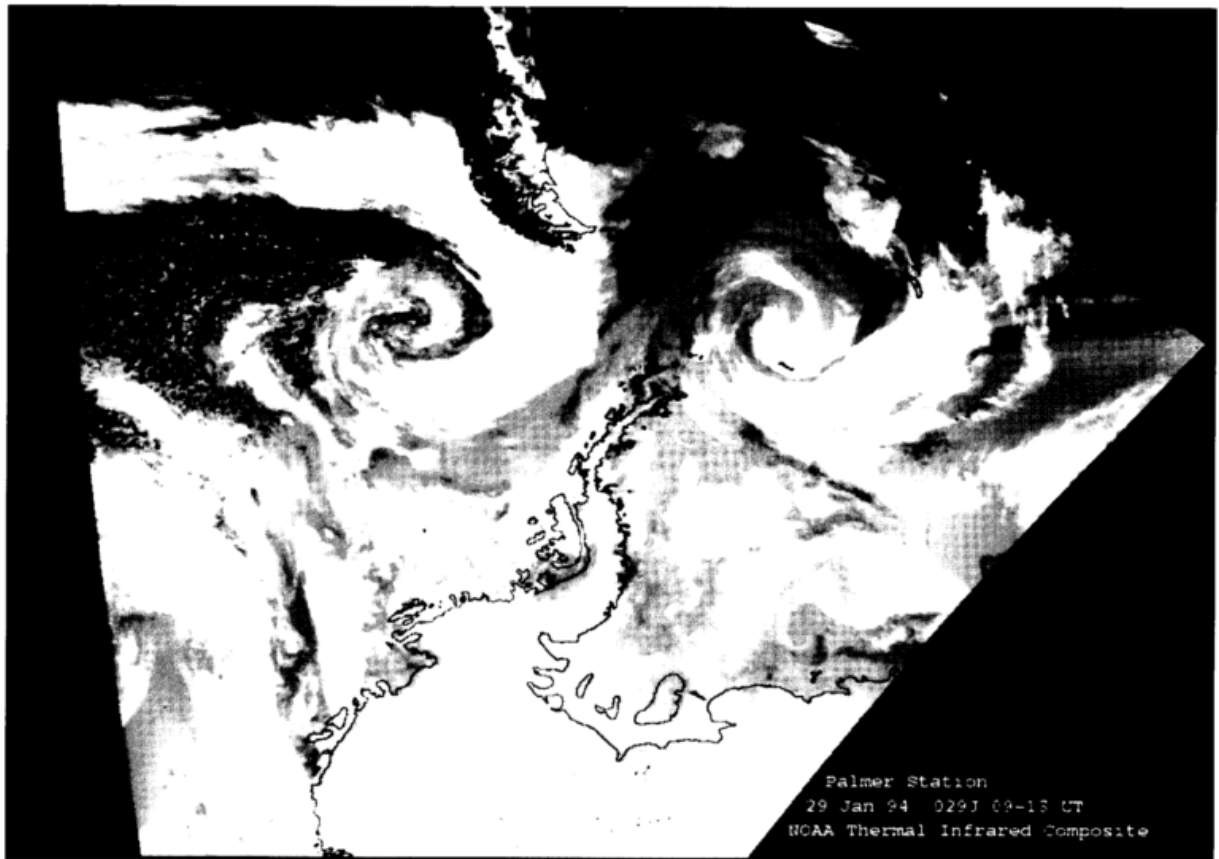


Abb. 39: NOAA AVHRR Infrarot-Satellitenaufnahme der Antarktischen Halbinsel, der Drake Passage und der Spitze von Südamerika. Die Aufnahme wurde aus drei Einzelbildern zusammengestellt, die während des Satellitenüberflugs zwischen 900-1300 GMT (600-1000 Ortszeit) am 29. Januar 1994 fotografiert wurden. Deutlich zu erkennen sind zwei ausgeprägte, entlang der antarktischen Küste ziehende Tiefdrucksysteme.

tale und vertikale Transportprozesse in Verbindung mit ausgeprägten Tiefdrucksystemen, die um die antarktische Küste zirkulieren. Abb. 39 zeigt eine Satellitenaufnahme von zwei aufeinanderfolgenden Systemen, die zu hohen DMS-Konzentrationen in der Messregion beitragen (Abb. 38).

2. Die OH-Messungen ergaben einen 24-Stunden-Mittelwert von $1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Daraus konnte für DMS eine mittlere atmosphärische Verweilzeit von etwa 9 Tagen berechnet werden. Dieser Wert lag nur wenig höher als der früher von Berresheim [1987] ermittelte Wert (6.5 Tage) für Tage mit ähnlich hohem Bewölkungsgrad. Er unterscheidet sich jedoch deutlich von den gegenwärtig geschätzten globalen Mittelwerten, die zwischen 0.9-2.2 Tagen schwanken [Chin et al., 1996; Feichter et al., 1996; Pham et al., 1995]. Die oben erwähnten Beobachtungen (relativ hohe atmosphärische Verweilzeit und intensiver Transport von DMS über dem antarktischen Kontinent) legten daher nahe, dass ozeanische DMS-Emissionen die Hauptquelle des sub- μm -Sulfataerosols über der gesamten Antarktis darstellen.

3. In Übereinstimmung mit früheren Messungen in höheren Breiten (Kap. 4.3.4, 4.3.5) bestätigten die SCATE-Messungen die Dominanz des DMS+OH - Additionsmechanismus bei den vorliegenden Lufttemperaturen (Mittelwert: 1.4°C). Die entsprechenden Modellrechnungen zeigten eine relativ höhere Produktausbeute von MSA und DMSO als in niedrigeren Breitengraden. Aus den Messungen von OH, DMSO und DMSO₂ sowie der Aerosolkonzentration (CN) konnte als Hauptsenke für DMSO und DMSO₂ die Deposition auf Aerosolpartikel (und auf die Erdoberfläche) identifiziert werden. Die atmosphärischen Verweilzeiten beider Komponenten wurden auf etwa 3-5 Stunden geschätzt. Hinsichtlich des rein photochemischen Abbaus durch OH ergab sich für DMSO eine Verweilzeit von mindestens 9 Stunden. Meteorologische Analysen der Messdaten, insbesondere im Hinblick auf die jeweilige relative Feuchte und die äquivalentpotentielle Temperatur, deuteten darauf hin, dass DMSO und DMSO₂ über der antarktischen Küste zu einem grossen Teil in der oberen Troposphäre gebildet und durch zeitweilige vertikale Austauschprozesse in die Grenzschicht transportiert werden (vgl. die in Abb. 12, Kap. 3.2, dargestellten Spitzenwerte).

4. Das im Aerosol gemessene Konzentrationsverhältnis MSA(p)/NSS (Mittelwert: 0.61) liess sich nicht alleine durch Adsorption von H₂SO₄ und MSA(g) aus der Gasphase und durch Flüssigphasenoxidation von SO₂ erklären. Als wichtige Quelle für MSA im Aerosol wurde die Absorption und Oxidation von DMSO zu MSA in der wässrigen Phase (feuchtes Aerosol, Wolkenröpfchen) postuliert. Dieser Prozess würde auch eine Erklärung dafür bieten, dass für

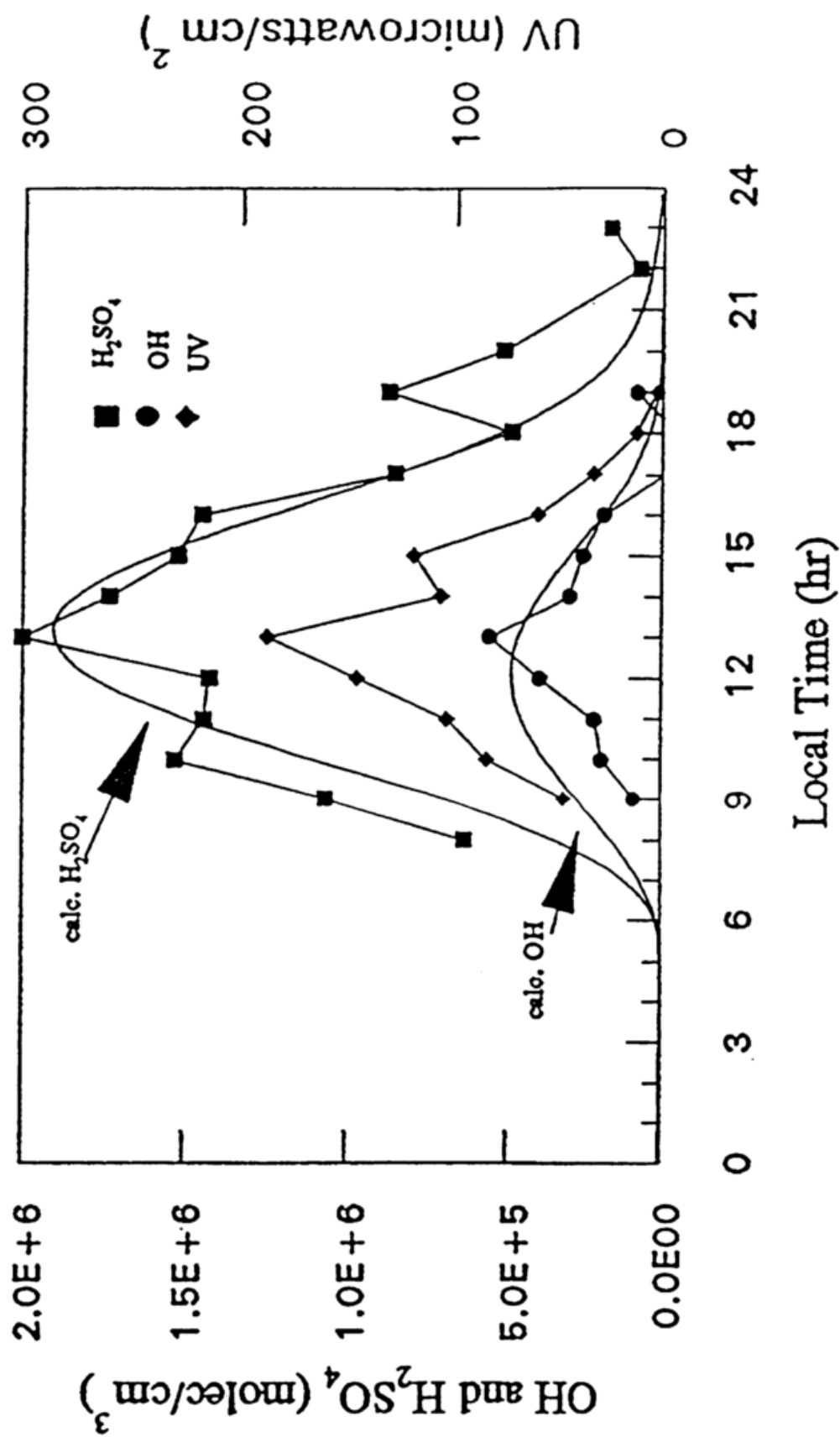


Abb. 40: Tagesgänge von OH, H₂SO₄ und UV-B, die am 19. Februar 1994 gemessen wurden. Zusätzlich eingezeichnet sind die Ergebnisse entsprechender Modellsimulationen für die OH- und H₂SO₄-Tagesprofile.

DMS -> SO₂ -> H₂SO₄
 2-22-94, Palmer Station

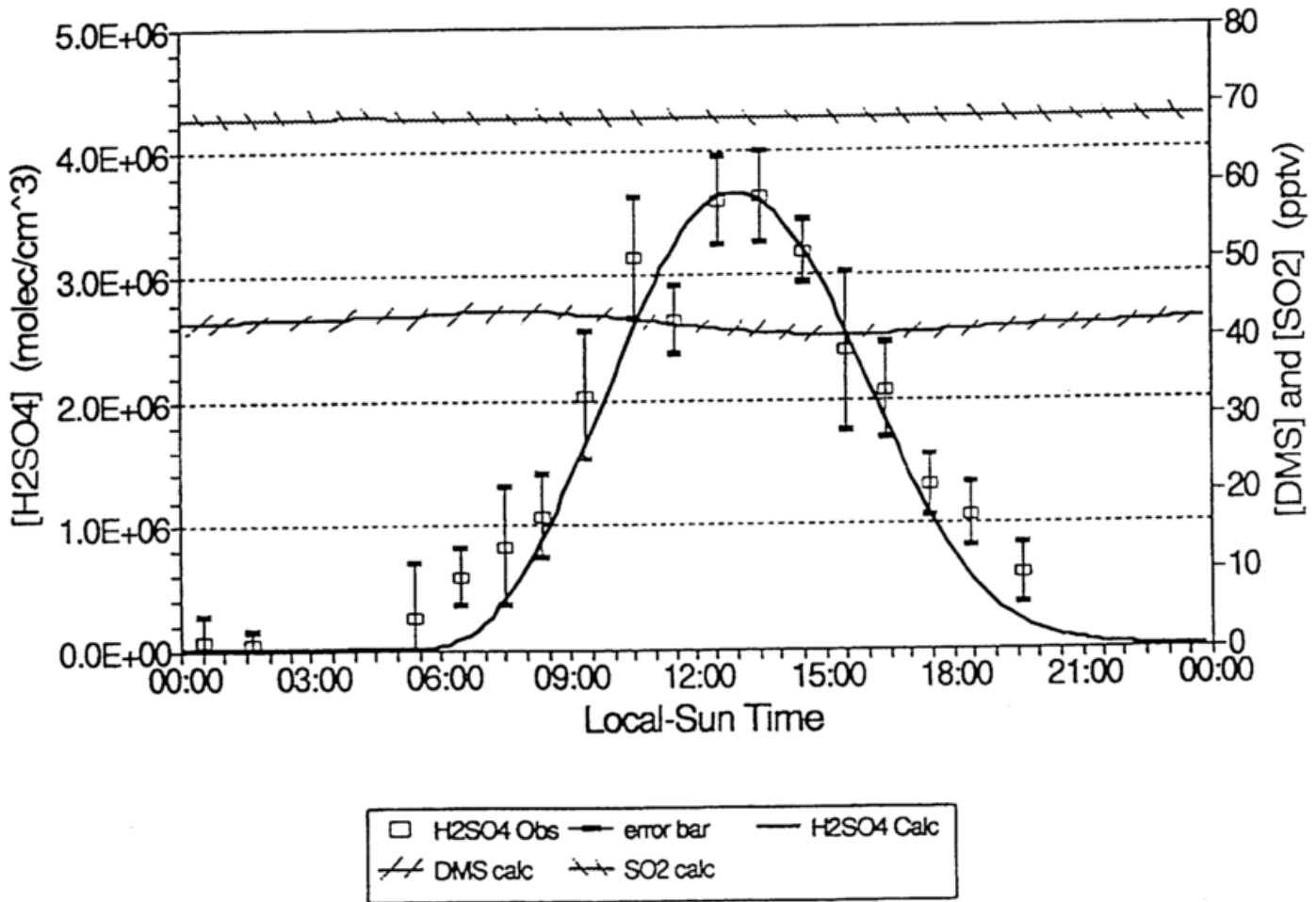


Abb. 41a: Modellsimulation der am 22. Februar 1994 gemessenen H₂SO₄-Konzentrationen. Die den Messwerten angepasste Kurve wurde für die hier ebenfalls simulierten Konzentrationen von SO₂ und DMS berechnet unter der Annahme, dass H₂SO₄ ausschliesslich über die Bildung von SO₂ als Zwischenprodukt bei der DMS+OH - Oxidation entsteht.

DMS \rightarrow SO₃ \rightarrow H₂SO₄ (BR = 0.41)
2-22-94, Palmer Station

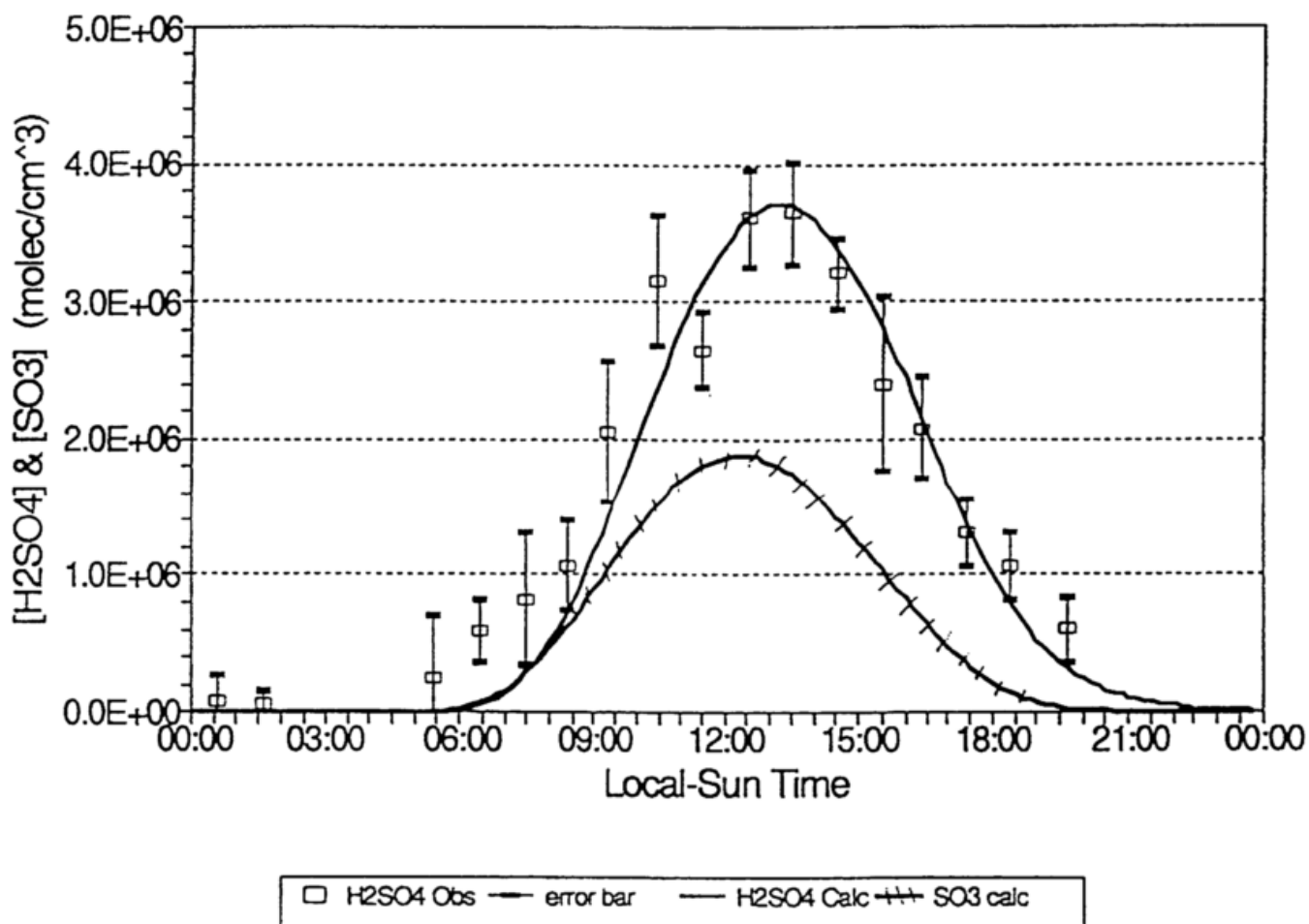


Abb. 41b: Modellsimulation wie in Abb. 41a, jedoch unter der Annahme, dass H₂SO₄ ausschliesslich über das Zwischenprodukt SO₃ gebildet wird, wobei dieses nur im DMS+OH - Abstraktionskanal entsteht. BR = Branching ratio; gibt die relative Verzweigung des DMS+OH - Mechanismus in den Abstraktionskanal an (s. Kap. 6).

MSA(p)/NSS-Verhältnisse im Aerosol und in Eisbohrkernen an der antarktischen Küste wesentlich höhere Werte gefunden wurden als in Eisbohrkernen des inneren Kontinents. Über dem antarktischen Plateau ist die Wasserdampfkonzentration extrem niedrig, während die Küstenregion oft hohe relative Feuchten und eine starke Bewölkung aufweist. Der Grund für die regionalen Unterschiede im MSA(p)/NSS-Verhältnis wurde bisher hauptsächlich im atmosphärischen Transport von Luftmassen aus unterschiedlichen geographischen Breiten vermutet.

5. Die atmosphärische Verweilzeit von H_2SO_4 lag im Bereich zwischen 0.5-2.5 Stunden. Dieses Ergebnis folgte aus Modellsimulationen der Deposition von H_2SO_4 auf Aerosolpartikeln unter Annahme einer Abscheideeffizienz ("sticking coefficient") von 0.5 und aufgrund der gemessenen H_2SO_4 -Konzentrationen. Abb. 40 zeigt als Beispiel die Simulation der am 19. Februar durchgeführten Messungen mit der photochemischen Bildung als Quelle und der Deposition auf Aerosolpartikel als Senke von H_2SO_4 . Eine ähnliche Simulation für gasförmige Methansulfonsäure, MSA(g), ergab für diese eine Verweilzeit im Bereich von 2-17 Stunden.

6. Weitere Modellsimulationen zeigten, dass die gemessenen H_2SO_4 -Werte nicht allein durch eine photochemische Oxidation von SO_2 zu erklären waren. Die dafür erforderlichen SO_2 -Mischungsverhältnisse hätten im Bereich von etwa 25-160 pptv (Mittelwert: 70 pptv) liegen müssen (Abb. 41a). Nach bisherigen Messungen liegen die SO_2 -Werte über der antarktischen Küste jedoch meist unter 20 pptv [z.B. Berresheim, 1987]. Andererseits zeigten die Messergebnisse und Modellsimulationen eine sehr gute Übereinstimmung, wenn angenommen wurde, dass H_2SO_4 hauptsächlich über die Bildung von SO_3 (statt SO_2) als Zwischenprodukt entsteht (Abb. 41b). Dieses Ergebnis unterstützt entsprechende frühere Vorschläge von Bandy et al. [1992a] und Lin und Chameides [1993], die SO_3 eine weitaus wichtigere Rolle als SO_2 im Mechanismus der DMS-Oxidation einräumen. Insgesamt konnten die in SCATE gewonnenen Ergebnisse den von Berresheim et al. [1995a] postulierten Mechanismus der DMS-Oxidation durch OH in der marinen Hintergrundatmosphäre weitgehend bestätigen bzw. verbessern. Der Mechanismus der DMS-Oxidation wird ausführlich in Kap. 6 diskutiert.

4.4. Vergleich mit anderen vorliegenden Messungen

Tabelle 17 zeigt eine von Berresheim et al. [1995a] zusammengestellte Übersicht über die Mischungsverhältnisse wichtiger Schwefelgase in der Hintergrundatmosphäre, basierend auf zahlreichen Messungen in mariner und relativ unbelasteter kontinentaler Luft. Die globale und regionale Verteilung der einzelnen Komponenten wird im folgenden kurz besprochen.

4.4.1. Dimethylsulfid, DMS

Den ersten Messungen von Lovelock et al. [1972] folgten zahlreiche weitere Studien der globalen Verteilung von DMS im Meerwasser und in der marinen Atmosphäre, so dass man heute mittlere DMS-Mischungsverhältnisse für verschiedene geographische Regionen relativ gut abschätzen kann (s. Tabelle 17). Hierzu haben vor allem die grundlegenden Arbeiten von Andreae und Mitarbeitern beigetragen [z.B. Andreae and Raemdonck, 1983; Andreae et al., 1985; 1988; 1994], später dann die von Georgii, Bingemer, Bates, Bandy und Berresheim [z.B. Berresheim et al., 1990, 1991, 1993a; Georgii et al., 1987; Bürgermeister, 1991; Staubes et al., 1993]. Wie bereits aus Kap. 4.3 hervorging, zeigten Flugzeugmessungen meist eine starke exponentielle Abnahme der DMS-Konzentration mit der Höhe. Andere Ergebnisse deuteten jedoch auch darauf hin, dass bei ausgeprägten Konvektionsbedingungen noch ein beträchtlicher Anteil der emittierten DMS-Masse bis weit in die obere Troposphäre gelangen kann [z.B. Ferek et al., 1988; Newell et al., 1996]. In höheren Breitengraden kann der rasche Transport von DMS in die obere Troposphäre durch synoptische Vertikalströmungen in Verbindung mit stark ausgeprägten Wetterfronten erfolgen. Gerade in diesen Höhen, wo die Oxidation im Vergleich zu tropischen Breitengraden und zur unteren Troposphäre relativ langsamer verläuft, sind solche Prozesse von grosser Wichtigkeit für den horizontalen Transport von DMS (Kap. 4.3.6).

Aus den Daten in Tab. 17 lässt sich für die untere marine Grenzschicht ein durchschnittliches globales DMS-Mischungsverhältnis von etwa 100 pptv abschätzen. Jedoch ist die globale Verteilung von DMS in der marinen Atmosphäre sehr variabel aufgrund der chemischen Reaktivität von DMS und der sehr unterschiedlich verteilten Quellstärken im Oberflächenwasser. Atmosphärische DMS-Mischungsverhältnisse nahe der Meeresoberfläche liegen im Bereich zwischen <10 pptv in Gebieten mit geringen Quellstärken und in verunreinigter Luft bis zu 1 ppbv (10^{-9} = parts-per-billion by volume) und mehr, z.B. über

Table 17 Observed Mixing Ratios of Atmospheric Sulfur Gases (pptv)

Location	Range	Average*	Remarks	Reference
DIMETHYLSULFIDE				
A. Marine Surface Layer**				
Atlantic Ocean	<1-980	80	≤100 pptv: MC and/or OW; R=1.0-3.7 >100 pptv: MM and/or EW; R=1.4-2.3 Peak spring/winter ratio: 112 (North Sea)	1-11
Pacific Ocean	5-670	110	5-400 pptv: MM, North Pacific; R=1.0-1.6 <20-670 pptv: MM, South Pacific	1,12-17 & 74-76
Indian Ocean (Amsterdam Isl.)	13-400	108	MM, R=1.6	18-20
Southern Ocean (south of 40°S)	2-1048	100	Summer/winter ratio: 4-23 MM, EW and OW; R=1.4-1.6 (fall, summer) Summer/winter ratio: 10-20 (Cape Grim)	1,21-24
B. Continental Surface Layer				
Tropical forests (Amazon, Congo)	5-75	20	No difference between dry and wet seasons; R≤2 (mainly due to mixing)	25-27
Temperate forests and rural areas	<1-20	8	Pine forest and rural areas; R=2.5	4,28
Wetlands, temperate NH	<10-400	45	Wheat field, spring and summer; R=3.9	29
City, industry	<1-500	60	Coastal wetlands, marshes	30,31
	4-140	45	Swamps, moors	4,31
	440-560	500	Downwind from paper mills (10-70 km)	31,32
C. Free Troposphere (2-5 km)				
Marine (Atlantic, Pacific, S. Ocean)	<1-3	1.5	Relatively stratified atmosphere	2-4,6,12,
Tropical forests	5-19	15	Strong convection and/or DMS emissions	& 17,22,74
Germany/Bavaria	<1-5	1.5		25-27
	<0.1	<0.1		4
HYDROGEN SULFIDE				
A. Marine Surface Layer**				
Atlantic Ocean	<2.5-75	7.5	MM, R=1.4-1.7, North Atlantic	5,6,33
Coastal waters	10-260	65	Mainly advection from coastal wetlands	5,6,33
Pacific Ocean	<0.4-14	3.6	MM, no diel trend, equatorial Pacific	34,75
B. Continental Surface Layer				
Tropical forests	10-60	35	Amazon, Congo; max. day/night ratio: 4-8	25-27
Temperate forests and rural areas	105-6400	780/3750	Ivory Coast; above oxic/anoxic soils	35
Wetlands, NH	5-150	60	Pine forests and rural areas	35-37
City, industry	<10-350	100	Wheat field, spring and summer	29
	<3-2740	840	Coastal wetlands, marshes	31,37,38
	80-820+	450	Swamps, moors	4,31,37,38
	80-810+	365		38-41
C. Free Troposphere (2-5 km)				
Tropical forests	7-13	8.5	Amazon, Congo	26,27
Rural areas, NH	70		Ivory Coast	35
	1-7	6	France, Germany/Bavaria	4,35
	140		Advection from coastal wetland areas	4
CARBON DISULFIDE				
A. Marine Surface Layer**				
Atlantic Ocean	1-15	2	Marine air	4,5,7,9,42
	5-30	18	MM, with continental background air	4,7,42
	4-420	150	MC, advection from pollution sources	4,42

Table 17. (continued).

Location	Range	Average*	Remarks	Reference
Pacific Ocean	<6		Marine air	43
	>20		Advection of polluted air	43
Southern Ocean	<7-35+	<7	MM, >7 pptv only in polluted air	24
B. Continental Surface Layer				
Temperate forest and rural areas	5-106	35	Pine forest and rural areas	4,28,44-46
	15-560	80	Wheat field, spring and summer	29
Wetlands, NH	5-390	120	Coastal wetlands, marshes	31
City, industry	65-370	190		44,47
C. Free Troposphere (2-5 km)				
Atlantic Ocean	1-8	5	MM, North Sea; polluted air: ≈30 pptv	4
	65-166	115	At 6.1 km, possibly continental air	48
Pacific Ocean	<6		Marine air	43
Coastal waters	1-21	5.7	At 6 km, MM, mainly SE Pacific coast	49
Continental	<3-18	7	Continental background air	4,49,50
CARBONYL SULFIDE				
Total Troposphere				
Northern Hemisphere	300-1800	512±119	All data (n=1066), incl. pollution	51
10°N-85°N, 52°E-155°W		514±64	Flight data only (n=464), no trends	51 (& 4,7,43,48)
Arizona and Swiss Alps		530±40	No trend over last decade	52
A. Marine Surface Layer** (All oceans)	400-800	500	Advection of continental air: >600 pptv North Sea: 740 pptv (0.2 km)	4,7,24,43, & 53-56
B. Continental Surface	300-1800 500-7000	545	Max. values in polluted air and wetlands Wheat field, summer	29
Tropopause and Stratosphere	280-520 <10-30	380 16	At 10-15 km, declines with altitude At 27-31 km	46,57,58 57-59
SULFUR DIOXIDE***				
Total Troposphere				
Pacific and Western N. America (57°S-70°N)	MBL: 54±19, FT: 85±28	85±28	Marine atmosphere	60
	MBL: 112±79, FT: 160±100	160±100	Continental atmosphere	
Coastal Europe/N. & S. America/Africa/Atlantic	20-1100	260±257	At 0-4 km, decrease to 4 km; max.: 35°N-65°N	61
65°N-60°S, 80°W-15°E	20-300	120±84	At 4-10 km, increase to 7 km, then decrease	
	48-138	78±31	Lower stratosphere; higher than below tropopause	
A. Surface layer (All oceans)	<4-160	20	Marine air; summer/winter ratio: 6-9 at Amsterdam Island (Indian Ocean)	12,20-22, & 60-65,74-76
Spitsbergen (1983-1992)	14-1880	210	Monthly averages, winter/summer ratio: 10	66
Atlantic, E. Pacific	9-770	130	Near coasts, mixed marine/continental air	8,13,16
Atlantic, E. Pacific	150-6000	1500	MC, polluted air	8,67-69
Amazon forest	10-50	25	Up to 1 km, without biomass burning	25,26
Rural areas, NH	80-7000	≈2000	Varies strongly with air mass	28,31,70
B. Free troposphere (2-5 km)				
North Pacific	10-300	≥20	Air masses from Asia and/or Mt. Pinatubo	12,64
Southern Ocean	12-20	16±3	Marine air, South Pacific: 10-80 pptv	22
Amazon forest		17	Wet and dry season	25,26

Table 17. (continued).

Location	Range	Average*	Remarks	Reference
C. Upper FT (>5 km)/lower stratosphere Europe, North Sea, and Arctic	10-400	50	Ref. 70-72: constant profile Ref. 73: strong decrease to 10 pptv	46,70-73

Data with potentially significant bias due to use of inadequate oxidant scrubbers (DMS data) or interference by OCS (H₂S data) are not included in this Table.

Surface layer data include measurements up to ca. 300 m altitude.

* Weighed by number and spatial coverage of data. ** Coastal wetlands not included. *** Remote regions only.

MBL = Marine boundary layer, FT = Free troposphere.

NH = Northern hemisphere, EW = Eutrophic waters, OW = Oligotrophic waters.

R = Average nighttime maximum/daytime minimum ratio.

MM = Mainly marine air, MC = Mainly continental air.

- 1 Andreae et al. (1985), *J. Geophys. Res.*, 90, 12891.
- 2 Ferek et al. (1986), *Nature*, 320, 514.
- 3 Van Valin et al. (1987), *Geophys. Res. Lett.*, 14, 715.
- 4 Georgii et al. (1987), *Ber. Inst. Met. Geophys.*, 68, Univ. Frankfurt.
- 5 Saltzman and Cooper (1988), *J. Atmos. Chem.*, 7, 191.
- 6 Andreae et al. (1990), *EOS*, 71, 1254.
- 7 Bates and Johnson, (1990), *EOS*, 71, 1255.
- 8 Berresheim et al. (1991), *Tellus B*, 43, 353.
- 9 Cooper and Saltzman (1991), *J. Atmos. Chem.*, 12, 153.
- 10 Bürgermeister and Georgii (1991), *Atmos. Environ.*, 25A, 587.
- 11 Davison and Hewitt (1992), *J. Geophys. Res.*, 97, 2475.
- 12 Andreae et al. (1988), *J. Atmos. Chem.*, 6, 149.
- 13 Bates et al. (1990), *J. Atmos. Chem.*, 10, 59.
- 14 Quinn et al. (1990), 95, 16405.
- 15 Bandy et al. (1992), *EOS*, 73, 28.
- 16 Bates et al. (1992), *J. Geophys. Res.*, 97, 9859.
- 17 Berresheim et al. (1993), *J. Geophys. Res.*, 98, 12701.
- 18 Nguyen et al. (1990), *J. Atmos. Chem.*, 11, 123.
- 19 Nguyen et al. (1992), *J. Atmos. Chem.*, 15, 39.
- 20 Putaud et al. (1992), *J. Atmos. Chem.*, 15, 117.
- 21 Berresheim (1987), *J. Geophys. Res.*, 92, 13245.
- 22 Berresheim et al. (1990), *J. Atmos. Chem.*, 10, 341.
- 23 Ayers et al. (1991), *Nature*, 349, 404.
- 24 Staubes and Georgii (1993), *Tellus B*, 45, 127.
- 25 Andreae and Andreae (1988), *J. Geophys. Res.*, 93, 1487.
- 26 Andreae et al. (1990), *J. Geophys. Res.*, 95, 16813.
- 27 Bingemer et al. (1992), *J. Geophys. Res.*, 97, 6207.
- 28 Berresheim and Vulcan (1992), *Atmos. Environ.*, 26A, 2031.
- 29 Hofmann et al. (1992), in: *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange*, S.F. Schwartz and W.G.N. Slinn (eds.), Hemisphere, Washington, D.C., 967.
- 30 Maroulis and Bandy (1977), *Science*, 196-647.
- 31 Berresheim (1993), *Atmos. Environ.*, 27A, 211.
- 32 Bürgermeister (1984), M.S. thesis, Univ. Frankfurt.
- 33 Andreae et al. (1991), *J. Geophys. Res.*, 96, 18753.
- 34 Yvon et al. (1993), *J. Geophys. Res.*, 98, 16979.
- 35 Delmas et al. (1980), *J. Geophys. Res.*, 85, 4468.
- 36 Natusch et al. (1972), *Anal. Chem.*, 44, 2067.
- 37 Jaeschke et al. (1978), *Pure Appl. Geophys.*, 116, 463.
- 38 Jaeschke and Herrmann (1981), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 10, 107.
- 39 Jaeschke et al. (1980), *J. Geophys. Res.*, 85, 5639.
- 40 Breeding et al. (1973), *J. Geophys. Res.*, 78, 7057.
- 41 Slatt et al. (1978), *Atmos. Environ.*, 12, 981.
- 42 Kim and Andreae (1987), *J. Geophys. Res.*, 92, 14733.
- 43 Blomquist et al. (1992), *EOS*, 73, 27.
- 44 Maroulis and Bandy (1980), *Geophys. Res. Lett.*, 7, 681.
- 45 Jones et al. (1983), *J. Atmos. Chem.*, 1, 65.
- 46 Griffith and Schuster, (1987), *J. Atmos. Chem.*, 5, 59.
- 47 Sandalls and Penkett (1977), *Atmos. Environ.*, 11, 197.
- 48 Carroll (1985), *J. Geophys. Res.*, 90, 10483.
- 49 Tucker et al. (1985), *Geophys. Res. Lett.*, 12, 9.
- 50 Bandy et al. (1981), *Geophys. Res. Lett.*, 8, 1180.
- 51 Bandy et al. (1992), *J. Atmos. Chem.*, 14, 527.
- 52 Rinsland et al. (1992), *J. Geophys. Res.*, 97, 5995.
- 53 Rasmussen et al. (1982), *Atmos. Environ.*, 16, 1591.
- 54 Johnson and Harrison (1986), *J. Geophys. Res.*, 91, 7883.
- 55 Bingemer et al. (1990), *J. Geophys. Res.*, 95, 20617.
- 56 Mihalopoulos et al. (1991), *J. Atmos. Chem.*, 13, 73.
- 57 Inn et al. (1979), *Geophys. Res. Lett.*, 6, 191.
- 58 Leifer (1989), *J. Geophys. Res.*, 94, 5173.
- 59 Zander et al. (1988), *J. Geophys. Res.*, 93, 1669.
- 60 Maroulis et al. (1980), *J. Geophys. Res.*, 85, 7345.
- 61 Ockelmann (1988), *Ber. Inst. Met. Geophys.*, 75, Univ. Frankfurt.
- 62 Herrmann and Jaeschke (1984), *J. Atmos. Chem.*, 1, 111.
- 63 Pszenny et al. (1989), *J. Geophys. Res.*, 94, 9818.
- 64 Thornton et al. (1992), *EOS*, 73, 28.
- 65 Saltzman et al. (1993), *J. Atmos. Chem.*, 17, 73.
- 66 H. Dovland and E. Joranger (1993), pers. commun.
- 67 Thornton et al. (1987), *Global Biogeochem. Cycles*, 1, 317.
- 68 Saltzman et al. (1986), *J. Geophys. Res.*, 91, 7913.
- 69 Luria et al. (1987), *Atmos. Environ.*, 21, 1631.
- 70 Georgii and Meixner (1980), *J. Geophys. Res.*, 85, 7433.
- 71 Jaeschke et al. (1976), *Geophys. Res. Lett.*, 9, 517.
- 72 Meixner (1984), *J. Atmos. Chem.*, 2, 175.
- 73 Möhler and Arnold (1992), *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1763.
- 74 Thornton and Bandy (1993), *J. Atmos. Chem.*, 17, 1.
- 75 Yvon et al. (1992), *EOS*, 73, 81.
- 76 Huebert et al. (1993), *J. Geophys. Res.*, 98, 16985.

eutrophischen Gewässern mit aufquellendem nährstoffhaltigem Tiefenwasser. Oberhalb der Mischungsschicht fallen die DMS-Werte im allgemeinen rasch auf wenige pptv ab. Bei starken Vertikalströmungen können jedoch in der freien Troposphäre noch Werte von 20-40 pptv vorliegen. Die Lebensdauer von DMS in bezug auf seine Reaktion mit OH (definiert als die Zeit, nach der die ursprüngliche Konzentration auf $1/e$ abgefallen ist) liegt in mittleren Breiten bei etwa 0.5-1.5 Tagen. Es ist daher ein photochemischer Tagesgang der DMS-Levels in der marinen Grenzschicht zu erwarten (Minimum am Nachmittag, Maximum am frühen Morgen), der jedoch bei Advektion von Luftmassen aus Gebieten mit unterschiedlicher DMS-Quellstärke und anthropogener Belastung sowie bei ausgeprägten Tagesänderungen der Mischungsschichthöhe meist nicht mehr deutlich erkennbar ist. Entsprechende Amplitudenverhältnisse von maximalen Konzentrationen bei Nacht zu minimalen Konzentrationen am Tag (R-Werte, s. Tab. 17) schwanken zwischen 1.0 (kein beobachtbarer Tagesgang) und 3.7. Der mittlere Jahresgang der DMS-Levels in der marinen Grenzschicht folgt im allgemeinen dem Jahresgang der ozeanischen Primärproduktion mit einem Maximum im Frühjahr und einem Minimum im Winter, jedoch hängt dies auch sehr stark von anderen Faktoren wie Windgeschwindigkeit und Luftmassenaustausch ab [z.B. Berresheim et al., 1991]. Ausserdem treten im Spätherbst oder auch im Winter oft kurzzeitig hohe DMS-Konzentrationen im Seewasser auf, die durch das Absterben von Phytoplankton und die damit verbundenen bakteriellen Prozesse entstehen (s. Kap. 4.3.1). Nur wenige Messungen von DMS wurden bisher in kontinentaler Umgebung durchgeführt [z.B. Andreae et al., 1990a; Berresheim und Vulcan, 1992; Berresheim, 1993; Kap. 4.2]. Im allgemeinen liegen die Werte bei weniger als 20 pptv, können aber über Feuchtbiotopen und im Abgasbereich von Papiermühlen mehrere ppbv erreichen.

