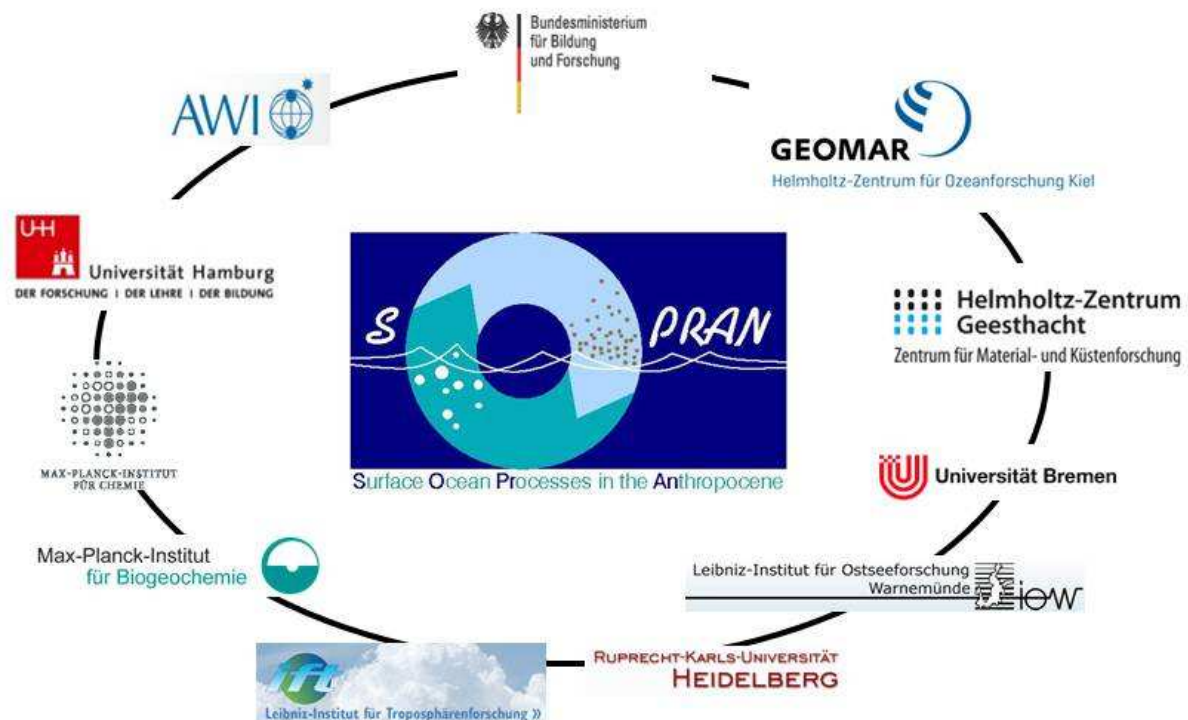




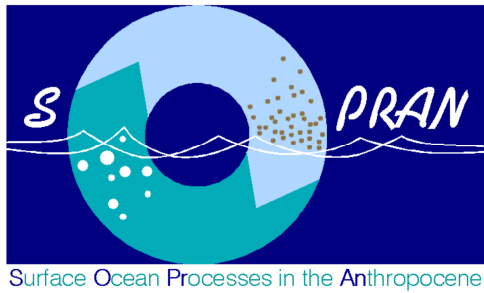
SOPRAN II ABSCHLUSSBERICHT

01.02.2010 – 31.01.2013

FKZ 03F0611A: GEOMAR Kiel (ehemals IFM-GEOMAR Kiel)
 FKZ 03F0611B: IOW Warnemünde
 FKZ 03F0611C: AWI Bremerhaven
 FKZ 03F0611D: Univ. Bremen
 FKZ 03F0611E: Univ. Hamburg
 FKZ 03F0611F: Univ. Heidelberg
 FKZ 03F0611G: MPI Jena
 FKZ 03F0611H: HZG Geesthacht (ehemals GKSS Geesthacht)
 FKZ 03F0611J: IfT Leipzig
 FKZ 03F0611K: MPI Mainz

Zusammengestellt von
 Hermann Bange, Martina Lohmann

GEOMAR
 Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel
 Chemische Ozeanographie
 Düsternbrooker Weg 20
 24105 Kiel
 Tel. 0431-600-4200, Fax. -4202
 hbange@geomar.de
 mlohmnn@geomar.de



ABSCHLUSSBERICHT GEOMAR

(TP 01, 02, 03, 04, 05, 06, 07, 08, 09, 10, 11)

FKZ 03F0611A

Hermann Bange
Peter Brandt
Eike Breitbarth
Emilie Brevière
Marcus Dengler
Carsten Eden
Arne Körtzinger
Julie LaRoche
Christa Marandino
Andreas Oschlies
Birgit Quack
Ulf Riebesell



Forschungsbereich 2: Marine Biogeochemie
Düsternbrooker Weg 20
24105 Kiel

Tel. 0431-600-4200
Fax. 0431-600-4202

hbange@geomar.de
mlohmann@geomar.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Surface Ocean Processes in the Anthropocene – 2. Phase (SOPRAN II) (GEOMAR Teilprojekte 1 - 11)		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Bange, Hermann; Brandt, Peter; Breitbarth, Eike; Dengler, Markus; Eden, Carsten; Körtzinger, Arne; LaRoche, Julie; Marandino, Christa; Oschlies, Andreas; Riebesell, Ulf; Quack, Birgit; Breviere, Emilie	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.1.2013	
	6. Veröffentlichungsdatum	
	7. Form der Publikation	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) 1.2.2010 – 31.12.2011: IFM-GEOMAR, Leibniz-Institut für Meereswissenschaften, Wischhofstr. 1-3, 24148 Kiel seit 1.1.2012: GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel Wischhofstr. 1-3, 24148 Kiel	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen 03F0611A	
	11. Seitenzahl	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben	
	14. Tabellen	
	15. Abbildungen	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung SOPRAN (S urface O cean P rocesses in the A nthropocene: www.sopran.pangaea.de) ist ein deutscher Beitrag zu SOLAS (Surface Ocean – Lower Atmosphere Study: www.solas-int.org). Die 2. Phase von SOPRAN (SOPRAN II) wurde vom 1. Februar 2010 bis 31. Januar 2013 gefördert. Dabei waren insgesamt 14 Teilprojektleiter vom IFM-GEOMAR (ab 1.1.2012: GEOMAR) in 11 Teilprojekten (TP) involviert. Die GEOMAR-TP waren involviert in die 6 übergreifenden SOPRAN II-Plattformen: (i) Kapverden/Mauretanien, (ii) Äquatorialer Atlantik, (iii) Mesokosmen, (iv) FINO2/Aeolotron, (v) Modellierung/Datenmanagement und (vi) Projektkoordination. Hauptmesskampagnen mit wesentlicher Beteiligung der GEOMAR-TP waren: Poseidon-Fahrt P399/2 (Auftrieb Mauretanien; Mai/Juni 2010), Merian-Fahrt MSM 18/3 (Äquatorialer Atlantik; Juli/August 2011), Meteor-Fahrt M91 (Auftrieb Peru; Dez. 2012); Mesokosmen-Experimente im Raune Fjord (Bergen, Norwegen; Mai/Juni 2011) und in Tväreminne (Finnland; Juni-August 2012). Darüber hinaus wurde das internationale Projektbüro von SOLAS (SOLAS IPO) nach Kiel verlagert und von SOPRAN II unterstützt. Die Ergebnisse aus den SOPRAN-TP wurden bei den SOPRAN-Jahrestreffen in Hamburg (2010), Heidelberg (2011) und Kiel (2012), auf internationalen Konferenzen und in Fachzeitschriften präsentiert. Die Daten aus SOPRAN II sind über die PANGAEA-Datenbank (www.pangaea.de) verfügbar.		
19. Schlagwörter Wechselwirkungen Ozean/Atmosphäre, Gasaustausch, Staubeintrag, Ozeanversauerung, Emissionen von klimarelevanten Spurengasen		
20. Verlag	21. Preis	

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report	
3. title Surface Ocean Processes in the Anthropocene – 2 nd Phase (SOPRAN II) (GEOMAR subprojects 1 - 11)		
4. author(s) (family name, first name(s)) Bange, Hermann; Brandt, Peter; Breitbarth, Eike; Dengler, Markus; Eden, Carsten; Körtzinger, Arne; LaRoche, Julie; Marandino, Christa; Oschlies, Andreas; Riebesell, Ulf; Quack, Birgit; Breviere, Emilie		5. end of project 31 January 2013
		6. publication date
		7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) 1 Feb 2010 – 31 Dec 2011: IFM-GEOMAR, Leibniz-Institut für Meereswissenschaften, Wischhofstr. 1-3, 24148 Kiel, Germany since 1 Jan 2012: GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel Wischhofstr. 1-3, 24148 Kiel, Germany		9. originator's report no.
		10. reference no.
		11. no. of pages
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		13. no. of references
		14. no. of tables
		15. no. of figures
16. supplementary notes		
17. presented at (title, place, date)		
18. abstract SOPRAN (S urface O cean P rocesses in the A nthropocene: www.sopran.pangaea.de) is a German contribution to SOLAS (Surface Ocean – Lower Atmosphere Study: www.solas-int.org). The 2 nd phase of SOPRAN (SOPRAN II) was funded from 1 Feb 2010 to 31 Jan 2013 involving 14 PIs from IFM-GEOMAR (since 1 Jan 2012: GEOMAR) in 11 subprojects (SP). The GEOMAR SP have been involved in the 6 overarching platforms of SOPRAN II: (i) Cape Verde/Mauritania, (ii) equatorial Atlantic, (iii) Mesocosms, (iv) FINO2/Aeolotron, (v) Modelling/data management and (vi) project coordination. Major measurement campaigns with a significant participation of GEOMAR SP were: Poseidon cruise P399/2 (Mauritanian upwelling; May/June 2010), Merian cruise MSM 18/3 (equatorial Atlantic; July/Aug 2011), Meteor cruise M91 (Peruvian upwelling; Dec 2012); Mesocosm experiments in the Raunefjorden (Bergen, Norway; May/June 2011) and in Tväreminne (Finland; June-August 2012). Moreover, the SOLAS international project office (SOLAS IPO) has been moved to Kiel and was supported by SOPRAN II. The results from SOPRAN II have been presented at the annual meetings of SOPRAN in Hamburg (2010), Heidelberg (2011) and Kiel (2012) as well as at international conferences worldwide and have been published in journals. The data from SOPRAN II are available via the PANGAEA database (www.pangaea.de).		
19. keywords Ocean/atmosphere interactions, gas exchange, dust deposition, ocean acidification, emissions of climate relevant trace gases		
20. publisher		21. price

Inhalt

SCHLUSSBERICHTE.....	8
TP 01: „Koordination“, H. Bange	8
TP 02: „The contribution of physical processes to the emissions of trace gases in upwelling areas of the equatorial Atlantic Ocean: A N ₂ O case study“, H. Bange, P. Brandt, M. Dengler	25
TP 03: „Influence of photochemistry, atmospheric aerosols and dissolved organic matter on key biogeochemical cycles at Cape Verde“, E. Breitbarth (P. Croot)	31
TP 04: „Reaktion von Prozessen in der oberen Ozeanschicht auf atmosphärischen Antrieb“, C. Eden	36
TP 05: „Air-sea fluxes of CO ₂ and O ₂ in the equatorial and subtropical Atlantic: Observing variability on diel to interannual time scales“, A. Körtzinger	41
TP 06: „Atmospheric dust deposition to the ocean: Ecosystem effects of dust deposition on phytoplankton productivity and nitrogen fixation“, J. LaRoche	47
TP 07: „The influence of surface ocean processes on OVOCs and DMS in the atmosphere“, C. Marandino, H. Bange, (D. Wallace)	52
TP 08: „A global model of the oceanic nitrous oxide and iodine cycles“, A. Oschlies	57
TP 09: „Impacts of ocean change on carbon and nitrogen dynamics during plankton bloom events“, U. Riebesell	61
TP 10: „Quellen und Senken iodierter und bromierter Verbindungen im tropischen und äquatorialen Atlantik“, B. Quack, (D. Wallace)	69
TP 11: „SOLAS IPO“, E. Breviere (D. Wallace)	78

SCHLUSSBERICHTE

TP 01: "Koordination", H. Bange

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Die SOPRAN-Koordination hilft allen SOPRAN II-Teilprojekten bei der Klärung organisatorischer, logistischer und finanziellen Fragen, die zur reibungslosen und erfolgreichen Durchführung von SOPRAN II notwendig sind. Die Koordination ist verantwortlich für das Berichtswesen von SOPRAN II, die Koordination und Organisation der jährlichen SOPRAN-Treffen und die Kommunikation innerhalb des Verbundprojektes. Der Koordinator repräsentiert SOPRAN II auf nationaler und internationaler Ebene.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

PD Dr. Bange hat als Koordinationsassistent die Koordination von SOPRAN II übernommen. Er hat durch seine langjährige Erfahrung bei der Koordination von SOPRAN I die notwendigen Voraussetzungen für eine erfolgreiche Koordination der zweiten Phase des Projektes mitgebracht.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Koordination des Vorhabens wurde wie geplant durchgeführt.

PD Dr. Bange hat im März 2011 von Prof. Douglas Wallace (IFM-GEOMAR) die Gesamtleitung von SOPRAN II übernommen. Dies wurde notwendig, da Prof. Wallace im Sommer 2011 auf eine Professur an der Dalhousie University in Halifax (Kanada) gewechselt ist.

Zusätzlich zu den im SOPRAN II-Antrag vorgesehenen Schiffskampagnen (P399/2 und MSM 18/3) wurde die Meteorreise M91 (1.-26. Dezember 2012, Auftriebsgebiet vor Peru) im Rahmen von SOPRAN II durchgeführt. Diese Fahrt war ursprünglich für das Frühjahr 2013 beantragt und wäre damit in die 3. Phase von SOPARN gefallen. Durch Terminzwänge wurde die Fahrt jedoch von der Leitstelle Meteor auf Dezember 2012 vorverlegt und fiel deshalb noch in Laufzeit von SOPRAN II.

I.4. Wissenschaftliche und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Trifft nicht zu.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die SOPRAN-Koordination hat eng mit dem Internationalen SOLAS-Projektbüro am GEOMAR zusammengearbeitet. Z.B. wurden, durch einen gemeinsamen Antrag an die DFG, erfolgreich Mittel zur Unterstützung der Teilnahme von 8 Studenten und 2 Dozenten an der 5. SOLAS Summer School 2011 (29. August – 10 September 2011) in Cargese (Korsika) eingeworben. Darüber hinaus bestehen vielfältige Kooperationen mit anderen SOLAS-Projekten weltweit (z.B. während der Schiffsexpeditionen) und anderen BMBF-Verbundprojekten (z.B. BIOACID während der Mesokosmenexperimente).

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

(a) Planung und Organisation von folgenden Treffen:

Treffen	Datum	Ort
SOPRAN II Kick-Off -Treffen /		
3. SOPRAN Jahrestreffen	23./24. März 2010	ZMAW, Hamburg
Kapverden Workshop	24. Sept. 2010	IFM-GEOMAR, Kiel
Mesokosmen Vorbereitungstreffen	18./19. Nov. 2010	IFM-GEOMAR, Kiel
Merian MSM 18/3 Vorbereitungstreffen	28. Feb. 2011	IFM-GEOMAR, Kiel
P399/2 Nachtreffen	21. März 2011	IUP, Heidelberg
4. SOPRAN Jahrestreffen	22./23. März 2011	Aeolotron/IUP, Heidelberg
'Brain Storming' Treffen	7./8. Nov. 2011	IFM-GEOMAR, Kiel
SOPRAN Thema 2 -Treffen	17. Jan. 2012	ZMAW, Hamburg
Internatl. SOPRAN/SOLAS Workshop on N ₂ fixation	6.-8. Feb. 2012	GEOMAR, Kiel
Mesokosmen Daten-Workshop	14./15. Feb. 2012	GEOMAR, Kiel
5. SOPRAN Jahrestreffen	21./22. März 2012	GEOMAR, Kiel
M91 Vorbereitungstreffen	19. Juni 2012	GEOMAR, Kiel

(b) Pflege der SOPRAN-Webseite: www.sopran.pangaea.de

(c) Unterstützung der Produktion von folgenden Broschüren:

- Ocean Fertilization – A scientific summary for policy makers, by D. Wallace et al., 2010, IOC/UNESCO, Paris, 17 pp.

- Forschungsstandort Kap Verde – Ein faszinierendes Labor für Meeres- und Atmosphärenforscher im tropischen Atlantik, by A. Körtzinger et al., 2011, GEOMAR, Kiel, 31 pp.

(d) Finanzielle Unterstützung (Container-Transporte, Luftfracht, Reisen) der SOPRAN-Schiffskampagnen Poseidon P399/2 (Mai/Juni 2010) und Merian MSM18/3 (Juli/August 2011).

(e) Erfolgreiche Einwerbung (durch DFG-Antrag) der Mittel zur Finanzierung der Reisekosten der deutschen Teilnehmer an der 5. SOLAS Summer School 2011 in Cargese (Korsika). Unterstützt wurden insgesamt 8 Studenten/innen und 2 Dozenten.

(f) Repräsentation von SOPRAN auf zahlreichen nationalen und internationalen Konferenzen, z.B. auf der SOLAS Open Science Conference in Cle Elum, Wa (USA), Mai 2012.

(g) Finanzielle Unterstützung von Teilnehmern an internationalen Konferenzen zur Präsentation von Ergebnissen aus SOPRAN:

- EGU General Assembly, 3.-8 April 2011, Wien (Österreich),
- Goldschmidt-Konferenz, 14.-19. August 2011, Prag (Tschechien),
- SOLAS Open Science Conference, 7.-10. Mai 2012, Cle Elum, Wa (USA),

u.a.

(f) Planung, Organisation und Durchführung der Meteorfahrt M91 (1.-26. Dezember 2012) in das Auftriebsgebiet vor Peru.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Verwendung der Zuwendung für SOPRAN II erfolgte entsprechend des zahlenmäßigen Nachweises. Für die unvorhergesehene Finanzierung der Meteorfahrt M91 im Rahmen von SOPRAN II wurden keine zusätzlichen Mittel benötigt. Die Kosten für die Meteorfahrt 91 konnten kostenneutral aus den Mitteln für SOPRAN II bezahlt werden, weil es in einigen Positionen des Projekts zu einem Minderbedarf gegenüber der ursprünglichen Bewilligung von SOPRAN II gekommen war:

- Pos. 0817, E1-E11:

Entsprechende Personalkosten für einen CTD-Techniker für die SOPRAN II-Fahrt MSM 18/3 wurden eingespart, da der Techniker für diese Fahrt vom SFB754 gestellt wurde.

- Pos:0832, Mieten:

Für 2011 und 2012 fallen keinen Kosten für Fahrten zur FINO2-Plattform an. Dies ist bedingt durch den Wechsel der Betreibergesellschaft von FINO2.

- Pos. 0843, Transport:

Kosten für die Container-Transporte für die SOPRAN II –Fahrten P399/2 und MSM18/3 haben sich verringert, weil weniger Container benötigt wurden, als ursprünglich geplant. Die

Ursprünglich geplanten Luftfrachttransporte wurden ebenfalls nicht benötigt. Durch den Weggang von Prof. LaRoche und Dr. Croot wurden insgesamt weniger Kampagnen auf den Kaperverden, als ursprünglich geplant, durchgeführt. Dadurch wurden die entsprechenden Transportkosten eingespart.

- Pos. 0846; Reisen:

Dienstreisen, Inland wurden nicht entsprechend des ursprünglich geplanten Bedarfs abgerufen.

Darüber hinaus haben wir für die Fahrt M91 einen CTD-Techniker benötigt, der für M91 aufgrund von Personalmangel nicht vom GEOMAR gestellt werden kann (GEOMAR war 2012/2013 gleich an mehreren Meteor und Merian -Fahrten beteiligt). Ein erfahrener CTD-Techniker (Hr. Kristian Rother) wurde von der Fa. Oktopus für M91 zur Verfügung gestellt. Die Kosten für die Teilnahme von Hr. Rother an der M91-Fahrt konnten durch Umwidmung von nicht benötigten Mitteln in der Position 0832 (Mieten) beglichen werden.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten in SOPRAN II waren gegeben. Mit der Meteorfahrt M91 wurde eine große Schiffskampagne mehr, als ursprünglich geplant, durchgeführt. Diese Fahrt war ursprünglich im Rahmen von SOPRAN III für das Frühjahr 2013 geplant, wurde jedoch, aufgrund von terminlichen Zwängen bei der Vergabe von Meteor-Schiffszeit, auf Dezember 2012 vorgezogen. Die Ergebnisse der Fahrt M91 sind ein integraler Bestandteil von SOPRAN III sein.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Bei dem Projekt handelt es sich um die Projektkoordination, bei dem keine unmittelbaren wirtschaftlichen Erfolgsaussichten bestehen. Die Ergebnisse von SOPRAN II werden auf Konferenzen präsentiert und in internationalen Fachzeitschriften publiziert. Die Daten von SOPRAN werden in PANGAEA (www.pangaea.de) archiviert und stehen damit anderen Kollegen über die Laufzeit von SOPRAN hinaus zur Verfügung. Darüber hinaus bilden die Ergebnisse von SOPRAN II die Grundlage für die Synthesephase (i.e. 3. Phase) von SOPRAN.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Ist nicht bekannt.