4.4.2. Schwefelwasserstoff, H_2S

Wie Tab. 17 zeigt, liegen typische H_2S -Levels in der bodennahen Grenzschicht zwischen 5-15 pptv (maritime Grenzschicht), 100-300 pptv (über Küstengewässern und Feuchtbiotopen) und 5-150 pptv (in tropischen Regenwäldern und über diversen Bodenarten). Werte von bis zu einigen hundert ppbv wurden in industriellen und vulkanischen Abgasfahnen gemessen [z.B. Berresheim und Jaeschke, 1982]. Aus zahlreichen über Norddeutschland sowie der Nord- und Ostsee gemessenen Vertikalprofilen berechneten Jaeschke et al. [1978] eine mittlere atmosphärische Lebensdauer von 12 Stunden für H_2S . Für die marine Grenzschicht

über dem tropischen Pazifik schätzten Yvon et al. [1993] eine H_2S -Lebensdauer von etwa 1 Tag. Sie beobachteten bei ihren Messungen keinen signifikanten Tagesgang von H_2S . Nach ihren Berechnungen trägt die H_2S -Oxidation in der marinen Atmosphäre weniger als 1 % zur Bildung von biogenem SO_2 bei. Messungen von Andreae et al. [1991] im Nordatlantik zeigten eine signifikante Advektion von H_2S von der nordamerikanischen Küste. Dies führte teilweise sogar zu einer Nettodeposition von H_2S auf die Meeresoberfläche. Aus ihren Messungen folgerten sie, dass ozeanische H_2S -Emissionen aus dem Nordatlantik keinen bedeutenden Beitrag zum atmosphärischen Schwefelhaushalt leisten.

4.4.3. Carbonylsulfid, OCS

Wie bereits erwähnt, nimmt OCS aufgrund seiner chemischen Stabilität eine Sonderstellung unter den reduzierten Schwefelverbindungen ein. Mit einer Gesamtlebensdauer von etwa 2-4 Jahren und einem mittleren troposphärischen Mischungsverhältnis von 500 ± 50 pptv stellt Carbonylsulfid das dominante Schwefelgas in der unbelasteten Atmosphäre dar. Hauptquellen von OCS sind Böden und Ozeane (z.B. Staubes-Diederich [1992]; Staubes et al. [1989]) sowie Biomassenverbrennung (z.B. Nguyen et al. [1995]) und die Oxidation von CS_2 . Allerdings stellt eine jüngere Arbeit von Weiss et al. [1995] die Ozeane als Quelle für OCS in Frage. Nach Zepp und Andreae [1994] verläuft die Bildung von OCS im Seewasser unter Einwirkung von UV-Licht auf sogenannte "Photosensitizer"-Substanzen, welche die aufgenommene Energie durch chemische Reaktion an organische Schwefelverbindungen weitergeben. Nach Weiss et al. [1995] ist jedoch die Hydrolyserate von OCS insgesamt höher als die Produktionsrate, wonach sich im globalen Mittel eine Nettodeposition von OCS zur Ozeanoberfläche ergibt. Aus Messungen der Gleichgewichtskonzentration von OCS im Seewasser sowie der atmosphärischen OCS-Konzentration über dem nordöstlichen Atlantik leiten Ulshöfer et al. [1995] einen signifikanten Jahresgang des OCS-Flusses ab. Aus ihren Daten ergibt sich eine Nettoemission im Herbst und Frühjahr und eine signifikante Deposition von OCS zur Meeresoberfläche im Winter. Die Hauptsinken für OCS sind jedoch die Reaktion mit OH, die OCS-Photolyse und die Aufnahme von OCS durch spezifische Pflanzenarten (die enzymatisch sehr viel Ähnlichkeit mit der Aufnahme von CO_2 besitzt; Kesselmeier und Merk [1993]; s.a. Kap. 4.2.3).

Eine konsistente jahreszeitliche Variation von OCS konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden [z.B. Staubes-Diederich, 1992; Bandy et al., 1992b]. Im Jahr 1993

konnten Bartell et al. [1995] am Kleinen Feldberg (Taunus) zwar einen Jahresgang beobachten (mit deutlichem Minimum im Sommer), jedoch liess sich in den darauffolgenden Jahren keine systematische saisonale Variation mehr feststellen [Bingemer, persönl. Mitt., 1996]. Bingemer et al. [1990] fanden bei Schiffsmessungen über dem Atlantik zwischen 37°S und 51°N eine deutliche Zunahme der OCS-Levels in der Nordhemisphäre (ca. 26 pptv pro 10° Breitenunterschied; s.a. Kap. 4.2). Sie deuteten dies als ein Indiz für signifikante OCS-Emissionen durch anthropogene industrielle Quellen in der Nordhemisphäre mit möglichen Folgen für den stratosphärischen Aerosolhaushalt. Für das mittlere Verhältnis zwischen den von ihnen gemessenen OCS-Konzentrationen auf der Nord- und Südhemisphäre, den sogenannten interhemisphärischen Quotienten, leiteten sie einen Wert von 1.25 ab. Mehrere Autoren führten nachfolgend sowohl Schiffs- als auch Flugzeugmessungen von OCS über dem Atlantik und Pazifik durch, bei denen weit niedrigere Quotienten (0.9-1.1) festgestellt wurden. Eine Übersicht hierzu gibt Staubes-Diederich [1992]. Angesichts dieser neueren nahe bei 1.0 liegenden Werte und der mit gegenwärtigen Messmethoden noch bestehenden Unsicherheiten bei der OCS-Messung, ist damit bis heute noch nicht erwiesen, dass ein signifikanter OCS-Konzentrationsgradient zwischen den beiden Hemisphären besteht.

Über anthropogene OCS-Quellen ist bisher nur sehr wenig bekannt. Es zählen hierzu u.a. die Textilindustrie oder auch der Abrieb von vulkanisiertem Gummi, wie z.B. bei Autoreifen in Verbindung mit Ozonreaktionen. Allein der letzte Prozess kann bis zu 7% der globalen OCS-Quellstärke repräsentieren [Pos und Berresheim, 1993]. In einer jüngeren Arbeit identifizierten Harnisch et al. [1995] elektrolytische Prozesse bei der Aluminiumverhüttung als potentiell bedeutende anthropogene OCS-Quelle (ca. 10% der globalen Quellstärke). Eine ausführliche Darstellung des atmosphärischen OCS-Kreislaufs und seiner Bedeutung für die stratosphärische Aerosolschicht wurde von Chin und Davis [1993; 1995] gegeben.

4.4.4. Andere Reduzierte Schwefelverbindungen

Schwefelkohlenstoff, CS₂, ist die chemische Vorläufersubstanz für OCS in der Atmosphäre. Das CS₂-Mischungsverhältnis variiert von <10 pptv über Ozeanen und 15-50 pptv in unbelasteter Kontinentalluft (Kap. 4.2.3) bis zu mehreren hundert pptv in verschmutzter Luft. Anthropogene Quellen sind hauptsächlich die Rayon- und Zellstoffindustrie [Chin und Davis, 1993]. Vertikalprofile zeigen im allgemeinen eine rasche

Abnahme des Mischungsverhältnisses mit der Höhe, jedoch sind bei einzelnen Flugzeugmessungen auch sehr hohe Werte gefunden worden (bis 160 pptv in 6 km). Bandy et al. [1993] fanden bei Flugzeugmessungen über dem nord- und südwestlichen Atlantik CS₂-Levels von 0.4-50 pptv bzw. 0.2-6 pptv. Für die dabei in der Nordhemisphäre gemessenen Werte waren überwiegend anthropogene Quellen im Osten der USA verantwortlich, die aber nicht identifiziert wurden. Auf der Südhemisphäre trugen Luftmassen aus Afrika zu den beobachteten Werten bei, die zum grossen Teil auf Biomassenverbrennung als CS₂-Quelle zurückgeführt wurden.

DMDS und MeSH sind wahrscheinlich nur in der Umgebung spezifischer industrieller Quellen von Bedeutung, z.B. in den Abgasen von Raffinerien und Papiermühlen [Berresheim, 1993; Kap. 4.2.2]. Jedoch liegen speziell über DMDS in der marinen Grenzschicht bisher nur sehr wenige Messungen vor (<10 pptv). Wegen seiner im Vergleich zu DMS um etwa 2 Grössenordnungen höheren OH-Reaktionskonstante könnte DMDS eine wichtige Rolle im Schwefelkreislauf der maritimen Atmosphäre spielen. Entsprechende Studien im Feld stehen aber bisher noch aus.

4.4.5. Schwefeldioxid, SO₂

Das bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe emittierte SO₂ bildet eine Hauptquelle der vom Menschen verursachten grossräumigen Verschmutzung der Luft. Ausserdem entsteht SO₂ auch direkt in der Atmosphäre als wichtiges Zwischenprodukt bei der Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen. Die durchschnittliche Lebensdauer von atmosphärischem SO₂ in der unteren Troposphäre liegt bei etwa 1-4 Tagen [Warneck, 1988; Wolz, 1992; s.a. Kap. 6, Boxmodelle]. In der kontinentalen Grenzschicht finden sich bei relativ geringer Luftverschmutzung typische Mischungsverhältnisse zwischen 20 pptv und 1 ppbv. In Rauchfahnen von Kraftwerken oder Vulkanen können Werte von bis zu 100 ppmv (parts-per-million by volume) oder darüber auftreten. In der marinen Grenzschicht wird SO₂ effektiv durch Absorption im alkalischen Seesalzaerosol beseitigt, jedoch können auch hier im Lee von Schiffen oder von industriellen Quellen in Küstennähe noch Werte von mehreren ppbv gemessen werden (Kap. 4.3.1). In der unbelasteten marinen Grenzschicht liegen die SO₂-Mischungsverhältnisse im Durchschnitt zwischen 10 und 50 pptv. Von Maroulis und Mitarbeitern wurde ein vertikaler Anstieg mit mittleren Werten um 50 pptv in der marinen Grenzschicht und 85 pptv in der freien Troposphäre gemessen. Frühere Flugzeugmessungen

von Meixner, Jaeschke und Georgii mit einer Chemilumineszenz-Methode [Meixner und Jaeschke, 1981] zeigten eine vertikale SO₂-Abnahme bis etwa 6 km Höhe auf Werte von 30-70 pptv und ein ab hier konstantes Profil über die Tropopause hinaus bis in etwa 12 km Höhe. Jüngere Messungen von Möhler und Arnold [1992] in arktischen Breitengraden zeigten dagegen eine leichte Abnahme der SO₂-Werte bis zur Tropopause und eine relativ starke weitere Abnahme in der unteren Stratosphäre.

Messungen von Andreae et al. [1988] über der Nordwestküste der USA zeigten einen deutlichen Anstieg der SO₂-Konzentrationen in der freien Troposphäre (Kap. 4.3.2). Dies war aufgrund von Trajektorienanalysen auf die Advektion von anthropogen belasteten Luftmassen aus dem asiatischen Raum (vor allem China) zurückzuführen. Auch Thornton et al. [1996] beobachteten deutlich mit der Höhe ansteigende SO₂-Profile über dem westlichen Pazifik, die durch anthropogene Schwefelemissionen und deren Transport in grösseren Höhen verursacht wurden. Aus ihren Messungen schätzten sie die mittlere Lebensdauer von SO₂ in der freien Troposphäre in 10 km Höhe auf etwa 20-30 Tage. Bei Flugzeugmessungen in relativ reinen maritimen Luftmassen über der Südhemisphäre (nahe Tasmanien) fanden Berresheim et al. [1990] überwiegend konstante Höhenprofile von SO₂ mit Mischungsverhältnissen zwischen 5-20 pptv (Kap. 4.3.3). Die von Berresheim et al. [1990] gemessenen niedrigen SO₂-Levels in der subantarktischen Ozeanregion stimmen gut mit den von Wolz [1992] gemessenen Werten über Südchile überein. Im Rahmen einer globalen Flugzeugmesskampagne (TROPOZ II) bestimmte Wolz [1992] SO₂-Vertikalprofile über Nordeuropa, dem westlichen Atlantik, der West- und Ostküste Südamerikas und der Westküste Nordafrikas. Wolz [1992] verglich seine Ergebnisse mit früheren Messungen von Ockelmann [1988], die während des Projekts STRATOZ III auf einer ähnlichen Messstrecke durchgeführt wurden. Die Datensätze aus beiden Messkampagnen zeigten teilweise eine recht gute Übereinstimmung. Beide zeigten die höchsten Konzentrationen in der Nordhemisphäre zwischen 40°-60°N und eine starke Abnahme der SO₂-Levels in hohen Breiten auf der Südhemisphäre.

4.4.6. DMSO und DMSO₂

Die Messung dieser beiden Gase in der Atmosphäre hat sich bis vor wenigen Jahren noch als äusserst schwierig erwiesen. Mit diskontinuierlichen Anreicherungsverfahren wurden über dem Nordatlantik Werte von <0.7-271 pptv für DMSO und <0.7-56 pptv für DMSO₂ gemessen [Pszenny et al., 1990; Harvey und Lang, 1986], jedoch gelten diese Messungen

heute als nicht sehr zuverlässig. Erst durch die Entwicklung der SI/CI/MS-Methode (Kap. 3.2) wurde eine kontinuierliche und empfindliche Messung beider Substanzen in der Atmosphäre möglich [Berresheim et al., 1993b; 1993c]. Erste Messungen mit dieser Technologie wurden bisher an der nordamerikanischen Pazifikküste (Kap. 4.3.5) und auf der antarktischen Halbinsel (Kap. 4.3.6) durchgeführt. Beide Gase zeigten einen deutlichen photochemischen Tagesgang mit Werten zwischen <0.1 pptv nachts bis zu 40 pptv am Tage.

4.4.7. H_2SO_4 und MSA in der Gasphase und im natürlichen Aerosol

Die ersten Messungen gasförmiger Schwefel- und Methansulfonsäure, MSA(g), in maritimer Luft [Berresheim et al., 1993a; Eisele und Tanner, 1993] zeigten für beide Gase einen ausgeprägten Tagesgang in enger Korrelation mit der Intensität der solaren Strahlung. H_2SO_4 -Werte lagen zwischen einigen ppq nachts und etwa 1-3 pptv mittags, während für MSA(g) entsprechend Werte zwischen 2 ppq und 0.2 pptv gemessen wurden. Im Vergleich dazu wurden für beide Verbindungen in hohen Breiten etwa 5-10 mal niedrigere Tagesmaxima beobachtet (Kap. 4.3.5, 4.3.6).

Im Gegensatz zu den bisher nur spärlich vorliegenden Messungen der gasförmigen Verbindungen liegen zahlreiche Daten über die Verteilungen der entsprechenden ionischen Verbindungen Sulfat bzw. Nicht-Seesalz-Sulfat (NSS) und Methansulfonat (MSA(p)) im atmosphärischen Aerosol vor. Eine entsprechende Zusammenstellung zeigt Tab. 18. Die einzelnen Ergebnisse sind als druckunabhängige Mischungsverhältnisse in ppt angegeben, wobei für Standardbedingungen gilt: 1 nmol m^{-3} (STP) = 22.4 ppt (s.a. Kap. 4.3.1). Typische NSS-Werte liegen im Bereich von etwa 5-50 ppt über dem offenen Südpolarmeer, 50-200 ppt über dem Pazifik und etwa 100-700 ppt über dem Nordatlantik. Über grosse Flächen der maritimen Nordhemisphäre ist die Belastung der ozeanischen Luft aufgrund der Advektion kontinentaler Luftmassen an deutlich erhöhten NSS-Konzentrationen erkennbar, sowohl in der marinen Grenzschicht als auch in der freien Troposphäre (Kap. 4.3.1, 4.3.2). Dagegen scheint über weiten Teilen des Südpolarmeers ein kontinentaler Einfluss vernachlässigbar zu sein (Kap. 4.3.3). Jahreszeitliche Trends über dem Pazifik und Nordatlantik weisen ein Maximum im Herbst und ein Minimum im Frühjahr auf. Das entsprechende Amplitudenverhältnis liegt bei 1.6 - 1.7 [Savoie und Prospero, 1989]. Wesentlich ausgeprägtere Schwankungen der NSS-Werte wurden an der Background-Station Cape Grim, Tasmanien ($40^{\circ}41'S$, $144^{\circ}41'E$) gemessen [Ayers et al., 1986; 1991]. Jedoch ist bei solchen Vergleichen grosse Vorsicht

Table 18. Observed Mixing Ratios of Aerosol Sulfur Compounds in the Atmosphere (ppt)

Location	Period	Range	Average	Remarks	Reference
AEROSOL METHANESULFONATE					
<i>A. Flight Measurements</i>					
NE Pacific	May 1985	5-7 1-3	≈ 6 ≈ 2	MBL, marine air FT, 3-4 km, polluted air from Asia	1
Amazon (NASA/ABLE-2A)	July/Aug 1985	2-9	5.9±1.8 1.4±0.7	BL FT	2
S Pacific/Tasmania	Dec 1986	8-16 4.5-6.5	13±4 5.4±0.8	MBL, marine air FT, 3 km, marine air	3
Atlantic/North Sea	May 1988	5.6-70		MBL, <15 above 500 m	4
<i>B. Surface Measurements</i>					
Germany/Kl. Feldberg	1988-1990	0.6-22		Nov-Feb/May-July ratio: 7-11	4
Germany/Karlsruhe	Oct/Nov 1978	5-100	38±30	Urban air	5
Central Pacific (4°N;30°N)	Feb 1981-Mar 1982	2.1-17.7	9.1±4.6	Marine air	6
Indian Ocean/Somalia coast	Feb-June 1979	1.4-9.4	4.7±3.1	Mainly marine air	
Miami/Key Biscayne	Aug 1978-Aug 1981	5.2-15.6	9.7±3.6	Continental pollution	
S Pacific/Peru shelf	June/July 1983	12-18	14±3	Pollution (ore smelting)	7
S Atlantic/Antarctic coast	Mar/Apr 1986	0.7-14.8	6.0±4.5	Marine air	8
Antarctic coast	1987-1992	1-130 1-40	11.4±21 5.4±5.5	Palmer: mean summer 28±30, mean winter 1±1 Mawson: mean summer 12±5, mean winter 1.1±0.8	17
	1983-1994		8.5	Neumayer: mean summer 27, mean winter 0.4	18
Central Pacific/ 52°N-29°S	1981-1987	4.7-7.0	22.9	Seasonal cycle increases with latitude, 52°N: June-Sep/Nov-March ratio: ≥25.0	9
NE Pacific, shipboard	May 1987	5.2-13.9	7.2±2.9	Marine air	10
NE Pacific, coast		3.6-7.2	4.9±1.3	Mainly marine air; 480 m above sea level	
NW Atlantic/U.S. coast and Sargasso Sea	1985-1986	<2.2-18.8 1.6-19.0	8.3±4.4 8.0±4.2	Mainly marine air, spring/winter ratio: 2.1 Mainly continental air	11
Atlantic, 34°S-49°N	Mar/Apr 1987 Sep/Oct 1988		≈ 4 8.5	NH/SH ratio: 2.1 NH/SH ratio: 1.0	12
Cape Grim, Tasmania	Nov 1988-May 1990	0.4-11		Marine air, summer/winter ratio: 12-25	13
E Pacific (20°N-60°S)	Feb/Mar 1989	0.7-15.7	≈ 9	Maxima at 15°N and 30°-40°S	14
AEROSOL NON-SEA-SALT SULFATE ²⁺					
<i>A. Flight Measurements</i>					
NE Pacific	May 1985	67-134 150-200	≈ 105 ≈ 180	MBL, marine air FT, 3-4 km, polluted air from Asia	1
Amazon (NASA/ABLE-2A)	July/Aug 1985, Dry season		129±50 16±7	BL, up to 1 km; biomass burning pollution FT, up to 6 km	2
Amazon (NASA/ABLE-2B)	Apr/May 1987, Wet season		76±56 11±4	BL, up to 1 km FT, up to 4.5 km	15
S Pacific/Tasmania	Dec 1986	16-53 22-42	29±13 34±7	MBL, marine air FT, 3 km, marine air	3

Table 18. (continued)

Location	Period	Range	Average	Remarks	Reference
Atlantic/North Sea	May 1988	140-210 700-3150 < 1000		MBL, marine air MBL, continental air FT	4
<i>B. Surface Measurements</i>					
Germany/Kl. Feldberg	1988-1990		560 1190	Winter Summer	4
Central Pacific (4°N;28°N)	Feb 1981-Mar 1982	47-238	133±58	Marine air (4°N); Asian dust advection (28°N)	6
Indian Ocean/Somalia coast	Feb-June 1979	12-196	131±56	Mainly marine air	
Miami/Key Biscayne	Aug 1978-Aug 1981	196-2310	747±910	Continental pollution	
S Atlantic/Antarctic coast	Mar/Apr 1986	1.1-14	7.4±4.5	Marine air	8,16
Antarctic coast	1987-1992	0-95 0-90	23.5±29 21.4±23.5	Palmer: mean summer 58±37, mean winter 5±7 Mawson: mean summer 55±11, mean winter 4±6	17
	1983-1994		34.3	Neumayer: mean summer 81, mean winter 7.5	18
S Pacific/Peru shelf	June/July 1983	900-5400	2240	Pollution from smelter industry	7
Central Pacific/ 28°N-29°S	1981-1987	54-156		Tropics: Marine air, fall/spring ratio: 1.6 N temperate Pacific: Asian dust advection	9
NE Pacific, shipboard	May 1987	52-204	119±56	Marine air	10
NE Pacific, coast		67-161	114±43	Mainly marine air, 480 m asl	
NW Atlantic/U.S. coast and Sargasso Sea	1985-1986	5-1268 161-1828	350±338 970±462	Mainly marine air, fall/spring ratio: 1.7 Mainly continental air	11
Atlantic, 34°S-49°N	Sep/Oct 1988	126-224 105-2450		Marine air only All data, ≥1050 at >40°N	12
Cape Grim, Tasmania	Nov 1988-May 1990	7-67		Marine air, summer/winter ratio: 5-10	13
E Pacific (20°N-60°S)	Feb/Mar 1989	403-717 18-358	≈ 520 ≈ 150	Advection of continental air, NH Marine air, SH	14

* 1 ppt = 22.4 nmol m⁻³ (0°C, 1013 hPa); ** marine and remote continental atmosphere only.

BL = Boundary layer, MBL = Marine boundary layer, FT = Free troposphere; NH = Northern hemisphere, SH = Southern hemisphere.

- 1 Andreae et al. (1988), *J. Atmos. Chem.*, 6, 149.
- 2 Andreae and Andreae (1988), *J. Geophys. Res.*, 93, 1487.
- 3 Berresheim et al. (1990), *J. Atmos. Chem.*, 10, 341.
- 4 Bürgermeister (1991), Dissertation, Univ. Frankfurt/M.
- 5 Panter and Penzhorn (1980), *Atmos. Environ.*, 14, 149.
- 6 Saltzman et al. (1983), *J. Geophys. Res.*, 88, 10897.
- 7 Saltzman et al. (1986), *J. Geophys. Res.*, 91, 7913.
- 8 Berresheim (1987), *J. Geophys. Res.*, 92, 13245.
- 9 Savoie and Prospero (1989), *Nature*, 339, 685.
- 10 Bates et al. (1990), *J. Atmos. Chem.*, 10, 59.
- 11 Berresheim et al. (1991), *Tellus*, 43B, 353.
- 12 Bürgermeister and Georgii (1991), *Atmos. Environ.*, 25A, 587.
- 13 Ayers et al. (1991), *Nature*, 349, 404.
- 14 Bates et al. (1992), *J. Geophys. Res.*, 97, 9859.
- 15 Andreae et al. (1990), *J. Geophys. Res.*, 95, 16813.
- 16 Pszenny et al. (1989), *J. Geophys. Res.*, 94, 9818.
- 17 Savoie et al. (1993), *J. Atmos. Chem.*, 17, 95.
- 18 Wagenbach (1996), NATO ARW workshop, E. Wolff and R. Bates (eds.), Springer Verlag.

geboden, da NSS-Werte umso unsicherer sind, je höher die Seesalzkonzentration ($[\text{SO}_{4,\text{Seesalz}}]$, $[\text{Na}^+]$) in der Luft ist. Nach Gl. (6), Kap. 2.3, ergibt sich die NSS-Konzentration dann aus der Differenz zwischen zwei relativ hohe Zahlen gebildet wird ($[\text{SO}_{4,\text{ges}}] - [\text{SO}_{4,\text{Seesalz}}]$).

Die Verteilung von MSA(p) im atmosphärischen Aerosol ist hauptsächlich durch die Verteilung von DMS-Emissionsquellen und durch Depositionsprozesse bestimmt. In der marinen Grenzschicht liegen MSA(p)-Werte im Bereich 5-15 ppt mit Maximalwerten in hohen Breitengraden [Berresheim, 1987; Saltzman et al., 1986; Bürgermeister, 1991; Bates et al., 1992b]. Die Jahresamplitude der MSA(p)-Werte zeigt eine deutliche Zunahme mit der geographischen Breite. Sommer/Winter - Verhältnisse bis zu 12-25 und höher wurden bisher in beiden Hemisphären in Breitengraden $\geq 40^\circ$ gemessen [Bürgermeister, 1991; Saltzman et al., 1986; Ayers et al., 1986]. Ähnlich hohe Jahresamplituden wurden auch in Regenwasserproben an der Station Cape Grim gemessen (1.0 - 1.6 μM im Sommer, 0.1 μM im Winter; [Ayers und Ivey, 1990]).

5. ABSCHÄTZUNG DES BEITRAGS NATÜRLICHER QUELLEN ZUM GLOBALEN ATMOSPHERISCHEN SCHWEFELHAUSHALT

5.1. Vulkanische Exhalationen

Eine der ersten Globalabschätzungen der vulkanischen Schwefelquellstärke stammt von Kellogg et al. [1972]. Die Autoren stützten sich dabei auf Berechnungen der bei historischen Vulkanausbrüchen freigesetzten Lavamassen. Unter Annahme eines mittleren SO_2 -Gewichtsanteils der Lava von 0.05 % gelangten sie zu einer globalen SO_2 -Emissionsrate von 0.75×10^6 Tg S/Jahr. Dieser Wert war jedoch aufgrund der Unvollständigkeit historischer Beobachtungen von Vulkanausbrüchen sehr unsicher. Ausserdem berücksichtigte er nicht die Schwefellexhalationen während nicht-eruptiver Phasen, und der angenommene globale Mittelwert für den Gewichtsanteil von SO_2 in Lava war um mindestens eine Grössenordnung zu niedrig angesetzt [Berresheim und Jaeschke, 1983].

Stoiber und Jepsen [1973] ermittelten mit Hilfe von Fernerkundungsmessungen (Korrelationsspektrometrie) vulkanische SO_2 -Emissionsraten an neun Vulkanen in Mittelamerika. Unter der Annahme, dass ihre Ergebnisse für alle Vulkane weltweit repräsentativ waren, gelangten sie zu einer groben Abschätzung der globalen vulkanischen Schwefel-

TABLE19: CLASSIFICATION OF THE ERUPTIVE VOLCANIC ACTIVITY

PHENOMENOLOGICAL CATEGORIES	E [%]	INTENSITY	EXPLOSIVITY	CLOUD HEIGHT [km]
A1: ICELANDIC	0 - 5	VIII	a, ab	< 1
A2: HAWAIIAN	0 - 5	IV - VI	a	< 1
A3: STROMBOLIAN	5 - 20	I	ab	max. 2
A4: VULCANIAN	20 - 40	II - IV	ab, b	2 - 7
A5: VESUVIAN	40 - 60	V	ab, b	5 - 10
A6: PLINIAN	60 - 80	VI	b, bc	10 - 20
A7: PELEAN	80 - 99	VII	b, bc	20 - 40
A8: KRAKATOAN	99 - 100	VIII - IX	b, bc	> 40

DEFINITIONS

E (EXPLOSIVITY INDEX): $\frac{\text{MASS OF SOLID EJECTA}}{\text{TOTAL MASS OF SOLID AND LIQUID EJECTA}}$

INTENSITY: CLASSIFIED BY THE TOTAL VOLUME OF THE EJECTED MATERIAL (I < 10^{-5} km³ - IX > 10² km³)

EXPLOSIVITY: CLASSIFIED BY THE KIND OF EJECTED MATERIAL
 (a = DOMINANCE OF LAVA;
 b = DOMINANCE OF FRESH SOLID MATERIAL;
 c = DOMINANCE OF OLD ROCK MATERIAL)

TABLE20: CLASSIFICATION OF THE NON-ERUPTIVE VOLCANIC ACTIVITY

CATEGORIES	TIME SCALE	OUTWARD APPEARANCE
B1: PRE-ERUPTIVE	DAYS - WEEKS	INTENSIFICATION OF ACTIVITY BEFORE AN ERUPTION, e.g. BY RHYTHMIC FUMING ACTIVITY.
B2: INTRA-ERUPTIVE	HOURS - DAYS	BETWEEN PAROXYSMAL ERUPTIONS
B3: POST-ERUPTIVE	WEEKS - YEARS	PERMANENT FUMING OR FUMAROLIC ACTIVITY.
B4: EXTRA-ERUPTIVE	YEARS - CENTURIES	EXCLUSIVELY FUMAROLIC AND SOL-FATARIC ACTIVITY.

TABLE 21 SO₂ Emission Rates of Different Volcanoes and Categorization of the Corresponding Volcanic Activity Phases

Volcano	SO ₂ , t/d	Category	Volcano	SO ₂ , t/d	Category
Italy			USA/Hawaii		
Etna (1)	3740	A3	Kilauea (10)	1280**	A2/3
Etna (2)	3325	B1	Kilauea (10)	280	?
Etna (2)	1130	B3	Mauna Ulu (11)	30	B3/4
Etna (3)	1000	B2	Sulfur Banks (11)	7	B4
Etna (4)	142	B3			
Etna (4)	955/1600	B1	USA/Alaska		
Nicaragua			St. Augustine (12)	86400*	A5
Telica (5)	20	B3	St. Augustine (12)	432*	B3
Momotombo (5)	50	B3	St. Augustine (12)	8640	A4
San Christobal (5)	360	B3	St. Augustine (12)	86	B3
Masaya (5)	180	B1	Mt. Martin (12)	3	B4
Cerro Negro (6)	120*	A3	USA/Washington		
Cerro Negro (6)	2000*	A4	St. Helens (14)	10/50	B1
Guatemala			St. Helens (13,14)	1000/1900	B1
Pacaya (5)	260	A3	St. Helens (14)	?	A6/7
Pacaya (7)	300	B3	St. Helens (13,14)	1300/2400	A5
Santiaguito (5)	420	A3	St. Helens (13)	900	B2
Santiaguito (5)	300/1500	A3	St. Helens (13)	600/3600	B3
Fuego (8)	10000+	A4	Japan and USSR		
Fuego (5)	40	B3	Mihara (15)	345	B3
Fuego (9)	55000*	A5	Asama (16)	142	B3
Fuego (9)	423	B2/3	Asama (16)	780	B3
Fuego (7)	300/1500	A3	Karimski (9)	173	?

*Estimated value.

**Calculated from the SO₂ content of lava.

+Calculated from the SO₄²⁻ content of ash particles.

- (1) Haullet et al. [1977].
- (2) Zettwoog and Haullet [1978].
- (3) Malinconico [1979].
- (4) Jaeschke et al. [1982].
- (5) Stoiber and Jepsen [1973].
- (6) Taylor and Stoiber [1973].

- (7) Stoiber and Bratton [1978].
- (8) Rose et al. [1973].
- (9) Crafford [1975].
- (10) Naughton et al. [1975].
- (11) Stoiber and Malone [1975].
- (12) Stith et al. [1978].
- (13) Casadevall et al. [1981].
- (14) Hobbs et al. [1981].
- (15) Okita [1971].
- (16) Okita and Shimozuru [1975].

quellstärke von 5×10^6 Tg S als SO_2 /Jahr. Jedoch war auch dieser Wert noch sehr unsicher und daher für die Modellierung des natürlichen atmosphärischen Schwefelhaushalts sehr unbefriedigend.

Berresheim und Jaeschke [1983] veröffentlichten erstmals eine detaillierte und auf wesentlich zahlreicheren Messungen beruhende Abschätzung der vulkanischen Schwefelquellstärke. Sie stützten sich dabei auf eine detaillierte Klassifizierung eruptiver und nicht-eruptiver vulkanischer Aktivität [Berresheim, 1980] und berechneten erstmals globale vulkanische Emissionsraten nicht nur für SO_2 , sondern auch für H_2S und Sulfat. Die entsprechenden Ergebnisse stimmen auch noch mit heutigen Schätzungen sehr gut überein (Tab. 3, Kap. 1.3).

Nach Berresheim und Jaeschke [1983] lassen sich vulkanische Eruptionen nach den in Tab. 19 dargestellten Kriterien in acht Aktivitätsklassen unterteilen. Bei dieser Klassifizierung stützten sich die Autoren auf Arbeiten von Tsuya [1955], Hédervári [1963], Rittmann [1981] und Newhall und Self [1982]. Die nicht-eruptive Aktivität wurde in vier Kategorien eingeteilt (Tab. 20). Die bis 1983 aus der Literatur bekannten Messungen der SO_2 -Quellstärken einzelner Vulkane wurden zusammengestellt und nach dem obigen Schema klassifiziert. Daraus liess sich nun jeder Aktivitätsklasse ein mittlerer Wert für die SO_2 -Quellstärke zuordnen (Tab. 21, 22). Die jährliche Häufigkeit der Eruptionen wurde aus der Literatur für den Zeitraum 1961-1979 abgeschätzt, wobei insbesondere für die Kategorie A3 mehrmalige Eruptionen pro Jahr berücksichtigt wurden. Für die Kategorien A6 und A7 lagen nur Schätzungen über deren SO_2 -Eintrag in die Stratosphäre vor. Diese Werte sind daher möglicherweise um eine Grössenordnung zu niedrig angesetzt.

Nach Simkin et al. [1981] gibt es derzeit etwa 520 aktive Vulkane weltweit. Für den Zeitraum 1961-1979 schätzten Berresheim und Jaeschke [1983], dass im Mittel 55 Vulkane mindestens einmal pro Jahr eine Eruption zeigten. Die nicht-eruptiven Exhalationen der restlichen 420 Vulkane ordneten sie, wie in Tab. 22b dargestellt, jeweils den post- und extraeruptiven Phasen zu. Die Schwefelbeiträge aus prä- und intraeruptiven Exhalationen blieben aufgrund der relativ kurzen Zeitdauer dieser Aktivitätsphasen (typisch sind einige Tage bis Wochen) bei den weiteren Berechnungen unberücksichtigt.

Aufgrund der in Tab. 22 hergeleiteten Zuordnungen von Schwefelquellstärken einzelner Aktivitätsklassen und deren jährlicher Häufigkeit berechneten Berresheim und Jaeschke [1983] die in Tab. 23 für den betrachteten Zeitraum von 1961-1979 dargestellten globalen

TABLE 22: ASSOCIATION OF ACTIVITY CLASSES WITH CHARACTERISTIC SO₂ EMISSION RATES

A) ERUPTIVE ACTIVITY

CATEGORY	SO ₂ [t/d]	FREQUENCY PER YEAR
A1: ICELANDIC	10 ³	-
A2: HAWAIIAN	10 ³	10.46
A3: STROMBOLIAN	300 - 10 ³	760.00
A4: VULCANIAN	10 ⁴	9.40
A5: YESUVIAN	7 x 10 ⁴	4.13
A6: PLINIAN	1 - 2 x 10 ⁵	0.53
A7: PELEAN	1 - 2 x 10 ⁵	0.12
A8: KRAKATOAN	?	-
AVERAGE NUMBER OF ERUPTING VOLCANOES: 55 / YEAR		

B) NON-ERUPTIVE ACTIVITY

CATEGORY	SO ₂ [t/d]	NUMBER OF VOLCANOES
B1: PRE-ERUPTIVE	500 - 10 ³	
B2: INTRA-ERUPTIVE	500 - 10 ³	
B3: POST-ERUPTIVE	50 - 500	365
B4: EXTRA-ERUPTIVE	0 - 10	100

TABLE 23: ESTIMATION OF THE GLOBAL VOLCANIC SULFUR SOURCE STRENGTH

SO ₂ :	1.0 x 10 ⁶ t/a (A1 - A8)
	1.4 x 10 ⁷ t/a (B3)
	2.0 x 10 ⁵ t/a (B4)
	<u>1.52 x 10⁷ t/a (total)</u>
	(ANTHROPOGENIC: 15 x 10 ⁷ t SO ₂ /a)
H ₂ S:	<u>ca. 10⁶ t/a</u>
SO ₄ ²⁻ :	<u>ca. 10⁷ t/a</u>

vulkanischen Schwefelquellstärken. Die Berechnungen der H₂S- und Sulfatquellstärken stützten sich dabei hauptsächlich eigene Messungen, die in Kap. 4.1 vorgestellt wurden. Die in Tab. 23 aufgeführten Ergebnisse zeigten, dass Exhalationen aus nicht-eruptiver Tätigkeit im langzeitlichen Mittel einen wesentlich höheren Beitrag zum atmosphärischen Schwefelhaushalt leisten können als sporadisch auftretende Eruptionen. Die Arbeit von Berresheim und Jaeschke [1983] machte die relative Bedeutung dieses Beitrags zum erstenmal deutlich. Weiterhin bestätigte diese Arbeit auch erstmals die bisher unterschätzte Bedeutung der Gesamtschwefelquellstärke von Vulkanen im Vergleich zu anthropogenen Schwefelemissionen.

5.2. Südpolarmeer und globale DMS Emission aus Ozeanen

Ausgehend von seinen 1985 durchgeführten Messungen berechnete Berresheim [1987] erstmals die jährliche DMS-Quellstärke für das gesamte Gebiet des Südpolarmeers. Dazu bestimmte er in einem ersten Schritt zunächst den jeweiligen DMS-Massenfluss für jede der untersuchten Regionen (s. Kap. 4.3.4). Die Berechnungen stützten sich auf das von Liss [1973] und Liss und Merlivat [1986] entwickelte Zweifilm-Transfermodell. Danach ist der Nettomassenfluss F eines Gases durch die Wasser-Luft-Grenzschicht proportional zur Differenz zwischen der durch das Henry'sche Gesetz bestimmten Gleichgewichtskonzentration des Gases (Sättigung) und seiner aktuell vorliegenden Konzentration c_L im Oberflächenwasser:

$$F = v_p (c_G/H - c_L) \quad (12)$$

In Gl. (12) bedeuten c_G die aktuelle Konzentration des Gases über dem Wasserspiegel, H die dimensionslose Henry-Konstante und v_p die Transfargeschwindigkeit ("piston velocity") des Gases durch die Wasser-Luft-Grenzschicht. Für DMS ist die Bedingung $c_G/H < c_L$ immer erfüllt, so dass sich Gl. (12) vereinfacht zu

$$F = - v_p c_L \quad (13)$$

Die Transfargeschwindigkeit v_p ist empirisch darstellbar als Funktion der Windgeschwindigkeit und der Schmidt-Zahl $Sc = \mu/D$, wobei μ die kinematische Viskosität des

Lösungsmittels (Seewasser; Zahlenwerte s. Riley und Skirrow [1975]) und D die molekulare Diffusivität des gelösten Gases repräsentieren. Berresheim [1987] adoptierte die von Deacon [1977] und Liss und Merlivat [1986] vorgeschlagene Beziehung

$$v_p \sim Sc^{-2/3} \quad (14)$$

Als weitere Grundlage der Berechnung diente die zu dieser Zeit bereits empirisch gemessene Relation für die Transfargeschwindigkeit von Radon in offenem Ozeanwasser bei $T = 20^\circ\text{C}$ [Smethie et al., 1985]:

$$v_p(\text{Rn})_{20} = 0.66 (u - 3) \quad (15)$$

Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung

$$\mu D/T = \text{const.} \quad (16)$$

und den aus der Literatur bekannten Werten für $D(\text{DMS})$ und $D(\text{Rn})$ bei 20°C und 3.5% Salinität ergaben sich mit Gl. (15) und (16) entsprechende Werte für $v_p(\text{DMS})$ und mit Gl. (13) die jeweiligen DMS-Massenflüsse. Dabei stützten sich die Berechnungen auf die jeweils gemessenen Mittelwerte der DMS-Konzentration im Oberflächenwasser (Tab. 14), der Temperatur des Oberflächenwassers, T , sowie der mittleren Windgeschwindigkeit, u . Die Ergebnisse sind in Tab. 24 dargestellt. Die damit verknüpften Unsicherheiten betragen etwa $\pm 50\%$.

Die höchsten Emissionsraten wurden für die offenen Ozeanregionen ermittelt, was vor allem auf die dort vorherrschenden hohen Windgeschwindigkeiten zurückzuführen war. Allgemein zeigten die Ergebnisse, dass Ventilation durch Wind einen bedeutenden Beitrag zum Transfer von DMS aus dem Oberflächenwasser in die Atmosphäre leistet. Der Kreislauf von DMS im Seewasser wird dabei wahrscheinlich durch marine Senken (Bakterien, Photooxidation) in der Weise reguliert, dass auch bei hoher Ventilation keine signifikante Abnahme der DMS-Konzentration im Oberflächenwasser stattfindet.

Nachdem Andreae et al. [1983] bereits nachgewiesen hatten, dass zwischen Primärproduktivität und DMS-Quellstärke eine zumindest grobe lineare Beziehung besteht, analysierte Berresheim [1987] die für das Südpolarmeer vorliegenden Daten der Primär-

produktivität [Holm-Hansen et al., 1977]. Er extrapolierte die während des Südherbstes gemessene DMS-Quellstärke im relativen Verhältnis der jeweiligen Primärproduktivitätsraten auf die übrigen Jahreszeiten und berechnete daraus die jährliche DMS-Quellstärke des Südpolarmeers (Antarktischer und subantarktischer Ozean) zu 0.2 Tmol/Jahr oder 6.4 Tg S/Jahr (Tab. 25). Dieser Wert stimmte im Vergleich recht gut überein mit der von Andreae und Raemdonck [1983] geschätzten globalen DMS-Quellstärke von 40 ± 20 Tg S/Jahr, wenn man den Anteil der Fläche des Südpolarmeers an der Gesamtmeeresfläche der Erde linear berücksichtigt (ca. 21%). Wie jedoch spätere Messungen zeigten (siehe die nachfolgende Diskussion), war der von Andreae und Mitarbeitern geschätzte Globalwert zu hoch, so dass den DMS-Emissionen aus dem Südpolarmeer heute relativ mehr Gewicht zugeschrieben wird. Insbesondere deuteten bereits die Arbeiten von Berresheim [1987] und Deprez et al. [1986] auf eine sehr hohe sommerliche Emissionsrate in dieser Ozeanregion hin.

Nach Berresheim et al. [1995a] ist der kürzlich von Möller [1995] sowie Andreae und Jaeschke [1992] vorgeschlagene Mittelwert für die globale DMS-Quellstärke von 35 Tg S pro Jahr (Tab. 3, Kap. 1.3) wahrscheinlich aus folgenden Gründen zu hoch berechnet: 1) Es wurden hauptsächlich relativ hohe in tropischen Breitengraden und in produktiven Aufwells- ("upwelling")-zonen gemessene DMS-Werte berücksichtigt. Die Globalabschätzung der DMS-Quellstärke erscheint daher zu hoch gewichtet. 2) Für die in die Parametrisierung eingehende vertikale Transfargeschwindigkeit v_p von DMS in der Seewassersäule wurde ein einziger globaler Wert angenommen, der ebenfalls zu hoch gewichtet ist. 3) Es wurden zu wenig DMS-Messungen aus der Wintersaison berücksichtigt. Diese liegen meist 1-2 Größenordnungen unter den im Frühjahr oder Sommer gemessenen Konzentrationen. Im Gegensatz dazu wurden von Bates et al. [1992a] Winterwerte adäquat gewichtet und zusätzlich die räumlichen und jahreszeitlichen Schwankungen von v_p -Werten berücksichtigt. Spiro et al. [1992] und Erickson et al. [1990] stützten ihre Abschätzungen einerseits auf die von Bates et al. [1992a] zitierten Feldmessungen und berechneten zum anderen eine globale Verteilung von v_p auf der Grundlage von klimatologischen Wind- und Strahlungsdaten.

Eine kritische Durchsicht der Arbeit von Bates et al. [1992a] ergibt jedoch nach Berresheim et al. [1995a], dass die für die Meeresgebiete zwischen 35°S-80°S angegebene DMS-Emissionsrate (3.5 Tg S/Jahr) um mindestens die Hälfte zu niedrig eingeschätzt wurde. Wie oben dargestellt, berechnete Berresheim [1987] aufgrund von direkten Messungen einen Gesamt-DMS-Fluss von 6.4 Tg S/Jahr für diese Ozeanregion. Jüngere Messungen von

McTaggart und Mitarbeitern [1995; 1992] sowie Gibson et al. [1990] zeigten sehr hohe DMS-Konzentrationen in antarktischen Oberflächengewässern während des Südsommers. Im Durchschnitt lagen die Werte um 18.5 nM im offenen Ozean und reichten bis zu 290 nM in Küstengewässern. Im Vergleich dazu beträgt die mittlere globale DMS-Konzentration nahe der Meeresoberfläche etwa 2 nM. Die von Berresheim [1987] geschätzte sommerliche Emissionsrate pro Flächeneinheit von 12.3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{Tag}$ wurde durch die neuen Ergebnisse von McTaggart et al. [1995; 10.9 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{Tag}$] bestätigt. Gibson et al. [1990] schätzen den DMS-Fluss allein aus der antarktischen Shelf-Zone bereits auf 1.3 Tg S/Jahr. Dies lässt insgesamt darauf schliessen, dass die oben zitierte Abschätzung von Bates et al. [1992a] ein Minimum darstellt. Zusammenfassend lässt sich somit ein Bereich von 15-25 Tg S/Jahr als derzeit beste Abschätzung des globalen DMS-Flusses aus Ozeanen herleiten (Tab. 26, Kap. 5.5).

5.3. Feuchtgebiete

Biogene Schwefelemissionen aus Feuchtgebieten (Schlickwatt, Moore, Sümpfe) können zeitlich und räumlich bis über 6 Grössenordnungen schwanken [Aneja, 1990; Adams et al., 1981]. Heute schätzt man allgemein, dass der Beitrag von Feuchtgebieten zum atmosphärischen Schwefelkreislauf höchstens auf lokaler und regionaler Ebene von Bedeutung ist, da diese Gebiete - global gesehen - einen nur relativ kleinen Anteil der Erdoberfläche darstellen. Bates et al. [1992a] schätzen die gesamte Fläche der Feuchtgebiete auf $3.4 \times 10^6 \text{ km}^2$ in der Nord- und $0.3 \times 10^6 \text{ km}^2$ in der Südhemisphäre. Die von ihnen geschätzte Schwefelquellstärke beträgt nur 0.008 Tg S/Jahr, von der ungefähr 84% auf die Nordhemisphäre entfallen. Andreae und Jaeschke [1992] schätzen einen Gesamtfluss von 1.76 Tg S/Jahr mit folgenden relativen Anteilen: H_2S (57%), DMS (34%), OCS (6%) und CS_2 (3%). Für die hier in Tab. 26 vorgenommene Schätzung wurde diese relative Verteilung übernommen. Gestützt auf die Arbeiten von Andreae und Jaeschke [1992] sowie Aneja [1990] wurde als obere Grenze ein Gesamtwert von 2 Tg S/Jahr abgeschätzt.

5.4. Böden und Pflanzen

Eine breite Palette reduzierter Schwefelverbindungen wird von Böden [Banwart und Bremner, 1975], Agrarpflanzen [Fall et al., 1988] und Bäumen [Rennenberg, 1991] emittiert. Umfangreiche Studien derartiger Schwefelquellen wurden in mittleren und subtropischen Breiten durchgeführt. Alle diese Untersuchungen zeigten eine stark positive Korrelation zwischen den Schwefelemissionsraten und den jeweiligen Temperatur- und Lichtbedingungen. Es lag daher nahe, auf der Grundlage dieser Korrelation eine entsprechende Globalabschätzung für die einzelnen Schwefelquellstärken vorzunehmen. Aufgrund neuerer Messungen in tropischen Regenwaldgebieten (Amazonas, Kongo; Tab. 17 u. Kap. 4.2.1) wissen wir jedoch heute, dass die früheren Abschätzungen bei weitem zu hoch lagen. Neben Temperatur und Lichtintensität hängen kontinentale Schwefelflussraten auch stark von der jeweiligen Boden- bzw. Pflanzenart ab, sowie von anderen Faktoren wie Wasser- und Nährstoffhaushalt. Andreae und Jaeschke [1992] schätzten den jährlichen Schwefelfluss aus tropischen Wäldern auf 0.23-0.76 Tg S/Jahr, wobei sie von einer Gesamtfläche von $14.5 \times 10^{12} \text{ m}^2$ und einem mittleren Fluss pro Flächeneinheit von $30\text{-}100 \text{ ng S m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ ausgingen.

Für die restliche globale Landfläche ($88 \times 10^{12} \text{ m}^2$) berechneten sie einen Fluss von 3.5 Tg S/Jahr. Somit ergab sich nach ihrer Schätzung ein globaler Gesamtfluss von 3.8-4.3 Tg S/Jahr. Jedoch ist ihr Ergebnis für extratropische Regionen wahrscheinlich zu hoch oder beinhaltet fehlerhafte Berechnungen. Andreae und Jaeschke [1992] stützten ihre Abschätzung auf Mittelwerte der natürlichen Schwefelflussrate, die von Guenther et al. [1989] für das Gebiet der U.S.A. berechnet wurden. Legt man jedoch den von Guenther et al. angegebenen Gesamtmittelwert von $4.0 \text{ ng S m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ zugrunde, so ergibt sich aus einer solchen Abschätzung ein Wert von nur 0.19 Tg S/Jahr (im Gegensatz zu dem von Andreae und Jaeschke gefundenen Wert von 3.5 Tg S/Jahr). Weiterhin folgt hieraus eine Globalschätzung von lediglich 0.42-0.95 Tg S/Jahr für den gesamten kontinental-biogenen Schwefelfluss in die Atmosphäre. Nimmt man zudem nach Bates et al. [1992a] eine Gesamtlandfläche von $1.3 \times 10^{14} \text{ m}^2$ an, so korrigiert sich dieses Ergebnis auf 0.48-1.01 Tg S/Jahr.

Das Schwefelemissionskataster von Guenther et al. [1989] berücksichtigt nicht ein mögliches "recycling" oder die Entfernung von reduzierten Schwefelverbindungen aus der Atmosphäre durch ihre Aufnahme in Pflanzen und/oder Böden. Mehrere Arbeiten (s. Chin und Davis [1993]) haben inzwischen gezeigt, dass z.B. bestimmte Pflanzenarten eine

bedeutende Senke für atmosphärisches OCS darstellen. Chin und Davis schätzen die globale Aufnahmerate von Pflanzen für OCS auf etwa 0.23 Tg S/Jahr, wobei sie die OCS-Emissionsrate als vernachlässigbar klein annehmen. Wird dieser Wert in der hier oben abgeleiteten Globalschätzung mit berücksichtigt, so ergeben sich die in Tab. 26 dargestellten Endschätzwerte für den Nettoglobalfluss des Schwefels aus Boden und Pflanzen in die Atmosphäre. Individuelle Beiträge einzelner Schwefelkomponenten wurden aus den von Andreae und Jaeschke [1992] und Aneja [1990] vorgeschlagenen Prozentanteilen abgeleitet: 68% H₂S, 21% DMS, 7% CS₂, 4% OCS (netto). Der für Sulfatstaub (soil dust sulfate) geschätzte Wert wurde von Andreae und Jaeschke [1992] übernommen. Insgesamt beinhalten die Schätzungen für terrestrische biogene Schwefelflüsse (einschliesslich der Emissionen aus Feuchtgebieten) sehr hohe Unsicherheiten, die nur noch durch entsprechende Unsicherheiten hinsichtlich der Seesalzsulfat-Emissionsrate übertroffen werden.

5.5. Zusammenfassung:

Globale Quellstärken spezifischer natürlicher Schwefelverbindungen

Tab. 26 zeigt eine nach spezifischen Schwefelverbindungen differenzierte Abschätzung der globalen Schwefelquellstärke. Sie wurde von Berresheim et al. [1995a] aufgrund eigener Messungen und einer kritischen Analyse zahlreicher Literaturdaten aufgestellt (s. die letzten vier Abschnitte 5.1-5.4). Einige Verbesserungen früherer Abschätzungen (Tab. 3, Kap. 1.3) wurden teilweise bereits in Kap. 1.3 und 2.2 diskutiert. Die noch bestehenden Unsicherheiten in den einzelnen Schätzungen wurden ausführlich in den letzten vier Abschnitten erläutert. Nach diesen Schätzungen stammt heute etwa 30% des Gesamtschwefels in der Atmosphäre aus natürlichen Quellen (ohne Berücksichtigung des Seesalz- und Staubaerosols). In der Nordhemisphäre (NH) beträgt der relative Beitrag der natürlichen Quellen heute nur noch etwa 20%, in der Südhemisphäre (SH) dominiert er dagegen mit etwa 70%. Im Hinblick auf vulkanische und ozeanische Emissionen sind noch folgende Ergänzungen nachzutragen:

1. Der in Tab. 26 geschätzte Bereich für die vulkanische Gesamtschwefelquellstärke stützt sich sowohl auf die Ergebnisse von Berresheim und Jaeschke (11.8 Tg S/Jahr) als auch auf eine neuere Abschätzung von Stoiber et al. [1987; 9.3 Tg S/Jahr]. Die für individuelle Schwefelkomponenten angegebenen Emissionsraten gehen ebenfalls weitgehend auf die Arbeit von Berresheim und Jaeschke zurück, mit Ausnahme der geschätzten OCS- und

Tab. 26. Differenzierte Abschätzung globaler Quellstärken für einzelne Schwefelverbindungen (Tg S/Jahr) [nach Berresheim et al., 1995a]

Quelle	H ₂ S	DMS	CS ₂	OCS	SO ₂	SO ₄	TOTAL
Ozeane	<0.3	15-25	0.08	0.17	---	40-320	15-25* (8.4/11.6)
Vulkane	0.5-1.5	---	---	0.01	7 - 8	2 - 4	9.3-11.8 (7.6/3.0)
Feuchtgebiete	0.006-1.1 0.003-0.68		0.0003-0.06	0.0006-0.12	---	---	0.01-2 (0.8/0.2)
Pflanzen u. Böden	0.17-0.53 0.05-0.16		0.02-0.05	0.01-0.03	---	2 - 4	0.25-0.78** (0.3/0.2)
Verfeuerung fossiler Brennstoffe, Industrie	Alle reduzierten S-Verbindungen: 2.2				70	2.2	71-77 (68/6)
Biomassenverbrennung	<0.01 ? ---		<0.01 ?	0.08	2.8	0.1	2.2-3.0 (1.4/1.1)
<i>Summe der Emissionen</i>							
Natürlich (*, **)	0.7-3.1	15-26	0.1-0.2	0.2-0.3	7 - 8	2 - 4	25 - 40
Anthropogen	Alle reduzierten S-Verbindungen: 2.2				72.8	2.3	73 - 80
TOTAL					80	4 - 6	98 -120

* ohne Seesalzsulfat; ** ohne Sulfatstaub

Angaben in Klammern geben die Flüsse in Nord- und Südhemisphäre wieder (NH/SH).

CS₂-Quellstärken, welche aufgrund der Arbeit von Chin und Davis [1993] verbessert wurden. Die prozentuale Verteilung auf die beiden Hemisphären (72% NH, 28% SH) stimmt mit der von Bates et al. [1992a] geschätzten Verteilung überein.

Obwohl Tab. 26 eine relativ enge Schätzbreite für den globalen vulkanischen Schwefelfluss zeigt, so muss doch bemerkt werden, dass dieser Gesamtfluss von Jahr zu Jahr sehr stark variieren kann. Die geschätzte Jahresquellstärke hängt in bedeutendem Masse von der Zeitperiode ab, über die sie gemittelt wurde. Insbesondere richtet sie sich nach der Zahl der in diesem Zeitraum aufgetretenen stark explosiven Eruptionen sowie der Gesamtbeiträge aus nicht-eruptiven Exhalationen. Berresheim und Jaeschke [1983] zeigten, dass im Zeitraum zwischen 1961-1979 der Anteil der Schwefelemissionen aus nicht-eruptiver Aktivität etwa 14 mal höher war als derjenige aus explosiven Eruptionen. Die Autoren wiesen jedoch auch daraufhin, dass in diesem Zeitraum möglicherweise nicht alle eruptiven Emissionen beobachtet und adäquat in ihren Abschätzungen berücksichtigt wurden. Seit dem St. Helens-Ausbruch werden heftige Vulkanausbrüche durch Fernerkundungsmessungen (remote sensing) von Satelliten und von der Erdoberfläche aus global sehr genau dokumentiert. Hieraus wissen wir, dass allein durch die Eruptionen des Chichon (1982) und des Pinatubo (1991) ungefähr 3 bzw. 7.5 Tg S in die Atmosphäre gelangten [A. Krueger, 1992; persönl. Mitt.]. Dies lässt darauf schliessen, dass vulkanische Schwefelemissionen (eruptive plus nicht-eruptive) in der Grössenordnung von 10% der globalen Gesamtschwefelquellstärke (natürlich + anthropogen; s. Tab. 3, Kap. 1.3) liegen und in Jahren mit häufigen, stark explosiven Ausbrüchen bis zu 30% des Gesamtbeitrags leisten.

2. Der Wert für die ozeanische H₂S-Quellstärke in Tab. 26 wurde aus Messungen von Andreae und Mitarbeitern sowie Yvon et al. [1993] hergeleitet. Entsprechende OCS- und CS₂-Emissionsdaten wurden von Chin und Davis [1993] übernommen. Der geschätzte Injektionsfluss von Seesalzsulfat in die Atmosphäre beinhaltet wahrscheinlich die grösste Unsicherheit relativ zu allen übrigen in Tab. 26 enthaltenen Abschätzungen. Hierbei stimmen die Werte mit denen von Andreae und Jaeschke [1992] überein und umfassen zudem den von Bates et al. [1992a] geschätzten Grössenbereich (131-275 Tg S/Jahr).

6. UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER DMS-OXIDATION IN DER MARINEN HINTERGRUNDATMOSPHERE

Die folgenden Ausführungen stützen sich hauptsächlich auf die Arbeit von Berresheim et al. [1995a] und die darin enthaltene kritische Diskussion von Labor- und Feldstudien, die in den letzten Jahren bedeutend zum Verständnis der atmosphärischen DMS-Chemie beigetragen haben. Aus den Ergebnissen leiteten Berresheim et al. [1995a] ein neues mechanistisches Modell der DMS-Oxidation ab, das im folgenden vorgestellt wird.

Die wichtigste reaktive Schwefelverbindung in der unbelasteten marinen Atmosphäre ist nach heutigem Kenntnisstand DMS. Von anderen reduzierten Schwefelgasen wie H_2S und CS_2 nimmt man an, dass sie weniger als 20% zu den S(+4) und S(+6)-Verbindungen über den Ozeanen beitragen. Wie in Kap. 7 noch ausführlich dargestellt wird, liegt die Bedeutung ozeanischer DMS-Emissionen in der potentiellen Beeinflussung des Globalklimas aufgrund chemischer Umsetzungen von DMS in der marinen Atmosphäre [Charlson et al., 1987]. Das in DMS enthaltene Schwefelatome kann bis zum Oxidationszustand S(+6) oxidiert werden und nachfolgend durch heteromolekulare Nukleation neue wolkenbildende CCN-Partikel erzeugen. Jedoch weisen sowohl theoretische Berechnungen als auch experimentelle Untersuchungen darauf hin, dass nur diejenigen DMS-Moleküle, aus denen durch Oxidation H_2SO_4 entsteht, für die Produktion neuer CCN-Partikel von Bedeutung sind [z.B. Kreidenweis und Seinfeld, 1988]. Die für diesen Prozess wichtigsten intermediären Produkte der DMS-Oxidation sind SO_2 und SO_3 . Deren chemische Bildung in der Atmosphäre wurde bereits am Beispiel der H_2S -Oxidation dargestellt (Abb. 4, Kap. 2.4). Wie Abb. 4 zeigt, verläuft die $\text{SO}_2 + \text{OH}$ - Reaktion in der unbelasteten Atmosphäre relativ langsam und stellt somit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Dagegen reagiert SO_3 aufgrund der hohen H_2O -Konzentrationen in der (unteren) Atmosphäre äusserst schnell. Typisch hierfür sind Umsetzungszeiten von der Grössenordnung einer Millisekunde. Wie im folgenden noch ausgeführt wird, kann SO_3 bei der DMS-Oxidation (im Unterschied zur H_2S -Oxidation) auch aus anderen Vorläufersubstanzen als SO_2 entstehen. Die relative Bildungsrate beider Zwischenprodukte ist daher ein entscheidendes Kriterium für die Gesamtausbeute von H_2SO_4 bei der DMS-Oxidation. Da das Produktverhältnis zwischen SO_2 und SO_3 sehr stark vom Gesamtmechanismus der DMS-Oxidation abhängt, setzt dies auch ein genaues Verständnis dieses Mechanismus voraus, um zu einer quantitativen Abschätzung der DMS- H_2SO_4 -

CCN-Kopplung zu gelangen.

Berresheim et al. [1995a] präsentierten eine kritische Diskussion der bisher vorliegenden wichtigsten Studien zum Mechanismus der DMS-Oxidation. Diese befasste sich sowohl mit photochemischen Smogkammerversuchen als auch neueren kinetischen Studien und Modellvorschlägen. Die Autoren wiesen dabei vor allem auf die Diskrepanz hinsichtlich der Produktausbeute von H_2SO_4 (relativ zu anderen Oxidationsprodukten) hin, die sich aus verschiedenen Studien bisher ergab. Nach ihren Untersuchungen beruht diese Diskrepanz auf den oft unrealistischen (d.h. stark von atmosphärischen Verhältnissen abweichenden) experimentellen Versuchsbedingungen, insbesondere bei Smogkammerversuchen.

Die nach heutigem Wissensstand akzeptierten Reaktionskonstanten für die wichtigsten mit der DMS-Oxidation verbundenen Reaktionen sind in Tab. 27 zusammengestellt. Es gilt heute als gesichert, dass die DMS-Oxidation bei Tageslicht vom Hydroxyl-Radikal, OH, und nachts vom Nitrat-Radikal, NO_3 , initiiert wird. Allerdings ist die relative Bedeutung dieser beiden Reaktionswege stark abhängig von der geographischen Breite, der Höhe und der Jahreszeit, da die atmosphärischen Mischungsverhältnisse von NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$) und HO_x ($= \text{OH} + \text{HO}_2$) sehr stark mit diesen Parametern variieren. Nach Tab. 27 ergibt sich bezüglich der DMS+OH Reaktion eine atmosphärische Lebensdauer für DMS von etwa 1 Tag unter Annahme einer mittleren OH-Konzentration von 2.5×10^6 Molekülen cm^{-3} (0.1 pptv).

Viele Details der DMS+OH und DMS+ NO_3 Mechanismen sind heute bereits bekannt. So fanden z.B. Hynes et al. [1986], dass sich die Initialreaktion $\text{DMS} + \text{OH}$ in zwei Richtungen verzweigt: (1) H-Abstraktion von einer DMS-Methylgruppe unter Bildung des neuen Radikals CH_3CH_2 und (2) Addition von OH zum DMS-Schwefelatom. In Gegenwart von Sauerstoff sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für beide Zweigreaktionen bei 285 K gleich gross; oberhalb von 285 K dominiert die H-Abstraktion, unterhalb die OH-Addition. Das Verzweigungsverhältnis (branching ratio) sowie die Gesamtreaktionskonstante k_{obs} sind in Abb. 42 als Funktion der Temperatur dargestellt. Nach Berresheim et al. [1995a] führt die zweite wichtige Initialreaktion ($\text{DMS} + \text{NO}_3$) ebenfalls zur Bildung des Radikals CH_3CH_2 , so dass sich die weiteren Folgeprodukte in beiden Mechanismen nicht mehr voneinander unterscheiden (Abb. 43a).

Auf der Grundlage bisheriger Ergebnisse aus kinetischen Studien und Modelluntersuchungen [z.B. Turnipseed und Ravishankara, 1993; Yin et al., 1990] entwarfen Berresheim et al. [1995a] ein detailliertes Schema der DMS-Oxidation in der marinen Hintergrund-

Table 27 Rate Constants for Important Reactions in the Atmospheric Oxidation of DMS

Reaction	A ^a	E/R ^b	k(298K) ^a	References
OH + (CH ₃) ₂ S → CH ₃ SCH ₂ + O ₂	960	234	440	1
OH + (CH ₃) ₂ S + M ↔ (CH ₃) ₂ SOH + M (CH ₃) ₂ SOH + O ₂ → products	c	c	170	2,1
NO ₃ + (CH ₃) ₂ S → CH ₃ SCH ₂ + HNO ₃	19	-520	110	2
Cl + (CH ₃) ₂ S → CH ₃ SCH ₂ + HCl	18000	0	18000	3
Cl + (CH ₃) ₂ S + M → (CH ₃) ₂ SCl + M	6600	-260	16000	3
IO + (CH ₃) ₂ S → (CH ₃) ₂ SO + I			<1.2	2
OH + (CH ₃) ₂ SO → products			10000	4
CH ₃ SCH ₂ + O ₂ + M → CH ₃ SCH ₂ O ₂ + M			570 ^d	5
CH ₃ SCH ₂ O ₂ + NO → CH ₃ SCH ₂ O + NO ₂			1600	5,6
CH ₃ SCH ₂ O + M → CH ₃ S + CH ₂ O + M			e	6,7
CH ₃ SCH ₂ O ₂ + HO ₂ → CH ₃ SCH ₂ OOH + O ₂ (?)	60	-700	630	2,f
CH ₃ S + O ₂ + M → CH ₃ SOO + M	0.14	-1550	25	8,g
CH ₃ SOO + M → CH ₃ S + O ₂ + M	17400 ^h	3430	0.174 ^h	8,g
CH ₃ S + O ₂ → products			<0.0006	8,9
CH ₃ S + O ₃ → products	200	-290	530	10
CH ₃ S + NO ₂ → CH ₃ SO + NO	2060	-320	6030	10
CH ₃ SOO + O ₃ → products				10,i
CH ₃ SOO + NO ₂ → products	2200	0	2200	10
CH ₃ SOO + M → CH ₃ SO ₂ + M (?)				
CH ₃ SOO + HO ₂ → products (?)				
CH ₃ SO + O ₃ → products			100	9
CH ₃ SO + NO ₂ → products			1200	11

? Indicates a possible but as yet unconfirmed reaction.

a. Units are 10⁻¹⁴ cm³molecule⁻¹s⁻¹ except where otherwise indicated.

b. Units are degrees Kelvin.

c. The effective rate constant for irreversible addition at 298K is $k = (4.1 \times 10^{-31}[\text{O}_2]) / (1 + 4.1 \times 10^{-20}[\text{O}_2])$.

d. P = 760 Torr.

e. Generally assumed to be very fast; recent experimental work (refs. 6 & 7) is consistent with this assumption.

f. Arrhenius parameters estimated based on known parameters for HO₂ reactions with CH₃O₂, C₂H₅O₂, and CH₃C(O)O₂.

g. Rate constants are for 760 Torr air; they are estimated to be 10 times faster than those measured (ref. 8) in 80 Torr He.

h. Units are 10⁷s⁻¹.

i. $k < 8 \times 10^{-13}$ cm³molecule⁻¹s⁻¹ at T = 227K.

References

- Hynes et al. (1986), J. Phys. Chem. 90, 4148.
- Atkinson et al. (1992), J. Phys. Chem. Ref. Data 21, 1125.
- Stickel et al. (1992), J. Phys. Chem. 96, 9875.
- Hynes et al. (1992), 12th Intl. Symp. on Gas Kinetics, Univ. Reading, England, Abstract G6.
- Wallington et al. (1993), J. Phys. Chem., in press.
- Stickel et al. (1993), 206th Nat'l. ACS Meeting, Chicago, IL, Physical Division, Abstract 227.
- A. Ravishankara (1993), personal communication.
- Turnipseed et al. (1993), J. Phys. Chem. 96, 7502.
- Tyndall and Ravishankara (1989), J. Phys. Chem. 93, 4707.
- Turnipseed et al. (1993), J. Phys. Chem. 97, 5926.
- Domine et al. (1990), J. Phys. Chem. 94, 5839.