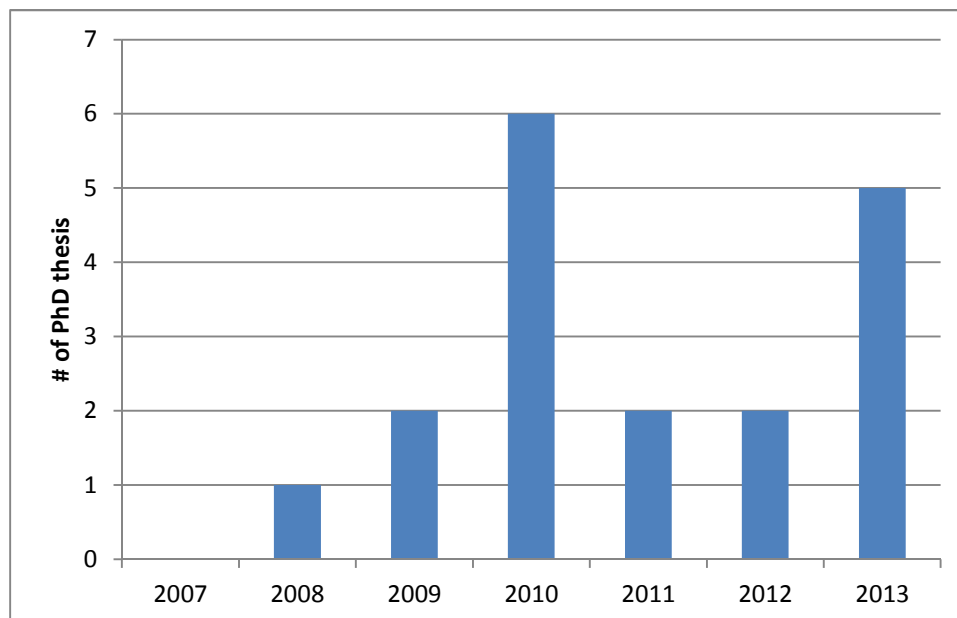
II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Zusammenfassung

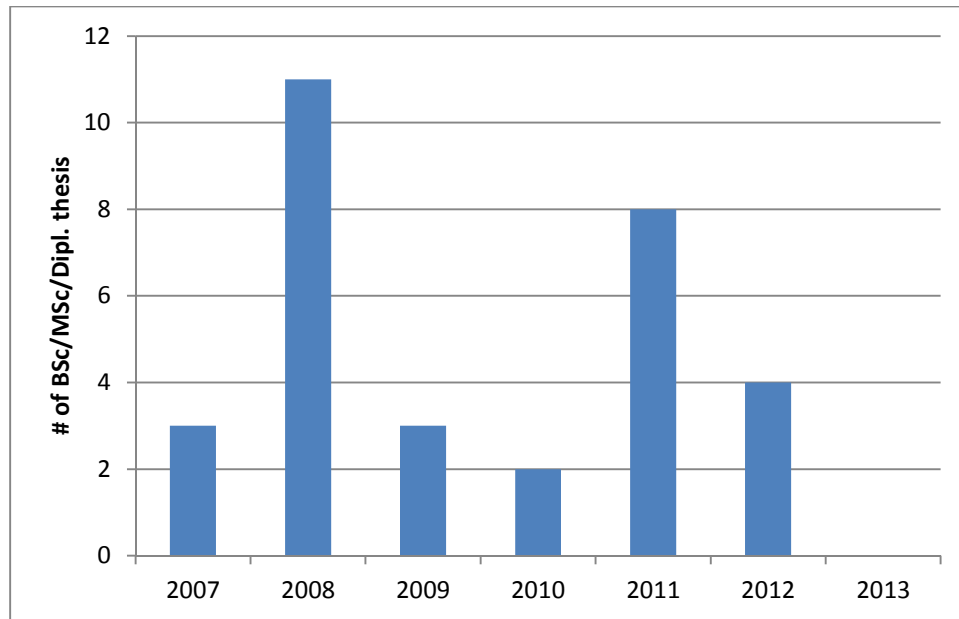
Jahr	Artikel*		Dr.-Arbeiten	BSc/MSc/Dipl
	veröffent.	enger.		
2007	2	0	0	3
2008	6	0	1	11
2009	11	0	2	3
2010	17	0	6	2
2011	16	0	2	8
2012	15	7	2	4
2013	18	6	5	0
Summe:	85	13	18	31

* begutachteten Fachzeitschriften, Buchkapitel und Berichte

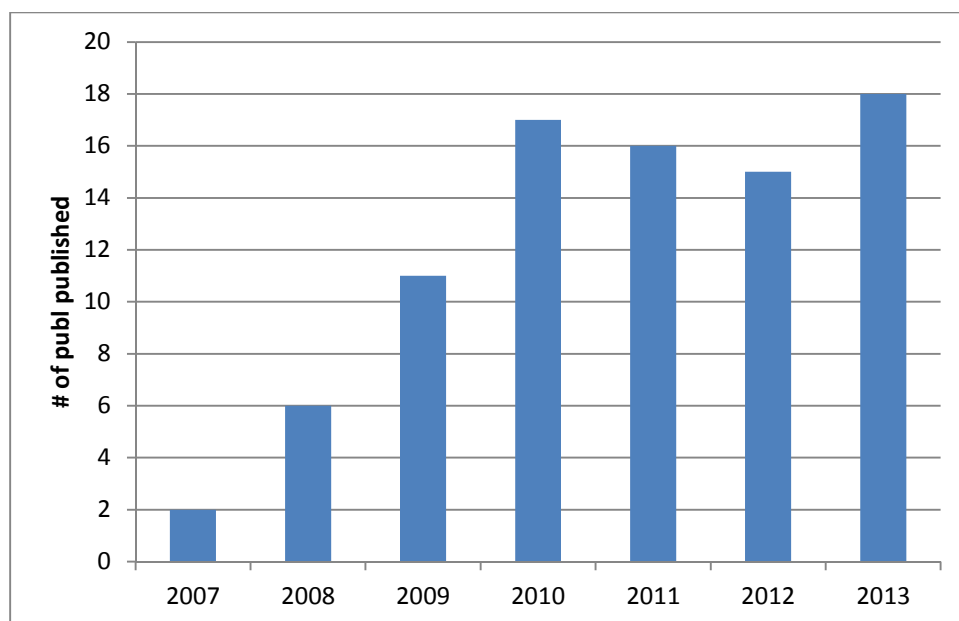
Anzahl der abgeschlossenen Doktor-Arbeiten:



Anzahl der abgeschlossenen BSc/MSc/Diplom –Arbeiten:



Anzahl der veröffentlichten Artikel:



Liste der Veröffentlichungen aus SOPRAN (2007 - 2013)

(Weitere Angaben sind in den Berichten zu den einzelnen TP zu finden.)

- Veröffentlichungen in Fachzeitschriften und Buchkapitel:

- Alpers, W., P. Brandt, A. Lazar, D. Dagher, B. Sow, S. Faye, M. Hansen, A. Rubino, P.-M. Poulain, and P. Brehmer (2012), A small-scale oceanic eddy off the coast of West Africa studied by multi-sensor satellite and surface drifter data, *Remote Sensing of the Environment*, in press.
- Arevalo-Martinez, D. L., M. Beyer, M. Krumbholz, I. Piller, A. Kock, T. Steinhoff, A. Körtzinger, and H. W. Bange (2013), A new method for continuous measurements of oceanic and atmospheric N₂O, CO and CO₂: Performance of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) coupled to non-dispersive infrared detection (NDIR), *Ocean Science Discussions*, submitted.
- Bahlmann, E., I. Weinberg, R. Seifert, C. Tubbesing, and W. Michaelis (2011), A high volume sampling system for isotope determination of volatile halocarbons and hydrocarbons, *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 2037-2086.
- Baker, A. R., and P. L. Croot (2010), Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater, *Environmental Science and Technology*, 120, 4-13.
- Bakker, D. C. E., et al. (2013), Air-sea interactions of natural long-lived greenhouse gases (CO₂, N₂O, CH₄) in a changing climate, in *Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles*, edited by P. S. Liss and M. T. Johnson, pp. 117-174, Springer Verlag, Heidelberg.
- Bange, H. W., T. G. Bell, M. Cornejo, A. Freing, G. Uher, R. C. Upstill-Goddard, and G. Zhang (2009), MEMENTO: A proposal to develop a database of marine nitrous oxide and methane measurements, *Environmental Chemistry*, 6(3), 195-197.
- Bange, H. W., et al. (2011), FS Poseidon cruise report P399 legs 2 and 3, *IFM-GEOMAR report no. 48 Rep. 48*, 74 pp, IFM-GEOMAR, Kiel.
- Barkmann, W., C. Schäfer-Neth, and W. Balzer (2010), Modelling aggregate formation and sedimentation of organic and mineral particles, *Journal of Marine Systems*, 82(2), 81-95.
- Bittig, H. C., B. Fiedler, T. Steinhoff, and A. Körtzinger (2012), A novel electrochemical calibration setup for oxygen sensors and its use for the stability assessment of Aanderaa optodes, *Limnol. Oceanogr. Methods*, 10, 921-933.
- Bluhm, K., P. Croot, K. Wuttig, and K. Lochte (2010), Transformation of iodate to iodide in marine phytoplankton driven by cell senescence, *Aquatic Biology*, 11, 1-15.
- Brüggemann, N., C. Eden, and C. Olbers (2011), A dynamically consistent closure for zonally averaged ocean models, *Journal of Physical Oceanography*, 41(11), 2242-2258.
- Butler, J. H., T. G. Bell, B. D. Hall, B. Quack, L. J. Carpenter, and J. Williams (2010), Ensuring consistent, global measurements of short-lived halogenated gases in the ocean and atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 327-330.
- Carpenter, L. J., et al. (2011), Seasonal characteristics of tropical marine boundary layer air measured at the Cape Verde Atmospheric Observatory, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 67(2-3), 87-140.

- Croot, P. L., and M. I. Heller (2012), The importance of kinetics and redox in the biogeochemical cycling of iron in the surface ocean, *Frontiers in Microbiological Chemistry*, 3:219.
- Croot, P. L., K. Bluhm, C. Schlosser, P. Streu, E. Breitbarth, R. Frew, and M. Van Ardelan (2008), Regeneration of Fe(II) during EIfEX and SOFeX, *Geophysical Research Letters*, 35, L19606, doi:10.1029/2008GL035063.
- Czerny, J., J. Barcelos e Ramos, and U. Riebesell (2009), Influence of elevated CO₂ concentrations on cell division and nitrogen fixation rates in the bloom-forming cyanobacterium *Nodularia spumigena*, *Biogeosciences*, 6, 1865-1875.
- Dammshäuser, A., and P. L. Croot (2012), Contrasting distribution of soluble and colloidal aluminium, iron and titanium in surface waters of the Tropical Atlantic, *Geochim. Cosmochim. Acta*, submitted.
- Dammshäuser, A., T. Wagener, and P. L. Croot (2011), Surface water dissolved aluminium and titanium: Tracers for specific time scales of dust deposition to the Atlantic, *Geophysical Research Letters*, 38(24), L24601, doi: 10.1029/2011GL049847.
- Desai, D. K., F. Desai, and J. LaRoche (2012), Factors influencing the diversity of iron uptake systems in aquatic microorganisms, *Frontiers in Microbiological Chemistry*, submitted.
- Fiedler, B., P. Fietzek, N. Vieira, P. Silva, H. C. Bittig, and A. Körtzinger (2013), In situ CO₂ and O₂ measurements on a profiling float, *J. Atmos. Ocean Tech.*, 30, 112-126.
- Fischer, T., D. Banyte, P. Brandt, M. Dengler, G. Krahmann, T. Tanhua, and M. Visbeck (2012), Diapycnal oxygen supply to the tropical North Atlantic oxygen minimum zone, *Biogeosciences Discussion*, 9, 14291-14325.
- Franklin, D. J., A. J. Poulton, M. Steinke, J. Young, I. Peeken, and G. Malin (2009), Dimethylsulphide, DMSP-lyase activity and microplankton community structure inside and outside of the Mauritanian upwelling, *Progress in Oceanography*, 53, 134-142.
- Freing, A., D. W. R. Wallace, and H. W. Bange (2012), Global oceanic production of nitrous oxide, *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 367, 1245-1255.
- Freing, A., D. W. R. Wallace, T. Tanhua, S. Walter, and H. W. Bange (2009), North Atlantic production of nitrous oxide in the context of changing atmospheric levels, *Global Biogeochem. Cycles*, 23, GB4015, doi:10.1029/2009GB003472.
- Fuhlbrügge, S., K. Krüger, B. Quack, E. Atlas, H. Hepach, and F. Ziska (2013), Impact of the marine atmospheric boundary layer on VSLs abundances in the eastern tropical and subtropical North Atlantic Ocean, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 6345-6357.
- Galgani, L., and A. Engel (2013), Accumulation of gel particles in the sea-surface microlayer during an experimental study with the diatom *Thalassiosira weissflogii*, *International Journal of Geosciences*, 4, 129-145.
- Glessmer, M. S., C. Eden, and A. Oschlies (2009), Contribution of oxygen minimum zone waters to the coastal upwelling off Mauritania, *Progress in Oceanography*, 53, 143-150.

- Großkopf, T., and J. LaRoche (2012), Direct and indirect costs of dinitrogen fixation in *Crocophaera watsonii* WH8501 and possible implications for the nitrogen cycle, *Frontiers in Aquatic Microbiology*, 3(236).
- Großkopf, T., W. Mohr, T. Baustian, H. Schunck, D. Gill, M. M. M. Kuypers, G. Lavik, R. A. Schmitz, D. W. R. Wallace, and J. LaRoche (2012), Closing the gap – doubling global rates of marine pelagic N₂ fixation, *Nature*, 488, 361-364.
- Großmann, K., et al. (2012), Iodine monoxide in the western Pacific marine boundary layer, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 12, 27475-27519.
- Heller, M. I., and P. L. Croot (2010), Application of a superoxide (O₂⁻) thermal source (SOTS-1) for the determination and calibration of O₂⁻ fluxes in seawater, *Analytica Chimica Acta*, 667, 1-13.
- Heller, M. I., and P. L. Croot (2010), The kinetics of superoxide reactions with dissolved organic matter in tropical Atlantic surface waters near Cape Verde (TENATSO), *Journal of Geophysical Research*, 115, C12038, doi:10.1029/2009JC006021.
- Heller, M. I., and P. L. Croot (2011), Reply to comment on “Application of a Superoxide (O₂⁻) thermal source (SOTS-1) for the determination and calibration of O₂⁻ fluxes in seawater, *Analytica Chimica Acta*, 702, 146-147.
- Heller, M. I., and P. L. Croot (2011), Superoxide decay as a probe for speciation changes during dust dissolution in tropical Atlantic surface waters near Cape Verde, *Environmental Science and Technology*, 126, 37-55.
- Heller, M. I., D. M. Gaiero, and P. L. Croot (2013), Basin scale survey of marine humic fluorescence in the Atlantic: relationship to iron solubility and H₂O₂, *Global Biogeochem. Cycles*, 27.
- Hense, I., and A. Beckmann (2008), Revisiting subsurface chlorophyll and phytoplankton distributions, *Deep-Sea Res. Part I*, 55, 1193-1199.
- Hense, I., and B. Quack (2009), Modelling the vertical distribution of bromoform in the upper water column of the tropical Atlantic Ocean, *Biogeosciences*, 6, 535-544.
- Hense, I., and H. Burchard (2010), Modelling cyanobacteria in shallow coastal seas *Ecological Modelling*, 221, 238-244.
- Hepach, H., B. Quack, F. Ziska, S. Fuhlbrügge, E. Atlas, I. Peeken, K. Krüger, and D. W. R. Wallace (2013), Drivers of diel and regional variations of halocarbon emissions from the tropical North East Atlantic, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, submitted.
- Hummels, R., M. Dengler, and B. Bourlès (2013), Seasonal and regional variability of upper ocean diapycnal heat flux in the Atlantic Cold Tongue, *Progress in Oceanography*, 111, 52-74.
- Jähne, B. (2012), Gas transfer at water surfaces, in *Environmental Fluid Mechanics - Memorial Volume in honour of Professor Gerhard H. Jirka*, edited by W. Rodi and M. Uhlmann, p. in press, CRC Press/Balkema.

- Kiefhaber, D., R. Rocholz, and B. Jähne (2011), Improved optical instrument for the measurement of water wave statistics in the field, in *Gas Transfer at Water Surfaces 2010*, edited by S. Komori, W. McGillis and R. Kurose, pp. 524-534, Kyoto Univ. Press.
- Kock, A., S. Gebhardt, and H. W. Bange (2008), Methane emissions from the upwelling area off Mauritania (NW Africa), *Biogeosciences*, 5, 1119-1125.
- Kock, A., J. Schafstall, P. Brandt, M. Dengler, and H. W. Bange (2012), Sea-to-air and diapycnal nitrous oxide fluxes in the eastern tropical North Atlantic Ocean, *Biogeosciences*, 9, 957-964.
- Löscher, C. R., A. Kock, M. Könneke, J. LaRoche, H. W. Bange, and R. A. Schmitz (2012), Production of oceanic nitrous oxide by ammonia-oxidizing archaea, *Biogeosciences*, 9, 2419-2429.
- Marandino, C. A., S. Tegtmeier, K. Krüger, C. Zindler, S. Fuhlbrügge, E. Atlas, F. Moore, and H. W. Bange (2012), Dimethylsulphide (DMS) emissions from the West Pacific Ocean: A potential marine source for the stratospheric sulphur layer, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12, 30543-30570.
- Martin, M., D. Pöhler, K. Seitz, R. Sinreich, and U. Platt (2009), BrO measurements over the eastern North-Atlantic, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9545-9554.
- Martínez Avellaneda, N., N. Serra, P. J. Minnett, and D. Stammer (2010), Response of the eastern subtropical Atlantic SST to Saharan dust: A modeling and observational study, *Journal of Geophysical Research*, 115, C08015, doi: 10.1029/2009JC005692.
- Mesarchaki, E., N. Yassaa, D. Hein, H. E. Lutterbeck, C. Zindler, and J. Williams (2013), A novel method for the measurement of VOCs in seawater using needle traps devices and GC-MS, *Marine Chemistry*, submitted.
- Michel, J., H. Westphal, and R. Von Cosel (2011), The mollusk fauna of soft sediments from the tropical, upwelling-influenced shelf of Mauritania (Northwestern Africa), *Palaios*, 26, 447-460.
- Mohr, W., M.-P. Intermaggio, and J. LaRoche (2010), Diel rhythm of nitrogen and carbon metabolism in the unicellular, diazotrophic cyanobacterium *Crocospaera watsonii* WH8501, *Environmental Microbiology*, 12(2), 412-421.
- Mohr, W., T. Vagner, M. M. M. Kuypers, M. Ackermann, and J. LaRoche (2013), Resolution of conflicting signals at the single-cell level in the regulation of cyanobacterial photosynthesis and nitrogen fixation, *PLoS One*, accepted.
- Mouriño-Carballido, B., M. Pahlow, and A. Oschlies (2012), High sensitivity of ultra-oligotrophic marine ecosystems to the atmosphere nitrogen deposition, *Geophysical Research Letters*, 39, L05601, doi:10.1029/2011GL050606.
- Müller, C., K. W. Fomba, and H. Herrmann (2011), Austauschprozesse zwischen Meeresoberfläche und Atmosphäre - die Bedeutung des natürlichen Aerosols in *Warnsignale Klima: Die Meere - Änderungen & Risiken* edited by J. Lozan, pp. 52-59, Wissenschaftliche Auswertungen, Hamburg.

- Müller, C., Y. Iinuma, J. Karstensen, D. Van Pinxteren, S. Lehmann, T. Gnauk, and H. Herrmann (2009), Seasonal variation of aliphatic amines in marine sub-micrometer particles at the Cape Verde islands, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 9587–9597.
- Müller, K., S. Lehmann, D. Van Pinxteren, T. Gnauk, N. Niedermeier, A. Wiedensohler, and H. Herrmann (2010), Particle characterization at the Cape Verde atmospheric observatory during the 2007 RHaMBLe intensive, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 2709–2721.
- Niedermeier, N., et al. (2012), Mass deposition fluxes of Saharan mineral dust to the tropical northeast Atlantic Ocean: an intercomparison of methods, *Atmospheric Chemistry Physics Discussion*, **12**, 33025–33081.
- Ohde, T. (2010), Impact of Saharan dust on ocean surface wind speed derived by microwave satellite sensors, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, **31**(10), 1225–1244.
- Ohde, T., and H. Siegel (2010), Biological response to coastal upwelling and dust deposition in the area off Northwest Africa, *Continental Shelf Research*, **30**, 1108–1119.
- Ohde, T., and H. Siegel (2012), Impacts of Saharan dust and clouds on photosynthetically active radiation in the area off Northwest Africa, *Tellus B*, *in press*.
- Orlikowska, A., and D. E. Schulz-Bull (2009), Seasonal variations of volatile organic compounds in the coastal Baltic Sea, *Environmental Chemistry*, **6**, 495–507.
- Quack, B., I. Peeken, G. Petrick, and K. Nachtigall (2007), Oceanic distribution and sources of bromoform and dibromomethane in the Mauritanian upwelling, *Journal of Geophysical Research*, **112**, C10006; doi:10.1029/2006JC003803.
- Quack, B., E. Atlas, G. Petrick, and D. W. R. Wallace (2007), Bromoform and dibromomethane above the Mauritanian upwelling: Atmospheric distributions and oceanic emissions, *Journal of Geophysical Research*, **112**, D09312, doi:10.1029/2006JD007614.
- Rhein, M., M. Dengler, J. Sültenfuß, R. Hummels, S. Hüttl-Kabus, and B. Bourles (2010), Upwelling and associated heat flux in the equatorial Atlantic inferred from helium isotope disequilibrium, *Journal of Geophysical Research*, **115**, C08021, doi:10.1029/2009JC005772.
- Richter, K., and B. Jähne (2011), A laboratory study of the Schmidt number dependency of air-water gas transfer, in *Gas Transfer at Water Surfaces 2010*, edited by S. Komori, W. McGillis and R. Kurose, pp. 322–332, Kyoto Univ. Press.
- Riebesell, U., et al. (2013), Technical Note: A mobile sea-going mesocosm system – new opportunities for ocean change research, *Biogeosciences*, **10**, 1835–1847.
- Ryabenko, E., A. Kock, H. W. Bange, M. A. Altabet, and D. W. R. Wallace (2012), Contrasting biogeochemistry of nitrogen in the Atlantic and Pacific oxygen minimum zones, *Biogeosciences*, **9**, 203–215.
- Schafstall, J., M. Dengler, P. Brandt, and H. W. Bange (2010), Tidal induced mixing and diapycnal nutrient fluxes in the Mauritanian upwelling region, *Journal of Geophysical Research*, **115**, C10014, doi: 10.1029/2009JC005940.

- Schimpf, U., L. Nagel, and B. Jähne (2011), First results of the 2009 SOPRAN active thermography pilot experiment in the Baltic Sea, in *Gas Transfer at Water Surfaces 2010*, edited by S. Komori, W. McGillis and R. Kurose, pp. 358-367, Kyoto Univ. Press.
- Schlosser, C., and P. L. Croot (2009), Controls on seawater Fe(III) solubility in the Mauritanian upwelling zone, *Geophysical Research Letters*, 36, L18606, doi:10.1029/2009GL038963.
- Schmidt, R., and B. Schneider (2011), The effect of surface films on the air-sea gas exchange in the Baltic Sea, *Environmental Science and Technology*, 126, 56-62.
- Sommariva, R., and R. Von Glasow (2012), Multiphase halogen chemistry in the tropical Atlantic Ocean, *Environmental Chemistry and Science*, 46, 10429–10437.
- Steigenberger, S., and P. L. Croot (2008), Identifying the processes controlling the distribution of H₂O₂ in surface waters along a meridional transect in the eastern Atlantic, *Geophysical Research Letters*, 35, L03616, doi:10.1029/2007GL032555.
- Steinhoff, T., H. W. Bange, A. Kock, D. W. R. Wallace, and A. Körtzinger (2012), Biological productivity in the Mauritanian upwelling estimated with a triple gas approach, *Biogeosciences Discussions*, 9, 4853-4875.
- Stemmler, I., M. Rothe, I. Hense, and H. Hepach (2013), Numerical modelling of methyl iodide in the Eastern Tropical Atlantic, *Biogeosciences*, 10, 4211-4225.
- Stolle, C., K. Nagel, M. Labrenz, and K. Jürgens (2010), Succession of the seasurface microlayer in the coastal Baltic Sea under natural and experimentally induced low-wind conditions, *Biogeosciences*, 7, 2975-2988.
- Stolle, C., M. Labrenz, C. Meeske, and K. Jürgens (2011), Bacterioneuston community structure in the Southern Baltic Sea and its dependence on meteorological conditions, *Applied and Environmental Microbiology*, 77, 3726-3733.
- Stramma, L., P. Brandt, J. Schafstall, F. Schott, J. Fischer, and A. Körtzinger (2008), Oxygen minimum zone in the North Atlantic south and east of the Cape Verde Islands, *Journal of Geophysical Research*, 113, C04014, doi:04010.01029/02007JC004369.
- Tagliabue, A., and C. Völker (2011), Towards accounting for dissolved iron speciation in global ocean models, *Biogeosciences*, 8, 3025-3039.
- Tegtmeier, S., et al. (2013), The contribution of oceanic methyl iodide to stratospheric iodine, *Atmospheric Chemistry Physics Discussion*, 13, 11427-11471.
- Van Pinxteren, M., C. Müller, Y. Iinuma, C. Stolle, and H. Herrmann (2012), Chemical characterization of dissolved organic compounds from coastal sea surface microlayers (Baltic Sea, Germany), *Environmental Chemistry and Science*, 46, 10455–10462.
- Vogel, L., H. Sihler, J. Lampel, T. Wagner, and U. Platt (2013), Retrieval interval mapping: a tool to visualize the impact of the spectral retrieval range on differential optical absorption spectroscopy evaluations, *Atmospheric Measurement Techniques*, 6, 275-299.
- Walter, S., A. Kock, and T. Röckmann (2013), High-resolution measurements of atmospheric molecular hydrogen and its isotopic composition at the West African coast of Mauritania, *Biogeosciences*, 10, 3391-3403.