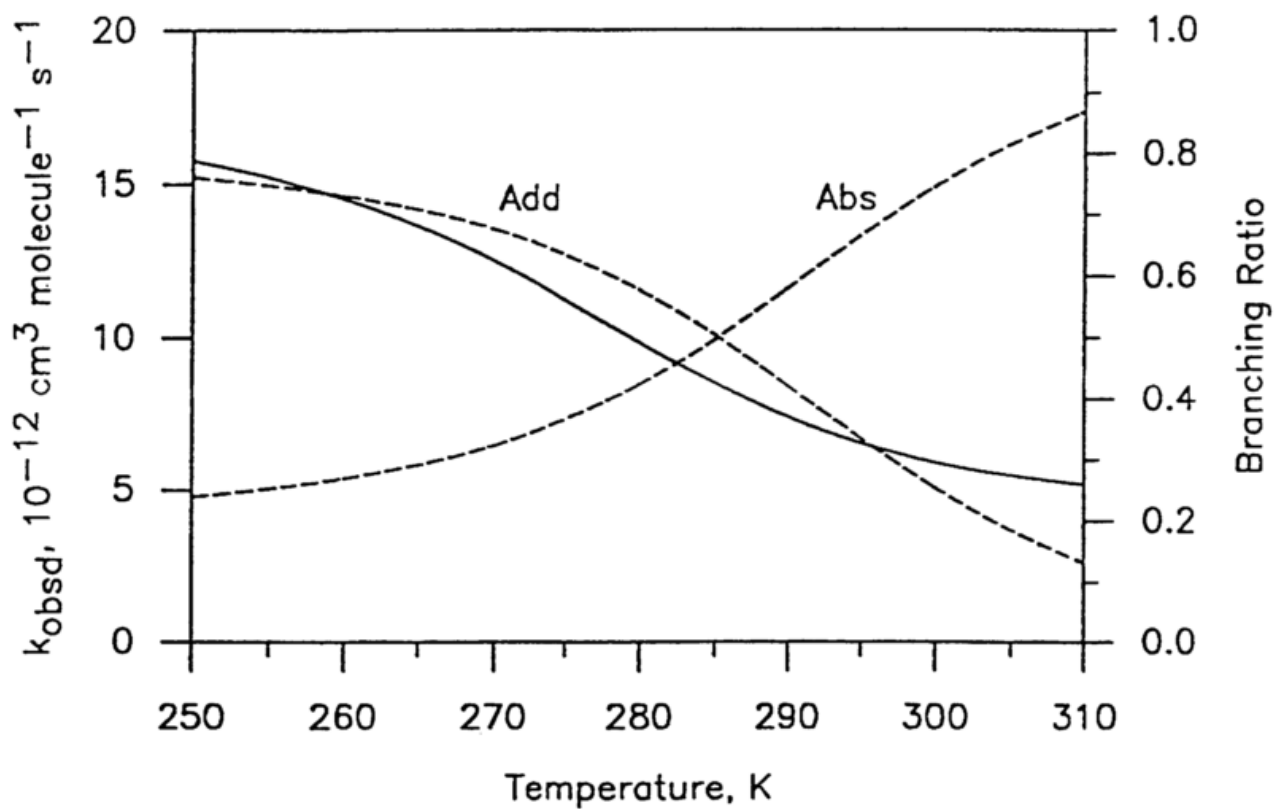
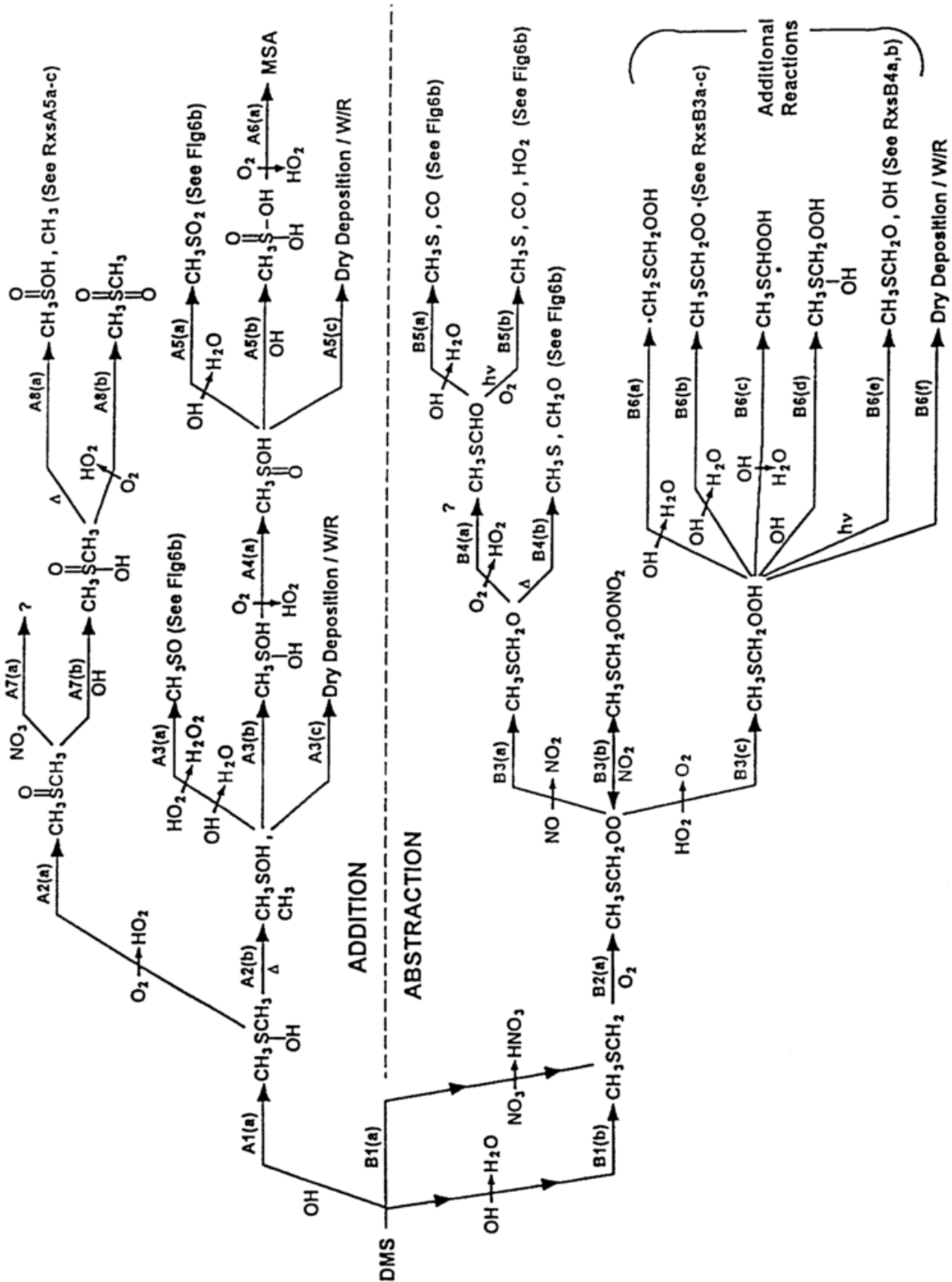


Abb. 42: Temperaturabhängigkeit der Verzweigung (branching ratio) zwischen Addition (Add) und Abstraktion (Abs) in der Initialreaktion von DMS+OH (gestrichelte Kurven), sowie der Gesamtreaktionskonstante k_{obsd} (durchgezogene Linie).

atmosphäre (Abb. 43a und 43b). Dieses Reaktionsschema macht deutlich, dass ausser den hier angesprochenen Initialreaktionen auch weitere intermediäre Verzweigungsreaktionen im DMS-Oxidationsmechanismus stark temperaturabhängig sind. Zusätzlich hängt die Bedeutung vieler Reaktionswege auch von den jeweiligen Konzentrationen photochemisch erzeugter Radikalverbindungen ab. Wie oben bereits erwähnt, gilt es inzwischen als gesichert, dass die H-Abstraktion von DMS durch OH zum neuen Radikal CH_3SCH_2 führt. Durch weitere Reaktionen mit O_2 und NO (B2a, B3a) sowie durch die thermodynamischen Zerfallsprozesse B4a und B4b entsteht neben Formaldehyd das wichtige CH_3S -Radikal. Berresheim et al. [1995a] folgerten hieraus, dass die DMS-Produkte SO_2 und SO_3 (und damit H_2SO_4) nur über die Bildung von CH_3S und dessen weiterer Oxidation (s. Abb. 43b) entstehen können. Auch das Endprodukt MSA resultiert zum Teil aus der Oxidation des CH_3S -Radikals und zwar höchstwahrscheinlich aus der Reaktion von HO_2 mit CH_3SO_3 (C7a). Nach neueren kinetischen Studien von Barnes et al. [1994] könnte die Oxidation von CH_3S sogar eine signifikante Quelle für atmosphärisches OCS darstellen. Wie aus dem Reaktionsschema in Abb. 43b hervorgeht, ist die jeweilige Produktverteilung auch hier stark von der Temperatur abhängig. So lässt sich z.B. aus der Energie der C-S-Bindung im Sulfonylradikal CH_3SO_2 folgern, dass sich mit jeder Zunahme um 5 K die Bedeutung der Zerfallsreaktion C5a (also der Bildung von SO_2) annähernd verdoppelt. Ähnliches gilt auch für den Zerfall des CH_3SO_3 -Radikals (C7b) unter Bildung von SO_3 .

Das von Berresheim et al. [1995a] vorgeschlagene Reaktionsschema stellt gegenüber früheren Modellen [z.B. Yin et al., 1990] eine deutliche Verbesserung dar, da es den Bedingungen in der unbelasteten marinen Atmosphäre wesentlich besser angepasst ist. Die früheren Modellvorstellungen basierten vornehmlich auf den Ergebnissen von Smogkammerexperimenten, in denen z.B. relativ hohe Konzentrationen von NO_x verwendet wurden. Das verbesserte Reaktionsschema von Berresheim et al. [1995a] enthält einen wesentlichen Erweiterungsvorschlag für den Reaktionsweg der H-Abstraktion. Nach Schätzung der Autoren reagiert das über B2a entstandene Peroxiradikal $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OO}$ in mariner Reinluft um ein Vielfaches schneller mit HO_2 als mit NO, da NO-Mischungsverhältnisse unter diesen Bedingungen sehr niedrig sind (<10 pptv). Hierdurch könnte ein bedeutender Anteil der DMS-Moleküle in schwefelhaltige Peroxiverbindungen überführt werden (B6a-d), von denen wiederum ein bedeutender Anteil durch Depositionsprozesse (B6f) rasch aus der Atmosphäre entfernt wird. Dieser "kurzgeschlossene" Kreislauf führt damit zu einer wesentlichen



(a)

Abb. 43: Von Berresheim et al. [1995a] vorgeschlagener Mechanismus der DMS+OH und DMS+NO₃ - Oxidation in der marinen Hintergrundatmosphäre; (a) Abstraktions- und Additionswege, (b) Folgereaktionen über CH₃S.

Verminderung des Netto-DMS-Flusses in die Atmosphäre, wenn der H-Abstraktionsweg dominiert (also z.B. in tropischen Breiten bei relativ hohen Temperaturen).

Hinsichtlich des Reaktionszweiges der OH-Addition und der daraus folgenden Zwischen- und Endprodukte bestehen derzeit zwar noch relativ grössere Unsicherheiten als bei der H-Abstraktion, jedoch deuten kinetische Studien darauf hin, dass neben MSA auch DMSO und weiterhin DMSO_2 wichtige Oxidationsprodukte in diesem Reaktionszweig darstellen [Stickel et al., 1993a; Hynes et al., 1986]. Darauf lassen auch die von Berresheim und Mitarbeitern durchgeführten Feldmessungen schliessen (s. Kap. 4.3.5, 4.3.6). Weiterhin erscheint es inzwischen gesichert, dass beide Produkte ausschliesslich auf dem Wege der OH-Additionsreaktion entstehen.

Zusammenfassend folgerten Berresheim et al. [1995a], dass die relative Produktverteilung aus der DMS-Oxidation von mindestens 4 Faktoren abhängt: Temperatur, NO_x -Levels, HO_x -Levels und trockener und nasser Deposition. Die Verteilung von DMS-Oxidationsprodukten über den Ozeanen wird daher sehr stark von der geographischen Breite, Höhe, dem Luftaustausch in der marinen Grenzschicht, der Nähe von NO_x -Quellen, sowie von der Tages- und Jahreszeit bestimmt. Nach Überzeugung der Autoren sind es vor allem die hier dargestellten komplizierten Zusammenhänge und andererseits technische Unzulänglichkeiten einzelner Messmethoden, welche in der bisherigen Erforschung der DMS-Oxidation unter realen atmosphärischen Bedingungen zu wenig Erfolgen und z.T. zu scheinbar widersprüchlichen Ergebnissen geführt haben.

So wurde z.B. in zahlreichen Feldmessungen das molare $\text{MSA}(\text{p})/\text{NSS}$ -Verhältnis im marinen Aerosol studiert. In tropischen und subtropischen Breiten wurden typische Werte zwischen 0.02-0.1 gefunden, während erste Messungen von Berresheim [1987] über dem Südpolarmeer Werte bis zu mehr als 1.0 zeigten (Kap. 4.3.4). Berresheim [1987] folgerte hieraus eine mit der Temperatur invers korrelierende geographische Abhängigkeit des Produktverhältnisses $\text{MSA}(\text{g})/\text{H}_2\text{SO}_4$ bzw. $\text{MSA}(\text{p})/\text{NSS}$ im Aerosol [s.a. Bates et al., 1992b; Bürgermeister, 1991]. Ebenso deuteten Flugzeugmessungen über dem Südpolarmeer auf eine Zunahme des $\text{MSA}(\text{p})/\text{NSS}$ -Verhältnisses oberhalb der Wolkenschicht (bei abnehmender Temperatur) hin (Abb. 30b, Kap. 4.3.3).

Einer relativ einfachen Erklärung der MSA/NSS -Produktausbeute als Funktion der Temperatur stehen andererseits jahreszeitliche Messungen von Ayers et al. [1991; 1986] an der Station Cape Grim, Tasmanien, sowie von Savoie et al. [1993] an antarktischen

Küstenstationen gegenüber, welche konsistent über mehrere Jahre MSA(p)/NSS-Maxima im Sommer und Minima im Winter zeigten. Die scheinbare Diskrepanz in diesen Ergebnissen liegt nach Berresheim et al. [1995a] darin begründet, dass neben der Temperatur anderen für die Messdaten ebenfalls bedeutenden Faktoren bisher zu wenig Beachtung geschenkt wurde (z.B. atmosphärischen HO_x- und NO_x-Levels, Transport von anthropogen oder vulkanisch beeinflussten Luftmassen in der freien Troposphäre, Vertikalaustausch von DMS und/oder SO₂ zwischen mariner Grenzschicht und freier Troposphäre, oder auch den bei der Messung und Berechnung der NSS-Konzentration möglichen grossen Fehlerbreiten (s. Kap. 2.3, 4.4.7).

Zahlreiche Feldstudien konzentrierten sich auch auf die Messung des aufgrund photochemischer Modelle zu erwartenden Tagesganges des DMS-Mischungsverhältnisses und seiner Messung in der marinen Grenzschicht. Für mittlere Breiten lässt sich nach Tab. 27 bzgl. der OH-Reaktion eine DMS-Lebensdauer von etwa 1-2 Tagen abschätzen (für [OH]= 1-2 x 10⁶ Moleküle cm⁻³). In hohen Breiten mit OH-Tagesmittelwerten um 1-3 x 10⁵ Moleküle cm⁻³ ist die DMS-Lebensdauer jedoch relativ lang (1-2 Wochen; Kap. 4.3.6), so dass hier kein photochemisch geprägter Tagesgang von DMS zu erwarten ist. Dies folgt sowohl aus Messungen von OH, DMS und DMS-Oxidationsprodukten als auch aus entsprechenden Massenflussbetrachtungen (Boxmodellen) für Breitengrade südlich von 60°S [Berresheim et al., 1997, 1995b; Berresheim, 1987]. Die Auswirkung der DMS+NO₃-Reaktion auf den DMS-Tagesgang ist hier infolge der niedrigen NO_x-Konzentrationen ebenfalls vernachlässigbar.

Abb. 44 zeigt jeweils ein Massenflussdiagramm für den atmosphärischen DMS-Schwefelkreislauf in mittleren Breiten der Nordhemisphäre (Abb. 44a: Andreae et al. [1988]; Kap. 4.3.2) und in mittleren und hohen Breiten der Südhemisphäre (Abb. 44b: Berresheim et al., [1990], Kap. 4.3.3; Abb. 44c: Berresheim [1987], Kap. 4.3.4). In allen drei Fällen basieren die in den Kästchen dargestellten Verweilzeiten der einzelnen Komponenten auf den jeweiligen Messdaten unter Annahme einer mittleren Mischungsschichthöhe von 1 km (Abb. 44a, 44c) bzw. 1.9 km (Abb. 44b), den oben erwähnten OH-Konzentrationen und aus der Literatur bekannten Oxidationsraten. In Abb. 44b wurden zusätzlich heterogene Abbauraten von SO₂ sowie Massenflüsse zwischen Mischungsschicht und freier Troposphäre berechnet. Im Modell der Abb. 44b wurde eine geschlossene Massenbilanz erzwungen. Diese Forderung entfiel bei den anderen beiden Modellen. Bei einer 1/e-Verweilzeit von etwa 1 Tag sollte ein DMS-Maximum am frühen Morgen und ein Minimum am Spätnachmittag zu erwarten sein.

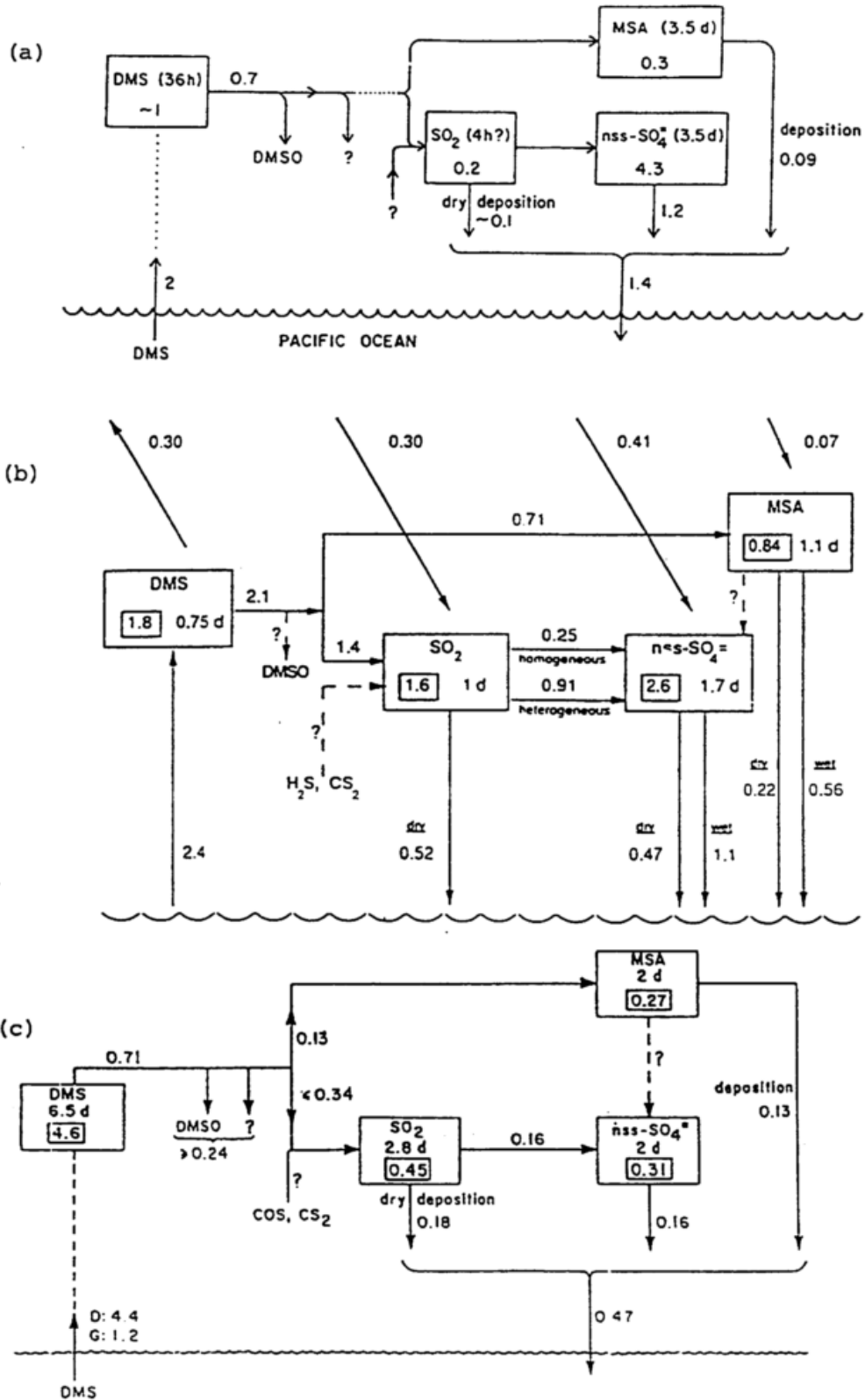


Abb. 44: Boxmodelle des atmosphärischen Schwefelkreislaufs in mittleren Breiten (a) über dem Nordpazifik (Kap. 4.3.2), (b) über der Südhemisphäre nahe Tasmanien (Kap. 4.3.3) und (c) in hohen Breiten über dem Südpolarmeer (Kap. 4.3.4). An den Pfeilen sind jeweils Massenflüsse in $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ angegeben. Die Kästchen enthalten die jeweilige atmosphärische Verweilzeit (in Tagen, d, oder Stunden, h) und die höhenintegrierte mittlere Konzentration in der Mischungsschicht in $\mu\text{mol m}^{-2}$ (innere Kästchen bzw. in (a) offene Zahlen).

Entsprechende Tagesvariationen des DMS-Levels mit Amplitudenverhältnissen zwischen 1.4-2.3 wurden auch von mehreren Autoren berichtet (Tab. 17, Kap. 4.4), andere beobachteten jedoch keine konsistenten Tagesgänge [z.B. Berresheim et al., 1993a]. Wiederum sind auch in dieser Hinsicht die meisten bisherigen Feldmessungen nicht einfach zu deuten und sind als kinetische Studien nur von begrenztem Wert. Wie Berresheim et al. [1995a] ausführten, liegt dies zum einen an der noch mit relativ grossen Fehlern behafteten Berechnung der DMS-Emissionsrate (s. Kap. 5.2), sowie z.B. auch an fehlenden Daten über den vertikalen Luftmassenaustausch während der Messungen und/oder an fehlenden Daten über die Konzentrationen der luftchemischen Komponenten, welche für die jeweiligen OH- und NO₃-Bilanzen von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Eine dritte Kategorie von Feldstudien konzentrierte sich auf die Beobachtung von Korrelationen zwischen den Tages- und Jahresgängen von DMS und DMS-Oxidationsprodukten [z.B. Berresheim et al., 1991; 1993a]. Messungen von Ayers et al. [1991] zeigten z.B. eine signifikante Korrelation zwischen den Jahresgängen von DMS und MSA(p) an der Cape Grim Station. Auch zwischen den jahreszeitlichen Variationen von DMS und SO₂ wurde bei Messungen auf Amsterdam Island (Indischer Ozean, 37°50'S, 77°30' E) eine signifikante Korrelation festgestellt [Putaud et al., 1992]. Andererseits jedoch bieten bisherige Studien zur Tagesgangkorrelation zwischen DMS und SO₂ ein sehr uneinheitliches Bild. Während mehrere Autoren bei einem ausgeprägten DMS-Tagesgang keine wesentliche Änderung des SO₂-Mischungsverhältnisses beobachteten [Bandy et al., 1992a; Huebert et al., 1993; Yvon und Saltzman, 1996], zeigten neuere Messungen auf Christmas Island (Pazifik, 2°N, 157°W) eine deutliche inverse Korrelation, aus der sich eine 75%ige Produktausbeute für SO₂ aus der DMS-Oxidation ableiten lässt [Bandy et al., 1996]. Unsicherheiten in der Interpretation dieser Ergebnisse beruhen hauptsächlich auf fehlenden Daten über den Vertikalaustausch von DMS und SO₂, sowie über die SO₂-Absorptionsrate in Wolken, im Niederschlag und im alkalinen Seesalzaerosol [Chameides und Stelson, 1992; Hegg, 1985].

Berresheim et al. [1995a] berechneten aus ihren an der Nordwestküste der U.S.A. gemessenen Daten (Kap. 4.3.5) die relative Verzweigung (branching ratio) des DMS-Abbaus in den additiven DMS+OH - Reaktionszweig zu 50%. Dies folgte aus der Annahme, dass der photostationäre Zustand erfüllt war und stimmte sehr gut mit dem Ergebnis überein, welches sich für gleiche Temperaturbedingungen (280 K) aus den kinetischen Daten von Abb. 42 ergibt (57%). Weiterhin folgte aus den Berechnungen, dass die Produktionsrate von DMSO

um 1-2 Grössenordnungen höher lag als die von MSA(g). Eine ähnliche Schätzung für die Produkt-ausbeute von H_2SO_4 aufgrund der vorliegenden Messdaten fällt relativ schwer, da hiermit weitere Unsicherheiten verbunden sind. Einerseits kann die Vorläufersubstanz SO_3 oder SO_2 gewesen sein, zum anderen bestand die Möglichkeit, dass ein unbestimmter Anteil von SO_2 nicht von DMS, sondern aus anthropogenen Quellen stammte. Da SO_2 nach dem Reaktionsschema von Berresheim et al. [1995a] nur im H-Abstraktionszweig gebildet wird, liess sich für die SO_2 -Produktausbeute lediglich ein Anteil von <50% folgern. Zusätzlich konnte aufgrund der Messdaten gezeigt werden, dass der Reaktionsweg über die Bildung von SO_3 unter den gegebenen Bedingungen zwar effizienter, aber für die *Gesamtumsetzung* von DMS relativ unbedeutend war. Auch die 1994 über der antarktischen Küste durchgeführten Messungen zeigten, dass sich in höheren Breitengraden die Produktausbeute von H_2SO_4 bei der DMS-Oxidation zugunsten anderer Endprodukte wie MSA und DMSO_2 verschiebt (Kap. 4.3.6). Da neben H_2SO_4 auch diese Produkte unter atmosphärischen Bedingungen einen relativ niedrigen Dampfdruck haben (Tab. 2), stellt sich heute zunehmend die Frage, ob und in welchem Ausmass MSA und DMSO_2 ebenfalls zur Bildung von Aerosolpartikeln und zum Aerosolgrössenwachstum beitragen.

Die in diesem Abschnitt vorgestellte Diskussion macht deutlich, dass ein besseres Verständnis des Mechanismus der DMS-Oxidation noch weiterer Forschungen sowohl im Rahmen von kinetischen Studien als auch von Feldmessungen bedarf. Für Feldmessungen unerlässlich ist dabei die fortschreitende Entwicklung und Anwendung neuer empfindlicher Messmethoden mit hoher Zeitauflösung (wie z.B. die von Berresheim und Eisele entwickelten SI/CI/MS-Methoden) sowie die gleichzeitige Erfassung einer breiten Palette von Zwischen- und Endprodukten der atmosphärischen DMS-Oxidation.

7. MÖGLICHE AUSWIRKUNGEN AUF DAS GLOBALKLIMA

7.1. Der atmosphärische Schwefelkreislauf und die Gaia-Hypothese

Lovelock [1972] und Lovelock und Maroulis [1974] postulierten in der von ihnen aufgestellten Gaia-Hypothese, dass sich die Biosphäre nicht lediglich passiv an ihre Umgebung anpasst, sondern in ihrem eigenen Interesse eine aktive Kontrolle über die

gegenwärtigen Lebensbedingungen auf der Erde ausübt. Die natürliche Atmosphäre dient in diesem Prozess der Biosphäre, wobei die Luft die Rolle eines Arbeitsmediums übernimmt, in dem jedem Gas eine bestimmte Rolle zukommt. Hauptzweck dieses miteinander verflochtenen Systems ist die Erstellung und Bewahrung optimaler thermostatischer Bedingungen durch und für die Biosphäre. Als Beispiel führt Lovelock den CO₂-Kreislauf an. Die Entfernung von CO₂ aus der Atmosphäre wird nahezu vollständig durch biologische Prozesse kontrolliert. Ohne diese Senke würde der CO₂-Pegel in der heutigen Atmosphäre auf mehr als 1% ansteigen. Vom Beginn der ersten Lebensformen bis heute hat sich der CO₂-Pegel von 30% auf etwa 300 ppmv verringert, also um drei Größenordnungen. Lovelock vermutet, dass die biologische Senke für CO₂ heute nahe an ihrer vollen Kapazität arbeitet.

Shaw [1983; 1987] wies als erster auf die Sensitivität des globalen Strahlungshaushalts gegenüber Veränderungen im atmosphärischen Massenbudget von sub- μm -Sulfatpartikeln hin. Inspiriert von den Leitgedanken der Gaia-Hypothese machte er darauf aufmerksam, dass Aerosolpartikel mit einem Radius im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts aufgrund von Resonanzwechselwirkung eine sehr hohe Lichtstreuungseffizienz besitzen und zudem im Vergleich zu allen anderen Partikeln im atmosphärischen Aerosolensemble auch eine maximale Lebensdauer aufweisen (etwa 1 Monat in der freien Troposphäre). Er sah diesen vermeintlichen Zufall unter dem Gesichtspunkt der in der Gaia-Hypothese beschriebenen "biokontrollierten Thermostase" des terrestrischen Klimas. Als Hauptquelle für biogenes Sulfat vermutete er die atmosphärische Oxidation von DMS und OCS. Für die gesamte in einer atmosphärischen Säule vorliegende biogene Sulfatmasse berechnete Shaw eine klimatische Abkühlungseffizienz von $2\text{-}7 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Für eine entsprechende Massensäule von CO₂ ergibt sich im Vergleich eine um 5 Größenordnungen niedrigere Erwärmungseffizienz. Daraus folgert Shaw, dass eine bereits geringe Zunahme des atmosphärischen Massenbudgets von biogenem Sulfat eine Verdopplung des CO₂-Budgets und deren Wirkung (1-4 °C Erwärmung) vollkommen kompensieren könnte.

Im Sinne der Gaia-Hypothese führte Meszaros [1988] Shaw's Ideen noch weiter aus. Er argumentierte qualitativ, dass biogene Sulfatpartikel nicht nur eine signifikante direkte Streuung der solaren Strahlung bewirken, sondern auch durch ihre Aktivierung als CCN-Partikel eine wichtige indirekte Rolle bei der Stabilisierung des Klimas durch die Biosphäre einnehmen. Der *indirekte* Effekt besteht dabei zum einen in der durch Wolkenbildung hervorgerufenen Rückstreuung solarer Strahlung und zum anderen in der

Bedeutung von Wolken und Niederschlag für den globalen Wasserkreislauf. Es erschien demnach denkbar, dass die Biosphäre durch Emission von CCN-bildenden Schwefelgasen auch *aktiv* für eine grossräumige Verteilung von Wasser sorgt, was sie letztendlich zum Überleben braucht.

Wie dieser kurze Rückblick zeigt, förderten die Thesen Lovelock's bereits in diesen früheren Studien eine zunehmende Erkenntnis der engen Zusammenhänge zwischen dem natürlichen, biogenen Schwefelkreislauf, dem globalen Klima und den damit verbundenen potentiellen Rückkopplungseffekten. Daraus ergab sich zwangsläufig auch die Frage nach den Auswirkungen anthropogener Schwefelemmissionen auf das Globalklima. Im Hinblick auf diese Frage modellierten Twomey et al. [1984] die relativen Auswirkungen einer zunehmenden Luftverschmutzung durch Sulfat- und Russpartikel auf die globale Albedo von Wolken. Frühere Arbeiten [Twomey, 1974; 1977] hatten bereits die besondere Bedeutung der atmosphärischen CCN-Verteilung für die planetarische Albedo hervorgehoben. Auch konnte in ersten Modellansätzen gezeigt werden, dass sich Variationen der Anzahl- und Grössenverteilung von Aerosolpartikeln auf den Nettofluss der solaren Energie an der Obergrenze der Atmosphäre relativ stärker in Gegenwart von Stratuswolken als bei einer wolkenlosen Atmosphäre auswirken [Grassl, 1988; Newiger, 1985].

Für eine Zunahme der mittleren globalen CCN-Konzentration (gegenwärtig etwa 125 cm^{-3}) um eine Grössenordnung (Faktor 10) prognostizierten Twomey et al. [1984] eine entsprechende Zunahme der planetarischen Albedo um 0.1. Die Autoren zeigten auch, dass insbesondere die Reflektivität von "dünnen" (Stratus-) Wolken bei einer entsprechenden Erhöhung der optischen Wolkendicke ansteigt. Die mit zunehmender Luftverschmutzung ebenfalls ansteigende Strahlungs*absorption* durch Wolken aufgrund höherer Russkonzentrationen in den Wolkentröpfchen (positiver Klimaeffekt) ist nach Twomey et al. [1984] vergleichsweise unbedeutend. Für eine Verdopplung der globalen CCN-Konzentration finden die Autoren eine Erhöhung der planetarischen Albedo um 0.016 (ca. 4-5%). Bereits eine Albedozunahme um 2% würde genügen, um den durch CO_2 -Verdopplung hervorgerufenen Treibhauseffekt vollständig zu kompensieren.

7.2 Der Indirekte Klimaeffekt: DMS, Sulfataerosol und Wolkenalbedo

Nach heute vorliegenden Satellitenmessungen beträgt der im Jahresmittel in die Erdatmosphäre einfallende solare Strahlungsenergiefluss 343 W m^{-2} (= 1/4 der Solar-konstante) und der davon rückgestreute Anteil 106 W m^{-2} . Daraus folgt für die planetarische Albedo ein Wert von etwa 0.3 [Ramanathan, 1988]. Die Rolle der Wolken im atmosphärischen Strahlungshaushalt stellt dabei eine der grössten Unsicherheitsfaktoren in heutigen Klimavorhersagemodellen dar [Cess et al., 1990]. Wie bereits früher erläutert wurde (Kap. 2.4 und 6), ist die Chemie des atmosphärischen Schwefels eng mit der Produktion von CCN-Partikeln und Wolkenröpfchen verknüpft, hauptsächlich über die Bildung von H_2SO_4 in der Gas- und Flüssigphase. Wolkenbildende CCN-Partikel bestehen hauptsächlich aus Sulfat und haben einen typischen Radius von $0.05\text{-}1.0 \mu\text{m}$ [Twomey, 1971]. Binäre Nukleation von Schwefelsäure und Wasserdampf (unter möglicher Beteiligung von NH_3) führt zunächst zur Bildung von Kondensationskeimen (CN) im sub-nanometer-Grössenbereich. Diese können dann durch weitere Anlagerung der beteiligten Gase zu CCN anwachsen. Die aus der Kondensation resultierende Tröpfchengrössenverteilung ist im wesentlichen eine Funktion der CCN-Konzentration bei gegebener Wasserdampfübersättigung [Hobbs, 1993; Pruppacher und Klett, 1978]. Die Anzahldichte und reflektive Oberfläche der Tröpfchen bestimmt wiederum den von der Wolke zurückgestreuten solaren Strahlungsfluss. Über diesen Mechanismus besteht also ein indirekter Zusammenhang zwischen dem atmosphärischen Schwefelkreislauf und der Wolkenalbedo und damit dem Globalklima. Die dafür heute übliche englische Bezeichnung "indirect climate/radiative forcing" wird im folgenden Text als *indirekter Klimaeffekt* (oder *indirekter Strahlungsantrieb*) bezeichnet.

Ein möglicher Zusammenhang zwischen der Emission von DMS durch ozeanisches Phytoplankton und der Produktion von CCN in der marinen Atmosphäre wurde zuerst von Nguyen et al. [1983] erkannt. Bereits Mitte der 80er Jahre belegten Messungen von Bigg et al. [1984] und Ayers et al. [1986] in Australien, dass zwischen der ozeanischen Emission von DMS und der Anzahl und Verteilung von Aitkenkernen über dem südlichen Ozean eine enge Korrelation besteht. Mehrjährige Messungen von Bigg et al. [1984] zeigten eindeutig eine jahreszeitliche Variation der CN-Anzahldichte mit der solaren Strahlung (Maximum im Südsommer, Minimum im Winter), was auf eine biogene Quelle und photochemische Entstehung der gemessenen Aitkenkerne hindeutet. Dies wurde weiter belegt durch die Arbeiten

von Ayers et al. [1986], die aufgrund von chemischen Analysen der Partikel sowie von Niederschlagsproben einen hierzu analog ausgeprägten Jahresgang der MSA-Konzentration nachwiesen, was die mögliche Bedeutung von DMS-Emissionen für die Aitkenkernpopulation unterstrich. Flugzeugmessungen von Bigg et al. zeigten weiterhin, dass bei relativ hohen Sulfatpartikelkonzentrationen in der maritimen Grenzschicht auch relativ hohe Partikelkonzentrationen oberhalb der Wolkenschicht vorlagen. Dies liess vermuten, dass die in der freien Troposphäre gebildeten Partikel aufgrund ihrer langen Lebensdauer ein Reservoir aus biogenen Aitkenkernen darstellen, die z.B. nach Niederschlagsereignissen zur Wiederauffüllung der Aerosolpopulation in der unteren Troposphäre dienen können.

Die bis zu dieser Zeit vorliegenden Erkenntnisse deuteten also auf zwei wesentliche klimatisch bedeutsame Zusammenhänge hin: 1. DMS-Emissionen bilden die potentiell wichtigste Quelle für natürliche CCN über den Ozeanen (und somit auch über weiten Teilen der Erdoberfläche), und 2. CCN-Effekte auf den globalen Strahlungshaushalt könnten andererseits die DMS-Produktion durch Phytoplankton beeinflussen. Basierend auf diesen Überlegungen stellten Charlson et al. [1987] die Hypothese auf, dass beide Prozesse durch einen möglichen Rückkopplungskreislauf miteinander verbunden sind. Abb. 45 zeigt eine schematische Darstellung dieser DMS-CCN-Klimahypothese. Im Sinne der Gaia-Hypothese postulierten die Autoren eine mit diesem Kreislauf verbundene *aktive* Klimaregulierung durch die marine Biosphäre. Diese besteht darin, dass DMS-emittierende Meeresalgen eine temperaturstabilisierende Wirkung auf das ozeanische und damit auch globale Klima ausüben. Demnach wird vorgeschlagen, dass die Erwärmung der marinen Grenzschicht und der Meeresoberfläche durch direkte Sonneneinstrahlung (und auch durch den Treibhauseffekt) die biologische Produktion und Emission von DMS anregt. Als Folge der somit erhöhten DMS-Emissionsrate steigt auch die Bildungsrate für CCN, wodurch sich bei konstantem Flüssigwassergehalt der effektive Radius von Wolkentröpfchen verkleinert, was andererseits die reflektierende Oberfläche und damit die Wolkenalbedo erhöht. Dies wiederum vermindert die auf die Meeresoberfläche einfallende Strahlung und hat einen abkühlenden Effekt zur Folge, der die DMS-Produktion verlangsamt. Diesem negativen Strahlungsantrieb entspricht in Abb. 45 ein negatives Vorzeichen in der ovalen, mit "Production of DMS" bezeichneten Box. Wie weiter unten noch ausgeführt wird, deuteten nachfolgende Studien jedoch auch auf die Möglichkeit eines positiven Klimaeffekts (positives Vorzeichen) oder auch auf das Fehlen eines entsprechenden Effekts (Nullsymbol) hin.

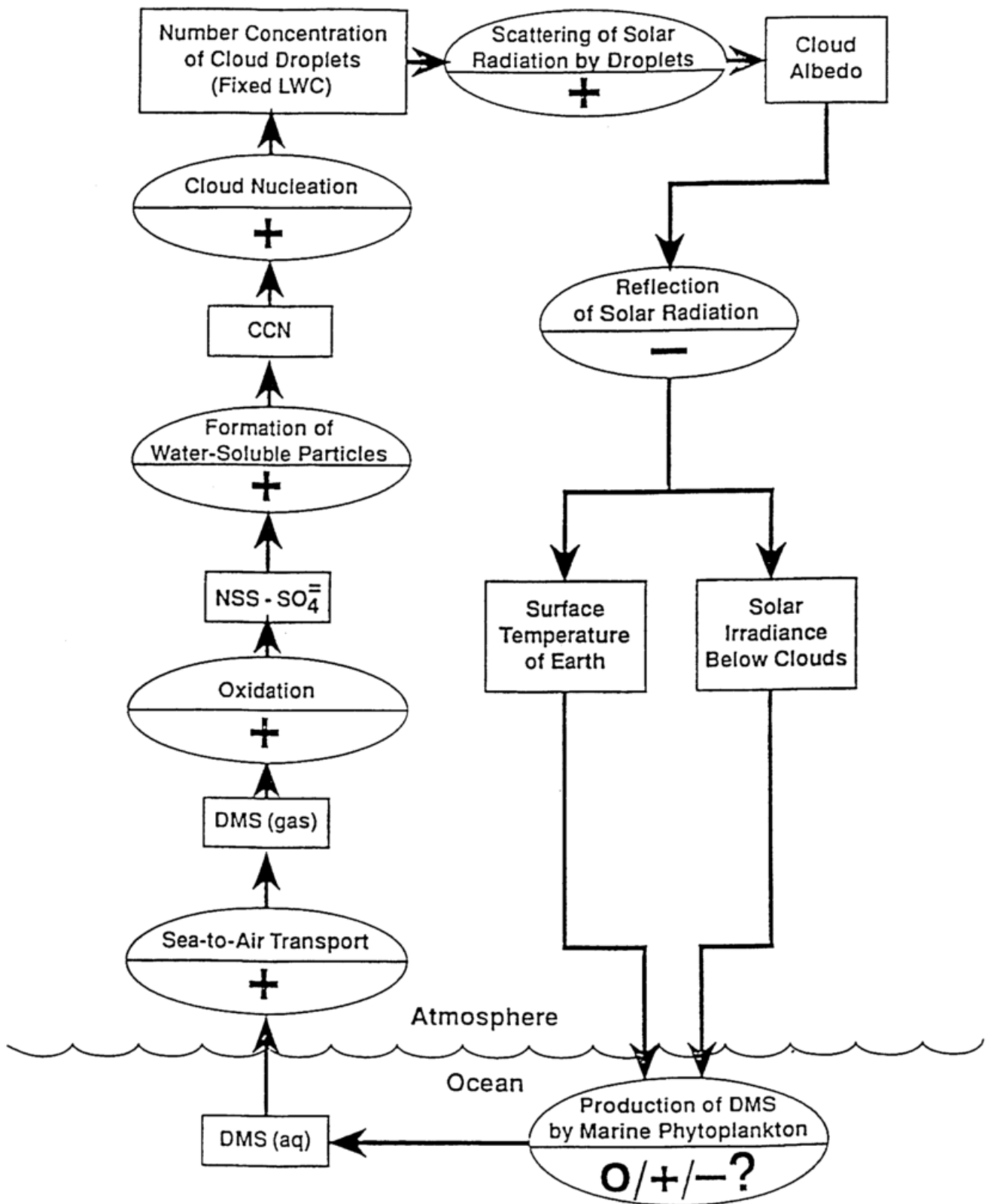


Abb. 45: Schematische Darstellung der von Charlson et al. [1987] postulierten Hypothese (s. Text); hinzugefügt ist die Möglichkeit, dass keine Rückkopplung besteht (Null-Symbol). Das jeweils in einer Ellipse eingetragene Vorzeichen beschreibt die Reaktion in der nachfolgenden Box auf eine Änderung in der vorhergehenden Box [Charlson, 1993].

Charlson et al. [1987] schätzten, dass im Jahresmittel etwa 45% der Ozean- und 31% der gesamten Erdoberfläche von marinen stratiformen Wolken bedeckt sind. Ein Anstieg der CCN-Population bewirkt insbesondere bei diesen Wolkenarten eine Erhöhung der reflektiven Tröpfchenoberfläche (bei Verkleinerung des mittleren Tröpfchenradius' und konstantem Flüssigwasseranteil). Dabei ist die Tröpfchenanzahldichte N näherungsweise proportional zur CCN-Konzentration ($N \sim [\text{CCN}]$; Gl. 9-1 und 13-41 in: Pruppacher und Klett [1978]). Charlson et al. quantifizierten ihre Hypothese an einem fiktiven Beispiel. Sie berechneten, dass sich bei einem Anstieg der CCN- bzw. der Tröpfchenpopulation maritimer Stratuswolken um 30% deren mittlerer Tröpfchenradius um 10% reduziert, wodurch sich die planetarische Albedo im Mittel um 0.005 erhöht. Im Unterschied zu Twomey et al. [1984] nahmen Charlson et al. in ihren Berechnungen einen mittleren globalen Zenitwinkel von $\theta = 60^\circ$ (statt 0°) und eine reflektierende Ozeanoberfläche (statt einer schwarzen Oberfläche) an. Bei einer Zunahme der Konzentration um 30% ergibt sich nach Charlson et al. [1987] aus der *direkten* Strahlungstreueung durch die CCN-Partikel eine Erhöhung der planetarischen Albedo um lediglich 0.00023, also etwa nur 5% der *indirekten*, über die Wolkenalbedo vermittelten Zunahme.

Charlson et al. leiteten aus ihrem Beispiel weiterhin ab, dass im Falle einer solchen Zunahme ($\Delta N/N = 30\%$) die mittlere globale Oberflächentemperatur der Erde um -1.3°C abnehmen würde. Dies entspricht einer negativen Änderung des solaren Nettostrahlungsflusses an der Obergrenze der Atmosphäre (ΔF_w , auch als solarer Strahlungsantrieb, "solar radiative forcing", bezeichnet) von etwa -2 W m^{-2} [Charlson et al., 1992]. Dieser globale Strahlungsantrieb ergibt sich aus Berechnungen der Albedoänderung an der Wolkenobergrenze (ΔA_{wo}) im $0.5\text{-}0.7 \mu\text{m}$ Bereich, abgeleitet aus der Änderung der optischen Dicke D_{mst} mariner stratiformer Wolken als Funktion von ΔN . Gleichzeitig wurde angenommen, dass sich Änderungen von N nicht auf den Flüssigwasseranteil L auswirken ($L = \text{const.}$). Es gelten folgende Beziehungen [Twomey, 1977; 1991; Charlson, 1992]:

$$A_{wo} = \frac{\beta(\theta) D_{mst}/\cos\theta}{1 + \beta(\theta) D_{mst}/\cos\theta} \quad (7)$$

$$D_{mst} = \pi r_c^2 Q_{ex} N z_w \quad (8)$$

$$L = 4/3 \pi r_e^3 N \quad (9)$$

Hierbei ist θ der Zenitwinkel zur Sonne, $\beta(\theta)$ der Bruchteil der unter dem Winkel θ auf die Wolke einfallenden und nach oben zurückgestreuten solaren Strahlung, r_e der mittlere effektive Tröpfchenradius, Q_{ex} die nach der Mie-Theorie berechnete mittlere Extinktionseffizienz (≈ 2 für $r_e > 0.5 \mu\text{m}$), z_w die geometrische Wolkendicke und D_{mst} die optische Dicke mariner Stratuswolken. Aus Gl. (8) und (9) folgt:

$$D_{mst} = \pi Q_{ex} z_w (3L/4\pi)^{2/3} N^{1/3} \quad (10)$$

Damit lässt sich A_{wo} für gegebene Werte von z_w , L und N näherungsweise (mit einem Fehler von weniger als 20%) bestimmen. Die Änderung der Albedo an der Atmosphärenobergrenze über der Stratusschicht ergibt sich aus

$$\Delta A_{ao} = 0.8 \Delta A_{wo} \quad (11)$$

Der relativ geringere Wert für ΔA_{ao} resultiert aus einem Strahlungsverlust oberhalb der Wolkenschicht aufgrund der Absorption sichtbaren Lichts durch Ozon bei $0.6 \mu\text{m}$. Der durch ΔN bewirkte globale Strahlungsantrieb lässt sich schliesslich nach folgender Beziehung berechnen:

$$\Delta F_w = -1/4 F_{ao} f_{mst} \Delta A_{ao} \quad (12)$$

Dabei repräsentiert der Term $1/4 F_{ao}$ den global gemittelten solaren Energiefluss an der Atmosphärenobergrenze ($1/4$ der Solarkonstante = 343 W m^{-2}), und f_{mst} ist der Bruchteil der Erdoberfläche, der mit marinen stratiformen Wolken bedeckt ist (0.31).

Das von Charlson et al. berechnete Beispiel legt nahe, dass allein durch die DMS-CCN-Klimakopplung ein grosser Teil des durch anthropogenes CO_2 ($+1.5 \text{ W m}^{-2}$) und andere Gase ($+0.95 \text{ W m}^{-2}$) bewirkten Treibhauseffekts kompensiert werden könnte [IPCC, 1990]. Da etwa ein Drittel der Erdoberfläche von marinen Stratuswolken bedeckt ist, folgerten Charlson et al., dass DMS-Emissionen in vorindustrieller Zeit bedeutende Auswirkungen auf das Globalklima hatten und dass der damit verbundene indirekte Effekt auch heute noch für das

Klima der unbelasteten marinen Atmosphäre von grosser Bedeutung ist.

In Ergänzung der Hypothese von Charlson et al. führte Albrecht [1989] an, dass eine Erhöhung der Anzahldichte mariner CCN (ΔN positiv) nicht nur eine Zunahme der Wolkenalbedo, sondern auch eine Zunahme im Bedeckungsgrad der marinen Atmosphäre mit tiefliegenden Stratuswolken zur Folge hätte. Er argumentierte, dass ein positives ΔN bei konstant bleibendem Flüssigwasseranteil zu einem Rückgang der Niederschlagsrate ("reduction in drizzle") aus Stratuswolken führt. Daraus ergäbe sich eine längere Lebensdauer und dichtere geographische Verteilung von Stratuswolken. Dies wiederum hätte eine grossräumige Zunahme der Wolkenalbedo über den Ozeanen zur Folge, die sich zu dem von Charlson et al. berechneten mikrophysikalischen Effekt (vergrösserte Streuungsoberfläche aufgrund kleinerer Tröpfchenradien) addiert. Eine Zunahme des Bedeckungsgrades um nur 4% erhöht nach Albrecht [1989] die planetarische Albedo in gleichem Umfang wie die von Charlson et al. angenommene Zunahme der CCN-Konzentration um 30%. Andererseits berechnete Slingo [1990] unter Anwendung eines dreidimensionalen GCM-Modells ("general circulation model") eine hierfür erforderliche Zunahme des Bedeckungsgrades von 15-20%.

Die von Charlson et al. [1987] aufgestellte Hypothese fand in der Fachliteratur grosse Beachtung und Kritik und ist auch heute noch Gegenstand vieler Diskussionen und experimenteller Untersuchungen, denen zahlreiche Übersichtsartikel [z.B. Georgii, 1990] und sogar ein eigenes Buch gewidmet wurden [Restelli und Angeletti, 1993]. Es war vor allem Schwartz [1988], der die Hypothese in ihrer Substanz in Frage stellte. Er argumentierte, dass neben dem aus DMS entstandenen SO_2 auch anthropogenes SO_2 eine Zunahme von CCN-Partikeln in der Atmosphäre bewirken müsste. Dies aber hätte gerade in der Nordhemisphäre in den letzten 100 Jahren zu bedeutenden Klimaänderungen führen müssen aufgrund von entsprechenden Differenzen in 1. der Wolkenalbedo und 2. der mittleren Oberflächentemperatur zwischen den beiden Hemisphären. Nach Schwartz' eigener Interpretation sind solche Differenzen jedoch aus den klimatologischen Daten nicht erkennbar. Daraus folgerte er, dass anthropogene, H_2SO_4 -produzierende Schwefelemissionen und damit auch marine DMS-Emissionen bisher keinen signifikanten Effekt auf das Globalklima hatten.

Mehrere Autoren widersprachen Schwartz' Argumentation (siehe die Ausgaben von *Nature* vom 10. und 17. August, 1989), wobei sie besonders betonten, dass die Beziehung zwischen der anthropogenen Schwefelquellstärke und der Anzahldichte von CCN-Partikeln in der Atmosphäre keineswegs linear ist. Dies beruht vor allem darauf, dass mit steigender

Anzahldichte auch die Gesamtoberfläche der Partikel wächst, auf der sich H_2SO_4 sowie nicht-oxidiertes SO_2 anlagern. Es werden somit immer weniger *neue* CCN-Partikel gebildet. Der Prozess der Partikelbildung aus der Gasphase ("gas-to-particle conversion") ist in diesem Falle selbst-limitierend. Man schätzt, dass nur etwa 6% des anthropogenen SO_2 zu neuen CCN-Partikeln umgesetzt werden, während mindestens 50% durch trockene Deposition über den Kontinenten bereits aus der Atmosphäre entfernt wird (Tab. 4). Der Rest lagert sich an bereits existierende Partikel an und/oder wird in atmosphärischen Hydrometeoren oxidiert [Langner et al., 1992]. Im Gegensatz dazu stellen ozeanische DMS-Emissionen eine über beide Hemisphären weit verbreitete Quelle dar, und die DMS-Oxidation kann in der unbelasteten marinen Atmosphäre bedeutend zur Bildung neuer CCN beitragen, da hier die Oberflächenkonzentration des bereits existierenden Aerosols relativ gering ist. Twomey [1991] schätzt, dass unter solchen Bedingungen bereits eine CCN-Zunahme von $\Delta N = 1 \text{ cm}^{-3}$ die Wolkenalbedo um etwa 0.01 erhöhen kann.

Die weitere Kritik an der Schwartz'schen Argumentation stützte sich im wesentlichen auf folgende Aussagen: Die vorliegenden Temperaturdaten sind nicht eindeutig. Je nach dem betrachteten Zeitraum ergeben sich Trendunterschiede zwischen Nord- und Südhemisphäre oder auch nicht. Die Daten eignen sich daher nicht als Test für die obige Hypothese. Dies gilt auch für Messreihen über Trends in der Wolkenalbedo in beiden Hemisphären. Ausserdem ist zu bedenken, dass neben dem Tröpfchenradius auch der Flüssigwassergehalt einen Einfluss auf die Wolkenalbedo hat. Gleichzeitige Unterschiede in beiden Parametern könnten möglicherweise einen interhemisphärischen Unterschied in der Wolkenalbedo verdecken [Slingo, 1988]. Allerdings fanden Parungo et al. [1994] aus langjährigen Messreihen der Wolkenbedeckung über den Ozeanen einen unterschiedlichen Trend für beide Hemisphären, was die Kritik an Schwartz bekräftigt. Danach erhöhte sich zwischen 1930 und 1981 der Bedeckungsgrad um 5.8% in der Nord- und 2.9% in der Südhemisphäre. Kürzlich stellten auch Schwartz selbst und Mitarbeiter [Hunter et al., 1993] anhand von Temperaturdaten fest, dass die Nordhemisphäre eine relativ geringere sommerliche Erwärmungsrate aufweist als die Südhemisphäre. Sie führten dies jedoch hauptsächlich auf den *direkten* Klimaeffekt durch anthropogenes Sulfataerosol zurück (s. Kap. 7.3).

Allgemeine Anerkennung fand die DMS-CCN-Klimahypothese dafür, dass sie die engen Kopplungen zwischen biologischen, physikalischen und chemischen Prozessen im natürlichen Schwefelkreislauf aufzeigte und deren potentielle Bedeutung für das globale Klima

hervorhob. Jedoch stiess der eher philosophische Aspekt der Hypothese, der dem Phytoplankton eine aktive Rolle bei der Gestaltung des Globalklimas zuschrieb, bei den meisten Fachkollegen auf Ablehnung. Auch Charlson selbst modifizierte später die Hypothese in diesem Punkt, wie im folgenden noch besprochen wird. Caldeira [1989] argumentierte in diesem Sinne, dass sehr hohe DMS-Emissionsraten insbesondere bei der Konsumierung des Phytoplanktons durch Zooplankton (Aufplatzen von Planktonzellen) oder bei dessen Absterben ("senescence") auftreten, was einer solchen aktiven Rolle widerspricht. Auch war bereits bekannt, dass *Phaeocystis pouchetii* und andere DMS-emittierende Algen kalte Gewässer bevorzugen, was eher auf eine passive Adaption schliessen liess. Nach Caldeira liegt die evolutionäre Stabilität der DMS-Emission hauptsächlich darin begründet, dass sie infolge des Metabolismus' des Phytoplanktons bei der Osmoregulation auftritt, bei der DMS als Abfallprodukt aus DMSP entsteht.

Trotz solcher berechtigten Zweifel wiesen andere Autoren (z.B. Slingo [1988]) aber auch auf den stimulierenden Wert der von Charlson et al. aufgestellten Hypothese hin, insbesondere im Hinblick auf die Notwendigkeit eines besseren Verständnisses der Kopplungen zwischen Strahlungshaushalt, Wolkenbildung und atmosphärischem Schwefelkreislauf. Ein tieferes Verständnis dieser Prozesse dient nicht nur der Modellierung zukünftiger Klimaszenarien, sondern bildet auch eine wichtige Grundlage für die weitere Entschlüsselung des Paläoklimas der Erdatmosphäre. Ein Beispiel hierfür bildet die Studie von Rampino und Volk [1988] zur klimatischen Entwicklung nach dem Übergang von der Kreidezeit zum Tertiär ("K/T boundary"; vor ca. 65 Mio. Jahren), der durch ein weltweites Massensterben von Organismen (z.B. Dinosaurier) gekennzeichnet war. Da hierbei auch alle kalziumhaltigen Meeresalgen fast vollständig ausstarben, schlossen die Autoren auf eine entsprechende Reduzierung der DMS-Emissionen und damit auch der CCN-Population über den Weltmeeren und folgerten daraus einen Anstieg der globalen Mitteltemperatur um mindestens 6°C für die nachfolgende Zeitperiode. Dass eine solche globale Erwärmung tatsächlich stattgefunden hat, konnte jedoch bisher noch nicht eindeutig bestätigt werden.

Eine Verifizierung der von Charlson et al. [1987] aufgestellten Hypothese oder zumindest einzelner mechanistischer Komponenten (Abb. 45) durch Feldmessungen unter realen atmosphärischen Bedingungen erwies sich bisher als sehr schwierig. Vor allem drei Aspekte in diesem Mechanismus sind noch mit grossen Unsicherheiten behaftet: 1. die Wirkung von Strahlungs- und Temperaturänderungen auf die DMS-Produktion und Emission

im Oberflächenwasser, 2. der Effekt der CCN-Konzentration auf die Wolkenalbedo und 3. der Mechanismus der DMS-Oxidation, insbesondere die Produktausbeute von H_2SO_4 .

Nach Liss et al. [1993] gibt es bis heute noch keinen Beweis, dass bei einer Erhöhung der Seewassertemperatur auch die DMS-Produktionsrate zunimmt. Ein Fehlen dieser Kopplung wäre durch eine Null in Abb. 45 dargestellt und widerspräche damit der postulierten aktiven Einflussnahme des Phytoplanktons auf das Klima. Bates et al. [1987] präsentierten eine lineare Beziehung zwischen zehn in verschiedenen Breitengraden und Jahreszeiten ermittelten DMS-Emissionsraten und den gleichzeitig gemessenen solaren Strahlungsflüssen. Andere Messdaten deuteten auf eine ebenfalls lineare Beziehung zwischen den relativen jahreszeitlichen Änderungen der Strahlung und des DMS-Flusses sowie zwischen DMS-Fluss und Aitkenkernkonzentration hin. Jedoch lagen all diesen statistischen Beziehungen nur sehr wenige Messdaten zugrunde, so dass die damit verbundenen Unsicherheiten keine gesicherten Schlussfolgerungen zuließen. Auch bei anderen Feldexperimenten ergaben sich Indizien, die zwar mit der DMS-CCN-Klimahypothese vereinbar waren, aber aufgrund des meist unvollständigen Messprogramms keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Gültigkeit der Hypothese zuließen [z.B. Covert et al., 1992; Bates et al., 1989].

Coakley et al. [1987] wiesen anhand von Satellitenmessungen nach, dass die Reflektivität von marinen Stratuswolken durch Schiffsabgase beeinflusst werden kann. Oberhalb von Stratuswolken, unter denen Schiffe kreuzten, konnten sie eine Erhöhung der Strahlungsrückstreuung bei $3.7 \mu m$ feststellen, was nach ihren Berechnungen auf eine Verminderung des Wolkentröpfchenradius' schliessen liess. Gleichzeitig stellten sie eine, wenn auch geringe (1.6%) Zunahme der Reflektivität bei $0.63 \mu m$ fest und werteten diese als Beweis für die Abhängigkeit der Wolkenalbedo von der CCN-Anzahldichte. Nachfolgende in situ Messungen von Radke et al. [1989] bestätigten diese Ergebnisse.

Den bisher besten Beleg für eine DMS-CCN-Kopplung stellen die in Cape Grim (Tasmanien) durchgeführten Langzeitmessungen von Aerosol-MSA (als Tracer für DMS) und CCN-Konzentrationen dar [Ayers und Gras, 1991]. Beide Komponenten zeigten ausgeprägte Jahresgänge mit jeweils einem Maximum im Sommer. Auch eine enge Korrelation zwischen den Jahresgängen der DMS, MSA(p) und NSS-Konzentrationen [Ayers et al., 1991] sowie andererseits zwischen der optischen Dicke von Wolken und der CCN-Konzentration [Boers et al., 1994] wurden durch Langzeitmessungen an dieser Station nachgewiesen. Angesichts der in Kap. 6 beschriebenen Komplexität des Mechanismus der DMS-Oxidation wäre es

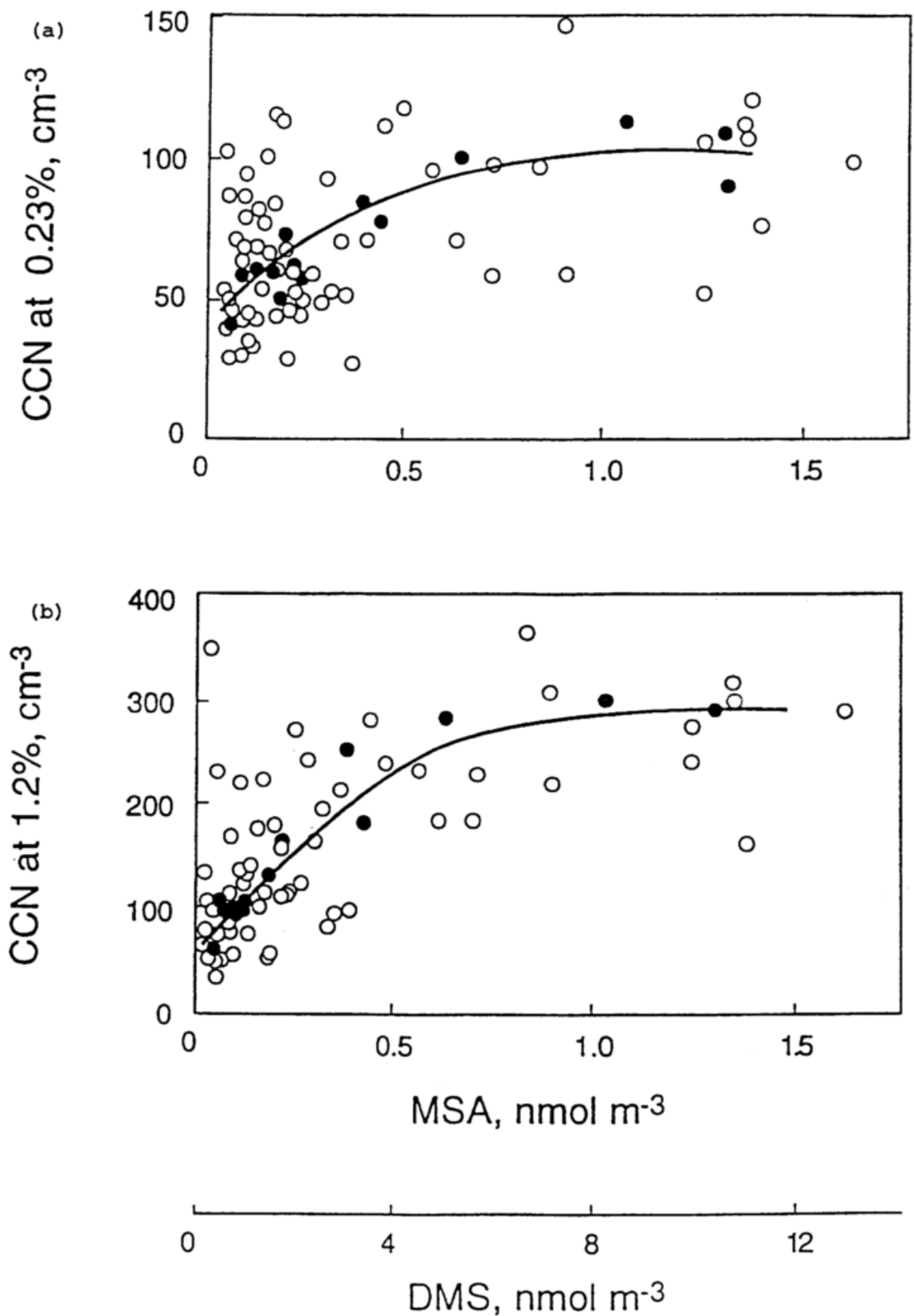


Abb. 46: Aus den Daten von Ayers und Gras [1991] abgeleitete Darstellung der CCN-Konzentration bei (a) 0.23 und (b) 1.2% Übersättigung als Funktion der MSA(p)-Konzentration im atmosphärischen Aerosol (stellvertretend für DMS als Ausgangsprodukt). Offene Symbole repräsentieren Einzelmessungen, gefüllte Symbole Monatsmittel [Charlson, 1993].

jedoch unzulässig, beim gegenwärtigen Stand unseres Wissens aus solchen Daten bereits auf eine allgemeine lineare DMS-CCN-Kopplung zu schliessen [Lawrence, 1993], auch wenn dies für den Einzelfall so erscheinen mag [Hegg et al., 1991; Russell et al., 1994; Andreae et al., 1995]. Diese Gefahr einer leichtfertigen Schlussfolgerung besteht vor allem dann, wenn ein relativ kleiner Datensatz vorliegt, wie die kürzlich erschienene Arbeit von Hegg [1994] zeigt. Bei der Zusammenfassung aller Daten aus vier früheren Messkampagnen (einschliesslich der oben zitierten Studie von Hegg et al. [1991]) fand Hegg im Gegensatz zu den Einzelstudien eine deutlich nicht-lineare Beziehung zwischen der Sulfatmassenkonzentration und der CCN-Anzahldichte. Eine Fusion der Cape Grim Daten nach Charlson [1993] ist in Abb. 46 dargestellt. Auch diese (Langzeit-) Daten zeigen deutlich die gute Korrelation zwischen den einzelnen Messgrössen, andererseits aber auch den nicht-linearen Charakter der DMS-CCN-Kopplung.

Worauf beruht diese Nicht-Linearität? Die oben genannte MSA(p)-CCN-Korrelation kann sich z.B. auch aus einer Anlagerung von MSA(g) an existierende CCN-Partikel ergeben, deren Hauptsubstanz aus einer anderen Quelle als der DMS-Oxidation stammt. Dies gilt ebenso für die Anlagerung von H_2SO_4 an bereits existierende Aerosolpartikel. In mariner Reinluft könnte feinverteilter Seesalzaerosol mit Partikeldurchmessern im sub- μm Grössenbereich diese Quelle darstellen [Mouri und Okada, 1993]. Die Anzahldichte dieser feinverteilten Seesalzpartikel nimmt exponentiell mit der Windgeschwindigkeit zu und kann bis zu 75% des "accumulation modes" repräsentieren [Andreae et al., 1995; O'Dowd und Smith, 1993]. In tropischen Breiten mit stark konvektiver Bewölkung wurde noch in 11 km Höhe ein Seesalzanteil von 40-60% für Aerosolpartikel im Grössenbereich 0.05-1 μm gemessen [Ikegami et al., 1994]. Dieselben Messungen sprechen auch für einen bedeutenden Einfluss von Seesalzaerosol auf die heterogene SO_2 -Oxidation in der (tropischen) freien Troposphäre. Spielt das Seesalzaerosol als CCN-Quelle also doch eine grössere Rolle als bisher angenommen?

Neben der Vielzahl der chemischen Reaktionswege im DMS-Abbaumechanismus (s. Kap. 6) sowie der Konzentration und Oberflächenverteilung des bereits in der Atmosphäre vorliegenden Sulfataerosols kann auch die Präsenz von Wolken zu einer Nicht-Linearität in der Bildung von CCN beitragen. Der bereits beschriebene Prozess der Flüssigphasenoxidation von $SO_2(aq)$ im Wolkenwasser in Verbindung mit einer nachfolgenden Verdampfung der Tröpfchen (Kap. 1.2) resultiert nach Schätzung mehrerer Autoren in einer für die Aktivierung

als CCN idealen Grössenverteilung von Sulfataerosol [Saxena und Grovenstein, 1994; Lelieveld und Heintzenberg, 1992; Hegg et al., 1990]. Ausserdem wird hierbei auch das Wasserdampfübersättigungsfeld zugunsten einer CCN-Bildung positiv beeinflusst. Solche Mechanismen könnten eine Erklärung bieten für bisherige Beobachtungen hoher CCN-Levels in der näheren Umgebung von Wolken [Schäfer and Georgii, 1994; Perry und Hobbs, 1994; Hoppel et al., 1994; Hudson and Frisbie, 1991; Hegg et al., 1990].

Die Effizienz der DMS-CCN-Kopplung im Hinblick auf die CCN-Produktausbeute wurde in mehreren Modellstudien überprüft. Verschiedene Anfangsbedingungen über den Mechanismus der DMS-Oxidation sowie die Nukleations- und Grössenwachstumsrate von CN-Partikeln führten dabei zu unterschiedlichen Ergebnissen. Wie in Kap. 6 erläutert wurde und Modellrechnungen von Lin, Berresheim und Mitarbeitern [1992] sowie von Lin und Chameides [1993] zeigen, hängt der Grad der Kopplung zwischen DMS-Quellstärke und CCN-Produktion sehr stark von den Reaktionswegen ab, die zur Bildung von H_2SO_4 führen. Die Berechnungen von Lin und Mitarbeitern zeigten eine nur geringe CCN-Ausbeute, wenn SO_2 das dominante Zwischenprodukt ist, da SO_2 sehr effektiv vom alkalischen Seesalzaerosol ausgewaschen wird. In Reinluftgebieten ist auf diese Weise eine signifikante Neubildung von CCN-Partikeln nur möglich, wenn die bereits existierende CCN-Konzentration kleiner als etwa 1 cm^{-3} beträgt. Ist andererseits SO_3 das dominante Zwischenprodukt, dann ergeben die Berechnungen wegen der schnellen Reaktion von SO_3 mit Wasserdampf (Abb. 4, Kap. 2.4) eine relativ hohe Bildungsrate für H_2SO_4 und eine CCN-Ausbeute von etwa 24 cm^{-3} pro Tag. Raes et al. [1993] weisen in einem alternativen Modellansatz auf die Möglichkeit hin, dass in Reinluftgebieten die Mehrzahl neu gebildeter CCN-Partikel nach konvektivem Transport von DMS in der freien Troposphäre entsteht, was auch bereits frühere Feldmessungen andeuteten [z.B. Berresheim et al., 1990; Bigg et al., 1984]. Allerdings zeigen Messungen von Andreae, Berresheim und Mitarbeitern [1988], Ockelmann [1988], Wolz [1992] und Thornton et al. [1996] auch deutlich, dass sich (zumindest in der Nordhemisphäre) anthropogene SO_2 -Emissionen in der freien Troposphäre über weite Ozeanregionen ausbreiten und dadurch ebenfalls eine bedeutende Quelle für Sulfataerosol in diesen Höhen darstellen können (s. Kap. 4.3.2). Ein wiederum anderer Modellansatz von Hegg [1990] geht davon aus, dass das Wachstum von CCN in der marinen Gasphase zu langsam verläuft, als dass die daraus resultierenden Partikelgrössen zur Bildung von Stratuswolkenröpfchen ausreichen. Hegg folgert aus seinen Berechnungen, dass nur ein Zusammenwachsen dieser Partikel mit

Sulfatmasse, die in Cumuluswolken durch Flüssigphasenoxidation von SO_2 gebildet wird, genügend grosse Partikel (Trockenradius etwa 24 nm) zur Aktivierung von Stratuswolken-tröpfchen bilden kann.

Die in Cape Grim gewonnenen Daten unterstützen indirekt die Hypothese von Charlson et al. [1987] im Hinblick auf eine klimastabilisierende Wirkung von DMS-Emissionen (negatives Vorzeichen in Abb. 45). Andererseits deuten Messungen von MSA und NSS-Konzentrationen in antarktischen Eisbohrkernen auf den gegenteiligen Effekt hin, nämlich eine mögliche destabilisierende Rückkopplung, welche eine Klimaveränderung noch weiter verstärken könnte (positives Vorzeichen in Abb. 45; Legrand et al. [1991; 1988]). Im Vostok-Eisbohrkern, der heute eine Zeitspanne von mehr als 200,000 Jahren umfasst, wurden für die letzten zwei Eiszeiten die jeweils höchsten MSA und NSS-Werte gemessen (mit zunehmenden Trends zum Ende der jeweiligen Eiszeit), während hierfür nach der Hypothese von Charlson et al. [1987] die niedrigsten Werte zu erwarten gewesen wären. Es ist möglich, dass die hier festgestellten Zunahmen der Konzentrationen aufgrund einer geographischen Umverteilung der Meeresplanktonarten im Südpolarmeer zustande kamen, da die Hauptemittenten von DMS kalte Gewässer bevorzugen. Andererseits ist bisher noch schwer abzuschätzen, inwiefern die gemessenen Konzentrationsänderungen auf veränderte Depositionsraten des Aerosols und/oder Schneeakkumulierungsraten zurückzuführen sind [Legrand, 1995].