- Wannicke, N., I. Liskow, and M. Voss (2010), Impact of diazotrophy on N stable isotope signatures of nitrate and particulate organic nitrogen: case studies in the north-eastern tropical Atlantic Ocean *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 46(3), 337-354.
- Wannicke, N., F. Korth, I. Liskow, and M. Voss (2013), Incorporation of diazotrophic fixed N₂ by mesozooplankton — Case studies in the southern Baltic Sea, *Journal of Marine Systems*, 117-118, 1-13.
- Weinberg, I., E. Bahlmann, M. W., and S. R (2013), Determination of fluxes and isotopic composition of halocarbons from seagrass meadows using a dynamic flux chamber, *Atmospheric Environment*, 73, 34-40.
- Wittke, F., A. Kock, and H. W. Bange (2010), Nitrous oxide emissions from the upwelling off Mauritania (NW Africa), *Geophysical Research Letters*, 37, L12601, doi: 10.1029/2010GL042442.
- Wuttig, K., M. I. Heller, and P. L. Croot (2013), Pathways of superoxide (O₂⁻) decay in the eastern tropicla north Atlantic, *Environmental Chemistry and Science*, submitted.
- Wuttig, K., M. I. Heller, and P. L. Croot (2013), Reactivity of inorganic Mn and Mn desferioxamine with O₂, O₂⁻ and H₂O₂ in seawater, *Environmental Chemistry and Science*, submitted.
- Wuttig, K., T. Wagener, M. Bressac, A. Dammshäuser, P. Streu, C. Guieu, and P. L. Croot (2013), Impacts of dust deposition on dissolved trace metal concentrations (Mn, Al and Fe) during a mesocosm experiment, *Biogeosciences*, 10, 1-18.
- Ye, Y., C. Völker, and D. A. Wolf-Gladrow (2009), A model of Fe speciation and biogeochemistry at the Tropical Eastern North Atlantic Time-Series Observatory site, *Biogeosciences*, 6, 2041-2261.
- Ye, Y., T. Wagener, C. Völker, C. Guieu, and D. A. Wolf-Gladrow (2011), Dust deposition: Iron source or sink? A case study, *Biogeosciences*, 8, 2107-2124.
- Ye, Y., C. Völker, A. Bracher, B. Taylor, and D. A. Wolf-Gladrow (2012), Environmental controls on N₂ fixation by Trichodesmium in the tropical eastern North Atlantic Ocean - A model-based study, *Deep-Sea Research Part I*, 64, 104-117.
- Zamora, L. M., A. Oschlies, H. W. Bange, K. B. Huebert, J. D. Craig, A. Kock, and C. R. Löscher (2012), Nitrous oxide dynamics in low oxygen regions of the Pacific: Insights from the MEMENTO database, *Biogeosciences*, 9, 5007–5022.
- Zindler, C., I. Peeken, C. A. Marandino, and H. W. Bange (2012), Environmental control on the variability of DMS and DMSP in the Mauritanian upwelling region, *Biogeosciences*, 9, 1041-1051.
- Zindler, C., A. Bracher, C. A. Marandino, B. Taylor, E. Torrecilla, A. Kock, and H. W. Bange (2013), Sulphur compounds, methane and phytoplankton: Interactions along a north-south transit in the western Pacific Ocean *Biogeosciences*, 10, 3297–3311.
- Ziska, F., et al. (2013), Global sea-to-air flux climatology for bromoform, dibromomethane and methyl iodide, *Atmospheric Chemistry Physics Discussion*, 13, 5601–5648.

- Abgeschlossene Doktorarbeiten:

- Bluhm, K. (2010), The influence of marine phytoplankton on iodine speciation in the tropical and southern Atlantic Ocean, PhD thesis, 117 pp, Kiel University, Kiel.
- Dammshäuser, A. (2012), Distribution and behavior of the lithogenic tracers aluminium and titanium in the upper water column of the Atlantic Ocean, PhD thesis, 107 pp, University of Kiel, Kiel.
- Fiedler, B. (2013), CO₂ and O₂ dynamics and ocean-atmosphere fluxes in the eastern tropical North Atlantic, PhD thesis, 162 pp, University of Kiel, Kiel.
- Fischer, T. (2011), Diapycnal diffusivity and transport of matter in the open ocean estimated from underway acoustic profiling and microstructure profiling, PhD thesis, 105 pp, University of Kiel, Kiel.
- Freing, A. (2009), Production and emissions of oceanic nitrous oxide, PhD thesis, 115 pp, University of Kiel, Kiel.
- Glessmer, M. (2010), A model-based investigation of transport pathways of thermocline waters to the ocean surface, with a focus on tropical oxygen minimum zones, PhD thesis, 158 pp, University of Kiel, Kiel.
- Heller, M. I. (2010), Superoxide reactions in seawater: Evaluating the impact of superoxide on trace metal redox cycles and dust dissolution in the open ocean, PhD thesis, 230 pp, University of Kiel, Kiel.
- Kock, A. (2012), Nitrous oxide and hydroxylamine in the eastern tropical Atlantic and Pacific Oceans, PhD thesis, 129+xiii pp, Kiel University.
- Krall, K. E. (2013), Laboratory investigations of air-sea gas transfer under a wide range of water surface conditions, PhD thesis, 152 pp, University of Heidelberg, Heidelberg.
- Löscher, C. (2011), Sensitivity of the biological oceanic nitrogen cycle to changes in dissolved oxygen, PhD thesis, 115 pp, University of Kiel, Kiel.
- Mohr, W. (2010), Dinitrogen fixation in the unicellular diazotroph *Crocospaera watsonii*, PhD thesis, 128 pp, University of Kiel, Kiel.
- Schafstall, J. (2010), Turbulente Vermischungsprozesse und Zirkulation im Auftriebsgebiet vor Nordwestafrika, PhD thesis, 205 pp, Kiel University, Kiel.
- Shi, Q. (2013), Seasonal variability of iodomethane (CH₃I) production in the surface ocean of North Atlantic, PhD thesis, 135 pp, University of Kiel, Kiel.
- Solloch, S. (2008), Emissions and dynamics of halogenated hydrocarbons in salt marshes, PhD thesis, University of Hamburg, Hamburg.
- Wannicke, N. (2009), On the role of dinitrogen (N₂) fixing cyanobacteria in marine environments with special focus on release and transfer of nitrogen (N), PhD thesis, 176 pp, Rostock University, Rostock.
- Ye, Y. (2010), Process-understanding of the impact of dust deposition on marine primary production, PhD thesis, University of Bremen, Bremen.

Zindler, C. (2013), Short-lived trace gases (DMS, isoprene, acetaldehyde, acetone) in the surface waters of the western Pacific and eastern Atlantic Oceans, PhD thesis, 151 pp, University of Kiel, Kiel.

- Abgeschlossenen BSc/MSc/Diplom-Arbeiten:

Angelstorf, J. (2008), Einfluß von Umweltparametern auf die Emission halogener Kohlenwasserstoffe durch Halophyten, Diploma thesis, University of Hamburg, Hamburg.

Arévalo-Martínez, D. L. (2012), Underway CO₂ and N₂O measurements in surface waters of the equatorial Atlantic during the R/V Merian cruise MSM 18/2, MSc thesis, 73 pp, University of Kiel, Kiel.

Balbo, J. (2007), Langzeit-Messungen von Spurengasen und Aerosolen mittels Multi-Axis DOAS auf dem Hohenpeißenberg und den Kapverdischen Inseln, Diploma thesis, University of Heidelberg, Heidelberg.

Bieligk, H. (2012), VLS transport to the stratosphere during the DRIVE-Poseidon campaign in the tropical East Atlantic, MSc thesis, 85 pp, Kiel University, Kiel.

Czerny, J. (2008), Influence of future CO₂ concentrations on growth and nitrogen fixation in the bloom-forming cyanobacterium *Nodularia spumigena*, Diploma thesis, 74 pp, University of Kiel, Kiel.

Eckhardt, T. (2011), Das Isotopensignal von Brommethan, Chlormethan und Iodmethan im tropischen Nordostatlantik, BSc thesis, Hamburg University.

Franz, J. (2009), Impact of CO₂ on the filamentous Baltic Sea cyanobacterium *Aphanizomenon flos-aquae*, Diploma thesis, University of Kiel, Kiel.

Fuhlbrügge, S. (2011), Analysis of atmospheric VLS measurements during the DRIVE campaign in the tropical East Atlantic, Diploma thesis, 87 pp, Kiel University, Kiel.

Haynert, K. (2008), Effekte erhöhter CO₂-Konzentrationen auf die Abundanz und Diversität des Phytoplanktons, Diploma thesis, 80 pp, University of Rostock, Rostock.

Holla, R. (2008), Langzeit-Messungen von Spurengasen auf den Kapverdischen Inseln, Diploma thesis, University of Heidelberg, Heidelberg.

Huhn, F. (2008), A simple instrument for the measurement of the slope and height distributions of small scale wind-driven water waves, Diploma thesis, University of Heidelberg, Heidelberg.

Kock, A. (2007), Methane measurements in selected ocean areas: Eastern tropical North Atlantic Ocean and southwestern Labrador Sea, Diploma thesis, 106 pp, Kiel University, Kiel.

Köpke, S. (2011), Produktion von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen durch Algen aus der Ostsee bei unterschiedlichen Umweltbedingungen, MSc thesis, University of Rostock, Rostock.

- Korth, F. (2008), Aufnahme von diazotrophen Stickstoff in das Mesozooplankton der Ostsee, Diploma thesis, 76 pp, University of Rostock, Rostock.
- Kräuter, C. (2011), Aufteilung des Transferwiderstands zwischen Luft und Wasser beim Austausch flüchtiger Substanzen mittlerer Löslichkeit zwischen Ozean und Atmosphäre, Diploma thesis, University of Heidelberg, Heidelberg.
- Lampel, J. (2010), Ship-borne MAX-DOAS measurements of tropospheric halogen oxides on Atlantic Transects, Diploma thesis, University of Heidelberg, Heidelberg.
- Lipsewers, T. (2011), The development of a natural pelagic microalgae community under different UV-radiation in enclosed experimental setups, MSc thesis, University of Rostock, Rostock.
- Liu, M. (2012), Evaluation of transient tracer measurements from three cruises to the Mauritanian upwelling region: estimation of transit time distribution and ventilation, MSc thesis, 46 pp, University of Kiel, Kiel.
- Löscher, C. (2008), Identification of microbes involved in the nitrogen cycle along vertical profiles in the eastern tropical North Atlantic Ocean, Diploma thesis, 111 pp, University of Kiel, Kiel.
- Lutterbeck, H. (2012), Die Verteilung von DMS/DMSP/DMSO während des SOPRAN Mesokosmen-Experiments 2011 in Bergen (Norwegen), Diploma thesis, 123 pp, University of Kiel Kiel.
- Martin, M. (2007), Measurements of halogen oxide radicals over the North Atlantic, Diploma thesis, 119 pp, University of Heidelberg, Heidelberg.
- Piller, I. (2011), Simultane Messung von N_2O und CO_2 im Oberflächenwasser – Charakterisierung der Methode Diploma thesis, 80 pp, University of Hamburg, Hamburg.
- Rothe, M. (2011), Modelling the vertical distribution of methyl iodide in the upper water column of the subtropical North Atlantic Ocean, MSc thesis, University of Hamburg, Hamburg.
- Schippmann, B. (2008), Comparison of Rosenbrock methods with modified Patankar schemes used in biogeochemical modelling, Diploma thesis, University of Rostock, Rostock.
- Schmidt, R. (2009), Einfluss natürlicher organischer Filme auf den Gasaustausch zwischen Meer und Atmosphäre, Diploma thesis, University of Rostock, Rostock.
- Shi, Q. (2008), Reproducibility and accuracy of halocarbon analyses of seawater with GC/MS, Diploma thesis, University of Kiel, Kiel.
- Teschner, T. (2010), Gekoppelte Massen- und Isotopenbilanzen für Chlor- und Brommethan, BSc thesis, Hamburg University.
- Wittke, F. (2009), Ozean/Atmosphäre-Wechselwirkungen und N_2O -Emissionen in der Küstenauftriebsregion vor Mauretanien, Diploma thesis, 88 pp, University of Kiel, Kiel.

- Wurst, M. (2008), The impact of ocean acidification on microbial dynamics and activities - a mesocosm study in the Baltic Sea, Diploma thesis, 83 pp, University of Oldenburg, Oldenburg.
- Zindler, C. (2008), A field study of the DMS/DMSP distribution in the Mauritanian upwelling and lab experiments on the influence of changing CO₂ and UV light on DMS/DMSP production in algal cultures, MSc thesis, 74 pp, University of Southern Denmark, Odense, Denmark.

TP 02: „The contribution of physical processes to the emissions of trace gases in upwelling areas of the equatorial Atlantic Ocean: A N₂O case study”, H. Bange, P. Brandt, M. Dengler

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung:

Ziel des Teilprojekts war es, Erkenntnisse über den Einfluss physikalischer Prozesse auf die Emissionen von Treibhausgasen, insbesondere N₂O, im tropischen Nordostatlantik und im äquatorialen Atlantik zu gewinnen.

Die während der ersten Phase von SOPRAN begonnenen Arbeiten im Mauretanischen Auftriebsgebiet sollten fortgesetzt und abgeschlossen werden. Darüber hinaus sollte im äquatorialen Auftriebsgebiet des östlichen Atlantik ein entsprechendes Messprogramm mit hochaufgelösten Tiefenprofilen von N₂O in Kombination mit Mikrostrukturmessungen sowie hochaufgelösten N₂O-Oberflächenmessungen durchgeführt werden, das ähnlich wie für das Auftriebsgebiet vor Mauretanien als Datengrundlage für die Berechnung einer N₂O-Flussbilanz in der Oberflächenschicht dienen soll.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die zur Durchführung der Mikrostruktur- und der diskreten N₂O-Messungen benötigten Geräte waren schon vorhanden und standen uneingeschränkt zum Einsatz auf insgesamt vier Forschungsfahrten zur Verfügung. Die Antragsteller und ihre Mitarbeiter sind international anerkannte Experten in ihrem Fachgebiet, die schon an der ersten Phase von SOPRAN beteiligt waren. Die dort gewonnene Erfahrung floss somit direkt in die Arbeiten während SOPRAN II ein.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Während SOPRAN II wurden vier Forschungsexpeditionen durchgeführt, die als Datengrundlage für die Bestimmung von N₂O-Flussbilanzen in den Auftriebsgebieten des Atlantischen und Pazifischen Ozeans dienen:

- P399 (Mai/Juni 2010, Fahrtleitung H.W. Bange): Mauretanischer Auftrieb/tropischer Nordostatlantik.
- MSM 18-2 (Fahrtleitung P. Brandt) & MSM 18-3 (Fahrtleitung A. Körtzinger) (Mai-Juli 2011): tropischer Nordostatlantik.
- M91 (Dezember 2012, Fahrtleitung H.W. Bange): Auftriebsgebiet vor Peru .

Auf allen vier Fahrten wurden Messungen von N₂O-Tiefenprofilen, N₂O-Oberflächen- und Mikrostrukturmessungen durchgeführt. Die M91 Expedition dient hierbei als Datengrundlage für die in SOPRAN III fortgesetzten Arbeiten.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die im Rahmen von SOPRAN I durchgeführten Expeditionen im Mauretanischen Auftriebsgebiet und im tropischen Nordostatlantik lieferten die ersten Bestimmungen von diapyknischen N_2O -Flüssen aufgrund von Mikrostrukturmessungen. Es zeigte sich, dass

- diapyknische Vermischung den wichtigsten physikalischen Transportprozess im Bereich der mauretanischen Schelfkante darstellt;
- im Auftriebsgebiet deutliche Übersättigungen von N_2O vorliegen;
- die Ausgasraten von N_2O in den Auftriebsgebieten überschätzt werden, wenn gängige Parametrisierungen für den Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre verwendet werden;
- im offenen Ozean abseits der Auftriebsgebiete die Messungenauigkeit der Oberflächenkonzentrationen aus diskreten Messungen einen Vergleich von diapyknischen und Gasaustausch-Flüssen im offenen Ozean schwierig macht, weil hier nur geringe Abweichungen von der Sättigungskonzentration zu finden sind.

Aus Vorarbeiten im äquatorialen Atlantik war bekannt, dass die vertikale Vermischung im äquatorialen Band ($2^\circ S$ bis $2^\circ N$) innerhalb der oberen Thermokline hoch ist, und besonders beim Einsetzen des saisonalen Auftriebs (und der Ausbildung der äquatorialen Kaltzunge im Nordsommer) eine zentrale Rolle spielt. Bisherige N_2O -Messungen im äquatorialen Auftrieb zeigten signifikante Übersättigungen von N_2O , daher ist dieses Auftriebsgebiet eine weitere potentiell bedeutende Quelle für atmosphärisches N_2O . Die im Rahmen von SOPRAN II durchgeführten Messungen stellen die ersten gezielten quantitativen Untersuchungen des N_2O -Transports in die Oberfläche und der N_2O -Emissionen während des einsetzenden Auftriebs dar.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

SFB 754: Die im Rahmen des SFB 754 durchgeführte Expedition MSM 18-2 wurde in enger Zusammenarbeit mit der folgenden SOPRAN-Fahrt MSM 18-3 durchgeführt, wodurch die Durchführung von hochaufgelösten N_2O -Messungen während beider Fahrtabschnitte ermöglicht wurde.

IMARPE: Die N_2O -Messungen während der M91 Expedition wurden mit Unterstützung von Kollegen des IMARPE (Instituto del Mar de Peru, Callao, Peru) durchgeführt.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendungen und erzielte Ergebnisse

Eine Technikerin (M. Krumbholz bzw. T. Baustian) war im Rahmen von SOPRAN II mit dem Aufbau des N_2O/CO Systems, der Fahrtvorbereitung und N_2O -Messungen an Bord beschäftigt. Zwei Doktoranden (T. Fischer, A. Kock) konnten innerhalb von SOPRAN II ihre Doktorarbeit abschließen und blieben dem Projekt als Postdoktoranden erhalten. Sie

nahmen zusammen an drei der vier Expeditionen teil und waren maßgeblich an der Analyse und Auswertung der gewonnenen Daten beteiligt. Darüber hinaus wurde eine Masterarbeit (D. Arévalo-Martinez) fertiggestellt.

Im Rahmen von SOPRAN II wurde ein neuartiger $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$ Analyzer (DLT 100, Los Gatos Research, USA) angeschafft und auf drei Expeditionen (MSM 18-2 & 3, M91) erfolgreich eingesetzt, der hochpräzise N_2O -Oberflächenmessungen in sekundlicher Auflösung lieferte. Dies ermöglicht eine deutlich präzisere Bestimmung der in-situ Gasaustausch-Raten von N_2O auch in Gebieten mit nur geringen Abweichungen von der Sättigungskonzentration.

Die in SOPRAN I gewonnenen Daten wurden zur Aufstellung einer N_2O -Flussbilanz für das mauretanische Auftriebsgebiet verwendet, die eine große Diskrepanz zwischen Transportprozessen in die Oberflächenschicht und dem Verlust durch den Gasaustausch aufzeigte. Als eine mögliche Erklärung wurde ein reduzierter Gasaustausch durch das Auftreten von Oberflächenfilmen oder durch die temporäre Ausbildung einer thermischen Schichtung innerhalb der Deckschicht in Betracht gezogen.

Die beiden Expeditionen in den äquatorialen Atlantik MSM18/2 und MSM18/3 fanden während der Ausbildung und Hochphase des Auftriebs („äquatoriale Kaltzunge“) in 2011 statt. Sie zeigten, dass die durch den Äquatorialen Unterstrom hervorgerufene starke vertikale Vermischung zu dieser Zeit wesentlich bestimmend für den Gastransport in die ozeanische Deckschicht und die dort beobachteten N_2O -Übersättigungen ist. Die N_2O -Profile entlang des Äquators zeigten vergleichsweise schwache Konzentrationsgradienten innerhalb der Thermokline, mit relativ niedrigen N_2O -Konzentrationen in der Tiefe des äquatorialen Unterstroms (EUC), der vergleichsweise sauerstoffreiches und N_2O -armes Wasser vom westlichen Atlantik in das Gebiet der äquatorialen Kaltzunge transportiert. Das während des Auftriebs durch den EUC gespeiste Oberflächenwasser zeigt dementsprechend im Vergleich zu anderen Gebieten nur moderat erhöhte Konzentrationen, mit Sättigungen von unter 200 %. Nichtsdestotrotz kann der äquatoriale Auftrieb aufgrund seiner vergleichsweise großen Fläche eine bedeutende Quelle für atmosphärisches N_2O darstellen.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Verwendung der Zuwendung für SOPRAN II erfolgte entsprechend des zahlenmäßigen Nachweises.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten in SOPRAN II waren gegeben. Mit der Meteorfahrt M91 wurde eine große Schiffskampagne mehr, als ursprünglich geplant, durchgeführt. Diese Fahrt war ursprünglich im Rahmen von SOPRAN III für das Frühjahr 2013 geplant, wurde jedoch, aufgrund von terminlichen Zwängen bei der Vergabe von Meteor-Schiffszeit, auf Dezember 2012 vorgezogen. Die Ergebnisse der Fahrt M91 sind ein integraler Bestandteil von SOPRAN III sein.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Bei dem Projekt handelt es sich um einen Beitrag zur Grundlagenforschung, bei dem kein unmittelbarer wirtschaftlicher Nutzen zu erwarten ist.