Charlson et al. [1992] schätzen, dass eine *globale* Zunahme der Wolken-tröpfchen-population N um 15% eine Änderung des solaren Nettostrahlungsflusses um -1 W m^{-2} bewirken könnte. Neben dem indirekten Klimaeffekt der DMS-CCN-Kopplung müssen daher auch die Auswirkungen anthropogener Schwefelemissionen auf die kontinentale Wolkenalbedo weiter erforscht werden. Leaitch et al. [1992] berichteten von seit 1982 durchgeführten Messungen im östlichen Nordamerika, die auf eine signifikante Erhöhung der Konzentration von Wolken-tröpfchen aufgrund anthropogener Luftverschmutzung hindeuten. Für diese Region schätzten die Autoren den entsprechenden indirekten Klimaeffekt auf -2 bis -3 W m^{-2} . Der relative Anteil natürlicher und anthropogener Emissionen an der Albedo mariner Wolken ist quantitativ schwer abzuschätzen. Kürzlich durchgeführte Satellitenmessungen über dem mittleren Nordatlantik und über der Südhemisphäre weisen aber daraufhin, dass marine CCN-Partikel auch hauptsächlich aus marinen Quellen stammen. Dies lässt sich aus einer beobachteten Korrelation zwischen der Chlorophyllverteilung, der

Oberflächentemperatur des Meerwassers und der gemessenen Wolkenalbedo ableiten [Kim und Cess, 1993; Falkowski et al., 1992]. Im Vergleich dazu zeigten anthropogene Schwefelemissionen nur in unmittelbarer Nähe von Küsten Auswirkungen auf die marine Wolkenalbedo. Auch jüngere Modellrechnungen lassen vermuten, dass der durch anthropogenes Sulfataerosol bewirkte indirekte Strahlungsantrieb sein Maximum über den industriellen Ballungsgebieten der Nordhemisphäre und den angrenzenden Küstenregionen erreicht [Boucher und Lohmann, 1995; Jones et al., 1994].

Es bleibt festzuhalten, dass immer noch grosse Unsicherheiten über den Zusammenhang zwischen natürlichen DMS-Emissionen, anthropogenen SO_2 -Emissionen und ihren *indirekten* Auswirkungen auf die Wolkenalbedo und das Globalklima bestehen. Dies liegt vor allem an dem stark nicht-linearen Charakter der hierbei bestehenden Kopplungen. Insbesondere die von Charlson et al. [1987] postulierte klimaregulierende Rolle des Phytoplanktons ist weiterhin umstritten und gleichzeitig sehr schwierig (oder möglicherweise auch gar nicht) verifizierbar. Der gegenwärtige in der gesamten Nordhemisphäre wirksame indirekte Strahlungsantrieb durch Sulfataerosol beträgt nach Charlson et al. [1992] etwa -1 W m^{-2} und kompensiert damit etwa 40% des entsprechenden Treibhauseffekts durch CO_2 und andere Spurengase. Berechnungen von Wigley [1989] unterstützten diese Aussage. Er wies nach, dass die geringere Erwärmungsrate in der Nord- relativ zur Südhemisphäre mit einer durch anthropogenes Sulfataerosol verursachten 20%igen Zunahme der CCN-Konzentration erklärt werden kann. Diese Abschätzungen für den indirekten Klimaeffekt gelten jedoch wiederum nur unter der Annahme einer linearen Beziehung zwischen der Anzahldichte von Wolkentröpfchen und der Massenkonzentration von (Nicht-Seasalz-) Sulfat. Dagegen führten Charlson [1993] und Charlson et al. [1990] an, dass ein solcher linearer Zusammenhang in industriellen Ballungsregionen zu einem Strahlungsantrieb von -10 W m^{-2} oder mehr hätte führen müssen, was jedoch nicht der Fall sei. Eine für Modellrechnungen geeignete Theorie, welche die Kopplung zwischen Sulfatmasse und CCN-Anzahldichte beschreibt, gibt es bis heute noch nicht, und mithin ist es müssig und wenig sinnvoll, bei dem gegenwärtigen Kenntnisstand entsprechende Schätzwerte für den indirekten Klimaeffekt des Sulfataerosols abzuleiten. Bisherige Untersuchungen lassen jedoch darauf schliessen, dass der indirekte Effekt im atmosphärischen Strahlungshaushalt wahrscheinlich eine bedeutende Rolle spielt [Boucher und Lohmann, 1995]. Charlson et al. [1990] schlugen als Alternative vor, dass der in der Nordhemisphäre verursachte Treibhauseffekt bisher grösstenteils durch die *direkte*

Strahlungsrückstreuung des anthropogenen Sulfataerosols kompensiert wurde, da diese linear mit der Sulfatmassenkonzentration verknüpft ist. Die hierauf aufbauenden Modelluntersuchungen und entsprechende Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt behandelt.

7.3. Der Direkte Klimaeffekt:

Strahlungsrückstreuung durch Troposphärisches Sulfataerosol

Unter dem *direkten* Klimaeffekt (englisch: "direct climate forcing") des Sulfataerosols versteht man die von Aerosolpartikeln zurückgestreute Energie solarer kurzwelliger Strahlung und die damit verbundene Abkühlungswirkung, ausgedrückt in $W m^{-2}$. Die höchste Streueffizienz besitzen dabei Sulfatpartikel, die dem "accumulation mode" (Radius 0.1-1 μm) angehören [Lelieveld und Heintzenberg, 1992]. Auf der Grundlage eines dreidimensionalen numerischen Modells berechneten Charlson et al. [1991] die Globalverteilung der Sulfatkonzentration in der Troposphäre. Dabei wurden sowohl anthropogene als auch natürliche Schwefelemissionen berücksichtigt. Aus der so gewonnenen Sulfatverteilung und einem empirischen Ansatz für die optische Dicke des Sulfataerosols leiteten die Autoren die globale Verteilung des Rückstreufusses für solare Strahlung ab, den das Sulfataerosol direkt bewirkt. Die wichtigsten den Berechnungen zugrunde liegenden Beziehungen sind im folgenden dargestellt:

$$\Delta F_A = - 1/4 F_{s0} (1-f_w) \Delta A_a \quad (13)$$

$$\Delta A_a \approx 2 T^2 (1-A_s)^2 \beta D_a \quad (14)$$

$$D_a = \alpha_a f(RH) B_a \quad (15)$$

Dabei ist ΔF_A der durch Sulfataerosol rückgestreute solare Energiefluss (direkter Strahlungsantrieb) der wolkenfreien Atmosphäre, ΔA_a die entsprechende Änderung der planetarischen Albedo, f_w der Bruchteil der mit Wolken bedeckten Erdoberfläche (0.6), T der Bruchteil der zur Aerosolschicht transmittierten (nicht-absorbierten) solaren Strahlung (0.76), A_s die Albedo der Erdoberfläche (0.15), D_a die optische Dicke der Sulfatschicht (0.04), α_a der

Streuungsquerschnitt von Sulfat ($8.5 \text{ m}^2 (\text{g Sulfat})^{-1}$), $f(\text{RH})$ ein Faktor, der die Zunahme der Streuung bei zunehmender relativer Feuchte RH und entsprechendem Grössenwachstum der Sulfatpartikel berücksichtigt (1.7) und B_a die Sulfatmassenkonzentration in einer atmosphärischen Säule ($0.0046 \text{ g SO}_4^{2-} \text{ m}^{-2}$). Die in Klammern angegebenen Werte stellen die von Charlson et al. jeweils angenommenen Mittelwerte dar. Der Mittelwert für B_a wurde berechnet unter Annahme einer globalen SO_2 -Quellstärke von 90 Tg S/Jahr , einer Produktausbeute von 0.4 für die Sulfatbildung durch SO_2 -Oxidation und einer mittleren atmosphärischen Verweilzeit von 6 Tagen für (Nicht-Seesalz-) Sulfat. Charlson et al. stützten sich auf folgende grundlegende Annahmen: 1. Die betrachtete Zunahme der Sulfataerosolmasse ereignet sich hauptsächlich in der unteren Troposphäre und hat nur in wolkenfreier Atmosphäre signifikante Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt. 2. Die Strahlungsabsorption durch Sulfataerosol ist vernachlässigbar. 3. Für die optische Dicke der Aerosolschicht gilt $D_a < 1$, so dass ΔA_a näherungsweise proportional zu D_a ist (Gl. 14).

Abb. 47 zeigt die von Charlson et al. [1991] berechnete mittlere Verteilung von ΔF_A für troposphärisches Gesamtsulfat (Abb. 47a; hierbei wurden Seesalz- und Staubsulfat nicht berücksichtigt) sowie für den rein anthropogenen Anteil (Abb. 47b). Die Werte für die Abkühlungswirkung des Gesamtsulfats reichen von nahezu 0 W m^{-2} für den grössten Teil der Südhemisphäre bis -10 W m^{-2} und höher für grosse Bereiche der Nordhemisphäre. Als globales Jahresmittel ergab sich ein Wert von -1 W m^{-2} , verbunden mit einem Unsicherheitsfaktor von 2.3 [Penner et al., 1994]. Zu demgleichen Ergebnis gelangten Charlson et al. [1992] mit Hilfe eines hemisphärischen Boxmodells. Der rein anthropogene Beitrag liegt bei etwa -0.6 W m^{-2} . Geographisch weicht dessen Verteilung, wie Abb. 47b zeigt, von der Verteilung der Hauptemittenten ab. Dies beruht auf der Überlagerung des globalen Strahlungsfelds, so dass sich aus den Modellrechnungen z.B. ein maximaler Strahlungsantrieb über der Sahara und dem südlichen Mittelmeerraum ergibt. Das über die DMS-Oxidation produzierte Sulfataerosol hat nach Charlson et al. einen direkten Strahlungsantrieb von weniger als -0.4 W m^{-2} und ist somit global von relativ geringerer Bedeutung. Jedoch ergibt sich aus dessen geographischer Verteilung ein sehr starker Einfluss des DMS-Sulfats in tropischen Breitengraden, wo Werte um -1 W m^{-2} erreicht werden können [Rodhe und Langner, 1993; Charlson et al., 1991]. Eine jüngere Arbeit von Andreae [1995], die sich hauptsächlich auf bisherige Messungen der optischen Dicke des atmosphärischen Aerosols stützt, ergibt für anthropogenes, biogenes und vulkanogenes Sulfat globale Strahlungsantriebe

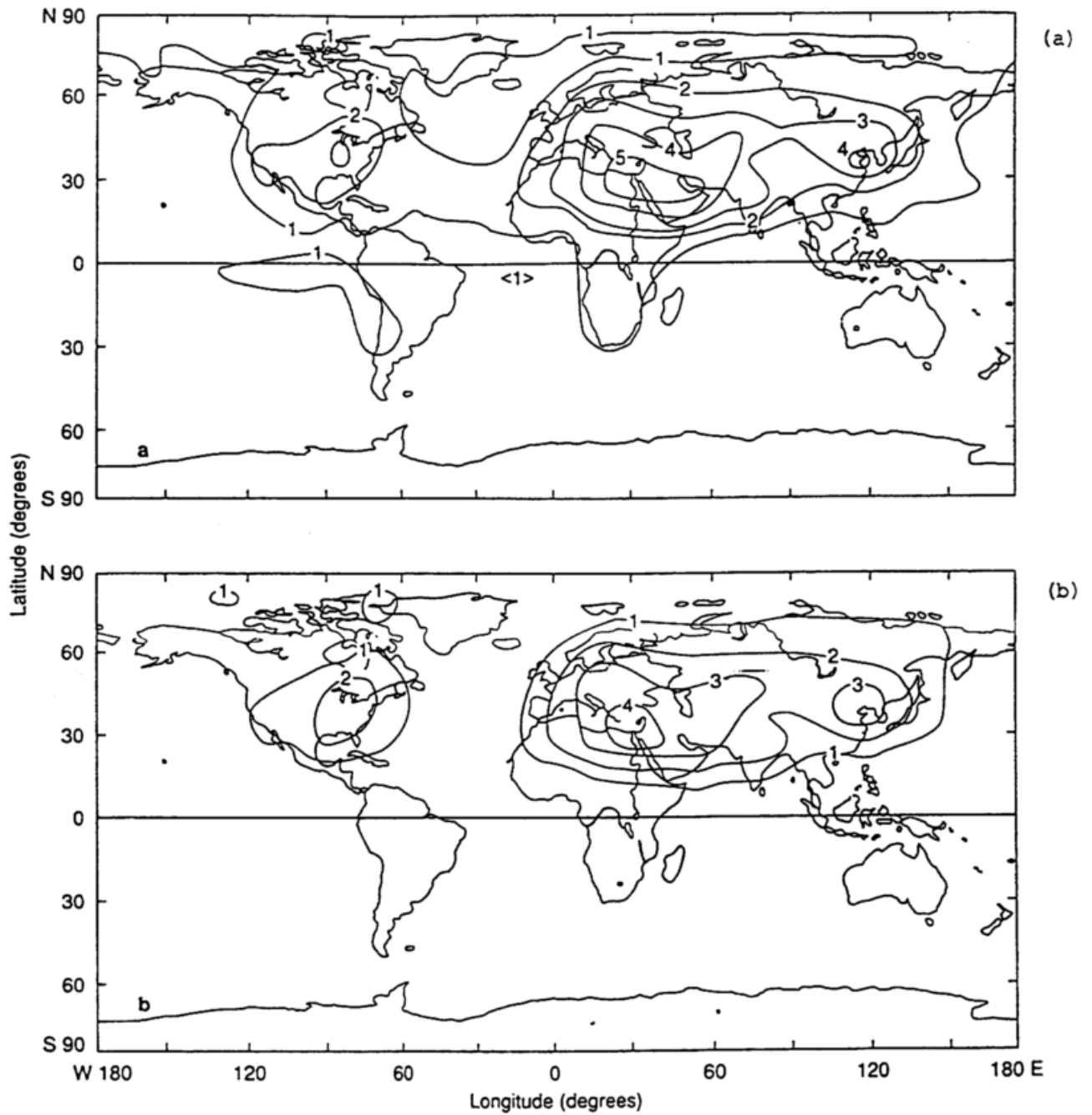


Abb. 47: Die globale Verteilung des direkten solaren Rückstreufusses (W m^{-2}) durch troposphärisches Sulfataerosol [Charlson et al., 1991]; (a): anthropogenes und natürliches Sulfat, (b) nur anthropogenes Sulfat.

von jeweils -1, -0.7 und -0.09 W m⁻². Bemerkenswert ist, dass alle bisherigen Schätzungen für den Klimaeffekt des Gesamtsulfats dem Betrage nach ungefähr dem durch anthropogenes CO₂ verursachten Treibhauseffekt entsprechen (+1.5 W m⁻²).

In einer anderen Studie zeigten Lelieveld und Heintzenberg [1992], dass ein wesentlicher Teil des direkten Klimaeffekts von Sulfataerosol auf wolkenphysikalischen Prozessen beruht, welche die Grössenverteilung der Sulfatpartikel genau in den Bereich mit der höchsten Streuungseffizienz verschieben (s.a. voriger Abschnitt). Das durch Flüssigphasenoxidation von SO₂(aq) in Wolken gebildete Sulfat resultiert bei der Verdampfung der Wolken in einer Aerosolgrössenverteilung, die solare Strahlung wesentlich effizienter streut als das durch Nukleation aus gasförmiger Schwefelsäure gebildete Aerosol.

In einem neueren Modellansatz von Kiehl und Briegleb [1993] wurden die Annahmen über optische Parameter gegenüber dem Modell von Charlson et al. [1991] verfeinert bzw. korrigiert. Für den Streuquerschnitt α_v , der für $\lambda > 0.55 \mu\text{m}$ stark abnimmt, wurde eine spektrale Funktion eingeführt und für β ein niedrigerer Wert angenommen. Der direkte Klimaeffekt des Sulfataerosols wurde dann neu berechnet. Daraus resultierte ein mittlerer globaler Strahlungsantrieb von -0.54 W m⁻² (Gesamtsulfat), der sich wie folgt auf die beiden Hemisphären aufteilt: NH -0.72 W m⁻², SH -0.38 W m⁻². Dabei beträgt der allein aus anthropogenen Schwefelemissionen stammende Beitrag im globalen Durchschnitt -0.3 W m⁻², in der NH -0.43 W m⁻² und in der SH -0.13 W m⁻².

Insgesamt dominiert die aus anthropogenem Sulfataerosol resultierende Abkühlungswirkung über den Kontinenten und diejenige aus natürlichen Emissionen (hauptsächlich der DMS-Emission) über den Ozeanen. Wie Kiehl und Briegleb anhand einer geographischen Verteilung des Gesamttreibhauseffekts (global ca. +2.1 bis +2.5 W m⁻²) und der direkten Abkühlungswirkung durch Sulfataerosol zeigen, ist eine Nettoerwärmung der Troposphäre nur auf relativ kleinräumige und inhomogen verteilte geographische Regionen beschränkt. Diese Nettoverteilung unterliegt dabei starken geographischen und jahreszeitlichen Schwankungen. Für einige Regionen Europas, Nordamerikas und Chinas ergibt sich sogar eine Nettoabkühlung. Neue Modellsimulationen der bodennahen Lufttemperatur, die am Deutschen Klimarechenzentrum in Hamburg erstellt wurden, zeigen deutlich die mindernde Wirkung des Sulfataerosols auf die aus dem Treibhauseffekt zu erwartende globale Erwärmung (Abb. 48a; Cubasch [1995]). Der gegenwärtig induzierte Rückstreufloss der solaren Strahlung durch das atmosphärische Gesamtaerosol und seine globale geographische Verteilung wurden von

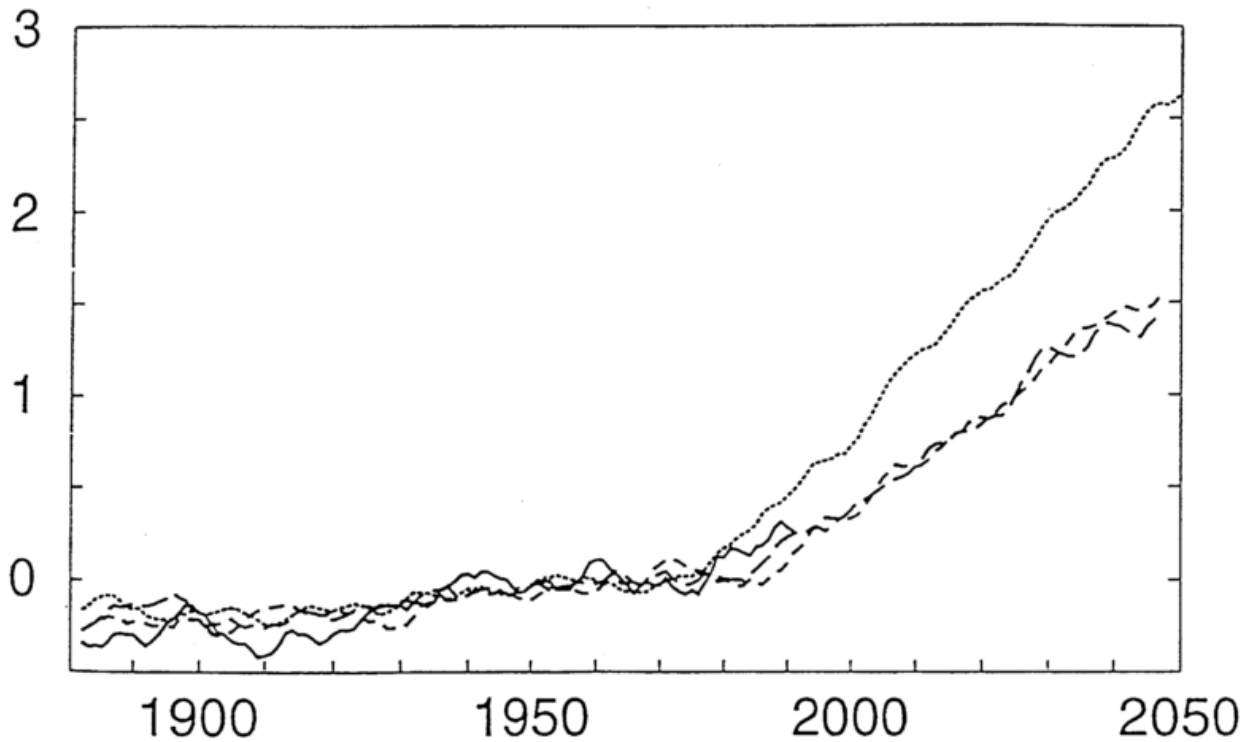
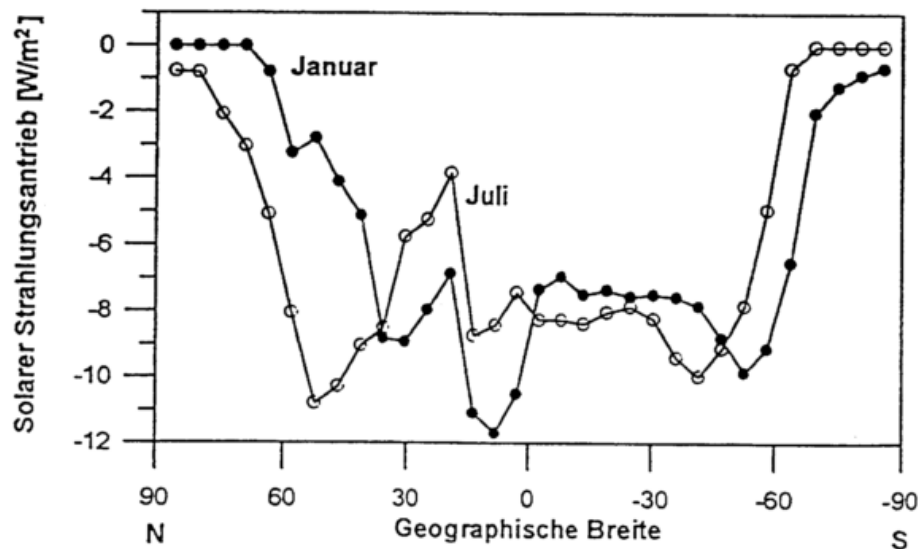


Abb. 48: (a) Modellsimulationen zum zeitlichen Verlauf der bodennahen Lufttemperatur ohne Aerosol (Punkte), mit Sulfataerosol (gestrichelt) und beobachtete Werte (durchgezogene Linie), berechnet mit einem gekoppelten Ozean-Atmosphäre-Modell. Die x-Achse beschreibt die Jahre, die y-Achse die Temperatur [Cubasch, 1995].
 (b) Simulation der geographischen Verteilung des direkt induzierten solaren Strahlungsantriebs basierend auf dem Globalen Aerosol datensatz (GADS). Die Berechnungen beinhalten das troposphärische Gesamtaerosol, zu dem außer Sulfat auch Russteilchen, organisches Aerosol, mineralische und andere Partikel zählen [Schult et al., 1995].



Schult et al. [1995] am Max-Planck-Institut für Meteorologie in Hamburg berechnet und sind in Abb. 48b dargestellt.

Die bisherigen Schätzungen, obwohl noch mit grossen Unsicherheiten behaftet (mindestens um den Faktor 2) machen ein Dilemma deutlich, in das uns heute der menschliche Eingriff in den atmosphärischen Schwefelkreislauf geführt hat. Wie bereits in Kap. 2.2 erwähnt wurde, lassen sich anthropogene Schwefelemissionen heute durch moderne Filterverfahren deutlich reduzieren. Dies gilt jedoch nicht für das bei Verbrennungsprozessen ebenfalls freiwerdende Treibhausgas CO₂ oder auch andere Treibhausgase. Eine zukünftige weitere Verminderung anthropogener Schwefelemissionen könnte somit insbesondere in der Nordhemisphäre eine drastische Verstärkung des Treibhauseffekts hervorrufen, der bisher weitgehend durch die Abkühlungswirkung des (anthropogenen) Sulfataerosols kompensiert wurde [Wigley, 1991; Kaufman und Fraser, 1991; Enghardt und Rodhe, 1993; Roeckner et al., 1995]. Die hier dargestellte Problematik verdeutlicht die Notwendigkeit und Dringlichkeit einer Koordination internationaler Forschungsprogramme mit dem Ziel einer genauen quantitativen Abschätzung des direkten Klimaeffekts. Umfangreiche Messungen inklusive der Messung von Schwefelisotopenverhältnissen im atmosphärischen Aerosol sind notwendig, um entsprechende Zusammenhänge quantitativ zu dokumentieren. Dies erfordert eine sorgfältige Planung und Koordinierung von gezielt ausgerichteten Messprogrammen, wie z.B. das von Berresheim und Eisele durchgeführte SCATE-Projekt (*Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment*) oder das Ende 1995 über dem Südpolarmeer stattgefundene Aerosol Characterization Experiment (ACE-1). Der Komplexität der zu beantwortenden wissenschaftlichen Fragen entspricht ein hoher Aufwand an Kosten, Personal und simultanen Messungen auf unterschiedlichen Plattformen (Labor, Schiff, Flugzeug, Satelliten), die von ebenso anspruchsvollen Datenauswerteverfahren und Modellrechnungen begleitet sein müssen [Penner et al., 1994].

7.4. Die Stratosphärische Sulfatschicht oder "Junge"-Schicht

Die stratosphärische Sulfatschicht wurde erstmals von C. Junge in den späten 50er Jahren entdeckt und erforscht [Junge et al., 1961]. Sie umspannt den gesamten Globus. Die maximale Dichte des Sulfataerosols liegt etwa im selben Höhenbereich (15-23 km) wie das stratosphärische Ozonmaximum. Eine Hauptquelle des Sulfats sind hochreichende vulkanische

Eruptionen (Abb. 1, Kap. 1.2). Jedoch ist die Sulfatschicht auch in Jahren mit relativ ruhiger vulkanischer Aktivität präsent. Man hat deshalb versucht, die Quellen des sogenannten "Hintergrund"-Sulfataerosols zu erforschen und mögliche durch anthropogene Emissionen verursachte Trends und deren klimatische Folgen abzuschätzen. Dies hat sich jedoch bis heute aufgrund der immer wieder auftretenden vulkanischen "Störungen" als sehr schwierig erwiesen. Das "Hintergrund"-Aerosol hat in etwa 20 km Höhe eine mittlere Anzahldichte von 10 cm^{-3} . Die Sulfatpartikel haben einen mittleren Radius von $0.07 \mu\text{m}$ und eine mittlere chemische Zusammensetzung von 75% H_2SO_4 und 25% H_2O . Hofmann [1990] und Hofmann und Rosen [1980] verglichen die frühen Messungen von Junge et al. gegen Ende der 50er Jahre mit eigenen Ergebnissen aus den Jahren 1978/79. Beide Zeiträume zeichneten sich durch eine weltweit sehr geringe vulkanische Aktivität aus. Hofmann [1990] schätzte daraus, dass das stratosphärische Hintergrund-Sulfataerosol seit Junges Messungen im Durchschnitt um 9% pro Jahr zugenommen hatte und dass dies möglicherweise auf anthropogene Quellen zurückzuführen sei. Aus einem analogen Vergleich von Lidar-messungen in den Jahren 1977/79 und 1989/91 ermittelte Jäger [1994] eine Zunahme der Hintergrund-Sulfatmasse um 5% in der unteren Stratosphäre.

Crutzen [1976] vermutete die Hauptquelle des Hintergrund-Aerosols in der Photolyse von OCS (s. Abb. 2, Kap. 1.2). Seitdem wurden zahlreiche Feldmessungen durchgeführt, um die Existenz eines möglichen anthropogenen OCS-Trends in der Troposphäre zu prüfen (z.B. Bingemer et al. [1990]). Aus den bisher vorliegenden ambivalenten Ergebnissen (s. die Übersichten von Georgii [1990] und Chin und Davis [1993]) lassen sich jedoch keine sicheren Schlussfolgerungen ziehen. Wie bereits in Kap. 2.3 erwähnt wurde, werden anthropogene OCS-Emissionen zum Teil durch pflanzliche Aufnahme von OCS kompensiert. Jedoch ist die Effizienz der Vegetation als Senke für OCS derzeit noch schwer abzuschätzen, wie die vorliegende Arbeit gezeigt hat (Kap. 4.2.3, 5.5). Nach dem Modell von Chin und Davis [1995] zirkuliert der grösste Teil des stratosphärischen OCS (77%) wieder zurück in die Troposphäre, wo 71% durch Pflanzenaufnahme und 22% durch Reaktion mit OH abgebaut werden. Der Beitrag von OCS zum stratosphärischen Hintergrund-Sulfat beträgt nach den Schätzungen von Chin und Davis höchstens 20-50% (etwa 0.03 Tg S/Jahr). Dies widerspricht jedoch den Ergebnissen von Engel und Schmidt [1994], die erstmals direkte ballongetragene Messungen von OCS, CFCl_3 und CF_2Cl_2 in 21-30 km Höhe durchführten. Sie fanden eine lineare Korrelation zwischen den OCS und FCKW-Mischungsverhältnissen und

bestimmten daraus eine stratosphärische Verweilzeit für OCS von 69 ± 28 Jahren. Weiterhin berechneten sie stratosphärische Abbauraten von OCS von etwa 0.025-0.06 Tg S/Jahr, was mit den entsprechenden Berechnungen von Chin und Davis übereinstimmt. Aufgrund dieser Ergebnisse sprechen die neueren Untersuchungen von Engel und Schmidt [1994] und auch neue kinetische Studien von Zhao et al. [1995] sehr dafür, dass OCS die Hauptquelle des stratosphärischen Hintergrund-Sulfats darstellt.

Andererseits wurden bisher die Beiträge vulkanischer Eruptionen und der Emissionen aus hochfliegenden Flugzeugen [Hofmann, 1991; Jäger, 1994] wahrscheinlich unterschätzt. Insbesondere weniger spektakuläre Eruptionen, die jedoch insgesamt weitaus häufiger auftreten, könnten eine signifikante Quelle des Hintergrund-Sulfataerosols darstellen. Die durchschnittliche Zunahme von 5%/Jahr im Verkehrsaufkommen von Düsenflugzeugen verdient ebenso Beachtung [Hofmann, 1991; Jäger, 1994; Schumann et al., 1996], obwohl nur ein Teil des hiervon emittierten Schwefels in die Stratosphäre gelangt [Bekki und Pyle, 1992].

Hochexplosive Ausbrüche wie die des Pinatubo im Juni 1991 oder des El Chichon im April 1982 erhöhen die stratosphärische Sulfatkonzentration in deutlicher Masse über mehrere Jahre [Jäger, 1995; Jäger und Camuth, 1987]. Da diese Sulfatpartikel die kurzwellige Sonnenstrahlung mehr streuen als sie die terrestrische langwellige Strahlung zurückhalten, ergibt sich hieraus ein Netto-Abkühlungseffekt auf die Region unterhalb der vulkanischen Rauchfahne. Dies kann während der ersten 2 Jahre nach solchen Ausbrüchen einen mittleren Temperaturrückgang an der Erdoberfläche um $0.1-0.2^\circ\text{C}$ bewirken [Robock und Mao, 1995]. Nach Minnis et al. [1993] zeigten Satellitenmessungen kurz nach dem Pinatubo-Ausbruch nahe dem Äquator einen Abkühlungseffekt von bis zu -10 W m^{-2} . Derartig mächtige vulkanische Explosionen können auch den stratosphärischen Ozonhaushalt in bedeutender Masse beeinflussen. So wiesen z.B. Hofmann und Mitarbeiter aufgrund von Ballon- und Lidarmessungen nach, dass das Ozonmaximum über mittleren Breiten selbst zwei Jahre nach dem Pinatubo-Ausbruch noch um 25% unter dem normalen Wert lag [Hofmann et al., 1994]. Jäger und Wege [1990] konnten anhand von Ozonprofilmessungen auf der Station Hohenpeissenberg und Lidarmessungen über Garmisch-Partenkirchen zeigen, dass der 1982/83 zwischen 17 und 20 km Höhe beobachtete Ozonrückgang zu einem grossen Teil (30-40%) auf die Zunahme des stratosphärischen Aerosols nach dem El Chichon - Ausbruch zurückging. Gerade in mittleren Breiten erfolgt die durch FCKW katalysierte Ozonzerstörung

bevorzugt an der Oberfläche von stratosphärischem Sulfataerosol. Auch über diese Verknüpfung beeinflusst der atmosphärische Schwefelkreislauf daher die auf die Erdoberfläche einfallende UV-B Strahlungsmenge.

Weitere Rückkopplungen, die in diesem Zusammenhang denkbar wären, betreffen eine mögliche Dezimierung DMS-produzierender Meeresalgen durch vermehrte UV-B Strahlung sowie eine Zunahme der photochemischen Produktion von OCS in Ozeanen und eine damit verbundene Zunahme der OCS-Quellstärke [Zepp und Andreae, 1994]. Andererseits bewirkt eine Zunahme des *troposphärischen* Sulfataerosols eine Verminderung des solaren aktinischen Strahlungsflusses, was zu einer Abnahme der O₃-Photolyse in der Troposphäre führen könnte. Als Folge davon würden auch die mittlere OH-Konzentration und damit die Oxidationskapazität der Troposphäre abnehmen. Der Nettoeffekt all dieser denkbaren Rückkopplungseffekte ist unbekannt. Entsprechende Modellsimulationen sind derzeit noch sehr aufwendig und führen bei unterschiedlicher Wertung einzelner Prozesse zu sehr verschiedenen Ergebnissen. Jedoch kann es inzwischen als gesichert angesehen werden, dass das globale Klima nachhaltig durch den Menschen beeinflusst wird [Hasselmann et al., 1995].

8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Es wurden in der vorliegenden Arbeit eigene Forschungsergebnisse aus den Jahren 1978-1996 vorgestellt, die insbesondere in folgenden Punkten zu einem besseren Verständnis des natürlichen atmosphärischen Schwefelkreislaufs beigetragen haben:

1. Es wurde ein neuartiges massenspektrometrisches Verfahren (SI/CI/MS) entwickelt, das erstmals eine direkte und kontinuierliche Messung von DMS, SO₂, DMSO und DMSO₂ bis in den sub-pptv Bereich ermöglicht. Die einzelnen auf diesem Verfahren beruhenden Messmethoden benötigen keine Probenanreicherung und ermöglichen eine zeitliche Signalauflösung im Sekundenbereich. In Kombination mit einer ebenfalls auf SI/CI/MS beruhenden Methode, die erstmals lokale Messungen von OH sowie der Schwefelgase H₂SO₄ und MSA ermöglicht, wurde dieses Verfahren in mehreren Messkampagnen erfolgreich eingesetzt. Während des an der antarktischen Küste durchgeführten Messprogramms SCATE wurden erstmals die Komponenten DMS, OH, H₂SO₄, MSA, DMSO und DMSO₂ sowie die Aerosolkomponenten MSA(p) und NSS parallel gemessen. Die entsprechenden Ergebnisse lieferten wesentliche Fortschritte im Verständnis der atmosphärischen DMS-Chemie und der Nukle-

ation von Sulfataerosol in der Atmosphäre. Ein neuer verbesserter Prototyp der Messapparatur wurde am Meteorologischen Observatorium Hohenpeissenberg entwickelt und für langfristige Messungen von OH, H₂SO₄ und MSA sowie weiterer atmosphärischer Spurenstoffe in Betrieb genommen. Die Nachweisgrenze liegt im unteren ppq-Bereich (1 ppq = 10¹⁵ Moleküle cm⁻³).

2. Es wurden erstmals parallele Messungen der Schwefelkomponenten H₂S, SO₂ und Sulfat in vulkanischen Rauchfahnen durchgeführt und die entsprechenden Massenflüsse und Oxidations- bzw. Produktionsraten bestimmt. Aufgrund dieser Messungen und einer kritischen Auswertung weiterer Literaturdaten wurde ein detailliertes Klassifizierungsschema für vulkanische Aktivität entwickelt und erstmals die globale vulkanische Schwefelquellstärke für alle drei Komponenten abgeschätzt. Diese Schätzungen sind im Rahmen der damit verbundenen Unsicherheiten auch heute noch gültig.

3. Die DMS-Quellstärke des Südpolarmeers, das etwa 20% der gesamten Meeresoberfläche der Erde umfasst, konnte erstmals aufgrund von eigenen Messungen der DMS-Verteilung sowie von meeresbiologischen Daten aus dieser Region bestimmt werden. Diese jahreszeitlich und geographisch differenzierte Abschätzung bestätigte bisherige Vermutungen über hohe DMS-Emissionen aus dem Südpolarmeer und resultierte in einer signifikanten Verbesserung der gegenwärtigen Schätzungen für die globale DMS-Quellstärke der Ozeane.

4. Parallele Messungen reduzierter Schwefelverbindungen in kontinentalen Biotopen dokumentierten im Gegensatz zu früheren Annahmen die relativ vernachlässigbare globale Bedeutung natürlicher Schwefelemissionen aus tropischen und subtropischen Feuchtgebieten. Regional können jedoch in diesen Gebieten hohe natürliche Schwefelemissionen aus Böden und Pflanzen auftreten, die neben Temperatur- und Strahlungsbedingungen auch durch Niederschlag und möglicherweise durch die Deposition von anthropogenem Schwefel (SO₂, Sulfat) positiv beeinflusst werden. Aus der Literatur vorliegende Abschätzungen der globalen Schwefelquellstärken von Böden, Pflanzen und Feuchtgebieten wurden verbessert und nach spezifischen Schwefelverbindungen differenziert.

5. Die globale natürliche und anthropogene Schwefelquellstärke wurde neu abgeschätzt und nach einzelnen Schwefelverbindungen spezifiziert. Danach stellen ozeanische DMS-Emissionen (15-25 Tg S/Jahr) und vulkanische SO₂-Emissionen (7-8 Tg S/Jahr) die bedeutendsten natürlichen Schwefelquellen dar. Für die natürliche Gesamtschwefelquellstärke wurde ein Bereich zwischen 25-40 Tg S/Jahr geschätzt. Dies entspricht etwa 30-50% der gegenwärtigen anthropogenen Schwefelquellstärke. Im Vergleich zu den seit 1860 stark

angestiegenen anthropogenen Schwefelemissionen lässt sich aus dieser Schätzung folgern, dass die natürlichen Emissionen im globalen Mittel von den entsprechenden anthropogenen Emissionen etwa gegen Mitte der 50er Jahre überschritten wurden. Bezieht man diesen Vergleich allein auf die Nordhemisphäre, so fand dieser Übergang bereits um das Jahr 1910 statt.

6. Die bisherige Annahme, dass die Vegetation allgemein eine Nettosenke für atmosphärisches OCS darstellt, konnte experimentell widerlegt werden. Erste Messungen der Vertikalprofile von OCS und CS₂ in einem Baumbestand (Fichtenwald) liessen auf eine Nettoemission beider Komponenten durch den Waldboden und die Baumkronen schliessen. Daraus leitete sich die Forderung ab, dass entsprechende globale Modellabschätzungen des (anthropogenen und natürlichen) OCS-Beitrags zur stratosphärischen Sulfatschicht im Hinblick auf die Vegetation als Senke für OCS differenziert und durch Messungen an spezifischen Pflanzenarten weiter verbessert werden müssen.

7. Erste Flugzeugmessungen von DMS, SO₂, MSA(p) und Nicht-Seesalz-Sulfat zeigten eine deutliche Belastung der marinen Atmosphäre über dem Nordpazifik durch anthropogene Schwefelemissionen vom asiatischen Kontinent. Entsprechende Schiffsmessungen im westlichen Nordatlantik zeigten auch für diese Region in jeder Jahreszeit eine erhöhte Belastung des natürlichen atmosphärischen Schwefelkreislaufs durch anthropogene Emissionen (hauptsächlich vom nordamerikanischen Kontinent). Jedoch konnte auch festgestellt werden, dass bei Ostwind über dieser Region noch relativ unbelastete Bedingungen vorherrschen und der Schwefelhaushalt der marinen Grenzschicht durch die natürliche DMS-Verteilung dominiert wird. Es wurden erstmals die Verteilung von DMS im Seewasser und in der marinen Grenzschicht in allen vier Jahreszeiten gemessen und entsprechende DMS-Quellstärken bestimmt. Dabei konnte für offene Ozeangewässer ein Maximum der Emissionsrate im Herbst und für Küstenregionen ein Maximum im Frühjahr festgestellt werden. Im Gegensatz zu den Messungen in der Nordhemisphäre konnte bei Boden-, Schiffs- und Flugzeugmessungen über dem Südpolarmeer, abgesehen von wenigen Ausnahmen, keine markante Belastung der marinen Troposphäre durch anthropogene Schwefelemissionen beobachtet werden.

8. Aus den bisherigen Messungen wurden mit Hilfe von Modellsimulationen atmosphärische Verweilzeiten für DMS von 1-2 Tagen (mittlere Breiten) bzw. 6-9 Tagen (polare Breiten) bestimmt. Aus den Ergebnissen liess sich folgern, dass ozeanische DMS-Emissionen

die Hauptquelle des Sulfataerosols über dem gesamten antarktischen Kontinent darstellen können. Sie sind daher von grosser, vielleicht entscheidender Bedeutung für die z.B. in Eisbohrkernen dokumentierte Verknüpfung zwischen dem atmosphärischen Schwefelhaushalt und dem globalen Klima.

9. Es wurden bedeutende neue Erkenntnisse zum Mechanismus der DMS-Oxidation und zur Rolle des daraus gebildeten H_2SO_4 -Anteils gewonnen. Schiffsmessungen über dem Südpolarmeer zeigten erstmals (in Übereinstimmung mit kinetischen Daten), dass die relative Ausbeute von H_2SO_4 und MSA aus der DMS-Oxidation von der Temperatur abhängt und das molare Konzentrationsverhältnis von MSA/NSS im Aerosol mit der geographischen Breite stark zunimmt. Nachfolgende Messungen mit dem SI/CI/MS-System zeigten zusätzlich hohe Konzentrationsverhältnisse von $\text{MSA}(\text{g})/\text{H}_2\text{SO}_4$ in der Gasphase sowie eine bedeutende Produktion von DMSO bei relativ niedrigen Temperaturen. Diese Ergebnisse sprechen für einen relativ abnehmenden Beitrag von biogenem H_2SO_4 zum marinen Nicht-Seesalz-Aerosol mit zunehmender geographischer Breite. Die atmosphärischen Verweilzeiten der Schwefelgase H_2SO_4 , $\text{MSA}(\text{g})$, DMSO und DMSO_2 sind stark von der jeweils vorliegenden Aerosoloberflächenverteilung abhängig. In der unbelasteten marinen Grenzschicht liegen sie für H_2SO_4 zwischen 0.5-2.5 Stunden, für $\text{MSA}(\text{g})$ zwischen 2-17 Stunden und für DMSO und DMSO_2 bei 3-5 Stunden.

10. Es wurde erstmals ein umfassendes mechanistisches Modell der DMS-Oxidation für die marine Hintergrundatmosphäre postuliert. Insbesondere zeichnet sich dieses Modell durch folgende Erkenntnisse bzw. Vorschläge aus: (a) Ein bedeutender Anteil von DMS kann zu Peroxyschwefelverbindungen oxidieren, die durch Deposition wieder relativ schnell aus der Atmosphäre entfernt werden. Der Nettobeitrag von DMS-Emissionen zum Schwefelhaushalt der marinen Atmosphäre ist durch diesen schnellen Kreislauf möglicherweise stark limitiert. (b) DMSO ist das dominante Zwischenprodukt im additiven $\text{DMS}+\text{OH}$ - Reaktionszweig. Im Gegensatz zum H-Abstraktionsprozess spielt MSA in diesem Reaktionszweig als Endprodukt eine bedeutende Rolle. Andererseits dürfte die Bildung von H_2SO_4 hierbei vernachlässigbar sein. (c) Im Abstraktionsprozess ist die Entstehung der wichtigen Zwischenprodukte SO_2 und SO_3 sehr stark temperaturabhängig mit entsprechenden Folgen für die jeweilige Ausbeute von H_2SO_4 als Endprodukt. Insgesamt sprechen sowohl diese mechanistischen Untersuchungen als auch die direkt aus Feldmessungen gewonnenen Ergebnisse dafür, dass DMS-Emissionen in der marinen Grenzschicht weniger bedeutend für die Bildung von Nicht-Seesalz-Sulfataerosol

(NSS) sind als bisher angenommen wurde. Dies gilt zumindest für hohe Breiten, in denen sich die Bildung von H_2SO_4 aus der DMS-Oxidation zugunsten anderer Endprodukte verschiebt. Es ist aber durchaus denkbar, wie eigene Messungen und auch neuere Modellrechnungen anderer Autoren nahelegen, dass schnelle konvektive und dynamische Austauschprozesse einen bedeutenden Anteil des vom Ozean emittierten DMS ohne signifikante chemische Verluste in die obere Troposphäre transportieren können. Diese Prozesse stellen somit eine potentiell bedeutende Quelle zur Bildung von Sulfataerosol und Wolkenkondensationskernen (CCN) in der freien Troposphäre dar.

11. Bei Messungen an der nordpazifischen Küste wurde unter marinen Reinluftbedingungen eine signifikante Korrelation zwischen den Konzentrationen von CCN und H_2SO_4 sowie NSS im Aerosol beobachtet. Dies konnte als Indiz für die von Charlson et al. [1987] postulierte DMS-CCN-Klima-Kopplung gewertet werden. Allerdings konnte ein solcher Zusammenhang nur bei Wasserdampfübersättigungen von $< 1\%$ festgestellt werden. Bei höheren Übersättigungen, wie sie z.B. in stark konvektiven Wolken auftreten, können neben Sulfatpartikeln auch Aerosolpartikel mit anderer chemischer Zusammensetzung als CCN-Kerne aktiviert werden.

Wie bereits in der Einleitung zur vorliegenden Arbeit deutlich gemacht wurde, stehen wir heute noch am Anfang eines sich entwickelnden umfassenden Verständnisses des atmosphärischen Schwefelkreislaufs. Insbesondere betrifft dies die Verknüpfungen des Schwefelhaushalts und der Schwefelchemie mit den Kreisläufen anderer Elemente sowie den damit verbundenen Austauschprozessen zwischen den unterschiedlichen biogeochemischen Reservoiren der Erde. Ein in diesem Sinne entwickeltes holistisches Verständnis bildet die unbedingte Voraussetzung dafür, die möglichen Folgen des menschlichen Eingriffs in den natürlichen Schwefelkreislauf realistisch zu beurteilen und zu prognostizieren. Die Notwendigkeit der dazu erforderlichen breit angelegten, interdisziplinären Zusammenarbeit zwischen Forschung, Industrie und Politik liegt auf der Hand. Insbesondere besteht im Hinblick auf die Erforschung des natürlichen Schwefelkreislaufs in der Atmosphäre ein dringender Bedarf zu einer weiteren verbesserten Quantifizierung der globalen natürlichen Schwefelquellstärke. Ausserdem ist unser Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Chemie einzelner Schwefelverbindungen und atmosphärischen Prozessen immer noch sehr lückenhaft. Folgende Forschungsthemen sollten daher vordringlich bearbeitet werden: (a) Langzeitmessungen der OCS-Konzentration in der Hintergrundatmosphäre und weitere

Identifizierung und Quantifizierung von (anthropogenen und natürlichen) OCS-Quellen sowie Entwicklungen bzw. Verbesserungen von entsprechend geeigneten Messverfahren; (b) experimentelle Untersuchungen zur Neubildung von Aerosolpartikeln und zur Entstehung von CCN, insbesondere im Hinblick auf die relative Bedeutung von DMS-Emissionen und von H_2SO_4 im Vergleich zu Seesalzsulfat und anderen Schwefelverbindungen (z.B. DMDS) sowie von Kohlenwasserstoffen in der marinen Atmosphäre; (c) Durchführung internationaler Messprogramme und Modelluntersuchungen zur besseren Abschätzung des direkten und indirekten Klimaantriebs von natürlichen und anthropogenen Schwefelverbindungen und zu potentiellen Verknüpfungen zwischen der Abnahme des stratosphärischen Ozons und dem atmosphärischen Schwefelkreislauf. Weiterhin eröffnet sich aufgrund unseres heutigen Wissensstandes über die DMS-Chemie in der antarktischen Troposphäre sowie aufgrund der nunmehr vorliegenden messtechnischen Möglichkeiten eine grosse Chance, im Rahmen einer engen Kooperation zwischen Atmosphärenchemikern, Meteorologen und Modellierern zu einem besseren Verständnis des Paläoklimas der Erde zu gelangen, wie es z.B. in antarktischen Eisbohrkernen durch Sulfat- und MSA-Tiefenprofile dokumentiert ist. Durch ein entsprechend konzentriertes Forschungsprogramm könnten damit auch wesentliche neue Erkenntnisse über die relative Bedeutung des atmosphärischen Schwefelkreislaufs für das gegenwärtige und zukünftige globale Klima der Erde gewonnen werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- Adams, D.F., S.O. Farwell, E. Robinson, M.R. Pack, and W.L. Barnesberger, Biogenic sulfur source strengths, *Environ. Sci. Technol.*, *15*, 1493-1498 (1981).
- Albrecht, B.A., Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness, *Science*, *245*, 1227-1230 (1989).
- Ammons J.M., Preconcentration methods for the determination of gaseous sulfur compounds in air. Ph.D. thesis, Univ. of S. Fla., Tampa (1980).
- Andreae, M.O., Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. In: *World Survey of Climatology, vol. 16: Future Climates of the World*, A. Henderson-Sellers (ed.), pp. 341-392, Elsevier, New York (1995).
- Andreae, M.O., Biomass burning: Its history, use and distribution, and its impact on environmental quality and global climate, In: *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, J.S. Levine (ed.), pp. 3-21, MIT Press, Cambridge, Mass. (1991).
- Andreae, M.O., The ocean as a source of atmospheric sulfur compounds, in: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, edited by P. Buat-Ménard, pp. 331-362, Reidel, Dordrecht, 1986.
- Andreae, M.O., The emission of sulfur to the remote atmosphere. In: *The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere*, J.N. Galloway, R.J. Charlson, M.O. Andreae, and H. Rodhe (eds.) pp. 5-25, D. Reidel, Dordrecht (1985).
- Andreae, M.O., W. Elbert, and S.J. deMora, Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical South Atlantic: 3. Atmospheric dimethylsulfide, aerosols and cloud condensation nuclei, *J. Geophys. Res.*, *100*, 11335-11356 (1995).
- Andreae, T.W., M.O. Andreae, and G. Schebeske, Biogenic sulfur emissions and aerosols over the tropical south Atlantic: 1. Dimethylsulfide in seawater and in the atmospheric boundary layer, *J. Geophys. Res.*, *99*, 22819-22829 (1994).
- Andreae, M.O., and W.A. Jaeschke, Exchange of sulphur between biosphere and atmosphere over temperate and tropical regions, In: *Sulphur Cycling on the Continents: Wetlands, Terrestrial Ecosystems, and Associated Water Bodies*, R.W. Howarth, J.W.B. Stewart, and M.V. Ivanov (eds.), pp. 27-61, Wiley, Chichester (1992).
- Andreae, T.W., G.A. Cutter, N. Hussain, J. Radford-Knoery, and M.O. Andreae, Hydrogen sulfide and radon over the western North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, *96*, 18753-18760 (1991).
- Andreae, M.O., H. Berresheim, H. Bingemer, D.J. Jacob, B.L. Lewis, S.M. Li, and R.W. Talbot, The Atmospheric Sulfur Cycle Over the Amazon Basin, 2, Wet Season,

- J. Geophys. Res.*, 95, 16813-16824 (1990a).
- Andreae, M.O., R.W. Talbot, H. Berresheim, and K.M. Beecher, Precipitation chemistry in central Amazonia, *J. Geophys. Res.*, 95, 16987-16999 (1990b).
- Andreae, M.O., and T.W. Andreae, The cycle of biogenic sulfur compounds over the Amazon basin. 1. Dry season, *J. Geophys. Res.*, 93, 1487-1497 (1988).
- Andreae, M.O., H. Berresheim, T.W. Andreae, M.A. Kritz, T.S. Bates, and J.T. Merrill, Vertical distribution of dimethylsulfide, sulfur dioxide, aerosol ions, and radon over the northeast Pacific Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 6, 149-173 (1988).
- Andreae, M.O., R.J. Ferek, F. Bermond, K.P. Byrd, R.T. Engstrom, S. Hardin, P.D. Houmère, F. LeMarrec, H. Raemdonck, and R.B. Chatfield, Dimethyl sulfide in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 90, 12891-12900 (1985).
- Andreae, M.O., W.R. Barnard, and J.M. Ammons, The biological production of dimethylsulfide in the ocean and its role in the global atmospheric sulfur budget, *Ecol. Bull. (Stockholm)*, 35, 167-177, 1983.
- Andreae, M.O., and H. Raemdonck, Dimethylsulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: a global view, *Science*, 221, 744-747 (1983).
- Aneja, V.P., Natural sulfur emissions into the atmosphere, *J. Air Waste Management Assoc.*, 40, 469-476 (1990).
- Artaxo, P., H. Storms, F. Bruynseels, R. van Grieken, and W. Maenhaut, Composition and sources of aerosols from the Amazon basin, *J. Geophys. Res.*, 93, 1605-1615 (1988).
- Ayers, G.P., J.P. Ivey, and H.S. Goodman, Sulfate and methanesulfonate in the maritime aerosol at Cape Grim, Tasmania, *J. Atmos. Chem.*, 4, 173-185 (1986).
- Ayers, G.P., and J.L. Gras, Seasonal relationship between cloud condensation nuclei and aerosol methanesulfonate in marine air, *Nature*, 353, 834-835 (1991).
- Ayers, G.P., J.P. Ivey, and R.W. Gillett, Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulphide, methanesulphonate, and sulphate in marine air, *Nature*, 349, 404-406 (1991).
- Ayers, G.P. and J.P. Ivey, Methanesulfonate in rainwater at Cape Grim, Tasmania, *Tellus B*, 42, 217-222 (1990).
- Bandy, A.R., D.C. Thornton, B.W. Blomquist, S. Chen, T.P. Wade, J.C. Ianni, G.M. Mitchell, and W. Nadler, Chemistry of dimethyl sulfide in the equatorial Pacific atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 741-744 (1996).
- Bandy, A.R., D.C. Thornton, and J.E. Johnson, Carbon disulfide measurements in the atmosphere of the western North Atlantic and the northwestern South Atlantic ocean, *J.*

- Geophys. Res.*, 98, 23449-23457 (1993).
- Bandy, A.R., Scott, D.L., Blomquist, B.W., Chen, S.M., and Thornton, D.C., Low yields of SO₂ from dimethyl sulfide oxidation in the marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1125-1127 (1992a).
- Bandy, A.R., D.C. Thornton, D.L. Scott, M. Lalevic, E.E. Lewin, and A.R. Driedger III, A time series for carbonyl sulfide in the northern hemisphere, *J. Atmos. Chem.*, 14, 527-534 (1992b).
- Banwart, W.L., and J.M. Bremner, Formation of volatile sulfur compounds by microbial decomposition of sulfur-containing amino acids in soils, *Soil Biol. Biochem.*, 7, 359-364 (1975).
- Barnard, W.R., M.O. Andreae, W.E. Watkins, H. Bingemer, and H.W. Georgii, The flux of dimethylsulfide from the oceans to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 87, 8787-8793 (1982).
- Barnes, I., K.H. Becker, and I. Patroescu, The tropospheric oxidation of dimethyl sulfide: a new source of carbonyl sulfide, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2389-2392 (1994).
- Bartell, U., U. Hofmann, R. Hofmann, B. Kreuzburg, M.O. Andreae, and J. Kesselmeier, COS and H₂S fluxes over a wet meadow in relation to photosynthetic activity: an analysis of measurements made on 6 September 1990, *Atmos. Environ.*, 27A, 1851-1864 (1993).
- Bates, T.S., B.K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, and R.E. Stoiber, Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources, *J. Atmos. Chem.*, 14, 315-337 (1992a).
- Bates, T.S., J.A. Calhoun, and P.K. Quinn, Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 97, 9859-9865 (1992b).
- Bates, T.S., A.D. Clarke, V.N. Kapustin, J.E. Johnson, and R.J. Charlson, Oceanic dimethylsulfide and marine aerosol: difficulties associated with assessing their covariance, *Global Biogeochem. Cycles*, 3, 299-304 (1989).
- Bates, T.S., R.J. Charlson, and R.H. Gammon, Evidence for the climatic role of marine biogenic sulphur, *Nature*, 329, 319-321 (1987).
- Bekki, S. and J.A. Pyle, Two-dimensional assessment of the impact of aircraft sulphur emissions on the stratospheric sulphate aerosol layer, *J. Geophys. Res.*, 97, 15839-15847 (1992).
- Berresheim, H., Distribution of atmospheric sulfur species over various wetland regions in the southeastern United States, *Atmos. Environ.*, 27, 211-221 (1993).

- Berresheim, H., Biogenic sulfur emissions from the Subantarctic and Antarctic Oceans, *J. Geophys. Res.*, 92, 13245-13262 (1987).
- Berresheim, H., Der Beitrag vulkanischer Exhalationen zum globalen atmosphärischen Schwefelhaushalt, untersucht am Beispiel des Ätna (Sizilien), Diplomarbeit, Univ. Frankfurt/M. (1980).
- Berresheim, H., and F.L. Eisele, Sulfur chemistry in the Antarctic troposphere experiment: An overview of project SCATE, *J. Geophys. Res.*, im Druck (1997).
- Berresheim, H., J.W. Huey, R.P. Thorn, F.L. Eisele, D.J. Tanner, and A. Jefferson, Measurements of dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, dimethylsulfone, and aerosol ions at Palmer Station, Antarctica, *J. Geophys. Res.*, im Druck (1997).
- Berresheim, H., P.H. Wine, and D.D. Davis, Sulfur in the atmosphere, in: *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, Chapter 8, 251-307, H.B. Singh (ed.), Van Nostrand Reinhold Publishers, New York (1995a).
- Berresheim, H., F.L. Eisele, D.J. Tanner, und A. Jefferson, Atmospheric sulfur and hydroxyl radical measurements at Palmer Station, *Antarctic Journal of the U.S.*, 29(5), 313-315 (1995b).
- Berresheim, H., Eisele, F.L., Tanner, D.J., Covert, D.S., McInnes, L., and Ramsey-Bell, D.C., Atmospheric sulfur chemistry and cloud condensation nuclei (CCN) concentrations over the northeastern Pacific coast, *J. Geophys. Res.*, 98, 12701-12711 (1993a).
- Berresheim, H., F.L. Eisele, and D.J. Tanner, A method for real-time detection of dimethylsulfone in ambient air, *Anal. Chem.*, 65, 3168-3170 (1993b).
- Berresheim, H., D.J. Tanner, and F.L. Eisele, Real-time measurement of dimethylsulfoxide in ambient air, *Anal. Chem.*, 65, 84-86 (1993c).
- Berresheim, H., and V. Vulcan, Vertical Profiles of DMS, COS, CS₂, SO₂, and aerosol sulfur compounds in a loblolly pine forest, *Atmos. Environ.*, 26A, 2031-2036 (1992).
- Berresheim, H., M.O. Andreae, R.L. Iverson, and S.M. Li, Seasonal variations of dimethylsulfide emissions and atmospheric sulfur and nitrogen species over the western North Atlantic Ocean, *Tellus B*, 43, 353-372 (1991).
- Berresheim, H., M.O. Andreae, G.P. Ayers, R.W. Gillett, J.T. Merrill, V.J. Harris, and W.L. Chameides, Airborne measurements of dimethylsulfide, sulfur dioxide, and aerosol ions over the Southern Ocean south of Australia, *J. Atmos. Chem.*, 10, 341-370 (1990).
- Berresheim, H., and W. Jaeschke, Study of metal aerosol systems as a sink for atmospheric SO₂, *J. Atmos. Chem.*, 4, 311-334 (1986).
- Berresheim, H., and W. Jaeschke, The contribution of volcanoes to the global atmospheric

- sulfur budget, *J. Geophys. Res.*, *88*, 3732-3740 (1983).
- Berresheim, H., and W. Jaeschke, Sulfur emissions from volcanoes, In: *Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere*, H.W. Georgii and W. Jaeschke (eds.), NATO Adv. Study Inst. Ser., Vol. C96, pp. 325-340, Reidel, Dordrecht (1982).
- Bigg, E.K., J.L. Gras, and C. Evans, Origin of Aitken particles in remote regions of the southern hemisphere, *J. Atmos. Chem.*, *1*, 203-214 (1984).
- Bingemer, H.G., M.O. Andreae, T.W. Andreae, P. Artaxo, G. Helas, D.J. Jacob, N. Mihalopoulos, and B.C. Nguyen, Sulfur gases and aerosols in and above the equatorial African rain forest, *J. Geophys. Res.*, *97*, 6207-6217 (1992).
- Bingemer H.G., S. Bürgermeister, R.L. Zimmermann, H.W. Georgii H.W., Atmospheric OCS: Evidence for a contribution of anthropogenic sources?, *J. Geophys. Res.* *95*, 20617-20622 (1990).
- Boers, R., G.P. Ayers, and J.L. Gras, Coherence between seasonal variation in satellite-derived cloud optical depth and boundary layer CCN concentrations at a mid-latitude Southern Hemisphere station, *Tellus*, *46B*, 123-131 (1994).
- Bolin, B., A. Björkström, C.D. Keeling, R. Bacastow, and U. Siegenthaler, Carbon cycle modelling, in: *Carbon Cycle Modelling*, B. Bolin (ed.), SCOPE 16, 1-28, J. Wiley & Sons, Chichester (1981).
- Boucher, O., and U. Lohmann, The sulfate-CCN-cloud albedo effect: A sensitivity study with two general circulation models, *Tellus*, *47B*, 281-300 (1995).
- Brimblecombe, P., C. Hammer, H. Rodhe, A. Ryaboshapko, and C.F. Boutron, Human influence on the sulphur cycle. In: *Evolution of the Global Biogeochemical Sulphur Cycle*, P. Brimblecombe and A.Y. Lein (eds.), pp. 77-121, SCOPE 39, Wiley, Chichester (1989).
- Brody, S.S., and Chaney, J.E., Flame photometric detector: The application of a specific detector for phosphorus and for sulfur compounds sensitive to sub-nanogram quantities, *J. Gas Chromatogr.*, *2*, 42-46 (1966).
- Brown, K.A., and J.N.B. Bell, Vegetation - The missing sink in the global cycle of carbonyl sulphide (COS), *Atmos. Environ.*, *20*, 537-540 (1986).
- Brun, A., Recherches sur l'exhalaison volcanique, Hermann & Fils, Paris (1911).
- Bürgermeister, S., Atmosphärische Verteilung von Methansulfonat und Sulfat als Oxidationsprodukte von Dimethylsulfid, Dissertation, Univ. Frankfurt/M. (1991).
- Caldeira, K., Evolutionary pressures on planktonic production of atmospheric sulphur, *Nature*, *337*, 732-734 (1989).

- Casadevall, T.J., D.A. Johnston, D.M. Harris, W.I. Rose, L.L. Malinconico, R.E. Stoiber, T.J. Bornhorst, S.N. Williams, L. Woodruff, and J.M. Thompson, SO₂ emission rates at Mount St. Helens from March 29 through December 1980, *USGS Prof. Pap.*, 1250, 193-200 (1981).
- Cess, R.D. und 31 Co-Autoren, Intercomparison and interpretation of climate feedback processes in 19 atmospheric general circulation models, *J. Geophys. Res.*, 95, 16601-16615 (1990).
- Challenger, F., Biological methylation, *Adv. Enzymol.*, 12, 429-491 (1951).
- Chameides, W.L., and A.W. Stelson, Aqueous-phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols: A mechanism that couples the atmospheric cycles of S and sea salt, *J. Geophys. Res.*, 97, 20565-20580 (1992).
- Charlson, R.J., Gas-to-particle conversion and CCN production, in: *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate*, G. Restelli and G. Angeletti (eds.), pp. 275-286, Kluwer, Dordrecht (1993).
- Charlson, R.J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley, Jr., J.E. Hansen, and D.J. Hofmann, Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255, 423-430 (1992).
- Charlson, R.J., J. Langner, H. Rodhe, C.B. Leovy, and S.G. Warren, Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols, *Tellus*, 43, 152-163 (1991).
- Charlson, R.J., J. Langner, and H. Rodhe, Sulphate aerosol and climate, *Nature*, 348, 22 (1990).
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andreae, M.O., and Warren, S.G., Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326, 655-661 (1987).
- Chin, M., D.J. Jacob, G.M. Gardner, M.S. Foreman-Fowler, and P.A. Spiro, A global three-dimensional model of tropospheric sulfate, *J. Geophys. Res.*, 101, 18667-18690 (1996).
- Chin, M., and Davis, D.D., A reanalysis of carbonyl sulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol, *J. Geophys. Res.*, 100, 8993-9006 (1995).
- Chin, M., and Davis, D.D., Global sources and sinks of OCS and CS₂ and their distributions, *Global Biogeochem. Cycles*, 7, 321-337 (1993).
- Coakley, J.A., R.L. Bernstein, and P.A. Durkee, Effect of ship-stack effluents on cloud reflectivity, *Science*, 237, 1020-1022 (1987).
- Covert, D.S., V.N. Kapustin, P.K. Quinn, and T.S. Bates, New particle formation in the marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 97, 20581-20587 (1992).

- Crafford, T.C., SO₂-emission of the 1974 eruption of volcan Fuego, Guatemala, *Bull. Volcan.*, 39, 536-556 (1975).
- Crutzen, P.J., The global distribution of hydroxyl, in: *Atmospheric Chemistry*, E.D. Goldberg (ed.) pp. 313-328, Springer, Berlin (1982).
- Crutzen, P.J., The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 3, 73-76 (1976).
- Cubasch, U., Die Vorhersage und der Nachweis der anthropogenen Klimaänderung, *Annal. Met.*, 31, 5-8 (1995).
- Cunningham, W.C., and Zoller, W.H., The chemical composition of remote area aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 12, 367-384 (1981).
- Davis, D.D., G. Chen, H. Berresheim, and F.L. Eisele, Model evaluated sources and sinks for DMSO(g), DMSO₂(g), MSA(g), and H₂SO₄(g) based on summertime Antarctic observations at Palmer Station, *J. Geophys. Res.*, in Vorbereitung (1997).
- Deacon, E.L., Gas transfer to and across an air-water interface, *Tellus*, 29, 363-374, 1977.
- Delmas, R.J., Antarctic sulphate budget, *Nature*, 299, 677-678 (1982).
- Delmas, R., J. Baudet, J. Servant, and Y. Baziard, Emissions and concentrations of hydrogen sulfide in the air of the tropical forest of the Ivory Coast and of temperate regions in France, *J. Geophys. Res.*, 85, 4468-4474 (1980).
- Deprez, P.P., P.D. Franzmann, and H.R. Burton, Determination of reduced sulfur gases in Antarctic lakes and seawater by gas chromatography after solid adsorbent preconcentration, *J. Chromatogr.*, 362, 9-21 (1986).
- Dignon, J., and S. Hameed, Global emissions of nitrogen and sulfur oxides from 1860 to 1980, *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, 39, 180-186 (1989).
- Doyle, J.G., Self-nucleation in the sulfuric acid - water system, *J. chem. Phys.*, 35, 795-799 (1961).
- Eisele, F.L., and D.J. Tanner, Measurement of the gas phase concentration of H₂SO₄ and MSA and estimates of H₂SO₄ production and loss in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 98, 9001-9010 (1993).
- Eisele, F.L., and H. Berresheim, High-pressure chemical ionization flow reactor for real-time mass spectrometric detection of sulfur gases and unsaturated hydrocarbons in air, *Anal. Chem.*, 64, 283-287 (1992).
- Eisele, F.L., and D.J. Tanner, Ion-assisted tropospheric OH measurements, *J. Geophys. Res.*, 96, 9295-9308 (1991).

- El-Sayed, S.Z., Productivity of Antarctic waters - A reappraisal, in: *Marine Phytoplankton and Productivity*, O. Holm-Hansen, L. Bolis, and R. Gilles (eds.), pp. 19-34, Springer, New York (1984).
- El-Sayed, S.Z., Primary productivity of the Antarctic and Subantarctic, in: *Primary Productivity and Benthic Marine Algae of the Antarctic and Subantarctic*, Antarctic Map Folio Series, Folio 10, V.C. Bushnell (ed.), Amer. Geograph. Soc. (1968).
- El-Sayed, S.Z., On the productivity of the southwest Atlantic Ocean and the waters west of the Antarctic Peninsula, *Antarct. Res. Ser.*, 11, 15-47 (1967).
- Engel, A. und U. Schmidt, Vertical profile measurements of carbonylsulfide in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2219-2222 (1994).
- Enghardt, M., and H. Rodhe, A comparison between patterns of temperature trends and sulfate aerosol pollution, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 117-120 (1993).
- Erickson III, D.J., S.J. Ghan, and J.E. Penner, Global ocean-to-atmosphere dimethyl sulfide flux, *J. Geophys. Res.*, 95, 7543-7552 (1990).
- Falkowski, P.G., Kim, Y., Kolber, Z., Wilson, C., Wirick, C., and Cess, R., Natural versus anthropogenic factors affecting low-level cloud albedo over the North Atlantic, *Science*, 256, 1311-1313 (1992).
- Fall R., D.L. Albritton, F.C. Fehsenfeld, W.C. Kuster, and P.D. Goldan, Laboratory studies of some environmental variables controlling sulfur emissions from plants, *J. Atmos. Chem.*, 6, 341-362 (1988).
- Farwell, S.O., and C.J. Barinaga, Sulfur-selective detection with the FPD: Current enigmas, practical usage, and future directions, *J. Chromatogr. Sci.*, 24, 483-494 (1986).
- Ferek, R.J., D.A. Hegg, J.A. Hering, and P.V. Hobbs, An improved filter pack technique for airborne measurement of low concentrations of SO₂, *J. Geophys. Res.*, 96, 22373-22378 (1991).
- Ferek, R.J., R.B. Chatfield und M.O. Andreae, Vertical distribution of dimethylsulfide in the marine atmosphere, *Nature*, 320, 514-516 (1986).
- Foell, W., and C. Green, Acid rain in Asia: An economic, energy and emissions overview, In: *Proceedings of the Second Annual Workshop on Acid Rain in Asia*, pp. 123-145, AIT Bangkok (1991).
- Galloway, J.N., and D.M. Whelpdale, WATOX-86 overview and western North Atlantic Ocean S and N atmospheric budgets, *Global Biogeochem. Cycles*, 1, 261-281 (1987).
- Georgii, H.W., Beeinflussen biogene atmosphärische Schwefelverbindungen das Klima?, *Sitzungsber. Wiss. Gesellsch. Joh. Wolfgang Goethe Univ. Frankfurt/M.*, Bd. 26(1), F.

Steiner Verlag, Stuttgart (1990).

- Georgii, H.W., S. Bürgermeister, G. Ockelmann und R. Staubes, Untersuchung des atmosphärischen Kreislaufes biogener Schwefelverbindungen und ihrer Reaktionen, *Ber. Inst. f. Meteorologie u. Geophysik*, 68, Univ. Frankfurt/M. (1987).
- Gibson, J.A.E., Garrick, R.C., Burton, H.R., and McTaggart, A.R., Dimethylsulfide and the alga *Phaeocystis pouchetii* in Antarctic coastal waters, *Marine Biology*, 104, 339-346 (1990).
- Goldan P.D., R. Fall, W.C. Kuster, and F.C. Fehsenfeld, The uptake of COS by growing vegetation: A major tropospheric sink, *J. Geophys. Res.*, 93, 14186-14192 (1988).
- Grassl, H., What are the radiative and climatic consequences of the changing concentration of atmospheric aerosol particles?, in: *The Changing Atmosphere*, F.S. Rowland and I.S.A. Isaksen (eds.), pp. 187-199, Wiley & Sons, Chichester (1988).
- Gravenhorst, G., Der Sulfatanteil im atmosphärischen Aerosol über dem Nordatlantik, *Ber. Inst. Meteorol. u. Geophys.*, 30, Univ. Frankfurt/M. (1975).
- Guenther, A., B. Lamb, and H. Westberg, U.S. national biogenic sulfur emissions inventory. In: *Biogenic Sulfur in the Environment*, E.S. Saltzman and W.J. Cooper (eds.) ACS Symposium Series Vol. 393, pp. 14-30, American Chemical Society, Washington, D.C. (1989).
- Hameed, S., and J. Dignon, Global emissions of nitrogen and sulfur oxides in fossil fuel combustion: 1970-1986, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42, 159-163 (1992).
- Harnisch, J., R. Borchers, P. Fabian und K. Kourtidis, Aluminium production as a source of atmospheric carbonyl sulfide (COS), *Environ. Science and Pollut. Res.*, 2(3), 161-162 (1995).
- Harvey, G.R., and R.F. Lang, Dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone in the marine atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 13, 49-51 (1986).
- Hasselmann, K., L. Bengtsson, U. Cubasch, G.C. Hegerl, H. Rodhe, E. Roeckner, H. von Storch, R. Voss, and J. Waszkewitz, Detection of anthropogenic climate change using a fingerprint method, *Max-Planck-Inst. f. Meteorologie, report no. 168*, Hamburg (1995).
- Haulet, R., P. Zettwoog, and J.C. Sabroux, Sulphur dioxide discharge from Mount Etna, *Nature*, 268, 715-717 (1977).
- Heald, E.F., J.J. Naughton, and I.L. Barnes, The chemistry of volcanic gases, 2. Use of equilibrium calculations in the interpretation of volcanic gas samples, *J. Geophys. Res.*, 68, 545-557 (1963).