Wissenschaftliche Verwertbarkeit der Ergebnisse:

Die in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse zum N₂O-Transport in die ozeanische Deckschicht verbessern nachhaltig unser Verständnis der Rolle der Vermischung für den Stofftransport im Ozean. Die gewonnenen Vermischungsdaten können dabei nicht nur als Grundlage zur Bestimmung des N₂O-Transports, sondern auch zur Quantifizierung weiterer vertikaler Stoffflüsse (z.B. von Nährstoffen, Sauerstoff oder anderen klimarelevanten Spurengasen) verwendet werden.

Des Weiteren verbessert die Bestimmung der N₂O-Flüsse aus drei wichtigen Auftriebsgebieten die Abschätzungen ozeanischer N₂O-Emissionen, und die in-situ N₂O-Messdaten aus bisher nur wenig beprobten Gebieten liefern eine wichtige Datengrundlage zur Verifizierung von Modellergebnissen.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Ist nicht bekannt.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- *Begutachtet:*

Alpers, W., Brandt, P., Lazar, A., Daborne, D. Sow, B., Faye, S., Hansen, M. W., Rubino, A., Poulain, P.-M., Brehmer, P.: A small-scale oceanic eddy off the coast of West Africa studied by multi-sensor satellite and surface drifter data, *Remote Sensing of Environment* 129 (2013) 132–143.

Fischer, T., Banyte, D., Brandt, P., Dengler, M., Krahmann, G., Tanhua, T., and Visbeck, M.: Diapycnal oxygen supply to the tropical North Atlantic oxygen minimum zone, *Biogeosciences*, 10, 5079-5093, 2013.

Freing, A., Wallace, D. W. R., Bange, H. W.: Global oceanic production of nitrous oxide, *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 367, 1245-1255, doi:10.1098/rstb.2011.0360, 2012.

Löscher, C. R., Kock, A., Könneke, M., LaRoche, J., Bange, H. W., and Schmitz, R. A.: Production of oceanic nitrous oxide by ammonia-oxidizing archaea, *Biogeosciences*, 9, 2419-2429, doi: 10.5194/bg-9-2419-2012, 2012.

Kock, A., Schafstall, J., Dengler, M., Brandt, P., and Bange, H. W.: Sea-to-air and diapycnal nitrous oxide fluxes in the eastern tropical North Atlantic Ocean, *Biogeosciences*, 9, 957-964, doi: 10.5194/bg-9-957-2012, 2012.

- Hummels, R., Dengler, M., and Bourles, B.: Seasonal and regional variability of upper ocean diapycnal heat flux in the Atlantic cold tongue, *Prog. Oceanogr.*, 111, 52-74, doi:10.1016/j.pocean.2012.11.001, 2013.
- Rhein, M., M. Dengler, J. Sültenfuß, R. Hummels, S. Hüttl-Kabus and B. Bourles (2010), Upwelling and associated heat flux in the equatorial Atlantic inferred from helium isotope disequilibrium, *J. Geophys. Res.*, 115, C08021, doi:10.1029/2009JC005772.
- Ryabenko, E., Kock, A., Bange, H. W., Altabet, M. A., and Wallace, D. W. R.: Contrasting biogeochemistry of nitrogen in the Atlantic and Pacific Oxygen Minimum Zones, *Biogeosciences*, 9, 203-215, doi: 10.5194/bg-9-203-2012, 2012.
- Schafstall, J., M. Dengler, P. Brandt, and H. W. Bange (2010), Tidal induced mixing and diapycnal nutrient fluxes in the Mauritanian upwelling region, *J. Geophys. Res.*, 115, C10014, doi:10.1029/2009JC005940.5.
- Wittke, F., A. Kock and H. W. Bange (2010), Nitrous oxide emissions from the upwelling off Mauritania (NW Africa), *Geophysical Research Letters*, 37, L12601, doi: 10.1029/2010GL042442.

- *Eingereicht/in Vorbereitung:*

- Arévalo-Martinez, D., Beyer, M., Krumbholz, M., Piller, I., Kock, A., Steinhoff, T., Körtzinger, A., Bange, H.W.: A new method for continuous measurements of oceanic and atmospheric N₂O, CO and CO₂: Performance of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) coupled to non-dispersive infrared detection (NDIR), *Ocean Sci. Discuss.*, 10, 1281-1327, doi:10.5194/osd-10-1281-2013.
- Steinhoff, T., Bange, H. W., Kock, A., Wallace, D. W. R., and Körtzinger, A.: Biological productivity in the Mauritanian upwelling estimated with a triple gas approach, *Biogeosciences Discuss.*, 9, 4853-4875, 10.5194/bgd-9-4853-2012, 2012.

- *Sonstige:*

- Kock, A., Arévalo-Martinez, D, Bange, H. W.: Nitrous Oxide in the tropical Atlantic Ocean, *SOLAS News*, 14, p. 18, 2012.
- Bange, H. W. et al.: FS Poseidon cruise report P399 leg 2&3; IFM-GEOMAR, Kiel, IFM-GEOMAR Report No. 48, 84 pp., 2011.
- Brandt, P. et al., R/V Maria S. Merian cruise report MSM 18/L2, DFG Senatskommission für Ozeanographie, Bremen, 41 pp., 2012.
- Körtzinger, A. et al.: Short cruise report RV Maria S. Merian Cruise MSM18-3 Mindelo-Libreville 22 June- 21 July 2011, IFM-GEOMAR, Kiel, Germany, 9pp., doi:10.3289/SCR_MSM_18_3, 2011.
- Bange, H.W. et al.: Short cruise report RV Meteor Cruise M91 Callao-Callao 01 Dec – 26 Dec 2012, GEOMAR, Kiel, Germany, 20pp., 2013.

Bange, H. W. (2013), Surface Ocean – Lower Atmosphere Study (SOLAS) in the upwelling region off Peru - Meteor Cruise No. M91, METEOR-Berichte, 69 pp, DFG-Senatkommission für Ozeanographie, Bremerhaven.

Bange, H. W. et al. (2013), Meteor cruise M91 to the coastal upwelling off Peru, SOLAS news, issue 15, Summer 2013, p. 30.

- *Master-/Doktorarbeiten:*

Fischer, T.: Diapycnal diffusion and transport of matter in the open ocean estimated from underway acoustic profiling and microstructure profiling, PhD Thesis, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 105 pp., 2011.

Kock, A.: Nitrous oxide and hydroxylamine in the eastern tropical Atlantic and Pacific Oceans, PhD Thesis, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 129 pp., 2012.

Schafstall, J.: Turbulente Vermischungsprozesse und Zirkulation im Auftriebsgebiet vor Nordwestafrika, PhD Thesis, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 219 pp, 2010.

Arévalo Martinez, D.: Underway CO₂ and N₂O measurements in surface waters of the equatorial Atlantic during the R/V Merian cruise MSM 18/2, Masterarbeit, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 72 pp., 2012.

TP 03: "Influence of photochemistry, atmospheric aerosols and dissolved organic matter on key biogeochemical cycles at Cape Verde", E. Breitbarth (P. Croot)

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Es war das Ziel des TP03 den Einfluss von atmosphärischen Staubeintrag und photochemischen Reaktionen auf biogeochemische Prozesse in den Gewässern um die Kapverden zu untersuchen. Dabei stand die Frage im Vordergrund ob die Primärproduktion und Stickstofffixierung durch organische Stoffe und Spurenmetalle die im Saharastaub enthalten sind gefördert wird und ob dieses Material durch photochemische Reaktionen verändert und mehr bioverfügbar gemacht wird. Hierbei spielen die Produktion und Kinetik von reaktiven Sauerstoffspezies im Seewasser eine zentrale Rolle. In diesem Rahmen wurde die Rolle photochemischer Prozesse für die Biogeochemie von Eisen und Mangan im Oberflächenwasser untersucht.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die in SOPRAN Phase 1 gewonnenen Daten zur Wichtigkeit von atmosphärischen Staubeintrag für Primärproduktion und Stickstofffixierung in den Kapverdischen Gewässern lieferten die Grundlage für die hier durchgeführten Studien. Auf Grund seiner geographischen Lage eignet sich Kap Verde als beispielhaftes natürliches Labor um Prozesse zwischen Ozean und Atmosphäre unter Einfluss von Wüstenstaub zu untersuchen. Dieses manifestiert sich auch in den Einrichtungen CVOO (Cape Verde Ocean Observatory) und CVAO (Cape Verde Atmospheric Observatory), welche intensiv und international genutzt werden.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde weitgehend wie geplant durchgeführt, wobei jedoch aus technischen Gründen auf andere Forschungsplattformen als auf das Kapverdische Schiff *F/S Islandia* zurückgegriffen werden musste (s.u.).

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Das Teilprojekt 1.2 aus der ersten SOPRAN Phase: *"Ökosystemeinflüsse auf Staubdeposition (Eisen und Stickstoff) auf Phytoplanktonproduktivität und Stickstofffixierung"* diente als Grundlage für dieses Vorhaben. Dabei wurde herausgestellt das photolytische Prozesse von gelöstem, organischem Material (insbesondere Gelbstoff (Chromophoric Dissolved Organic Matter=CDOM)), welche zur Freisetzung reaktiver Sauerstoffspezies führen, eine zentrale Rolle in der Löslichkeit von atmosphärisch eingetragenen

Spurenmitteln im Oberflächenwasser spielen. Diese Prozesse wurden in der zweiten SOPRAN Phase genauer untersucht.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Arbeiten fanden in Kooperation mit den Kapverdischen Forschungsstationen CVOO und CVAO statt. Des Weiteren fand eine Zusammenarbeit mit den DFG Projekten CR16/, CR17/1 und SFB 754 statt.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Neben den Verbrauchsmitteln wurde die Wissenschaftlerstelle von Dr. M.I. Heller aus diesem Projekt finanziert. Dr. Heller hat erfolgreich eine Reihe wissenschaftlicher Arbeiten verfasst (s. 6.). Des Weiteren wurden zwei Doktorarbeiten in Assoziation mit dem SOPRAN Projekt durchgeführt (A. Dammshäuser und K. Wuttig), welche ebenfalls zu sehr erfolgreichen Literaturbeiträgen geführt haben (s. 6.). Der Erwerb eines Fluoreszenzmessgeräts (€ 29.253) war essentiell für den Erfolg dieses Projektes. Die Reisemittel konnten nur eingeschränkt verbraucht werden, da diese nur spezifisch für Reisen zu den Kapverden verwendet werden durften.

Im Gegensatz zur Planung konnten die Feldarbeiten nicht auf den Kapverden von der *F/S Islandia* durchgeführt werden. Dieses Schiff war während der SOPRAN II Phase weitgehend außer Betrieb. Diese Problematik führte zu Abweichungen vom Forschungsplan. Die Verwendung anderer Forschungsplattformen, so geschehen durch die Teilnahme an Expeditionen mit den Schiffen Meteor, Maria S. Merian und Polarstern (s.u.), war nur mit Hilfe der Finanzierung durch andere Projekte (DFG) möglich. Die Finanzierung durch SOPRAN deckte ausschließlich die Nutzung der *F/S Islandia* ab. Aus diesem Grund konnten die Probennahmen am CVOO nicht wie ursprünglich geplant durchgeführt werden. Die Arbeiten orientierten sich jedoch so eng wie möglich am ursprünglichen Forschungsplan.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Verwendung der Zuwendung für SOPRAN II erfolgte entsprechend des zahlenmäßigen Nachweises.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten in SOPRAN II waren gegeben.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Im ersten Jahr fanden zwei Expeditionen in den tropischen Atlantik statt. Dabei wurde ein umfangreiches Probennahme-Programm am CVOO (ehemals TENATSO Observatorium, nahe Sao Vicente, Kap Verden) gefahren. Während der Polarsternexpedition ANTXXVI-4 (07.04-17.05.2010) wurde ein volles Probennahme-Programm für Spurenmetalle, H_2O_2 , CDOM bis 400m Tiefe in der Wassersäule abgearbeitet. Des Weiteren wurden Experimente zur Reaktivität von Superoxid und der Löslichkeit von Eisen durchgeführt. Im Oktober/November 2010 wurde ein ähnliches Programm am CVOO während der Expedition M83/1 der *F/S Meteor* durchgeführt. Hinzukommend wurde eine Dissertation (M.I. Heller) fertiggestellt.

Während des zweiten Jahres fand eine Expedition auf der *F/S Maria S. Merian* (Reise MSM17/4) statt die auch die Region um die CVOO Station beprobte. Diese wurde in Verbindung mit dem von der DFG finanzierten SFB754 durchgeführt und hat zu einer maßgeblichen Vergrößerung der Datenansammlung in der Kapverdischen und Mauretanischen Region geführt. Die Analyse der vorangegangenen Arbeiten zeigte einen saisonalen Zyklus in der Verteilung von Spurenmetallen und ihrer chemischer Spezies auf. Die Arbeiten während der *F/S Maria S. Merian* Reise konzentrierten sich auch auf Datenerfassung am Mauretanischen Schelf und setzten die Bedeutung von atmosphärischen Quellen für redox-aktive Spurenmetalle ins Verhältnis zur Rolle von benthischen Quellen.

Im der Endphase (Jahr 3) wurden die Datenerhebung durch Laboranalysen am GEOMAR abgeschlossen. Insbesondere wurden hier neben anderen Übergangsmetallen Konzentrationsanalysen von Mn durchgeführt. Die hierfür speziell im Labor optimierte Flussinjektions-Messmethodik für Mn wurde mit Standardmethoden abgeglichen. Es wurden zwei Dissertationen (A. Dammshäuser und K. Wuttig) und eine Anzahl von Veröffentlichungen verfasst (s.u.). Eine Reise auf die kapverdischen Inseln diente zur Vorbereitung von SOPRAN Phase 3.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Im Vergleich zu küstennahen Gebieten sind CDOM-Messungen im offenen tropischen Atlantik deutlich unterrepräsentiert. Hier sind der Absorptionskoeffizient und die sichtbare Emissionsintensität in der Oberfläche geringer sind als unterhalb der Deckschicht, was dem Photobleichen entspricht (Andrew et al., 2013). Wobei hierbei die Spektren von CDOM und dem fluoreszierenden Anteil des gelösten organischen Materials (FDOM) zu kürzeren Wellenlängen verschoben werden und ein großer Anteil dieser Bestandteile geht durch UV-Licht verloren (Helms et al., 2013).

Im sub-/tropischen Atlantik unter der Staubzunge der Sahara wurden die höchsten gelösten Eisen (dFe) Werte und die niedrigste Aufenthaltszeit in der durchmischten Deckschicht (0.4-2.7 Jahre) gefunden (Ussher et al., 2013). Fitzsimmons et al., 2013 konnten ebenfalls erhöhte dFe Werte messen mit einem Maximum unter der Meeresoberfläche in der atlantischen Sauerstoffminimumzone und einer Remineralisationsquelle in der gesamten Wassersäule. Bei den kapverdischen Inseln wird Mn durch trockene Staubdeposition und weiter südlich im Bereich der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) durch nasse Deposition ins Oberflächenwasser eingetragen (Pohl et al., 2011).

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- Croot, P.L. and Heller, M.I., 2012. The importance of kinetics and redox in the biogeochemical cycling of iron in the surface ocean. *Front Microbiol*, 3.
- Dammshäuser, A., Wagener, T. and Croot, P.L., 2011. Surface water dissolved aluminum and titanium: Tracers for specific time scales of dust deposition to the Atlantic? *Geophysical Research Letters*, 38(24): L24601.
- Dammshäuser, A. 2012. Distribution and behavior of the lithogenic tracers aluminium and titanium in the upper water column of the Atlantic Ocean (Doktorarbeit/PhD thesis), Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel, Germany, 107 pp.
- Dammshäuser, A. and P.L. Croot. (under review). Contrasting distribution of soluble and colloidal aluminium, iron and titanium in surface waters of the Tropical Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Dammshäuser, A., Wagener, T., Garbe-Schönberg, D. and Croot, P., 2013. Particulate and dissolved aluminum and titanium in the upper water column of the Atlantic Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 73(0): 127-139.
- Heller, M.I., 2010. Superoxide reactions in seawater: evaluating the impact of superoxide on trace metal redox cycles and dust dissolution in the open ocean, (Doktorarbeit/PhD thesis), - Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Germany, 230 pp.
- Heller, M.I. and Croot, P.L., 2010. Superoxide decay kinetics in the Southern Ocean. *Environ Sci Technol*, 44(1): 191-6.
- Heller, M.I. and Croot, P.L., 2010. Kinetics of superoxide reactions with dissolved organic matter in tropical Atlantic surface waters near Cape Verde (TENATSO). *Journal of Geophysical Research*, 115(C12): C12038.
- Heller, M.I. and Croot, P.L., 2010. Application of a superoxide (O₂⁻) thermal source (SOTS-1) for the determination and calibration of O₂⁻ fluxes in seawater. *Analytica Chimica Acta*, 667(1-2): 1-13.
- Heller, M.I. and Croot, P.L., 2011. Reply to comment on "Application of a superoxide (O₂⁻) thermal sources (SOTS-1) for the determination and calibration of O₂⁻ fluxes in seawater". *Analytica Chimica Acta*, 702(1): 146-147.
- Heller, M.I. and Croot, P.L., 2011. Superoxide decay as a probe for speciation changes during dust dissolution in Tropical Atlantic surface waters near Cape Verde. *Marine Chemistry*, 126(1-4): 37-55.
- Heller, M.I., Gaiero, D.M. and Croot, P.L., 2013. Basin scale survey of marine humic fluorescence in the Atlantic: Relationship to iron solubility and H₂O₂. *Global Biogeochemical Cycles*, 27(1): 88-100.
- Wuttig, K., Wagener, T., Bressac, M., Dammshäuser, A., Streu, P., Guieu, C. and Croot, P.L., 2013. Impacts of dust deposition on dissolved trace metal concentrations (Mn, Al and Fe) during a mesocosm experiment. *Biogeosciences*, 10: 2583-2600.
- Wuttig, K., 2013. Manganese biogeochemistry in the sunlit ocean, (Doktorarbeit/PhD thesis), Christian-Albrechts-Universität Kiel, Kiel, Germany. 211 pp.

Wuttig, K., Heller, M.I. and Croot, P.L. 2013. Pathways of O_2^- decay in the Tropical Atlantic. Environmental Science & Technology. *under review*.

Wuttig, K., Heller, M.I. and Croot, P.L. 2013. Reactivity of Mn(II/III)-Desferrioxamine B with O_2 , O_2^- and H_2O_2 in seawater. Environmental Science & Technology. *under review*.

- *Literaturzitate:*

Andrew, A. A.; Del Vecchio, R.; Subramaniam, A.; Blough, N. V., Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Equatorial Atlantic Ocean: Optical Properties and their Relation to CDOM Structure and Source. Mar. Chem. 2013, 148, 33-43.

Fitzsimmons, J. N.; Zhang, R.; Boyle, E. A., Dissolved iron in the tropical North Atlantic Ocean. Mar. Chem. 2013, 154, 87-99.

Helms, J. R.; Stubbins, A.; Perdue, E. M.; Green, N. W.; Chen, H.; Mopper, K., Photochemical bleaching of oceanic dissolved organic matter and its effect on absorption spectral slope and fluorescence. Mar. Chem. 2013, 155, 81-91.

Jickells, T. D., et. al. 2005. Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate, Science, 308, 67–71.

Pohl, C.; Croot, P. L.; Hennings, U.; Daberkow, T.; Budeus, G.; von der Loeff, M. R., Synoptic transects on the distribution of trace elements (Hg, Pb, Cd, Cu, Ni, Zn, Co, Mn, Fe, and Al) in surface waters of the Northern- and Southern East Atlantic. Journal of Marine Systems 2011, 84, (1-2), 28-41.

Ussher, S. J.; Achterberg, E. P.; Powell, C.; Baker, A. R.; Jickells, T. D.; Torres, R.; Worsfold, P. J., Impact of atmospheric deposition on the contrasting iron biogeochemistry of the North and South Atlantic Ocean. Glob. Biogeochem. Cycles, 2013.

TP 04: „Reaktion von Prozessen in der oberen Ozeanschicht auf atmosphärischen Antrieb“, C. Eden

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Turbulente Vermischung an der Ozeanoberfläche spielt eine entscheidende Rolle für den Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre. Diese Vermischungsprozesse treten dabei auf Größenskalen von nur wenigen Kilometern auf und können daher nicht in globalen Klimamodellen, mit viel gröberer horizontaler Auflösung simuliert werden. Es ist daher nötig, ein breites Verständnis dieser Prozesse zu entwickeln, um in der Lage zu sein, diese mit Hilfe von Parametrisierungen in Modellen zu berücksichtigen.

Ziel dieser Teilprojektes ist es, die für den Gasaustausch relevanten Prozesse in idealisierten Computersimulationen abzubilden und diese zu parametrisieren, um damit eine Grundlage zu schaffen, dass diese Prozesse auch in globalen Klimamodellen berücksichtigt werden können.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Zur Durchführung des Vorhabens wurden die über den Projektzeitraum von drei Jahren bewilligten Personalmittel verwendet um mit Hilfe des M.I.T General Circulation Model (MITgcm) Simulationen auf den Hochleistungsrechnern des DKRZ in Hamburg durchzuführen.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Zunächst wurden an bekannten Modellszenarien anknüpfend, idealisierte Simulationen der so genannten Mixed Layer des Ozeans durchgeführt. Diese Simulationen wurden dahingehend erweitert, dass Sensitivitätsstudien durchgeführt wurden, welche die Abhängigkeit der Vermischungsraten von verschiedenen charakteristischen Parametern der Mixed Layer darlegen. Diese Sensitivitätsstudien gewährleisteten eine große Allgemeingültigkeit der erlangten Erkenntnisse. Bestehende Konzepte für eine Parametrisierung der Prozesse in der Mixed Layer wurden erweitert und mit Hilfe der idealisierten Computersimulationen validiert.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Ein Schwerpunkt dieser Studie beinhaltet den Vergleich einer Parametrisierungen von Fox-Kemper (2008) für die Vermischungsraten in der Mixed Layer, mit einer Parametrisierung basierend auf dem Konzept der linearen Stabilitätsanalyse von Stone (1966). Letztere wurde im quasi-geostrophischen Limit bereits von Eden (2011) verwendet, um durch Wirbel

induzierte Vermischung im Inneren des Ozeans zu parametrisieren und wird in dieser Studie in einer ageostrophischen Erweiterung für die Mixed Layer validiert.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine Kooperation mit Hans Burchard vom Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) brachten Synergieeffekte hinsichtlich der Durchführung der numerischen Simulationen. Die von der Gruppe um Hans Burchard gewonnenen Erkenntnisse zur numerischen Vermischung ermöglichen, physikalische von numerischen Effekten zu trennen und bilden daher eine sinnvolle Ergänzung zu dieser Studie.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Mit der Durchführung der vorangestellten Aufgabe wurde ein Doktorand betraut. Sofern die zugedachten Reisemittel dieses ermöglicht haben, wurden die erlangten Erkenntnisse sowohl auf den Jahresversammlungen des SOPRAN-Projektes als auch auf internationalen Fachkonferenzen vorgestellt. Aus den diesem Projekt zugeteilten Verbrauchsmitteln wurden Speichermedien angeschafft, die eine Datensicherung der im Zuge der Simulation anfallenden Daten ermöglichte.

Mit Hilfe des MITgcm wurden Simulationen der Deckschicht des Ozeans durchgeführt. Studien von Bocaletti (2007) und Fox-Kemper (2008) belegen, dass barokline Instabilität maßgeblich für die Restratifizierung der Deckschicht ist und daher auch wesentlichen Einfluss auf den Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre hat. Daher wurde in nahezu allen Simulationen das Modell mit einer baroklin instabilen Dichteschichtung initialisiert (in wenigen Ausnahmen wurde das Entstehen einer baroklin instabilen Dichteschichtung durch externe Wärme-flüsse simuliert). Auf Grund der baroklinen Instabilität entwickeln sich innerhalb kürzester Zeit Wirbel, die für eine Restratifizierung der Dichtefront sorgen. Zwei unterschiedliche Szenarien wurden untersucht. In dem einen Szenario wird der Restratifizierung mittels eines speziellen globalen Restoring entgegen gewirkt und so statistischer Gleichgewichtszustand erreicht. In dem anderen Szenario wird dem System keinerlei Energie hinzugefügt und die Dichtefront restratifiziert sich, bis ein horizontal homogener Zustand erreicht ist.

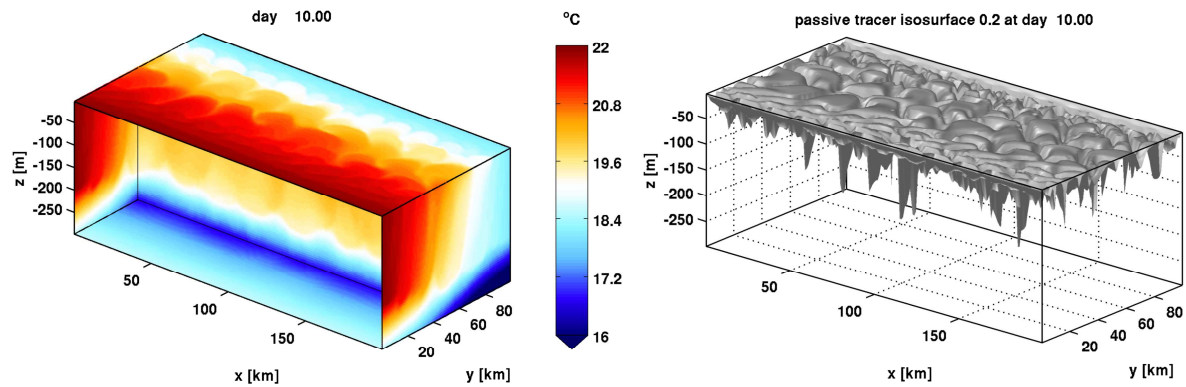


Abbildung 1: Temperaturverteilung einer Simulation mit typischen Mixed Layer Bedingungen (links) und (rechts) Intrusion einer passiven Substanz (z.B. Intrusion von CO₂). Barokline Instabilität führt zu dem Entstehen von Wirbeln, diese rufen eine Restratifizierung der Mixed Layer hervor und mischen gelöste Substanzen wie z.B. CO₂ in tiefere Ozeanschichten.

Nichtdimensionale Parameter der Ausgangskonfiguration wurden benutzt, um verschiedene Mixed- Layer-Bedingungen zu simulieren. Dieser breite Anwendungsraum ermöglicht es, die Untersuchungen hinsichtlich einer großen Allgemeingültigkeit durchzuführen. In jeder dieser Simulationen wurde der Transport der durch die barokline Instabilität induzierten Wirbelflüsse diagnostiziert. Dieser bildet die Grundlage zur Validierung von zwei verschiedenen Parametrisierungen (Abbildung 2). Die eine wurde von Fox-Kemper (2008) entwickelt und die andere beruht auf dem Konzept der linearen Instabilitätsanalyse von Stone (1966) und wurde in Eden (2011) bereits erfolgreich für den Inneren Ozean angewandt.

Ein spezieller Fokus wurde bei der Untersuchung der Wirbelflüsse auf deren diapkyknischen Transport gelegt. Messungen und Simulationen haben gezeigt, dass dieser im Inneren des Ozeans bei geostrophischen Bedingungen, vergleichsweise klein ist. Die Simulationen dieser Studie bestätigen dieses Resultat. Für geostrophische Bedingungen werden sehr kleine diapkyknische Diffusivitäten diagnostiziert. Je stärker der Hintergrundzustand hinsichtlich dessen variiert wird, dass auch ageostrophische Prozesse in Erscheinung treten, desto stärker werden auch die diapkyknischen Vermischungsraten (siehe Abbildung 2c).

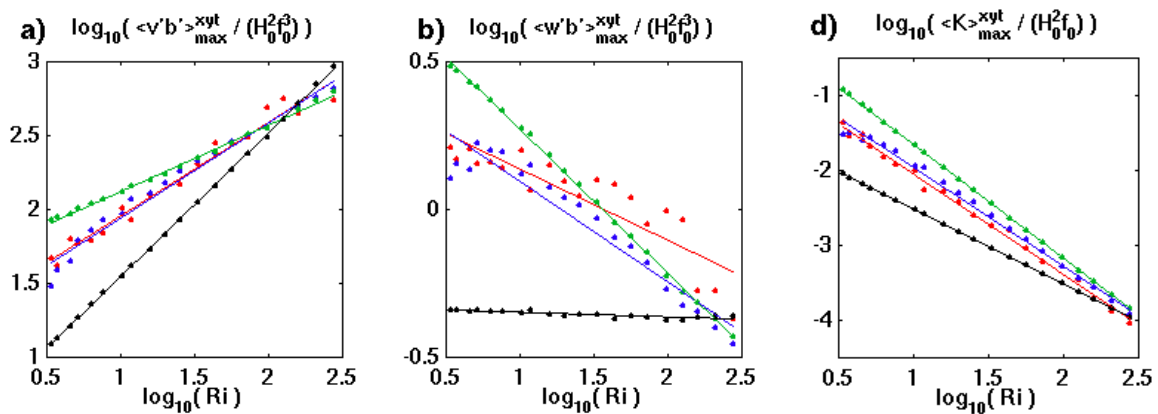


Abbildung 2: In rot dargestellt sind die Maxima der diagnostizierten horizontalen (a) und vertikalen (b) Wirbelflüsse $\langle v'b' \rangle$ und $\langle w'b' \rangle$ in Abhängigkeit der Richardson Zahl Ri . Diese ist entscheidend um die Dynamik in der Mixed Layer zu charakterisieren. Bei einer großen Richardson Zahl sind die baroklinen Wirbel fast ausschließlich geostrophisch balanciert, bei kleineren Richardson Zahlen werden ageostrophische Effekte wichtig. Die blauen Kurven zeigen die Wirbelflüssen, entsprechend der Parametrisierung nach der linear Stabilitätsanalyse, grün ist eine analytische Approximation an eben diese Instabilitätsanalyse und schwarz zeigt die Parametrisierung von Fox-Kemper (2008). In (c) ist die diapynische Diffusivität und die entsprechenden Parametrisierungen wie in (a) und (b) dargestellt.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Alle Mittel, im wesentlichen Personalmittel, wurden wie bewilligt eingesetzt.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Verschiedene Studien (z.B. Oschlies 2002, Lévy 2001) belegen, dass es einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss von ageostrophischen Vermischungsprozessen in der Deckschicht des Ozeans gibt. Dieser Einfluss bezieht sich zum einen auf physikalische Merkmale, wie z.B. den Wärmeaustausch des Ozeans mit der Atmosphäre oder die Tiefe der Mixed-Layer, aber auch auf chemische Merkmale, wie z.B. den Gasaustausch mit der Atmosphäre und tieferen Ozeanschichten als auch auf biologische Merkmale, wie z.B. die Konzentration und das Wachstum von Phytoplankton. Es ist daher von enormer Bedeutung für die Durchführung von groß-skaligen bis zu globalen biogeochemischen Modellstudien, die Wirbelflüsse an der Ozeanoberfläche parametrisieren zu können.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die in dieser Studie erlangten Erkenntnisse sind zum einen eine Erweiterung des Verständnisses der Vermischungsprozesse in der Ozeandeckschicht zum anderen bilden sie eine Grundlage, diese Prozesse in Ozeanmodellen zu parametrisieren.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

An anderen Stellen wurden keine wesentliche Fortschritte zur Parametrisierung von Mixed-Layer-Instabilitäten bekannt.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Die im Rahmen dieser Studie erlangten Erkenntnisse wurden auf diversen Konferenzen vorgestellt, darunter gehören unter anderem die Jahresversammlungen des SOPRAN-Projektes, aber auch internationale Konferenzen wie das AGU Ocean Sciences Meeting 2012 oder das AGU Fall Meeting 2012. Insbesondere werden die wesentlichen Ergebnisse der Modellierung in der SOPRAN-Datenbank archiviert und stehen damit auch anderen interessierten Wissenschaftlern und der Öffentlichkeit zur Verfügung. Des Weiteren werden die Ergebnisse des Projektes in internationalen Fachzeitschriften publiziert. Die Publikation der Ergebnisse und die Datenarchivierung wird spätestens 2 Jahre nach Projektende abgeschlossen sein.

- *Referenzen:*

Boccaletti, G.; Ferrari, R. & Fox-Kemper, B. Mixed Layer Instabilities and Restratification J. Phys. Oceanogr., Journal of Physical Oceanography, American Meteorological Society, 2007, 37, 2228-2250.

Eden, C. A closure for meso-scale eddy fluxes based on linear instability theory Ocean Modelling, 2011, 39, 362-369.

Fox-Kemper, B.; Ferrari, R. & Hallberg, R. Parameterization of Mixed Layer Eddies. Part I: Theory and Diagnosis J. Phys. Oceanogr., Journal of Physical Oceanography, American Meteorological Society, 2008, 38, 1145-1165.

Levy, M.; Klein, P. & Treguier, A. M. Impact of sub-mesoscale physics on production and subduction of phytoplankton in an oligotrophic regime Journal of Marine Research, 2001, 59, 535-565.

Oschlies, A. Improved Representation of Upper-Ocean Dynamics and Mixed Layer Depths in a Model of the North Atlantic on Switching from Eddy-Permitting to Eddy-Resolving Grid Resolution J. Phys. Oceanogr., Journal of Physical Oceanography, American Meteorological Society, 2002, 32, 2277-2298.

Stone, P. H. On Non-Geostrophic Baroclinic Stability J. Atmos. Sci., Journal of the Atmospheric Sciences, American Meteorological Society, 1966, 23, 390-400.

TP 05: “Air-sea fluxes of CO₂ and O₂ in the equatorial and subtropical Atlantic: Observing variability on diel to interannual time scales”, A. Körtzinger

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Das Teilprojekt 05 sollte die bereits in SOPRAN Phase I beschriebenen Fragestellungen mit Hilfe einer fundierten Datengrundlage präziser bearbeiten können, als auch die Beobachtungen des marinen Kohlenstoffkreislaufs auf die Region des äquatorialen Auftriebs zu erweitern. Folgende wissenschaftliche Fragestellungen sind hierfür zu nennen:

- Untersuchung der Variabilität des Ozean-Atmosphäre Gasaustauschs für CO₂ und O₂ in der Kapverden Region auf unterschiedlichen Zeitskalen (u.a. Tagesgang, saisonale und zwischenjährliche Signale)
- Untersuchung und Verknüpfung der gewonnen CO₂ und O₂ Ozeandaten mit analogen Atmosphärendaten, gemessen beim Cape Verde Atmosphere Observatory (CVAO), hinsichtlich der Signaturen von Atmospheric Potential Oxygen (APO).
- Beschreibung der physikalischen und biogeochemischen Antriebsfaktoren der beobachteten CO₂ und O₂ Dynamik unter dem Einfluss von Auftriebsregionen.

Die folgenden drei Hauptkomponenten des Arbeitsplans zur Erreichung der o.g. Ziele wurden durchgeführt:

- (1) Operationeller Betrieb sowie Verbesserung des autonomen, Float-basierten Beobachtungsansatzes für CO₂ und O₂ im Oberflächenozean
- (2) Fortführung und operationeller Betrieb der biogeochemischen Zeitserien-Station bei den Kapverden (CVOO)
- (3) Organisation und Durchführung einer schiffsgestützten Feldstudie im äquatorialen Auftrieb als zentrale Plattform für weitere SOPRAN Teilprojekte

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

- Durch den Verlust der profilierenden Tiefendrifters in Phase I stand zu Beginn von Phase II keine autonome, mobile Beobachtungsplattform mehr zu Verfügung. Die Fortführung dieses Beobachtungsansatzes bedurfte daher der in Phase II beantragten Ressourcen.
- Nach dem infrastrukturellen Aufbau des Zeitserienobservatoriums CVOO durch das EU Projekt TENATSO und der anschließenden Finanzierung der operationellen Kosten durch SOPRAN I, standen keine anderweitigen Ressourcen für den Betrieb des CVOO zur Verfügung.
- Technische Probleme seitens des kapverdischen Forschungsschiffes vor Ort (RV Islândia) erschwerten eine regelmäßige Durchführung der Probennahmen, welche durch andere Forschungsschiffe teilkompensiert werden konnten.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

- Durchführung von CO₂ und O₂ underway Messungen während der Poseidon Expedition P399 (Juni 2010)
- Konzipierung und Entwicklung des verbesserten profilierenden Tiefendrifters bis zum Sept. 2010
- Feldtests und Beginn Routineeinsatz des Tiefendrifters im Okt./Nov. 2010
- Logistische Vorbereitung der Forschungsexpedition mit RV Maria S. Merian (Sommer 2011) ab dem Jan. 2011
- Entwicklung und Erprobung des neuen Oberflächendrifters bis zum April 2011
- Wiederaufnahme der monatlichen Beprobungen mit RV Islandia ab Mai 2011
- Durchführung der Maria S. Merian Schiffskampagne inkl. Einsatz des neuen Oberflächendrifters im Juni/July 2011
- Auswertung der Daten des prof. Tiefendrifters und Anfertigung der Publikation bis zum Feb. 2012
- Auswertung des CVOO Datensatzes und Anfertigung einer Dissertation bis zum Dez. 2012

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Arbeiten in Phase II konnten in hervorragender Weise an die Vorarbeiten aus Phase I angeknüpft werden:

- (1) Float-gestützte CO₂ und O₂ Beobachtungen: Der in Phase I erzielte Entwicklungsstand der Float Plattform erlaubte eine zügige und erfolgreiche Verbesserung des profilierenden Tiefendrifters. Zusätzlich hat die Verfügbarkeit eines neuen pCO₂ Sensors (Fa. CONTROS, Kiel) zu einer signifikanten Verbesserung der Messungen beigetragen. Bedingt durch den Verlust der Prototypen aus Phase I konnte der Messbetrieb in Phase jedoch nur noch mit einem Tiefendrifter fortgeführt werden.
- (2) Zeitserienstation CVOO: Die während Phase I erhobenen Zeitserien-Daten konnten durch die Koordination und Durchführung der Probennahmen bei CVOO während Phase II sehr gut erweitert werden. Die vor Ort eingesetzte Langzeitverankerung bot ebenfalls eine gute Datengrundlage für die Untersuchung der o.g. Fragestellungen.
- (3) Im Rahmen der geplanten Messungen während der Schiffskampagnen im äquatorialen Auftrieb (u.a. Durchführung von 24h Driftstationen) wurde ein autonomer Oberflächendrifter entwickelt und eingesetzt, welcher basierend auf der in Phase I gewonnenen Expertise konzipiert wurde.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

- (1) Die Entwicklungen des profilierenden Tiefendrifters als auch des Oberflächendrifters wurden in enger Zusammenarbeit mit den deutschen Firmen Optimare Sensorsysteme AG (Bremerhaven), CONTROS (Kiel) und Develogic (Hamburg) erfolgreich umgesetzt.
- (2) Die Probennahmen bei CVOO konnten nur durch eine sehr produktive Zusammenarbeit zwischen dem GEOMAR und dem kapverdischen Instituto Nacional de Desenvolvimento das Pescas (INDP) in Mindelo durchgeführt werden.

- (3) Für die Verknüpfung der gewonnenen Ozeandaten (CVOO, prof. Tiefendrifter) mit den Atmosphärendaten (CVAO) wurden mit dem MPI-BGC in Jena (M. Heimann), dem TROPOS in Leipzig (H. Herrmann) als auch der University of York (L. Carpenter) zusammengearbeitet.
- (4) Weitere Synergien ergaben sich durch eine Zusammenarbeit zwischen dem SOPRAN Projekt und dem Kieler Sonderforschungsbereich (SFB) 754, indem u.a. SFB Expeditionen für die Probennahmen bei CVOO herangezogen wurden.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendungen und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendungen des Teilprojektes 05 wurden im Laufe des Projektes alle gemäß der Antragstellung für die Erreichung der Teilprojekt-Ziele eingesetzt. Mit Hilfe der beantragten Personalausgaben konnten Herr Fiedler als Doktorand bzw. Post-Doktorand für die Erhebung und die wissenschaftliche Auswertung der Daten, als auch Herr Fessler als Techniker für die Durchführung von Labormessungen erfolgreich finanziert werden.

Für die drei Hauptkomponenten des Arbeitsplans (s. I.1) wurden folgenden Ziele aufgrund der Zuwendungen erreicht:

- (1) Die Investitionsmittel zur Weiterentwicklung des profilierenden Tiefendrifters wurden allesamt wie beantragt verwendet. Die außerordentlich gute Zusammenarbeit mit den Firmen Optimare Sensorsystems AG und CONTROS hat zu einem erfolgreichen 7-monatigen Einsatz dieser anspruchsvollen Beobachtungsplattform geführt. Die technisch-methodisch erzielten Ergebnisse haben ein Alleinstellungsmerkmal und wurden in einer internationalen Fachzeitschrift publiziert (s. II.6).
- (2) Das ambitionierte Probennahme-Programm bei CVOO konnte ebenfalls erfolgreich fortgeführt werden. Die Probennahmen und anschließende Analyse (am GEOMAR) wichtiger Kohlestoffparameter in der Wassersäule haben zu einem Zeitseriendatensatz geführt, welcher erste Erkenntnisse über die Variabilität des Kohlenstoffkreislaufes in der Region liefert (Dissertation B. Fiedler). Durch Kombinationen der regelmäßigen Probennahmen bei CVOO mit den hochaufgelösten Daten des prof. Tiefendrifters und den Atmosphärendaten des CVAOs konnten präzise Austauschflüsse für CO₂ und O₂ berechnet, sowie die zugrundeliegende Variabilität beschrieben werden.
- (3) Die aus (2) gewonnene Expertise in Zusammenarbeit mit den o.g. Firmen führte zu der institutseigenen Entwicklung eines Oberflächendrifters inkl. biogeochemischen Sensorpakets. Der Oberflächendrifter konnte nach erfolgten Feldtests in der Ostsee erstmals in vollem Umfang erfolgreich während der Maria S. Merian MSM-18/3 Feldkampagne im äquatorialen Auftriebsgebiet eingesetzt werden. Insgesamt fünf 24h Driftstationen wurden absolviert, bei welchen hochaufgelöst Tagesgänge in der Deckschicht für eine Vielzahl an biogeochemischen Parametern präzise aufgezeichnet werden konnten (u.a. pCO₂, O₂, Chlorophyll, Nitrat).

II.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Zuwendungen wurden wie im Projektantrag beschrieben verwendet. Siehe auch II.1.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Die in Phase I aufwändig vorangetriebene Entwicklung des anspruchsvollen prof. Tiefendrifters war zu Beginn von Phase II noch nicht vollständig abgeschlossen. Daher bedurfte es unbedingt weiterer Bemühungen, um das Vorhaben zu einem erfolgreichen Abschluss bringen zu können. Der zu Beginn von Phase II neu verfügbare CO₂ Sensor (Hydro-C) ermöglichte eine signifikante Verbesserung der Datenqualität.

Die Erhebung von präzisen Zeitseriendaten hinsichtlich des Kohlenstoffkreislaufes (und weiterer biogeochemischer Grundparameter) in der Region des tropischen Nordostatlantiks ist für das gesamte SOPRAN Projekt unerlässlich, um Aussagen über die zeitliche Variabilität der Stoffkreisläufe in dieser Region machen zu können. Nach der Finanzierung der operationellen Kosten durch SOPRAN Phase I standen keine anderweitigen Ressourcen für den Betrieb des CVOO zur Verfügung und mussten somit in den ersten beiden Jahren von Phase II ebenfalls durch SOPRAN abgedeckt werden. Seit 2012 besteht eine Anschlussfinanzierung durch das EU Projekt CARBOCHANGE.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Der technologisch anspruchsvolle Beobachtungsansatz des prof. Tiefendrifters wurde bereits in Form einer Publikation als auch während zahlreicher Präsentationen auf internationalen Konferenzen und Workshops vorgestellt und entsprechend beachtet. Die gewonnene Expertise kann in methodisch-technologisch ausgerichtete Anschlussprojekte auf EU Ebene führen, welche sich bereits in Planung befinden.

Die regelmäßigen Messungen bei der Kapverden-Zeitserienstation CVOO liefern einen wissenschaftlich hochinteressanten Datensatz, welcher national sowie international Beachtung finden wird. Die in Phase II fortgeführte Zeitserie wurde bereits genutzt, um die Gasaustauschflüsse zwischen Ozean und Atmosphäre, als auch die Netto-Kohlenstoffaufnahme der Planktongemeinschaft (NCP) genauer zu quantifizieren (s. Dissertation B. Fiedler). Der CVOO Datensatz wird stetig erweitert und für die geplanten Arbeiten in Phase III in vollem Umfang zur Verfügung stehen. Der räumliche Kontext wird zudem durch die durchgeführten Messungen während der P399 und MSM-18/3 Feldkampagnen hergestellt.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Autonome Messplattformen für biogeochemische Studien (und deren Entwicklung) stehen weiterhin im Fokus der internationalen Meeresforschung. Die hierzu in SOPRAN geleisteten Arbeiten hinsichtlich der autonomen in situ Beobachtung des Kohlenstoffkreislaufes besitzen weiterhin Alleinstellungsmerkmal. Zurzeit befinden sich Tiefendrifter ausgestattet mit pH

Sensorik im Feldtest, ebenfalls mit dem Ziel den Kohlenstoffkreislauf mithilfe eines prof. Tiefendrifters in situ beobachten zu können.