- Hédervári, P., On the energy and magnitude of volcanic eruptions, *Bull. Volc.*, 25, 373-385 (1963).
- Hegg, D.A., Cloud condensation nucleus-sulfate mass relationship and cloud albedo, *J. Geophys. Res.*, 99, 25903-25907 (1994).
- Hegg, D.A., Heterogeneous production of cloud condensation nuclei in the marine atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 17, 2165-2168 (1990).
- Hegg, D.A., The importance of liquid-phase oxidation of SO₂ in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 90, 3773-3779 (1985).
- Hegg, D.A., R.J. Ferek, P.V. Hobbs, and L.F. Radke, Dimethyl sulfide and cloud condensation nucleus correlations in the northeast Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 96, 13189-13191 (1991).
- Hegg, D.A., Radke, L.F., and Hobbs, P.V., Particle production associated with marine clouds, *J. Geophys. Res.*, 95, 13917-13926 (1990).
- Hempel, G., On the biology of polar seas, particularly the Southern Ocean, in: *Marine Biology of Polar Regions and Effects of Stress on Marine Organisms*, J.S. Gray and M.E. Christiansen (eds.), pp. 3-33, J. Wiley, New York (1985).
- Hobbs, P.V., Aerosol-cloud interactions, in: P.V. Hobbs (ed.), *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, pp. 33-73, Academic Press, San Diego (1993).
- Hobbs, P.V., L.F. Radke, M.W. Eltgroth, and D.A. Hegg, Airborne studies of the emissions from the volcanic eruptions of Mount St. Helens, *Science*, 211, 816-818 (1981).
- Hofmann, U., R. Hofmann, and J. Kesselmeier, Cryogenic trapping of reduced sulfur compounds using a nafion drier and cotton wadding as an oxidant scavenger, *Atmos. Environ.*, 26A, 2445-2449 (1992).
- Hofmann, D.J., Aircraft sulphur emissions, *Nature*, 349, 659 (1991).
- Hofmann, D.J., Increase in the stratospheric background sulfuric acid aerosol mass in the past 10 years, *Science*, 248, 996-1000 (1990).
- Hofmann, D.J., S.J. Oltmans, W.D. Komhyr, J.M. Harris, J.A. Lathrop, A.O. Langford, T. Deshler, B.J. Johnson, A. Torres, and W.A. Matthews, Ozone loss in the lower stratosphere over the United States in 1992-1993: Evidence for heterogeneous chemistry on the Pinatubo aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 65-68 (1994).
- Hofmann D.J., and J.M. Rosen, Stratospheric sulfuric acid layer: Evidence for an anthropogenic component, *Science*, 208, 1368-1370 (1980).
- Hogan, A.W., Barnard, S., Samson, J., and Winters, W., The transport of heat, water vapor,

- and particulate material to the south polar plateau, *J. Geophys. Res.*, *87*, 4287-4292 (1982).
- Holm-Hansen, O., S.Z. El-Sayed, G.A. Franceschini, and R.L. Cuhel, Primary production and the factors controlling phytoplankton growth in the Southern Ocean, in: *Adaptations Within Antarctic Ecosystems*, G.A. Llano (ed.), Proceedings of the third SCAR Symposium on Antarctic Biology, Gulf Publ. Co., Houston, pp. 11-50 (1977).
- Hoppel, W.A., G.M. Frick, J.W. Fitzgerald, and R.E. Larson, Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects nonprecipitating clouds have on aerosol size distribution, *J. Geophys. Res.*, *99*, 14443-14459 (1994).
- Hudson, J.G. and P.R. Frisbie, Cloud condensation nuclei near marine stratus, *J. Geophys. Res.*, *96*, 20795-20808 (1991).
- Huebert, B.J. et al., Observations of the atmospheric sulfur cycle on SAGA-3, *J. Geophys. Res.*, *98*, 16985-16996 (1993).
- Hunter, D.E., S.E. Schwartz, R. Wagener, and C.M. Benkovitz, Seasonal, latitudinal, and secular variations in temperature trend: evidence for influence of anthropogenic sulfate, *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 2455-2458 (1993).
- Hynes, A.J., P.H. Wine, and D.H. Semmes, Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides, *J. Phys. Chem.*, *90*, 4148-4156 (1986).
- Ikegami, M., K. Okada, Y. Zaizen, and Y. Makino, Sea-salt particles in the upper tropical troposphere, *Tellus*, *46B*, 142-151 (1994).
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, *The IPCC Scientific Assessment*, J.T. Houghton, G.T. Jenkins, J.J. Ephraums (eds.), Cambridge Univ. Press, Cambridge (1990).
- Iverson, R.L., F.L. Nearhoof, and M.O. Andreae, Production of dimethylsulfonium propionate and dimethylsulfide by phytoplankton in estuarine and coastal waters, *Limnol. Oceanogr.*, *34*, 53-67 (1989).
- Jäger, H., Three years of remote sensing of Pinatubo aerosol extinction, mass, and surface area, in: *The Effects of the Mt. Pinatubo Eruption on the Atmosphere and Climate*, NATO ASI Ser. I, Global Environment Change, Springer Verlag, in press (1995).
- Jäger, H., Anthropogenic source of observed change in stratospheric background aerosol?, in: *Impact of Emissions from Aircraft and Spacecraft upon the Atmosphere*, U. Schumann and D. Wurzel (eds.), Proc. International Scientific Colloquium, DLR Oberpfaffenhofen, *Mitteilung 94-06* (1994).
- Jäger, H. and K. Wege, Stratospheric ozone depletion at northern midlatitudes after major volcanic eruptions, *J. Atmos. Chem.*, *10*, 273-287 (1990).

- Jäger, H. and W. Carnuth, The decay of the El Chichon stratospheric perturbation, observed by Lidar at northern midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, *14*, 696-699 (1987).
- Jaeschke, W., Untersuchungen zur Chemie des Schwefels in der Atmosphäre, *Habilitation, Ber. Zentrum f. Umweltforschung, 11*, Univ. Frankfurt/M. (1990).
- Jaeschke, W., New methods for the analysis of SO₂ and H₂S in remote areas and their application to the atmosphere, *Atmos. Environ.*, *12*, 715-721 (1978).
- Jaeschke, W., H.W. Georgii, H. Claude und H. Malewski, Contributions of H₂S to the atmospheric sulfur cycle, *Pageoph*, *116*, 465-475 (1978).
- Jaeschke, W., H. Berresheim, and H.-W. Georgii, Sulfur emissions from Mt. Etna, *J. Geophys. Res.*, *87*, 7253-7261 (1982).
- Jaggard, T.A., Magmatic gases, *Am. J. Sci.*, *238*, 313-353 (1940).
- Jefferson, A., D.J. Tanner, F.L. Eisele, and H. Berresheim, Sources and sinks of H₂SO₄ in the remote Antarctic marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, eingereicht (1997).
- Jefferson, A., D.J. Tanner, F.L. Eisele, J.W. Huey, D.D. Davis, G. Chen, A. Torres, and H. Berresheim, Measured and modeled OH concentrations and measurements of H₂SO₄, methane sulfonic acid, and NO in the coastal Antarctic troposphere, *J. Geophys. Res.*, in Vorbereitung (1997).
- Jones, A., D.L. Roberts, and A. Slingo, A climate model study of the indirect radiative forcing by anthropogenic sulphate aerosols, *Nature*, *370*, 450-453 (1994).
- Junge, C.E., C.W. Chagnon, and J.E. Manson, Stratospheric aerosols, *J. Meteorol.*, *18*, 81-108 (1961).
- Kaufman, Y.J., and R.S. Fraser, Fossil fuel and biomass burning effect on climate - heating or cooling?, *J. Climate*, *4*, 578-588 (1991).
- Kellogg, W.W., R.D. Cadle, E.R. Allen, A.L. Lazrus, and E.A. Martell, The sulfur cycle, *Science*, *175*, 587-596 (1972).
- Kelly, T.J., und D.V. Kenny, Continuous determination of dimethylsulfide at part-per-trillion concentrations in air by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, *25A*, 2155-2160 (1991).
- Kesselmeier, J., Plant physiology and the exchange of trace gases between vegetation and the atmosphere. In: *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange*, S.E. Schwartz and W.G.N. Slinn (eds.), vol. 2, pp. 949-966, Hemisphere Publ. Corp., Washington, D.C. (1992).
- Kesselmeier, J. und L. Merk, Exchange of carbonyl sulfide (COS) between agricultural plants

- and the atmosphere: studies on the deposition of COS to peas, corn and rapeseed, *Biogeochemistry*, 23, 47-59 (1993).
- Khalil M.A.K., and Rasmussen R.A., Global sources, lifetimes and mass balances of carbonyl sulfide (OCS) and carbon disulfide (CS₂) in the earth's atmosphere, *Atmos. Environ.*, 18, 1805-1813 (1984).
- Kiang, C.S., und D. Stauffer, Chemical nucleation theory for various humidities and pollutants, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, 7, 26-33 (1973).
- Kiehl, J.T., and Briegleb, B.P., The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing, *Science*, 260, 311-314 (1993).
- Kim, Y. and R.D. Cess, Effect of anthropogenic sulfate aerosols on low-level cloud albedo over oceans, *J. Geophys. Res.*, 98, 14883-14885 (1993).
- Klockow, D., H. Denzinger, und G. Röneck, Anwendung der substöchiometrischen Isotopenverdünnungsanalyse auf die Bestimmung von atmosphärischem Sulfat und Chlorid in "background"-Luft, *Chem. Ing. Tech.*, 46, 18-24 (1976).
- Kreidenweis, S.M., and Seinfeld, J.H., Nucleation of sulfuric acid-water and methanesulfonic acid-water solution particles: Implications for the atmospheric chemistry of organosulfur species, *Atmos. Environ.*, 22, 283-296 (1988).
- Lang, R.F., and C.J. Brown, Determination of dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone in air, *Anal. Chem.*, 63, 186-189 (1991).
- Langner, J., Rodhe, H., Crutzen, P.J., and Zimmermann, P., Anthropogenic influence on the distribution of tropospheric sulphate aerosol, *Nature*, 359, 712-716 (1992).
- Langner, J., and Rodhe, H., A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *J. Atmos. Chem.*, 13, 225-263 (1991).
- Lawrence, M.G., An empirical analysis of the strength of the phytoplankton-dimethylsulfide-cloud-climate feedback cycle, *J. Geophys. Res.*, 98, 20663-20673 (1993).
- Lawson, D.R., and J.W. Winchester, Atmospheric sulfur aerosol concentrations and characteristics from the South American continent, *Science*, 205, 1267-1269 (1979).
- Leaitch, W.R., Isaac, G.A., Strapp, J.W., Banic, C.M., and Wiebe, H.A., The relationship between cloud droplet number concentrations and anthropogenic pollution: Observations and climatic implications, *J. Geophys. Res.*, 97, 2463-2474 (1992).
- Legrand, M., Sulphur-derived species in polar ice: a review, in: *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*, R.J. Delmas (ed.), pp. 91-119, NATO ASI Ser. I 30, Springer, Berlin (1995).

- Legrand, M., Fenist-Saigne, C., Saltzman, E.S., Germain, C., Barkov, N.I., and Petrov, V.N., Ice core record of oceanic emissions of dimethylsulfide during the last climate cycle, *Nature*, 350, 144-146 (1991).
- Legrand, M.R., Delmas, R.J., and Charlson, R.J., Climate forcing implications from Vostok ice-core sulphate data, *Nature*, 334, 418-420 (1988).
- Lelieveld, J., and Heintzenberg, J., Sulfate cooling effect on climate through in-cloud oxidation of anthropogenic SO₂, *Science*, 258, 117-120 (1992).
- Lin, X., and Chameides, W.L., CCN formation from DMS oxidation without SO₂ acting as an intermediate, *Geophys. Res. Lett*, 20, 579-582 (1993).
- Lin, X., Chameides, W.L., Kiang, C.S., Stelson, A.W., and Berresheim, H., A model study of the formation of cloud condensation nuclei in remote marine areas, *J. Geophys. Res.*, 97, 18161-18172 (1992).
- Liss, P.S., G. Malin, and S.M. Turner, Production of DMS by marine phytoplankton, in: *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate*, G. Restelli and G. Angeletti (eds.), pp. 1-14, Kluwer, Dordrecht (1993).
- Liss, P.S., and L. Merlivat, Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, P. Buat-Menard (ed.), pp. 113-127, Reidel, Dordrecht (1986).
- Liss, P.S., Processes of gas exchange across an air-water interface, *Deep-Sea Res.*, 20, 221-238 (1973).
- Lovelock, J.E., Gaia as seen through the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 6, 579-580 (1972).
- Lovelock, J.E., and L. Maroulis, Atmospheric homeostasis by and for the biosphere: the Gaia hypothesis, *Tellus*, 26, 2-10 (1974).
- Lovelock, J.E., R.J. Maggs, and R.A. Rasmussen, Atmospheric dimethyl sulphide and the natural sulphur cycle, *Nature*, 237, 462-463 (1972).
- Mackintosh, N.A., Distribution of post-larval Krill in the Antarctic, *Discovery Rep.*, 36, 95-156 (1973).
- Maenhaut, W., Zoller, W.H., Duce, R.A., and Hoffman, G.L., Concentration and size distribution of trace elements in the South Pole atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 84, 2421-2431 (1979).
- Malinconico, L.L., Fluctuations in SO₂ emission during recent eruptions of Etna, *Nature*, 278, 43-45 (1979).
- Mandelli, E.F., and P.R. Burkholder, Primary productivity in the Gerlache and Bransfield

- Straits of Antarctica, *J. Marine Res.*, 24, 15-27 (1966).
- Martin, L.R., Kinetic studies of sulfite oxidation in aqueous solution. In: *SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations*, J.G. Calvert (ed.), Butterworth, Boston, pp. 63-100 (1984).
- McTaggart, A.R., H.R. Burton, and B.C. Nguyen, Emission and flux of DMS from the Australian Antarctic and Subantarctic Oceans during the 1988/89 summer, *J. Atmos. Chem.*, 20, 59-69 (1995).
- McTaggart, A.R., and H. Burton, Dimethyl sulfide concentrations in the surface waters of the Australasian Antarctic and Subantarctic Oceans during an austral summer, *J. Geophys. Res.*, 97, 14407-14412 (1992).
- Meixner, F.X., and W.A. Jaeschke, The detection of low atmospheric SO₂ concentrations with a chemiluminescence technique, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 10, 51-67 (1981).
- Meszaros, E., On the possible role of the biosphere in the control of atmospheric clouds and precipitation, *Atmos. Environ.*, 22, 423-424 (1988).
- Minnis, P., Harrison, E.F., Stowe, L.L., Gibson, G.G., Denn, F.M., Doelling, D.R., and Smith, Jr., W.L., Radiative climate forcing by the Mount Pinatubo eruption, *Science*, 259, 1411-1415 (1993).
- Mirabel, P. und J.L. Katz, Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols, *J. chem. Phys.*, 60, 1138-1144 (1974).
- Möhler, O., Th. Reiner, and F. Arnold, The formation of SO₅⁻ by gas phase ion-molecule reactions, *J. Chem. Phys.*, 97, 8233-8239 (1992).
- Möhler, O., and F. Arnold, Gaseous sulfuric acid and sulfur dioxide measurements in the Arctic troposphere and lower stratosphere: Implications for hydroxyl radical abundances, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1763-1766 (1992).
- Möller, D., Sulfate aerosols and their precursors, in: *Aerosol Forcing of Climate*, R.J. Charlson and J. Heintzenberg (eds.), pp. 73-90, J. Wiley & Sons, Chichester (1995).
- Möller, D., Estimation of the global man-made sulphur emission, *Atmos. Environ.*, 18, 19-27 (1984a).
- Möller, D., On the global natural sulphur emission, *Atmos. Environ.*, 18, 29-39 (1984b).
- Mouri, H. and K. Okada, Shattering and modification of sea-salt particles in the marine atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 49-52 (1993).
- NAPAP, National Acid Precipitation Assessment Program, *1990 Integrated Assessment Report*, Washington, D.C. (1991).

- Natusch, D.F.S., H.B. Klonis, H.D. Axelrod, R.J. Teck, and J.P. Lodge, Jr., Sensitive method for the determination of atmospheric hydrogen sulfide, *Anal. Chem.*, *44*, 2067-2070 (1972).
- Naughton, J.J., V.A. Lewis, D. Thomas, and J.B. Finlayson, Fume compositions found at various stages of activity at Kilauea volcano, Hawaii, *J. Geophys. Res.*, *80*, 2963-2966 (1975).
- Newell, R.E. et al., Atmospheric sampling of supertyphoon Mireille with NASA DC-8 aircraft on September 27, 1991, during PEM-West A, *J. Geophys. Res.*, *101*, 1853-1872 (1996).
- Newhall, C.G., and Self, S., The volcanic explosivity index (VEI): An estimate of explosive magnitude of historical volcanism, *J. Geophys. Res.*, *67*, 1231-1238 (1982).
- Newiger, M., Einfluss anthropogener Aerosolteilchen auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre, Dissertation, Univ. Hamburg, *Hamburger Geophys. Einzelschriften, Reihe A, Heft 73* (1985).
- Nguyen, B.C., N. Mihalopoulos, J.P. Putaud, and B. Bonsang, Carbonyl sulfide emissions from biomass burning in the tropics, *J. Atmos. Chem.*, *22*, 55-65 (1995).
- Nguyen, B.C., B. Bonsang, and A. Gaudry, The role of the ocean in the global atmospheric sulphur cycle, *J. Geophys. Res.*, *88*, 10903-10914 (1983).
- Nguyen, B.C., B. Bonsang, and G. Lambert, The atmospheric concentration of sulfur dioxide and sulfate aerosols over antarctic, subantarctic areas and oceans, *Tellus*, *26*, 241-249 (1974).
- Nriagu, J.O., D.A. Holdway, and R.D. Coker, Biogenic sulfur and the acidity of rainfall in remote areas of Canada, *Science*, *237*, 1189-1192 (1987).
- Ockelmann, G., Grossräumige Verteilung des atmosphärischen Schwefeldioxids in der Troposphäre und unteren Stratosphäre - Ergebnisse einer experimentellen Untersuchung, *Ber. Inst. f. Meteorologie u. Geophysik*, *75*, Univ. Frankfurt/M. (1988).
- O'Dowd, C.D. and M.H. Smith, Physico-chemical properties of aerosols over the northeast Atlantic: evidence for wind-speed-related submicron sea salt aerosol production, *J. Geophys. Res.*, *98*, 1137-1149 (1993).
- Okita, T., Detection of SO₂ and NO₂ gas in the atmosphere by Barringer spectrometer, *ASCO Rep. 8/7* (1971).
- Okita, T., and D. Shimozuru, Remote sensing measurements of mass flow of sulfur dioxide gas from volcanoes, *Bull. Volcanol. Soc. Jpn.*, *19-3*, 153-157 (1975).
- Orr, W.L., and C.M. White (eds.), *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, ACS Symposium

- Series Vol. 429, American Chemical Society, Washington, D.C. (1990).
- Parungo, F., J.F. Boatman, H. Sievering, S.W. Wilkison, and B.B. Hicks, Trends in global marine cloudiness and anthropogenic sulfur, *J. Climate*, 7, 434-440 (1994).
- Penner, J.E., R.J. Charlson, J.M. Hales, N.S. Laulainen, R. Leifer, T. Novakov, J. Ogren, L.F. Radke, S.E. Schwartz, and L. Travis, Quantifying and minimizing uncertainty of climate forcing by anthropogenic aerosols, *Bull. Am. Met. Soc.*, 75, 375-400 (1994).
- Penner, J.E., R.E. Dickinson, and C.A. O'Neill, Effects of aerosol from biomass burning on the global radiation budget, *Science*, 256, 1432-1434 (1992).
- Perry, K.D. and P.V. Hobbs, Further evidence for particle nucleation in clear air adjacent to marine cumulus clouds, *J. Geophys. Res.*, 99, 22803-22818 (1994).
- Pham, M., J.-F. Müller, G.P. Brasseur, C. Granier, and G. Mégie, A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 100, 26061-26092 (1995).
- Platt, T., and D.V. Subba Rao, Primary production of marine microphytes, in: *Photosynthesis and Productivity in Different Environments*, J.P. Cooper (ed.), pp. 249-280, Cambridge Univ. Press, New York (1975).
- Pos, W.H., and H. Berresheim, Automotive Tire wear as a source for atmospheric OCS and CS₂, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 815-817 (1993).
- Pruppacher, H.R., and J.D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, D. Reidel, Dordrecht, The Netherlands (1978).
- Pszenny, A.P., G.R. Harvey, C.J. Brown, R.F. Lang, W.C. Keene, J.N. Galloway, and J.T. Merrill, Measurements of dimethyl sulfide oxidation products in the summertime North Atlantic marine boundary layer, *Global Biogeochem. Cycles*, 4, 367-379 (1990).
- Pszenny, A.P., A.J. Castelle, J.N. Galloway, and R.A. Duce, A study of the sulfur cycle in the Antarctic marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 94, 9818-9830 (1989).
- Putaud, J.P., Mihalopoulos, N., Nguyen, B.C., Campin, J.M., and Belviso, S., Seasonal variations of atmospheric sulfur dioxide and dimethylsulfide concentrations at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean, *J. Atmos. Chem.*, 15, 117-131 (1992).
- Radke, L.F., J.A. Coakley, and M.D. King, Direct and remote sensing observations on the effects of ships on clouds, *Science*, 246, 1146-1149 (1989).
- Raes, F., R. van Dingenen, J. Wilson, and A. Saltelli, Cloud condensation nuclei from dimethyl sulphide in the natural marine boundary layer: remote vs. in-situ production, in: *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate*, G. Restelli and G. Angeletti (eds.), pp. 311-322, Kluwer, Dordrecht (1993).

- Ramanathan, V., The radiative and climatic consequences of the changing atmospheric composition of trace gases, in: *The Changing Atmosphere*, F.S. Rowland and I.S.A. Isaksen (eds.), pp. 159-186, John Wiley & Sons, Chichester (1988).
- Rampino, M.R., and T. Volk, Mass extinctions, atmospheric sulphur and climatic warming at the K/T boundary, *Nature*, 332, 63-65 (1988).
- Rennenberg, H., The significance of higher plants in the emission of sulfur compounds from terrestrial ecosystems. In: *Trace Gas Emissions by Plants*, T.D. Sharkey, E.A. Holland, and H.A. Mooney (eds.), pp. 217-260 (1991).
- Restelli, G. and G. Angeletti (eds.), *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate*, Kluwer, Dordrecht (1993).
- Riley, J.P., and G. Skirrow, *Chemical Oceanography*, Academic Press, London, 1975.
- Rittmann, A., *Vulkane und ihre Tätigkeit*, F. Enke Verlag, Stuttgart (1981).
- Robinson, E., and R.C. Robbins, Gaseous sulphur pollutants from urban and natural sources, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 20, 233-235 (1970).
- Robock, A., and J. Mao, The volcanic signal in surface temperature observations, *J. Climate*, 8, 1086-1103 (1995).
- Rodhe, H., and J. Langner, Atmospheric concentration of DMS and its oxidation products estimated in a global 3-D model, in: *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere and Climate*, G. Restelli and G. Angeletti (eds.), pp. 333-344, Kluwer, Dordrecht (1993).
- Roeckner, E., Siebert, T., and J. Feichter, Climatic response to anthropogenic sulfate forcing simulated with a general circulation model, in: *Aerosol Forcing of Climate*, R.J. Charlson and J. Heintzenberg (eds.), pp. 349-362, John Wiley & Sons (1995).
- Rose, W.I., S. Bonis, R.E. Stoiber, M. Keller, and T. Bickford, Studies of volcanic ash from two recent Central American eruptions, *Bull. Volcanol.*, 37, 338-364 (1973).
- Russell, L.M., S.N. Pandis, and J.H. Seinfeld, Aerosol production and growth in the marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, 99, 20989-21003 (1994).
- Saltzman, E.S., D.L. Savoie, J.M. Prospero, and R.G. Zika, Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Pacific air: regional and seasonal variations, *J. Atmos. Chem.*, 4, 227-240 (1986).
- Saltzman, E.S., D.L. Savoie, R.G. Zika, and J.M. Prospero, Methane sulfonic acid in the marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 88, 10897-10902 (1983).
- Savoie, D.L., Prospero, J.M., Larsen, R.J., Huang, F., Izaguirre, M.A., Huang, T., Snowdon, T.H., Custals, L., and Sanderson, C.G., Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols

- at Mawson, Palmer Station, and Marsh (King George Island), *J. Atmos. Chem.*, *17*, 95-122 (1993).
- Savoie, D.L., and J.M. Prospero, Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulphate over the Pacific Ocean, *Nature*, *339*, 685-687 (1989).
- Saxena, V.K., and Grovenstein, J.D., The role of clouds in the enhancement of cloud condensation nuclei concentrations, *Atmos.Res.*, *31*, 71-89 (1994).
- Schäfer, B. and H.W. Georgii, Airborne measurements of condensation nuclei and cloud condensation nuclei above the Alpine foothills, *Beitr. Phys. Atmosph.*, *67*, 335-340 (1994).
- Schmitt, R., Globale Untersuchungen des Kohlendioxid-Konzentrationsfeldes mittels eines neuentwickelten Messgerätes, Dissertation, Univ. Frankfurt/M. (1976).
- Schult, I., P. Köpke, M. Hess, und G. Hermann, Globale Strahlungswirkung atmosphärischer Aerosolteilchen basierend auf dem Globalen Aerosoldatensatz (GADS), *Annal. Met.*, *31*, 19-20 (1995).
- Schumann, U., J. Ström, R. Busen, R. Baumann, K. Gierens, M. Krautstrunk, F.P. Schröder, and J. Stingl, In situ observations of particles in jet aircraft exhausts and contrails for different sulfur-containing fuels, *J. Geophys. Res.*, *101*, 6853-6869 (1996).
- Schwartz, S.E., Are global cloud albedo and climate controlled by marine phytoplankton?, *Nature*, *336*, 441-445 (1988).
- Schwartz, S.E., Mass transport considerations pertinent to aqueous-phase reactions of gases in liquid-water clouds, in: W. Jaeschke and V.A. Mohnen (eds.), *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*, Springer, Berlin (1984).
- Shaw, G.E., Aerosols as climate regulators: a climate-biosphere linkage?, *Atmos. Environ.*, *21*, 985-986 (1987).
- Shaw, G.E., Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle, *Climatic Change*, *5*, 297-303 (1983).
- Shaw, G.E., On the residence time of the Antarctic ice sheet sulfate aerosol, *J. Geophys. Res.*, *87*, 4309-4313 (1982).
- Simkin, T., Siebert, L., McClelland, L., Bridge, D., Newhall, C., and Latter, J.H., *Volcanoes of the World*, Hutchinson Ross, Stroudsburg, PA (1981).
- Slingo, A., Sensitivity of the earth's radiation budget to changes in low clouds, *Nature*, *343*, 49-51 (1990).
- Smethie, W.M., T. Takahashi, D.W. Chipman, and J.R. Ledwell, Gas exchange and CO₂ flux

- in the tropical Atlantic Ocean determined from ^{222}Rn and pCO_2 measurements, *J. Geophys. Res.*, *90*, 7005-7022 (1985).
- Spiro, P.A., D.J. Jacob, and J.A. Logan, Global inventory of sulfur emissions with $1^\circ \times 1^\circ$ resolution, *J. Geophys. Res.*, *97*, 6023-6036 (1992).
- Staubes-Diederich, R., Verteilung von Dimethylsulfid, Carbonylsulfid und Schwefelkohlenstoff in Ozean und mariner Atmosphäre, *Dissertation, Ber. Inst. f. Meteorologie u. Geophysik*, *93*, Univ. Frankfurt/M. (1992).
- Staubes, R. and H.W. Georgii, Biogenic sulfur compounds in seawater and the atmosphere of the Antarctic region, *Tellus*, *45B*, 127-137 (1993).
- Staubes, R., H.W. Georgii, and G. Ockelmann, Flux of COS, DMS and CS_2 from various soils in Germany, *Tellus*, *41B*, 305-313 (1989).
- Stickel, R.L., Zhao, Z., and Wine, P.H., Branching ratios for hydrogen transfer in the reactions of OD radicals with CH_3SCH_3 and $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$, *Chem. Phys. Lett.*, *222*, 312-318 (1993a).
- Stickel, R.E., Chin, M., Daykin, E.P., Hynes, A.J., and Wine, P.H., Mechanistic studies of the OH-initiated oxidation of CS_2 in the presence of O_2 , *J. Phys. Chem.*, *97*, 13653-13661 (1993b).
- Stith, J.L., P.V. Hobbs, and L.F. Radke, Airborne particle and gas measurements in the emissions from six volcanoes, *J. Geophys. Res.*, *83*, 4009-4017 (1978).
- Stoiber, R.E., Williams, S.N., and Huebert, B., Annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, *33*, 1-8 (1987).
- Stoiber, R.E., and G. Bratton, Airborne correlation spectrometer measurements of SO_2 in eruption clouds from Guatemalan volcanoes, *EOS (abstract)*, *59*, 1222 (1978).
- Stoiber, R.E., and G.B. Malone, SO_2 -emission at the crater of Kilauea, at Mauna Ulu, and at Sulfur Banks, Hawaii, *EOS (abstract)*, *56*, 461 (1975).
- Stoiber, R.E., and A. Jepsen, Sulfur dioxide contributions to the atmosphere by volcanoes, *Science*, *182*, 577-578 (1973).
- Talbot, R.W., M.O. Andreae, H. Berresheim, P. Artaxo, M. Garstang, R.C. Harriss, K.M. Beecher, and S.M. Li, Aerosol chemistry during the wet season in central Amazonia: The influence of long-range transport, *J. Geophys. Res.*, *95*, 16955-16969 (1990).
- Taylor, P.S., and R.E. Stoiber, Soluble material on ash from active Central American volcanoes, *Geol. Soc. Am. Bull.*, *84*, 1031-1042 (1973).
- Thode, H.G., Sulphur isotopes in nature and the environment: An overview. In: *Stable*

- Isotopes. Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*, H.R. Krouse and V.A. Grinenko (eds.), pp. 1-26, Wiley, Chichester (1991).
- Thornton, D.C., A.R. Bandy, B.W. Blomquist, D.D. Davis, and R.W. Talbot, Sulfur dioxide as a source of condensation nuclei in the upper troposphere of the Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, *101*, 1883-1890 (1996).
- Thornton, D.C., A.R. Bandy, R.G. Ridgeway, A.R. Driedger III, and M. Lalevic, Determination of part-per-trillion levels of atmospheric dimethyl sulfide by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry, *J. Atmos. Chem.*, *11*, 299-308 (1990).
- Thornton, D.C., A.R. Driedger III, and A.R. Bandy, Determination of part-per-trillion levels of sulfur dioxide in humid air, *Anal. Chem.*, *58*, 2688-2691 (1986).
- Tsuya, H., Geological and petrological studies of volcano Fuji, 5, *Tokyo Daigaku Jishin Kenkyusho Iho*, *33*, 341-382 (1955).
- Turnipseed, A.A., and A.R. Ravishankara, The atmospheric oxidation of dimethyl sulfide: Elementary steps in a complex mechanism. In: *Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere, and Climate*, G. Restelli and G. Angeletti (eds.), pp. 185-196, Kluwer, Dordrecht (1993).
- Twomey, S.A., Aerosols, clouds and radiation, *Atmos. Environ.*, *25A*, 2435-2442 (1991).
- Twomey, S.A., Atmospheric Aerosols, Elsevier, Amsterdam (1977).
- Twomey, S.A., Pollution and planetary albedo, *Atmos. Environ.*, *8*, 1251-1256 (1974).
- Twomey, S.A., The composition of cloud nuclei, *J. Atmos. Sci.*, *28*, 377-381 (1971).
- Twomey, S.A., M. Piepgrass, and T.L. Wolfe, An assessment of the impact of pollution on global cloud albedo, *Tellus*, *36B*, 356-366 (1984).
- Ulshöfer, V.S., G. Uher, and M.O. Andreae, Evidence for a winter sink of atmospheric carbonyl sulfide in the northeast Atlantic Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 2601-2604 (1995).
- U.S. Navy, *Marine Climatic Atlas of the World*, Vol. VII, Antarctic, Washington, D.C. (1965).
- Van Valin, C.C., H. Berresheim, M.O. Andreae, and M. Luria, Dimethyl sulfide over the western Atlantic Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, *14*, 715-718 (1987).
- Wang, N.S., and C.J. Howard, Kinetics of the reactions of HS and HSO with O₃, *J. Phys. Chem.*, *94*, 8787-8794 (1990).
- Warneck, P., *Chemistry of the Natural Atmosphere*, International Geophysics Series, vol. 41,

Academic Press, San Diego (1988).

- Weiss, P.S., J.E. Johnson, R.H. Gammon, and T.S. Bates, Reevaluation of the open ocean source of carbonyl sulfide to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *100*, 23083-23092 (1995).
- Wigley, T.M.L., Possible climate change due to SO₂-derived cloud condensation nuclei, *Nature*, *339*, 365-367 (1989).
- Wigley, T.M.L., Could reducing fossil-fuel emissions cause global warming?, *Nature*, *349*, 503-506 (1991).
- Wolz, G., Meridionale Vertikalverteilung des atmosphärischen Schwefeldioxids in der Troposphäre, *Dissertation, Ber. Inst. f. Meteorologie u. Geophysik*, *94*, Univ. Frankfurt/M. (1992).
- Yin F., D. Grosjean, and J.H. Seinfeld, Photooxidation of dimethyl sulfide and dimethyl disulfide, *J. Atmos. Chem.*, *11*, 309-399 (1990).
- Yvon, S.A., and E.S. Saltzman, Atmospheric sulfur cycling in the tropical Pacific marine boundary layer (12°S, 135°W): A comparison of field data and model results. 2. Sulfur dioxide, *J. Geophys. Res.*, *101*, 6911-6918 (1996).
- Yvon, S.A., D.J. Cooper, V. Koropalov, and E.S. Saltzman, Atmospheric hydrogen sulfide over the equatorial Pacific (SAGA 3), *J. Geophys. Res.*, *98*, 16979-16984 (1993).
- Zepp, R.G., and M.O. Andreae, Factors affecting the photochemical production of carbonyl sulfide in seawater, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 2813-2816 (1994).
- Zettwoog, P., and R. Haulet, Experimental results on the SO₂ transfer in the Mediterranean obtained with remote sensing devices, *Atmos. Environ.*, *12*, 795-796 (1978).
- Zhao, Z., R.E. Stickel, and P.H. Wine, Quantum yield for carbon monoxide production in the 248 nm photodissociation of carbonyl sulfide (OCS), *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 615-618 (1995).

DANKSAGUNG

Herrn Prof. D. Möller möchte ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen für sein Vertrauen und seinen ermutigenden Zuspruch zum Niederschreiben der vorliegenden Arbeit sowie seine hilfreiche Betreuung in der Durchführung des Habilitationsverfahrens.

Weiterhin möchte ich meinen früheren wissenschaftlichen Lehrern, Prof. H.-W. Georgii, Prof. W. Jaeschke und Prof. M. O. Andreae danken, Herrn Prof. Georgii insbesondere auch für die mehrmalige Durchsicht der Habilitationsschrift und entsprechende Anmerkungen und Diskussionen, die wesentlich zur Qualität der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Ihr sachverständiges Geleit über viele Jahre der Zusammenarbeit förderte und formte in erheblichem Masse meine intuitiven und methodischen Fähigkeiten zur wissenschaftlichen Arbeit. Die Vielseitigkeit meiner Forschungen auf dem Gebiet der atmosphärischen Schwefelchemie, den Mut und die Sachkenntnis zur eigenständigen Auseinandersetzung mit den damit verbundenen gesellschaftspolitischen Fragen und nicht zuletzt die Freude an schöpferischer wissenschaftlicher Tätigkeit habe ich zum grossen Teil diesen Herren zu verdanken.

Auch meinen amerikanischen Kollegen an der Florida State University, am Georgia Institute of Technology und am National Center for Atmospheric Research, möchte ich hier für die vielen Jahre enger und freundschaftlicher Zusammenarbeit meinen tiefen Dank aussprechen. Dies gilt insbesondere für Dr. Fred Eisele, Prof. Paul Wine, Prof. W. Chameides und Prof. Doug D. Davis.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Frau Mariamma, die mir durch ihre Geduld und seelische Unterstützung in all den Jahren meiner bisherigen Forschungstätigkeit immer wieder eine Quelle neuen Mutes war, was auch für das Niederschreiben der vorliegenden Arbeit gilt. Erst durch ihre Liebe ist das Vielfältige zu einem Ganzen, zu einer Einheit gewachsen.