Die Initialisierung der CVOO Zeitserienstation durch das synergetische Zusammenwirken des TENATSO (EU) und SOPRAN Projektes hat zu einer hohen internationalen Sichtbarkeit von CVOO geführt. Das Observatorium ist u.a. integriert in einen internationalen Zusammenschluss von schiffsgestützten Zeitserienstationen, welches durch das US-amerikanische „Ocean Carbon & Biogeochemistry“ (OCB) Programm als auch das „International Ocean Carbon Coordination Project“ (IOCCP) koordiniert wird. Darüber hinaus befinden sich zwei BMBF geförderte infrastrukturelle Vorhaben in der Umsetzung (Ocean Science Centre Mindelo, OSCM & Integrated Carbon Observation System, ICOS-D), welche den zwingend erforderlichen Aufbau von wissenschaftlicher Infrastruktur vor Ort zum Ziel haben.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Die im Teilprojekt 05 erhobenen Datensätze sind den Projektpartnern zur Verfügung gestellt worden. Ein Teil der Datensätze befindet sich bereits im Pangaea Repositorium und der verbliebene Anteil der Daten ist bereits über das GEOMAR Datenportal verfügbar und wird zeitnah an Pangaea weitergeleitet. Die Daten stehen somit für Phase III in vollem Umfang zur Verfügung.

Darüber hinaus wurden die o.g. Ergebnisse dieses Teilprojektes in renommierten internationalen Fachzeitschriften, als auch in Form einer Dissertation, veröffentlicht (s.u.).

Arévalo-Martínez, D., Beyer, M., Krumbholz, M., Piller, I., Kock, A., Steinhoff, T., Körtzinger, A., Bange, H.W.: A new method for continuous measurements of oceanic and atmospheric N₂O, CO and CO₂: Performance of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) coupled to non-dispersive infrared detection (NDIR), Submitted to *Ocean Science*.

Bittig, H. C., B. Fiedler, T. Steinhoff, and A. Körtzinger, 2012: A novel electrochemical calibration setup for oxygen sensors and its use for the stability assessment of Aanderaa optodes. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, **10**, 921–933.

Bittig, H. C., B. Fiedler, R. Scholz, G. Krahmann, and A. Körtzinger, 2013: Time response of oxygen optodes: Dependence on temperature and flow speed and application of a diffusional model to predict the response time effect on different platforms. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, under review.

Fiedler, B., 2013: CO₂ and O₂ Dynamics and Ocean-Atmosphere Fluxes in the Eastern Tropical North Atlantic (PhD thesis). *Christian-Albrechts-Universität Kiel., Kiel, Germany*, 162 pp.

Fiedler, B., P. Fietzek, N. Vieira, P. Silva, H. C. Bittig, and A. Körtzinger, 2013: In Situ CO₂ and O₂ Measurements on a Profiling Float. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, **30**, 112–126, doi:10.1175/JTECH-D-12-00043.1.

Fietzek, P., B. Fiedler, T. Steinhoff, and A. Körtzinger, 2013: In situ accuracy assessment of a novel underwater $p\text{CO}_2$ sensor based on membrane equilibration and NDIR spectrometry. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, cond. accept.

Steinhoff, T., H. W. Bange, A. Kock, D. W. R. Wallace, and A. Körtzinger, 2012: Biological productivity in the Mauritanian upwelling estimated with a triple gas approach. *Biogeosciences Discussions*, **9**, 4853–4875, doi:10.5194/bgd-9-4853-2012.

TP 06: “Atmospheric dust deposition to the ocean: Ecosystem effects of dust deposition on phytoplankton productivity and nitrogen fixation”, J. LaRoche

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

In der zweiten Phase des SOPRAN II-Projekts lag das Hauptaugenmerk der Arbeit auf Untersuchungen von stickstofffixierenden (diazotrophen) Mikroorganismen im atlantischen Ozean. Dabei sollte insbesondere die Diversität und Aktivität der diazotrophen Mikroorganismen analysiert werden, aber auch deren Beziehung und Interaktion zu anderen Mitgliedern der mikrobiellen Gemeinschaft. Zusätzlich sollte der Einfluss von Saharastaubeintrag auf die Planktonproduktivität bestimmt werden, die in weiten Teilen des atlantischen Ozeans durch Nährstoffmangel limitiert ist (Bioassay Experimente).

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Untersuchungen des Teilprojektes waren vor allem im Nordatlantik angesiedelt. Das Teilprojekt profitierte dort insbesondere von Kooperationen mit dem *Cape Verde Ocean Observatory* (CVOO) und dem *Instituto Nacional de Desenvolvimento das Pescas* (INDP) in Mindelo.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Alle Experimente und Probennahmen wurden zwischen 2009 und 2011 sowohl auf den Kapverdischen Inseln, als auch während mehrerer Forschungsfahrten im Nordatlantik durchgeführt. Die Analyse der gewonnenen Proben begann im Jahr 2010.

I.4. Wissenschaftlichem und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

- *Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden*

Im Verlaufe des Projekts wurde neuartige Techniken und Analyseverfahren genutzt, um die gesammelten Proben zu untersuchen. So konnte mit Hilfe des *nanometer scale secondary ionmass spectrometer* (NanoSIMS) nachgewiesen werden, dass einer der dominanten diazotrophen Mikroorganismen in Symbiose mit einem eukaryotischen Wirt lebt. Zudem wurde eine methodische Ungenauigkeit in der etablierten, üblicherweise verwendeten Stickstofffixierungsmessung entdeckt, die zu einer starken Unterschätzung der globalen Stickstofffixierungsraten geführt hatte. Daher wurde eine neue Methode zur

Stickstofffixierungsmessung entwickelt, mit der sich diese Diskrepanz beheben und die tatsächlichen Raten messen lassen. Diese neu entwickelte Methode wurde im Rahmen mehrerer Forschungsfahrten im atlantischen Ozean getestet. Um die neu gewonnen Erkenntnisse der überarbeiteten Methode mit der wissenschaftlichen Gemeinschaft zu diskutieren und um die Grundlage für eine weltweit einheitliche Messmethode zur Stickstofffixierung zu schaffen, wurde ein vom SOPRAN II-Projekt geförderter Workshop in Kiel veranstaltet.

- *Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste*

Für die Untersuchungen mit dem NanoSIMS wurden als Grundlage die Veröffentlichungen von Musat et al. (2008) und Zehr et al (2008) genutzt.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.

Das Teilprojekt hat in den letzten Jahren eng mit anderen nationalen und internationalen Projekten, wie dem Sonderforschungsbereich (SFB) 754, BIOACID, SOLAS und UK-GEOTRACES Projekten zusammengearbeitet. Dies zeigte sich vor allem in gemeinsamen Forschungsfahrten.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Sowohl in Laborexperimenten als auch mithilfe von Umweltproben konnte gezeigt werden, dass der Eisen im Saharastaub ein wichtiger Nährstoff für *Trichodesmium* spp., ist, einem filamentösen, heterozystenfreien Cyanobakterium, welches Luftstickstoff fixieren kann (Langlois et al. 2013, Rickenberg et al. 2011). Andere diazotrophe Mikroorganismen sind weniger sensitiv auf Saharastaubeintrag; ihre Verteilung beruht im wesentlichen auf der Wassertemperatur (Baustian 2009). Mehrere Experimente, die im Dezember 2010 durchgeführt wurden und methodische Verbesserungen, die ab Dezember 2010 in Mindelo auf den Kapverdischen Inseln durchgeführt wurden, bestätigten die Hypothese, dass eine symbiotische Beziehung zwischen einem häufig vorkommenden, einzelligen diazotrophen Mikroorganismus einerseits und einer Kalkalge andererseits besteht. Die Experimente und nachfolgenden Messungen (NanoSIMS) wurden in enger Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie in Bremen durchgeführt.

In den darauf folgenden Jahren wurden insgesamt drei Forschungsexpeditionen unternommen. Die erste Expedition, die process cruise fand in Zusammenarbeit mit Mitgliedern der SOLAS-Gemeinschaft (Dr. Eric Achterberg und Dr. Mark Moore vom National Ocean Center in Southampton) auf dem britischen Schiff RRS DISCOVERY (D361, 07.02.11

bis 19.03.11) statt. Während der Fahrt wurde die Verteilung verschiedener Stickstofffixierer mit hoher räumlicher Auflösung erfasst, sowie ein Vergleichsexperiment zwischen der alten und der neuen Methode zur Stickstofffixierungsmessung durchgeführt. Im Rahmen einer zweiten Expedition wurden im Mai und Juni Bioassay Experimente im Meer vor den Kapverdischen Inseln durchgeführt, sowie Proben zur Isolierung von Stickstofffixierern genommen. Die dritte Expedition, an Bord der Maria S. Merian (MSM18/3, 22.06.11 bis 21.07.11), war eine Zusammenarbeit mit dem Projekt BIOACID im tropischen Atlantik. Verschiedene Experimente zur Bestimmung der Stickstofffixierung sowie zur Erfassung des Einflusses von atmosphärisch abgelagertem Eisen auf die gesamte mikrobielle Gemeinschaft wurden hierbei durchgeführt.

Fast alle gesammelten Proben wurden bereits gemessen; die Analyse der generierten Daten und die Publikation wird voraussichtlich dieses Jahr abgeschlossen sein.

II.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Verwendung der Zuwendung für SOPRAN II erfolgte entsprechend des zahlenmäßigen Nachweises.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten in SOPRAN II waren gegeben.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Auch wenn dies abweichend vom ursprünglichen Forschungsvorhaben ist, zeigte die neue Methode zur Messung von Stickstofffixierung eindringlich, dass die globale Unterschätzung der marinen Stickstofffixierungsraten zumindest teilweise auf methodischen Ungenauigkeiten beruht. Die Anwendung der neu entwickelten Methode stieß zudem auf durchweg positive Resonanz in der wissenschaftlichen Gemeinschaft. Zusätzlich werden in Kürze die Nukleinsäuresequenzdaten der diazotrophen Mikroorganismen der Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während des SOPRAN II- Projektes halfen vor allem zwei Schlüsselpublikationen, die Identität eines einzelligen Cyanobakteriums, dem *unicellular cyanobacteria of the group A*, zu lüften (Zehr et al. 2008, Thompson et al. 2012).

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Mohr W, Großkopf T, Wallace DWR, LaRoche J. 2010. Methodological Underestimation of Oceanic Nitrogen Fixation Rates. PLoS ONE 5: e12583. doi:10.1371/journal.pone.0012583.

Großkopf T, Mohr W, et al. Doubling of marine dinitrogen-fixation rates based on direct measurements. Nature. 2012 Aug 16;488(7411):361-4. doi: 10.1038/nature11338.

Großkopf T, LaRoche J. 2012. Direct and Indirect Costs of Dinitrogen Fixation in *Crocospaera watsonii* WH8501 and Possible Implications for the Nitrogen Cycle. Front Microbiol. 2012;3:236. doi: 10.3389/fmicb.2012.00236.

Langlois, Rebecca J.; Mills, Matthew M.; Ridame, Celine; et al. 2012. Diazotrophic bacteria respond to Saharan dust additions Marine Ecology Progress 470: 1-14 DOI: 10.3354/meps10109.

Rijkenberg MJA, Langlois RJ, et al. 2011 Environmental forcing of nitrogen fixation in the eastern tropical and sub-tropical North Atlantic Ocean PLoS ONE 6:12 DOI:10.1371/journal.pone.0028989.

Desai DK, Schunck H, Löser JW, LaRoche J. 2013. Fragment Recruitment on Metabolic Pathways (FROMP): Comparative metabolic profiling of metagenomes and metatranscriptomes. Bioinformatics. doi: 10.1093/bioinformatics/bts721.

Desai DK, Desai FD, LaRoche J. 2012 Factors influencing the diversity of iron uptake systems in aquatic microorganisms. Front Microbiol. 2012;3:362. doi: 10.3389/fmicb.2012.00362.

Mohr W, Vagner T, Kuypers MMM, Ackermann M, LaRoche J (2013) Resolution of Conflicting Signals at the Single-Cell Level in the Regulation of Cyanobacterial Photosynthesis and Nitrogen Fixation. PLoS ONE 8(6): e66060. doi:10.1371/journal.pone.0066060.

Krupke A, N Musat, J LaRoche, W Mohr, BM Fuchs, RI Amann, MMM Kuypers, RA Foster. 2013. In situ detection and N₂ and C fixation rates of uncultivated cyanobacteria groups. in press. Syst. and Appl. Microbiol.

Additional publications are planned for the presentation of the results from D361 (in collaboration with Prof. Eric Achterberg, Tentative title: Methodological comparison of N₂ fixation rates in the North Atlantic).

- *MSc-, Diplom- und Dr.-Arbeiten aus dem Teilprojekt:*

1. Hilda Nurlaeli (2012) Carbon and Nitrogen Fixation and Release of Dissolved Nitrogen Compounds by *Trichodesmium* IMS101 under the Influence of Different Light intensities and Different P Sources, Master Thesis

2. Tina Baustian (2010) Relating molecular estimates of nifH phylotypes abundance and activity with nitrogen fixation rate measurements along an Atlantic meridional transect, Diploma thesis.

3. Wiebke Mohr (2010) Factors limiting nitrogen fixation in the tropical North Atlantic near the Tenatso time-series, PhD thesis

4. Tobias Großkopf (2012) The effect of oxygen on the physiology of diazotrophs and nitrogen fixation in and around OMZ, PhD thesis, mainly from SFB754 but shared with Sopran questions with respect to the development of new N₂ fixation rate methods.

- *In preparation:*

LaRoche et al. Biogeogeography of diazotroph phylotypes in the Atlantic ocean.

Mohr et al. Effect of nutrient additions on the diazotrophic community of the Cape Verde Islands.

Langlois et al. Analyses of the microbial community of the tropical North Atlantic using high throughput next generation sequencing.

TP 07: „The influence of surface ocean processes on OVOCs and DMS in the atmosphere”, C. Marandino, H. Bange, (D. Wallace)

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Im Rahmen des TP07 wurden zwei Themen mit jeweils mehreren Teilfragen bearbeitet:

- A) Oxygenierte flüchtige organische Verbindungen (Oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)
 - i) Identifikation der Quellen und Senken von OVOCs im Oberflächenozean.
 - ii) Messungen der Gradienten in der Oberflächenkonzentration von OVOCs im äquatorialen Atlantik.
 - iii) Direkte Messungen des Gasaustausches von OVOCs zwischen Ozean und Atmosphäre in der Ostsee (soweit technisch möglich, s. Abschnitt 7).
- B) DMS (Dimethylsulfid)
 - i) Laboruntersuchungen der unterschiedlichen Produktion von DMS, DMSP und DMSO in Algen unter vier verschiedenen pH-Werten (Mono- und Polykulturen).
 - ii) Untersuchungen der Unterschiede in den verschiedenen Experimenten: Laborversuche unter kontrollierten Bedingungen vs. Mesokosmenstudie mit natürlichem Plankton und Bakterien.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Innerhalb des Projektes „Surface Ocean in the Anthropocene (SOPRAN)“ sollen die Prozesse zwischen Ozean und Atmosphäre studiert werden, mit dem Ziel den Einfluss dieser Prozesse auf das Klima und biogeochemische Kreisläufe zu verstehen. In SOPRANII wurden die Studien aus der ersten Phase von SOPRAN weitergeführt, da die dort bearbeiteten Themen weiterer Forschung bedurften. Der Einfluss von OVOCs war in der ersten Phase nicht enthalten. Dieser ist aber sowohl für das Klima als auch für die chemischen Kreisläufe wichtiger Radikale von zentraler Bedeutung. Dies gilt insbesondere für die marine Grenzschicht zwischen Ozean und Atmosphäre.

DMS und die Effekte der Ozeanversauerung auf den DMS-Kreislauf wurden zwar in der ersten Phase von SOPRAN behandelt, die Ergebnisse waren aber nicht eindeutig interpretierbar. Daher sollte im Rahmen dieser TP die Rolle der Ozeanversauerung auf den DMS-Kreislauf weiter behandelt werden.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

- Beginn Versauerungsexperiment im Labor/Aufbau und Testmessung GC-MS für OVOC-Experimente – Februar 2010

- OVOC Inkubationsexperimente Kieler Förde – März/April 2011
- DMS Meskosmenexperiment – April - Juni 2011
- OVOC Inkubationsexperiment während Forschungsreise MSM 18-3 – July 2011
- OVOC Gradientenmessung an Bord F/S Sonne (SCHIVA Projekt) – November 2011
- Datenanalyse 2012, Präsentation der Ergebnisse auf Konferenzen (SOLAS OSC 2012), Publikationen verfassen (C. Zindler Doktorarbeit April 2013)

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

OVOCs

Modellstudien und Messungen der atmosphärischen Konzentrationen von OVOCs von Flugzeugen aus lassen vermuten, dass der Ozean eine wichtige Quelle von OVOCs ist (e.g. Singh et al., 2001, 2004). OVOCs sind eine wichtige Vorstufe von Ozon und Hydroxylradikalen, welche beide für chemische Oxidationen in der Atmosphäre und sekundäre organische Aerosole wichtig sind. Es gibt bisher nur wenige Messungen des Gasaustausches von OVOCs zwischen Ozean und Atmosphäre. Diese Messungen deuten allerdings darauf hin, dass der Ozean eine Senke für OVOCs ist (Marandino et al., 2005). Der biogeochemische Kreislauf von OVOCs im Oberflächenozean wurde als die größte Unsicherheit in Bezug auf den Gasaustausch identifiziert.

DMS

DMS ist die Hauptquelle von biogenem Schwefel in der Atmosphäre und beeinflusst in hohem Maße die Wolkenbildung auf dem offenen Ozean (Charlson et al., 1987). Änderungen der zukünftigen DMS-Verteilung durch sich verändernde Einflüsse, wie z.B. Ozeanversauerung, sind zurzeit nicht vorhersagbar. In Laborversuchen wurden einzelne Bakterienkulturen verschiedenen CO₂-Gehalten ausgesetzt, um den Effekt der DMS-Produktion zu verstehen. Außerdem wurden Experimente in Mesokosmen mit erhöhten CO₂-Werten durchgeführt (Riebesell et al., 2004). Diese Studien sind insbesondere hilfreich um den Einfluss der Ozeanversauerung auf DMS-Konzentrationen zu studieren, da im Gegensatz zu Laborversuchen nicht nur einzelne Zellkulturen zum Einsatz kommen. Der Vergleich von Labor- und Mesokosmos-Experimenten hat teilweise sich widersprechende Ergebnisse ergeben. Die in diesem TP durchgeführten Arbeiten bestehen aus Laborversuchen mit Mischkulturen und einem Mesokosmen-Experiment, welches zur Bestätigung der Ergebnisse vorangegangener Arbeiten diente.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Kooperation innerhalb des Verbunds

Dieses Projekt beinhaltet Elemente, die von einer engen Zusammenarbeit mit PIs anderer Projekte, die in SOPRANII vorgeschlagen wurden, abhängig sind: Zum einen bestand eine Zusammenarbeit mit der Gruppe von Julie LaRoche bei den Inkubationsexperimenten. Zum anderen wurden die Mesokosmenexperimente für die DMS Messungen in enger Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Ulf Riebesell durchgeführt. Wir sind dabei auf die Messungen innerhalb der Mesokosmen angewiesen, die seine Arbeitsgruppe durchführen möchte, um ein Verständnis über den Effekt von sich verändernden Umweltparametern auf DMS

produzierendes Phyto- und Bakterioplankton zu erlangen. Des Weiteren möchte er die Effekte von Stratifikationen im Oberflächenwasser auf die Entwicklung des Phytoplanktons, welches wiederum einen direkten Einfluss auf die DMSP- und DMS-Produktion nimmt, untersuchen.

Kooperation außerhalb des Verbunds

Diese Arbeit wird auch in Bezug gesetzt zu momentan laufenden Arbeiten, die im Bereich des „Excellence Clusters Future Ocean“ in Kiel und im Bereich von Dr. Marandinos Humbolt Foundation durchgeführt werden. Die Humbolt Foundation hat Dr. Marandinos Gehalt während ihrer Arbeiten zur Bestimmung der relativen Gewichtung der Prozesse im Oberflächenwasser, die Einfluss auf die OVOC Konzentrationen nehmen, finanziert. Die Daten der OVOC wurden zwischen den Gruppen von Dr. Phil Nightingale (PML, UK), Dr. Warren de Bruyn (Chapman University, USA) und Dr. Eric Saltzman (UCI, USA) verglichen. Diese Vergleiche der Daten garantieren eine bessere Genauigkeit der vorgeschlagenen Labor- und Feldexperimente und stellen eine Möglichkeit für eine bessere Interkalibration der Gasstandards bereit.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendungen und erzielte Ergebnisse

Für die Messung von OVOCs (s. Abb. 1) wurde ein so genanntes “purge and trap“-System (ca. 80.000 €) mit einem Massenspektrometer gebaut und eingehend getestet. Außerdem wurde ein neuer Detektor für gaschromatographische Messungen von DMS während der Mesokosmenexperimente (Daten s. Abb. 2) benötigt (ca. 7.500 €).

GC-MS-

Das Messinstrument für die der OVOCs Messungen muss sowohl spezifisch für chemische Verbindungen sein, als auch eine hohe Sensitivität für niedrige Konzentrationen im ppb bis ppt Bereich haben. Die Gaschromatographie ermöglicht die Auftrennung von OVOCs derselben Masse, wie Aceton und Propanol, während die Massenspektrometrie ein gutes Detektionslimit im niedrigen Konzentrationsbereich hat. Dies ist besonders wichtig für Messungen von Konsumraten der OVOCs. Das System musste spezifisch und ausschließlich für die OVOC Messungen entwickelt werden. Es kann nicht mit einem weiteren Projekt geteilt werden, da die Probenaufbereitung und die Analyseschritte nur für die OVOCs geeignet sind.

Die zu erforschenden Verbindungen in diesem Projekt sind sehr reaktiv und extrem löslich im Wasser, welches wiederum spezielle Trockenfallen und Materialien für die Aufkonzentration der Proben sowie eine andere GC- Säule, als die momentan in anderen GC-MS Systemen (z. B. Säulen für Halogene) am GEOMAR verwendet wird, erfordert. Exakte Analysen benötigen ein System, welches sehr niedrige Hintergrundwerte hat. Somit muss das Messsystem in einem sehr sauberen und nicht kontaminierten Zustand gehalten werden und kann daher nicht für andere Projekte zur Verfügung stehen. Bereits existierende GEOMAR

GC-MS Systeme erfüllten nicht die erforderlichen Kriterien, da sie für andere SOPRAN-Teilprojekte genutzt wurden und für einen Umbau bzw. Modifikation für die erforderlichen Zwecke nicht geeignet waren. Das System soll fast kontinuierlich für Labor- und Feldarbeiten während des SOPRAN-Teilprojekts genutzt werden und kann daher nicht für andere Projekte zur Verfügung stehen.

FPD-Detektor

Das vorhandene DMS Detektionsinstrument ist das einzige seiner Art, das am GEOMAR verwendet wird. Es wird mindestens einmal pro Jahr für Feldforschung verwendet und wenn das Gerät nicht auf See ist, wird es im Labor fast kontinuierlich genutzt. Es gibt keinen Ersatz für den FPD Detektor, welches vor allem auf See bei Funktionsaufgabe zu einem ernststen Problem werden könnte. Der vorhandene Detektor ist ca. 8 Jahre alt, was nah an der Lebensgrenze solcher Geräte ist.

II.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Verwendung der Zuwendung für SOPRAN II erfolgte entsprechend des zahlenmäßigen Nachweises.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten in SOPRAN II waren gegeben.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Ergebnisse aus Teil A (OVOCs) und B (DMS) werden in Modellen und Klimatologien verwendet werden um die zukünftigen Veränderungen dieser Gase abzuschätzen und deren Einfluss auf den Oberflächenozean und somit auf die Atmosphäre besser einschätzen zu können. So werden z.B. im Rahmen der BMBF ROMIC Ausschreibung Prozessstudien und Konzentrationsmessungen klimarelevanter Spurengase verwendet um Klimatologien zu erstellen bzw. aufzubauen. Mit Hilfe der Klimatologien können dann die Rückkopplungseffekte zwischen der mittleren Atmosphäre und dem Oberflächenozean abgeschätzt werden (Projekt THREAT).

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Dr. Warren de Bruyn (Chapman University, USA) hat eine Studie über Verlustraten von OVOCs in Küstengewässern der USA veröffentlicht. Seine Ergebnisse stehen in Kontrast zu unseren eigenen, allerdings hat er in seiner Studie die Produktionsraten vernachlässigt. Es ist zurzeit noch unklar, wie es zu den unterschiedlichen Ergebnissen kommt.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Cathleen Zindlers Doktorarbeit wurde 2013 veröffentlicht. In einem Kapitel ihrer Arbeit widmete sie sich den OVOC Inkubationsexperimenten. Es ist geplant dies bis November 2013 bei einem Fachjournal einzureichen. Eine weitere Veröffentlichung, die über die DMS Messungen im Labor und bei den Mesokosmen handelt, ist für 2014 geplant.

Lutterbeck, H. (2012), Die Verteilung von DMS/DMSP/DMSO während des SOPRAN Mesokosmen-Experiments 2011 in Bergen (Norwegen) Diploma thesis, 123 pp, University of Kiel, Kiel.

Mesarchaki, E., N. Yassaa, D. Hein, H. E. Lutterbeck, C. Zindler, and J. Williams (2013), A novel method for the measurement of VOCs in seawater using needle traps devices and GC-MS, *Marine Chemistry*, submitted.

Marandino, C. A., S. Tegtmeier, K. Krüger, C. Zindler, S. Fuhlbrügge, E. Atlas, F. Moore, and H. W. Bange (2012), Dimethylsulphide (DMS) emissions from the West Pacific Ocean: A potential marine source for the stratospheric sulphur layer, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12, 30543-30570.

Zindler, C., I. Peeken, C. A. Marandino, and H. W. Bange (2012), Environmental control on the variability of DMS and DMSP in the Mauritanian upwelling region, *Biogeosciences*, 9, 1041-1051.

Zindler, C., A. Bracher, C. A. Marandino, B. Taylor, E. Torrecilla, A. Kock, and H. W. Bange (2013), Sulphur compounds, methane and phytoplankton: Interactions along a north-south transit in the western Pacific Ocean, *Biogeosciences*, 10, 3297–3311.

TP 08: “A global model of the oceanic nitrous oxide and iodine cycles”, A. Oschlies

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Ziel des Projekts war es, ein besseres Verständnis der marinen Distickstoffmonoxid (N_2O) und Jod-Stoffkreisläufe zu erhalten, sowie ihre Sensitivität in Bezug auf zukünftige Umweltveränderungen zu ermitteln.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Diese modellierende Studie wurde am GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel durchgeführt.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Unser Projektplan bestand aus vier wesentlichen Schritten:

Schritt 1: Beurteilung der aktuellen Parametrisierung von N_2O durch Meta-Analyse von Beobachtungsdaten.

Schritt 2: Die Umsetzung dieser neuen Parametrisierungen in ein Erdsystemmodell.

Schritt 3: Mit diesem Modell zu untersuchen, wie sensitiv N_2O -Emissionen auf globale Veränderungen wie Sauerstoffgehalt und Zirkulation im Ozean, sowie auf erhöhte atmosphärische anorganische N-Deposition reagieren.

Schritt 4: Testen der Simulation des marinen Jod-Kreislaufs.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Ozeane emittieren bis zu 30% des atmosphärischen N_2O , ein wichtiges Treibhausgas¹, mit der größten gemessenen ozeanischen N_2O -Emission in high-productivity low-oxygen (O_2) Regionen wie den tropischen Ostpazifik (ETP)². Allerdings gibt es hohe Unsicherheiten in unserem Verständnis vieler Prozessen, die die N_2O -Emissionen bestimmen (z.B. N_2O Produktionsraten, N_2O Verbrauchsraten bei niedrigen O_2 , und der O_2 -Wert, an dem netto N_2O -Produktion zu netto N_2O Verbrauch wechselt). Um diese Unsicherheiten besser einschränken zu können, verwendeten wir eine Kombination der neuen MEMENTO N_2O Datenbank^{3,4}, sowie das Earth System Climate Model (UVic) Version 2.9⁵ der University of Victoria.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Joel Craig, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel; Dr. Klaus Huebert, University of Hamburg Institute for Hydrobiology and Fisheries Science; Dr. Carolin Löscher, Institut für Allgemeine Mikrobiologie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel; Dr. Keith Moore, University of California at Irvine Department of Earth System Science, Irvine, CA, USA; Dr. Manmohan Sarin, Physical Research Laboratory Planetary & Geosciences Division, Navrangpura, India; Dr. Sybil Seitzinger, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, Sweden; Dr. Parvatha Suntharalingam and Prof. Tim Jickells, University of East Anglia School of Environmental Sciences, Norwich, UK.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendungen und erzielte Ergebnisse

- Ziel 1: Die Beurteilung der aktuellen Parametrisierung der N₂O Entwicklung anhand einer Meta-Analyse von Beobachtungsdaten. Dieses Ziel wurde erfolgreich erreicht; mithilfe der MEMENTO Datenbank waren wir in der Lage, einzigartige Einblicke auf systematische Unzulänglichkeiten der bisherigen Modelle zu erhalten und dadurch neue Verbesserungswege zu entwickeln⁴.
- Ziel 2: Die Umsetzung dieser neuen Parametrisierungen in ein System Erde Klimamodell. Dieses Ziel wurde erfolgreich erreicht. Das UVic-Modell beinhaltet nun eine explizite Beschreibung von N₂O; der Code ist über die GEOMAR OceanRep Website frei verfügbar. Mit diesem Code sind wir nun in der Lage, die für SOPRAN Phase III notwendigen Modellszenarien zu rechnen.
- Ziel 3: Modelluntersuchungen zur Empfindlichkeit von N₂O-Emissionen bei globalen Umweltänderungen. Dieses Ziel wurde auch erfüllt. Die primären Sensitivitäten der simulierten marinen N₂O-Emissionen wurden identifiziert. Ein Manuskript der Ergebnisse ist bei Nature Geoscience eingereicht worden (Zamora and Oschlies, submitted).
- Ziel 4: Das Testen der Simulation des marinen Jod-Kreislaufs. In Zusammenarbeit mit Tim Jickells von der University of East Anglia wurden Quellen und Senken von Jodid und Jodat parametrisiert. Erste Tests in wurden im globalen UVic-Modell gerechnet. Eine eingehende Analyse dieser Rechnungen konnte aufgrund unvorhergesehener Verzögerungen bei der Projektdurchführung bisher nicht durchgeführt werden, ist aber jetzt im Rahmen einer Masterarbeit geplant. Die Verzögerungen haben sich ergeben, weil die ursprünglich für diese Postdoc-Stelle geplanten Wissenschaftlerin (Dr. Alina Freing) kurzfristig absagte und eine neue Suche für diese Stelle durchgeführt werden musste. Dadurch startete das Projekt 7 Monate später als vorgesehen. Ein Jahr nach Einstellung der neuen Postdoc-Wissenschaftlerin (Dr. Lauren Zamora) verzögerte sich das Projekt um weitere 4 Monate, da Frau Zamora Elternzeit beanspruchte. Diese Verzögerungen verkürzten den beabsichtigten 3-Jahres-Zeitraum um fast ein Jahr. Ein Teil dieser Verzögerungen konnte durch

Vertretungspersonal aufgefangen werden, so dass bis auf das nicht vollständig erreichte 4. Ziel alle Teilziele des Projekts erfolgreich erreicht wurden.

II.2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Wir bestätigen, dass das Geld gemäß ursprünglichem Kostenplan ausgegeben wurde.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Wie bereits erwähnt, gibt es hohe (> 100%) Unsicherheiten in den aktuellen marinen N_2O Dynamiken, insbesondere in niedrigen O_2 Regionen des Ozeans, wo das meiste N_2O produziert wird. Zamora et al. (2012) lieferte neues Verständnis des schwierig nachvollziehbaren marinen N_2O Verbrauchswege und identifizierte Unsicherheiten in der N_2O Produktion, besonders in Sauerstoffminimumzonen. Die jetzt bei Nature Geoscience eingereichte Arbeit (Zamora and Oschlies) quantifiziert diese individuellen Unsicherheiten und identifiziert neue.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Wir erwarten von dieser Arbeit ein verbessertes Verständnis, wie sich marine Emissionen des Treibhausgases N_2O sich zukünftig verändern und z.B. auf sich ausdehnende Sauerstoffminimumzonen reagieren werden. Unsere Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften werden besonders für Nicht-Modellierer unseres Forschungsfelds nützlich sein, um aufzuzeigen wo ihre Forschung vielleicht am effektivsten bei der weiteren Verringerung der Unsicherheiten zu aktuellen und zukünftigen N_2O -Emissionen sein könnte.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während SOPRAN II, unterstützte eine unabhängige Modellierungsstudie unsere laufende Arbeit, dass nämlich die atmosphärische N-Deposition nicht Hauptverursacher der marinen N_2O Emissionen⁶ ist. Darüber hinaus berichtete ein Feld-basierte Studie, dass die O_2 -Konzentration, bei der N_2O -Produktion zu N_2O Verbrauch wechselt, höher ist als bisher angenommen - eine Erkenntnis, die unsere Arbeit ebenfalls unterstützt⁷. Über wissenschaftliche Fachkonferenzen und in direktem Kontakt mit den oben genannten externen Wissenschaftlern wurde für einen schnellen Informationsaustausch gesorgt.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Zamora, L., Oschlies, A., Bange, H., Craig, J., Huebert, K., Kock, A., Löscher, C. (2012). Nitrous oxide dynamics in low oxygen regions of the Pacific: Insights from the MEMENTO database. *Biogeosciences* 9: 5007-5022, doi: 10.5194/bg-9-5007-2012.

Zamora, L., Oschlies, A. (eingereicht). Surface nitrification: a major uncertainty in marine N₂O emissions.

Zamora, L., Suntharalingam, P., Singh, A., Sarin, M., Seitzinger, S., Bange, H. W. (in Vorbereitung), Changes in N₂O emissions from the Arabian Sea and Bay of Bengal: the role of increasing atmospheric and riverine inputs.

Jickells, T., Duce, R., Liss, P., Altieri, K., Baker, A., Capone, D., Dentener, F., Lamarque, J.F., Middelburg, J., Nickovic, S., Oschlies, A., Prospero, J., Seitzinger, S., Uematsu, M., Sarin, M., Singh, A., Zamora, L. (in Vorbereitung), Impact of atmospheric nitrogen deposition on the oceans.

- *Referenzen:*

Denman, K. L. *et al.* in *Clim. Change 2007 Phys. Sci. Basis Contrib. Work. Group Forth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Change* (Solomon, S. *et al.*) (Cambridge University Press, 2007).

Nevison, C. D., *et al.* Global oceanic emissions of nitrous-oxide. *J. Geophys. Res.-Oceans* 100, 15809–15820 (1995).

Bange, H. W. *et al.* MEMENTO: a proposal to develop a database of marine nitrous oxide and methane measurements. *Environ. Chem.* **6**, 195–197, doi:10.1071/EN09033 (2009).

Zamora, L. M. *et al.* Nitrous oxide dynamics in low oxygen regions of the Pacific: insights from the MEMENTO database. *Biogeosciences* **9**, 5007–5022 (2012).

Keller, D. P., *et al.* A new marine ecosystem model for the University of Victoria Earth System Climate Model. *Geosci. Model Dev.* **5**, 1195–1220 (2012).

Suntharalingam, P. *et al.* Quantifying the impact of anthropogenic nitrogen deposition on oceanic nitrous oxide. *Geophys. Res. Lett.* **39**, 6 PP. (2012).

Cornejo, M. & Farías, L. Following the N₂O consumption in the oxygen minimum zone of the eastern South Pacific. *Biogeosciences* **9**, 3205–3212 (2012).

TP 09: “Impacts of ocean change on carbon and nitrogen dynamics during plankton bloom events”, U. Riebesell

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Mesokosmen - Infrastruktur und - Logistik

- Optimierung von Design und Handhabung der in SOPRAN Phase I entwickelten Offshore Mesokosmen
- Organisation von Mesokosmenexperimenten im Verbund mit diversen Institutionen
- Bereitstellung von Logistik und technischer Unterstützung für Mesokosmenexperimente
- Messung von Kernparametern während der Mesokosmenexperimente

Experimentelle Arbeiten

- Untersuchung der Reaktionen von Phytoplanktongemeinschaften mit einer Dominanz von diazotrophen Cyanobakterien auf die Ozeanversauerung
- Abschätzung der Effekte der Schichtung der oberen Wasserschicht auf die Entwicklung des Phytoplanktons und die Elementkreisläufe

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Antragsteller verfügt als international renommierter Wissenschaftler über langjährige Erfahrung im Bereich der Erforschung der Phytoplanktonökologie im Zusammenhang mit dem globalen Klimawandel, insbesondere mit den damit einhergehenden Auswirkungen der Ozeanversauerung auf die marinen biogeochemischen Stoffkreisläufe und das ozeanische Karbonatsystem.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Mesokosmen Infrastruktur und Logistik

Die inzwischen neun Mesokosmen erfuhren neben verschiedenen Veränderungen der Schwimmkörper und Leinenführung insbesondere eine umfassende Verbesserung in Bezug auf die Sinkstofffallen am Boden der Mesokosmensäcke: Die trichterförmigen Fallen sind nun nicht mehr innerhalb integriert, sondern werden unter Verzicht der Bodenplatten

unterhalb des Sackes angebracht. Hiermit wird sowohl eine quantitative Probenahme der Sinkstoffe gewährleistet als auch das vorher störende Totvolumen vermieden.

Mesokosmenexperimente mit natürlichen Planktongemeinschaften

Bergen / Norwegen 2011

Im Juni / Juli des Berichtsjahres 2011 wurde ein weiteres Mesokosmenexperiment an der Espegrend Marine Biological Station der Universität Bergen / Norwegen im Raunefjord durchgeführt (<http://www.uib.no/bio/en/artikler/2009/05/espegrend-marine-biological-station>). Dabei wurden neun Mesokosmen ca. 2 Seemeilen vor der Küste verankert und die CO₂ – Konzentrationen des darin eingeschlossenen Wassers auf verschiedene zukünftige Szenarien der Ozeanversauerung eingestellt. Über 30 WissenschaftlerInnen und TechnikerInnen von SOPRAN und externen Partnerinstitutionen nahmen an dem sechswöchigen Experiment teil. Es lieferte einen umfassenden Datensatz, der nach Abschluss der Analysen auf einem Workshop am GEOMAR Kiel am 14. und 15. Februar 2012 im Hinblick auf zukünftige Veröffentlichungen diskutiert wurde.

Tvärminne / Finnland 2012

Ein weiteres, siebenwöchiges SOPRAN Mesokosmenexperiment wurde vom 13. Juni bis 8. August 2012 an der Zoologischen Station Tvärminne (<http://luoto.tvärminne.helsinki.fi/english/>) in Finnland durchgeführt. Wiederum war das Ziel, die Reaktion von Planktongemeinschaften auf die Ozeanversauerung zu studieren, wobei diesmal besonderes Augenmerk auf die Stickstoff fixierenden Cyanobakterien der Ostsee gelegt wurde. An dieser Studie beteiligten sich 44 WissenschaftlerInnen und TechnikerInnen von neun Forschungsinstitutionen aus fünf Europäischen Ländern. Abermals wurden neun Mesokosmen vor der Küste verankert und in ihnen verschiedene Versauerungsszenarien simuliert. Die Analyse der noch nicht vor Ort bearbeiteten Proben begann sofort nach Ankunft der Teilnehmer an ihren Heimatinstitutionen. Ein kompletter Datensatz wird für den im Herbst 2013 geplanten Datenworkshop erwartet, auf dem auch die gemeinsamen Publikationen diskutiert werden.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

- *Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden*
- *Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste*

Die Untersuchung möglicher Konsequenzen der Ozeanversauerung hat sich in den vergangenen 10 Jahren zu einer zentralen und rasch wachsenden Forschungsrichtung in den Meereswissenschaften entwickelt. Der weit überwiegende Teil der Studien wurde allerdings mit isolierten Arten unter Laborbedingungen durchgeführt und beschränkt sich weitgehend auf deren physiologischen Reaktionen auf Ozeanversauerung. Daher ist bislang sehr wenig über mögliche Auswirkungen auf natürliche Lebensgemeinschaften, Nahrungsnetze und biogeochemische Stoffkreisläufe bekannt.. Um diese Lücke zu

schließen, bringt SOPRAN die Expertise von Molekular- und Zellbiologen, Biochemikern, Pflanzen- und Tierphysiologen, Meeresökologen, marinen Biogeochemikern und Ökosystemmodellierern in einem integrierten Ansatz zusammen. Über Disziplin-, Themen- und Institutsgrenzen hinweg führen die SOPRAN Partner gemeinschaftlich Experimente durch, nutzen Labor übergreifend Ausrüstung und Messkapazitäten, tauschen Probenmaterial und Fachkompetenz aus und analysieren und synthetisieren die umfangreichen Datensätze in Richtung auf ökosystemare Modelle der Ozeanversauerung.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine Zusammenarbeit erfolgte mit verschiedenen Teilprojekten von SOPRAN Phase II. Außerdem bestand ein regelmäßiger Austausch mit anderen Großprojekten zur Ozeanversauerung (EU-Projekt EPOCA, englisches Projekt UKOA, BMBF-Verbundvorhaben BIOACID) und thematisch verwandten Projekten, wie dem DFG-Schwerpunktprogramm AQUASHIFT (Auswirkungen von Erwärmung auf aquatische Ökosysteme). Große Unterstützung kam von dem EU-Projekt MESOAQUA mit seiner großzügigen Finanzierung etlicher an den Mesokosmenexperimenten teilnehmenden und nicht zu SOPRAN gehörenden Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die in den Mesokosmen- und Laborstudien erzielten Ergebnisse (siehe unten) sind in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Erkenntnisgewinn dieses Teilprojektes.

Mesokosmenexperimente mit natürlichen Planktongemeinschaften

Einige der auffallendsten Reaktionen auf die Ozeanversauerung umfassen:

- starker CO₂-Düngungseffekt auf das Picophytoplankton und die Dinoflagellaten
- verminderte Produktivität der Diatomeen bei hohen CO₂-Konzentrationen (wahrscheinlich aufgrund von Nährstoffkonkurrenz)
- kein Auftreten von Coccolithophoriden (hier *Emiliania huxleyi*) bei hohen CO₂-Konzentrationen
- verminderte Anzahl von Larven und Jugendstadien von Pteropoden
- eine mögliche erhöhte Akkumulation der Phytoplankton-Biomasse in den Mesokosmen mit hohen CO₂-Konzentrationen

- Unterschiede in den Zusammensetzungen der Phytoplanktongemeinschaften zwischen den CO₂-Konzentrationen

Laborexperimente mit Mikroalgenkulturen

Neben den Mesokosmosexperimenten wurde eine Reihe von Kultur-Experimenten unter kontrollierten Bedingungen im Labor durchgeführt. *Emiliana huxleyi* wurde unter einem breiten Spektrum von verschiedenen Bedingungen der Karbonatchemie kultiviert, um die Auswirkungen der einzelnen Parameter des Karbonatsystems auf Wachstum, Primärproduktion und Kalkbildung zu unterscheiden (Krug et al. 2011 Bach et al. 2011). Diese Ergebnisse zeigen, dass Wachstum und Produktion von organischem Kohlenstoff in Coccolithophoriden direkt mit CO₂ bei niedrigen (untersättigten)-Konzentrationen verbunden sind. Dagegen werden sie bei höheren CO₂-Konzentrationen durch die damit verbundene Abnahme des pH Wertes nachteilig beeinflusst. Eine pH-Abhängigkeit bei hohem pCO₂ konnte auch für die Kalzifizierungsraten nachgewiesen werden. Dagegen bleibt es unklar, welcher Schlüsselparameter des Karbonatsystems die Kalzifizierungsraten bei niedrigem pCO₂ bestimmt.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Neben den Kosten für Personal waren diejenigen für die Investitionen und Verbrauchsmittel für die beiden Mesokosmenexperimente bei Bergen / Norwegen und Tvärminne / Finnland die größten finanziellen Posten.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten sind im Hinblick auf die bereitgestellten Mittel angemessen durchgeführt worden. Die Notwendigkeit ergibt sich aus der bisher noch begrenzten Kenntnis der vermuteten Veränderungen der marinen Ökosysteme durch die Ozeanversauerung.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Der voraussichtliche Nutzen dieses Vorhabens ist in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht als sehr hoch einzuschätzen. Mit Abschluss der Projektphase II steht jetzt ein sehr ausgereiftes mobiles, seegehendes und weltweit einsetzbares Mesokosmensystem zur Verfügung, dessen einzigartige und innovative Konstruktion nun verschiedenste großskalige und längerfristige Manipulationsexperimente mit frei driftenden Einheiten in offenen Meeresgebieten ermöglicht und dabei größtmögliche „Naturnähe“ mit Replizierbarkeit und einem hohen Maß an Kontrollierbarkeit vereint.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Von dritter Seite sind keine neuen, die Durchführungen des Vorhabens beeinflussenden Ergebnisse bekannt geworden.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- *Relevante, begutachtete Veröffentlichungen der ProjektmitarbeiterInnen und Partner während der zweiten Phase von SOPRAN*

Aberle, N., Schulz, K. G., Stuhr, A., Malzahn, A. M., Ludwig, A., and Riebesell, U. (2013) High tolerance of microzooplankton to ocean acidification in an Arctic coastal plankton community. *Biogeosciences*, 10, 1471-1481, doi:10.5194/bg-10-1471-2013.

Archer, S. D., Kimmance, S. A., Stephens, J. A., Hopkins, F. E., Bellerby, R. G. J., Schulz, K. G., Piontek, J., and Engel, A. (2013) Contrasting responses of DMS and DMSP to ocean acidification in Arctic waters. *Biogeosciences*, 10, 1893-1908, doi:10.5194/bg-10-1893-2013, 2013.

Bach, L. T., Mackinder, L., Schulz, K. G., Wheeler, G., Schroeder, D. C., Brownlee, C. and Riebesell, U. (2013) Dissecting the impact of CO₂ and pH on the mechanisms of photosynthesis and calcification in the coccolithophore *Emiliana huxleyi*. *New Phytologist* . n/a-n/a. DOI 10.1111/nph.12225.

Bach, L., Bauke, C., Meier, K. J. S., Riebesell, U., Schulz, K. G. (2012) Influence of changing carbonate chemistry on morphology and weight of coccoliths formed by *Emiliana huxleyi*. *Biogeosciences*, 9 (8), 3449-3463. DOI 10.5194/bg-9-3449-2012.

Bach, L., Riebesell, U., Sett, S., Febiri, S., Rzepka, P., Schulz, K. G. (2012) An approach for particle sinking velocity measurements in the 3–400 µm size range and considerations on the effect of temperature on sinking rates. *Marine Biology*, 159 (8), 1853-1864. DOI 10.1007/s00227-012-1945-2.

Bach, T.L., Riebesell, U., Schulz, K.G. (2011) Distinguishing between the effects of ocean acidification and ocean carbonation in the coccolithophore *Emiliana huxleyi*. *Limnology and Oceanography* 56, 2040-2050.

Breitbarth, E., Bellerby, R. J., Neill, C.C., Ardelan, M. V., Meyerhöfer, M., Zöllner, E., Croot, P. L., Riebesell, U. (2010) Ocean acidification affects iron speciation during a coastal seawater mesocosm experiment. *Biogeosciences*, 7, 1065–1073.

Brussaard, C. P. D., Noordeloos, A. A. M., Witte, H., Collenteur, M. C. J., Schulz, K., Ludwig, A., and Riebesell, U. (2013) Arctic microbial community dynamics influenced by elevated CO₂ levels. *Biogeosciences*, 10, 719-731, doi:10.5194/bg-10-719-2013.

Czerny, J., Schulz, K. G., Boxhammer, T., Bellerby, R. G. J., Büdenbender, J., Engel, A., Krug, S. A., Ludwig, A., Nachtigall, K., Nondal, G., Niehoff, B., Silyakova, A., and Riebesell, U. (2013) Implications of elevated CO₂ on pelagic carbon fluxes in an Arctic

- mesocosm study – an elemental mass balance approach. *Biogeosciences*, 10, 3109-3125, doi:10.5194/bg-10-3109-2013.
- Czerny, J., Schulz, K. G., Krug, S. A., Ludwig, A., and Riebesell, U. (2013) Technical Note: The determination of enclosed water volume in large flexible-wall mesocosms "KOSMOS". *Biogeosciences* 10, 1937-1941, doi:10.5194/bg-10-1937-2013.
- Czerny, J., Schulz, K. G., Ludwig, A., and Riebesell, U. (2013) Technical Note: A simple method for air–sea gas exchange measurements in mesocosms and its application in carbon budgeting. *Biogeosciences*, 10, 1379-1390, doi:10.5194/bg-10-1379-2013.
- de Kluijver, A., Soetaert, K., Czerny, J., Schulz, K. G., Boxhammer, T., Riebesell, U., and Middelburg, J. J. (2013) A ^{13}C labelling study on carbon fluxes in Arctic plankton communities under elevated CO_2 levels. *Biogeosciences*, 10, 1425-1440, doi:10.5194/bg-10-1425-2013.
- de Kluijver, A., Soetaert, K., Schulz, K.G., Riebesell, U., R. G. J. Bellerby; R.G.J., Middelburg, J. J. (2010) Phytoplankton-bacteria coupling under elevated CO_2 levels: a stable isotope labelling study. *Biogeosciences* 7, 3783–3797.
- Engel, A., Borchard, C., Piontek, J., Schulz, K. G., Riebesell, U., and Bellerby, R. (2013) CO_2 increases ^{14}C primary production in an Arctic plankton community. *Biogeosciences*, 10, 1291-1308, doi:10.5194/bg-10-1291-2013.
- Galgani, L. and Engel, A. (2013) Accumulation of Gel Particles in the Sea-Surface Microlayer during an Experimental Study with the Diatom *Thalassiosira weissflogii*. *International Journal of Geosciences*, 04 (01). pp. 129-145. DOI 10.4236/ijg.2013.41013.
- Hopkins, F. E., Kimmance, S. A., Stephens, J. A., Bellerby, R. G. J., Brussaard, C. P. D., Czerny, J., Schulz, K. G., and Archer, S. D. (2013) Response of halocarbons to ocean acidification in the Arctic, *Biogeosciences*, 10, 2331-2345, doi:10.5194/bg-10-2331-2013.
- Joassin, P., Delille, B., Soetaert, K., Harlay, J., Borges, A.V., Chou, L., Riebesell, U., Suykens, K., Grégoire, M. (2011) Carbon and nitrogen flows during a bloom of the coccolithophore *Emiliania huxleyi*: modelling a mesocosm experiment. *Journal of Marine Systems* 85, 71-85.
- Krug, S. A., Schulz, K. G., and Riebesell, U. (2011) Effects of changes in carbonate chemistry speciation on *Coccolithus braarudii*: a discussion of coccolithophorid sensitivities. *Biogeosciences* 8, 771-777
- Leu, E., Daase, M., Schulz, K. G., Stühr, A., and Riebesell, U. (2013): Effect of ocean acidification on the fatty acid composition of a natural plankton community. *Biogeosciences*, 10, 1143-1153, doi:10.5194/bg-10-1143-2013, 2013.
- Niehoff, B., Schmithüsen, T., Knüppel, N., Daase, M., Czerny, J., and Boxhammer, T. (2013) Mesozooplankton community development at elevated CO_2 concentrations: results from a mesocosm experiment in an Arctic fjord. *Biogeosciences*, 10, 1391-1406, doi:10.5194/bg-10-1391-2013.

- Piontek, J., Borchard, C., Sperling, M., Schulz, K. G., Riebesell, U., and Engel, A. (2013) Response of bacterioplankton activity in an Arctic fjord system to elevated pCO₂: results from a mesocosm perturbation study. *Biogeosciences*, 10, 297-314, doi:10.5194/bg-10-297-2013.
- Riebesell, U., Czerny, J., von Bröckel, K., Boxhammer, T., Büdenbender, J., Deckelnick, M., Fischer, M., Hoffmann, D., Krug, S. A., Lentz, U., Ludwig, A., Mücke, R., and Schulz, K. G. (2013) Technical Note: A mobile sea-going mesocosm system – new opportunities for ocean change research. *Biogeosciences*, 10, 1835-1847, doi:10.5194/bg-10-1835-2013.
- Rossoll, D., Bermúdez, R., Hauss, H., Schulz, K. G., Riebesell, U., Sommer, U., Winder, M. (2012) Ocean acidification-induced food quality deterioration constrains trophic transfer. *PLoS ONE*, 7 (4). e34737. DOI 0.1371/journal.pone.0034737.
- Roy, A.-S., Gibbons, S. M., Schunck, H., Owens, S., Caporaso, J. G., Sperling, M., Nissimov, J. I., Romac, S., Bittner, L., Mühling, M., Riebesell, U., LaRoche, J., and Gilbert, J. A. (2013) Ocean acidification shows negligible impacts on high-latitude bacterial community structure in coastal pelagic mesocosms. *Biogeosciences*, 10, 555-566, doi:10.5194/bg-10-555-2013.
- Schulz, K. G., Bellerby, R. G. J., Brussaard, C. P. D., Büdenbender, J., Czerny, J., Engel, A., Fischer, M., Koch-Klavsén, S., Krug, S. A., Lischka, S., Ludwig, A., Meyerhöfer, M., Nondal, G., Silyakova, A., Stühr, A., Riebesell, U. (2013) Temporal biomass dynamics of an Arctic plankton bloom in response to increasing levels of atmospheric carbon dioxide, *Biogeosciences*, 10, 161-180, doi:10.5194/bg-10-161-2013.
- Sperling, M., Piontek, J., Gerdt, G., Wichels, A., Schunck, H., Roy, A.-S., La Roche, J., Gilbert, J., Nissimov, J. I., Bittner, L., Romac, S., Riebesell, U., Engel, A. (2013) Effect of elevated CO₂ on the dynamics of particle-attached and free-living bacterioplankton communities in an Arctic fjord. *Biogeosciences*, 10, 181-191, doi:10.5194/bg-10-181-2013.
- Tanaka, T., Alliouane, S., Bellerby, R. G. B., Czerny, J., de Kluijver, A., Riebesell, U., Schulz, K. G., Silyakova, A., Gattuso, J.-P. (2013) Effect of increased pCO₂ on the planktonic metabolic balance during a mesocosm experiment in an Arctic fjord. *Biogeosciences*, 10, 315-325, doi:10.5194/bg-10-315-2013.
- *Geplante und eingereichte Publikationen bezüglich des Mesokosmenexperimentes bei Bergen / Norwegen 2011*
- Bermúdez, R., Riebesell, U., Larsen, A., Schulz, K.G. (in Vorbereitung) CO₂ effect on phytoplankton community composition and biomass.
- Bermúdez, R., Riebesell, U., Schulz, K.G., Nielsen, J., Winder, M. (in Vorbereitung) Effect of CO₂ on the Fatty acid composition of primary producers and transference to higher trophic levels.

- Büdenbender, J., Hildebrand, N., Niehoff, B., Riebesell, U. (in Vorbereitung) Pteropod development during the Bergen CO₂ enrichment study 2011.
- Crawfurd, K., Kooijman, K., Doggen, R., Noordeloos, A.A.M., Brussaard, C.P.D. et N.N. (in Vorbereitung) Baltic Sea phytoplankton dynamics and losses under present day and future pCO₂.
- Crawfurd, K., van Heuzen, H., Kooijman, K., Doggen, R., Noordeloos, A.A.M., Brussaard, C.P.D. et N.N. (in Vorbereitung) Viral lysis and grazing of heterotrophic prokaryotes in CO₂-controlled mesocosms in the Baltic Sea.
- Dziallas, C., Rieck, A., Allgaier, M., Grossart, H.P. (in Vorbereitung) Microbial dynamics following a pCO₂ gradient during the spring bloom.
- Mesarchaki, E., Yassaa, N., Hein, D., Lutterbeck, H.E., Zindler, C., Williams, J. (eingereicht bei Marine Chemistry) A novel method for the measurement of VOCs in seawater using needle traps devices and GC-MS.
- Galgani, L., Stolle, C., Endres, S., Schulz, K.G., Jürgens, K., Engel, A. (eingereicht bei Nature Geosciences) Acidification alters the gel-like sea-surface microlayer: implications for marine aerosols.
- Hildebrandt, N., Niehoff, B. et N.N. (in Vorbereitung) *Calanus finmarchicus*: ecological and physiological responses to ocean acidification.
- Hildebrandt, N., Niehoff, B. et N.N. (in Vorbereitung) Zooplankton community and stage development.
- Hildebrandt, N., Niehoff, B., Büdenbender, J. (in Vorbereitung) Zooplankton community development under increased seawater pCO₂: results from a mesocosm study.
- Hildebrandt, N., Niehoff, B., Freese, D., Büdenbender, J. (in Vorbereitung) Zooplankton species composition and abundance at elevated pCO₂ during a mesocosm experiment in a Norwegian fjord.
- Hildebrandt, N., Niehoff, B., Sartoris, F. J., Koch-Klavsen, S., Riebesell, U. (in Vorbereitung) Effects of ocean acidification on the grazing of *Calanus finmarchicus* and *C. glacialis* (Copepoda: Calanoida).
- Nondal, G., Bellerby, R., Schulz, K.G., Reggiani, E.R. et N.N. (in Vorbereitung) Carbonate chemistry, net community production and calcification.
- Riebesell, U., Schulz, K., Larsen, A., Egge, J.K., Boxhammer, T., Bermúdez, R., Büdenbender, J., Czerny, J., Bach, L., Sett, S., Ludwig, A., Bellerby, R., Nondal, G., Niehoff, B., (in Vorbereitung) Changes in plankton community composition, carbonate ballasting and vertical flux in response to ocean acidification.
- van Pinxteren, M., Herrmann, H., Galgani, L., Endres, S. (in Vorbereitung) Determination of aliphatic amines in a mesocosm field campaign in the Raune Fjord, Norway.

TP 10: “Quellen und Senken iodierter und bromierter Verbindungen im tropischen und äquatorialen Atlantik“, B. Quack, (D. Wallace)

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

In diesem Teilprojekt wurden die marinen Quellen halogener Spurengase für die Atmosphäre untersucht. Die Hypothesen, die sich aus SOPRAN Phase I ergeben hatten (siehe I.2), sowie die Vermutung, dass Upwelling-Regionen generell eine wichtige Quelle für halogenierte Spurengase darstellen, wurden in Phase II des SOPRAN-Projektes während dreier Schiffsexpeditionen und zweier landgestützter Kampagnen untersucht.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die in SOPRAN I gewonnenen Erkenntnisse zeigten, dass das Mauretanische Upwelling eine starke Quelle für bromierte Verbindungen wie Bromoform (CHBr_3) und Dibrommethan (CH_2Br_2) darstellt. Dementsprechend wurde vermutet, dass auch in anderen Upwelling-Regionen der Welt erhöhte Emissionen von CHBr_3 und CH_2Br_2 zu finden sind. Die berechneten Emissionen konnten die erhöhten atmosphärischen CHBr_3 Konzentrationen über dem Mauretanischen Upwelling nicht erklären. Daher wurde für SOPRAN II die Hypothese aufgestellt, dass zusätzliche kontinentale oder küstennahe Quellen von CHBr_3 und CH_2Br_2 existieren müssen. Weiterhin wird diskutiert, ob die Bildung von Methyljodid (CH_3I) im Wesentlichen von Licht abhängig ist, während die Produktion von CHBr_3 und CH_2Br_2 einen stärkeren Zusammenhang mit biologischen Parametern zeigt. Die 2. Hypothese für SOPRAN II lautete daher, dass die Verbindungen im offenen Ozean aufgrund der unterschiedlichen Produktionsmechanismen eine inverse Korrelation zeigen. Während der landgestützten Kampagnen wurden im Rahmen einer Doktorarbeit die photochemischen Quellen von CH_3I auf den Cap Verden und in der Kieler Förde untersucht.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

In unterschiedlichen Upwelling-Regionen des Atlantik und Pazifik wurden während SOPRAN II Schiffsexpeditionen durchgeführt, um diese biologisch aktiven Regionen im Hinblick auf die Produktion halogener Spurengase zu charakterisieren. Die DRIVE (Diurnal and Regional Variability of halogen Emissions) Kampagne (Las Palmas, Spanien – Mindelo, Kap Verde – Las Palmas, Spanien – Vigo, Spanien) fand vom 31. Mai – 24. Juni 2010 im tropischen und subtropischen Ostatlantik statt und untersuchte regionale und tageszeitliche Variabilität von halogenierten Spurengasen in der Atmosphäre und der Meeresoberfläche, sowie deren mögliche Ursachen. Die SOPRAN-Fahrt MSM18/3 (Mindelo, Kap Verde – Libreville, Gabun) von 22. Juni – 21. Juli 2011 an Bord der FS Maria S. Merian hatte das Ziel, das äquatoriale Upwelling in Bezug auf verschiedene Spurengase und deren Produktionsmechanismen und Emissionen zu charakterisieren. Als dritte Kampagne innerhalb des SOPRAN-II-Projektes fand die Expedition M91 (Callao, Peru – Callao, Peru) an Bord der FS Meteor von 01. – 26.

Dezember 2012 statt, die eine biogeochemische Charakterisierung des Peruanischen Upwellings im Hinblick auf klimarelevante Spurengase zum Ziel hatte. Im Januar 2011 wurde der beantragte Laborcontainer in Bremen fertiggestellt, auf den Cap Verden aufgebaut und es wurden im Juni und Juli 2011 Experimente dort, sowie von Oktober 2008 bis November 2010 an der Kieler Förde durchgeführt, um die marinen Quellen des Methyljodid zu charakterisieren.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Im Folgenden finden sich einige wichtige Fachartikel, an deren Fachwissen in den Arbeiten und Publikationen angeknüpft wurde:

Carpenter, L., Wevill, D., Hopkins, J., Dunk, R., Jones, C., Hornsby, K., and McQuaid, J.: Bromoform in tropical Atlantic air from 25 degrees N to 25 degrees S, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L11810, doi:10.1029/2007GL029893, 2007.

Carpenter, L., Fleming, Z., Read, K., Lee, J., Moller, S., Hopkins, J., Purvis, R., Lewis, A., Muller, K., Heinold, B., Herrmann, H., Fomba, K., van Pinxteren, D., Muller, C., Tegen, I., Wiedensohler, A., Muller, T., Niedermeier, N., Achterberg, E., Patey, M., Kozlova, E., Heimann, M., Heard, D., Plane, J., Mahajan, A., Oetjen, H., Ingham, T., Stone, D., Whalley, L., Evans, M., Pilling, M., Leigh, R., Monks, P., Karunaharan, A., Vaughan, S., Arnold, S., Tschritter, J., Pohler, D., Friess, U., Holla, R., Mendes, L., Lopez, H., Faria, B., Manning, A., and Wallace, D.: Seasonal characteristics of tropical marine boundary layer air measured at the Cape Verde Atmospheric Observatory, *J. Atmos. Chem.*, 67, 87–140, doi:10.1007/s10874-011-9206-1, 2010.

Jones, C. E., Hornsby, K. E., Sommariva, R., Dunk, R. M., Von Glasow, R., McFiggans, G., and Carpenter, L. J.: Quantifying the contribution of marine organic gases to atmospheric iodine, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L18804, doi:10.1029/2010gl043990, 2010.

Hossaini, R., M. P. Chipperfield, S. Dhomse, C. Ordonez, A. Saiz-Lopez, N. L. Abraham, A. Archibald, P. Braesicke, P. Telford, N. Warwick, X. Yang and J. Pyle., Modelling future changes to the stratospheric source gas injection of biogenic bromocarbons, *Geophysical Research Letters*, VOL.39,L20813, doi:10.1029/2012GL053401, 2012.

Kock, A., Schafstall, J., Dengler, M., Brandt, P., and Bange, H. W.: Sea-to-air and diapycnal nitrous oxide fluxes in the eastern tropical north Atlantic Ocean, *Biogeosciences*, 9, 957-964, 10.5194/bg-9-957-2012, 2012.

O'Brien, L. M., Harris, N. R. P., Robinson, A. D., Gostlow, B., Warwick, N., Yang, X., and Pyle, J. A.: Bromocarbons in the tropical marine boundary layer at the cape verde observatory - measurements and modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9083-9099, 10.5194/acp-9-9083-2009, 2009.

Quack, B. and Wallace, D.: Air-sea flux of bromoform: Controls, rates, and implications, *Global Biogeochem. Cy.*, 17, 1023, doi:10.1029/2002GB001890, 2003.

Quack, B., Atlas, E., Petrick, G., Stroud, V., Schauffler, S., and Wallace, D.: Oceanic bromoform sources for the tropical atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L23S05, doi:10.1029/2004GL020597, 2004.

Quack, B., Atlas, E., Petrick, G., and Wallace, D.: Bromoform and dibromomethane above the Mauritanian upwelling: Atmospheric distributions and oceanic emissions, J. Geophys. Res.-Atmos., 112, D09312, doi:10.1029/2006JD007614, 2007.

WMO: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, World Meteorological Organization, Geneva, 2011.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Arbeiten im TP10 „Quellen und Senken bromierter und jodierter Verbindungen im tropischen Ozean“ waren ein integrativer Bestandteil in verschiedener internationalen Projekten und lieferten u.a. wertvolle Erkenntnisse und Daten für das EU-Projekt SHIVA (Stratospheric halogens in a varying atmosphere). Die Ergebnisse einer in diesem EU-Projekt durchgeführten Forschungsreise, auf der zum ersten Mal bromierte und ioderte Spurengase im küstennahen Westpazifik untersucht werden, unterstützten wiederum die Auswertungen der Arbeiten im TP10. Die Datenbank HalOcat, die in SOPRAN TP10, im Rahmen der EU-COST (European Cooperation in the field of Scientific and Technical Research) ACTION 735: “Tools for Assessing Global Air–Sea Fluxes of Climate and Air Pollution Relevant Gases” als Teil des internationalen SOLAS (Surface Ocean - Lower Atmosphere Study) fortgeführt wurde (<http://www.halocat.geomar.de>), wurde von Partner des EU-Projekt genutzt, um den Eintrag von bromierten und iodierten Verbindungen in die Stratosphäre zu simulieren (Tegtmeier et al., 2013, Hossaini et al., 2013). Die atmosphärischen Spurengase wurden auf jeder Expedition von Prof. Elliot Atlas (Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Sciences, RSMAS, Miami) untersucht.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Hypothese I (DRIVE Kampagne)

Zur Untersuchung der tageszeitlichen Variabilität in unterschiedlichen Regionen des tropischen Ostatlantiks wurden während der DRIVE-Kampagne sechs 24h-Stationen in unterschiedlicher Distanz zur Mauretanischen Küste außerhalb und innerhalb des Upwellings durchgeführt. Die regionale und tageszeitliche Variabilität halogenierter Spurengase sollte zusammen mit meteorologischen und marinen Parametern erklären, ob nur sehr küstennahe Quellen erhöhte atmosphärische Konzentrationen von CHBr_3 über dem Mauretanischen Upwelling erklären können. Die Auswertung zeigte, dass im Bereich des küstennahen Auftriebs, sowohl die ozeanischen als auch die atmosphärischen Konzentrationen der Halogenkohlenwasserstoffe CHBr_3 , CH_2Br_2 und CH_3I deutlich zunahmen. Hier zeigte sich ein Zusammenhang atmosphärischer halogenierter Spurengase mit der Grenzschichthöhe, welche aufgrund der geographischen und physikalischen Gegebenheiten in dieser Region nur wenige Meter hoch ist und das zur Durchmischung verfügbare Luftvolumen gering hält (Fuhlbrügge et al., 2013). In Kombination mit ansteigenden Emissionen aus der biologisch aktiven Upwelling-Region konnten die erhöhten atmosphärischen Konzentrationen erklärt

werden. Zusätzliche Quellen sind somit nicht notwendig, was die Hypothese I widerlegt, dass zusätzliche kontinentale oder küstennahe Quellen von CHBr_3 und CH_2Br_2 existieren müssen (Hepach et al., 2013).

Experimente (Kieler Förde, Kap Verden) und Container

Die Inkubations-Experimente zur Bestimmung der Produktionsprozesse des Methyljodids in der Kieler Förde und auf den Cap Verden ergaben eindeutige Aussagen für die Kieler Förde. Im Durchschnitt stieg die Konzentration des Methyljodids tagsüber in belichteten Proben und sank nachts darauf wieder, während die CH_3I Konzentration in dunklen Kontrollproben sehr wenig variierte. Statistische Auswertungen filtrierter und unfiltrierter Proben über den zweijährigen Versuchszyklus ergaben, dass die CH_3I Produktion in der Kieler Förde durch einen photochemischen Mechanismus gesteuert wird. Die starke Tagesschwankung der Wasserkonzentrationen konnte erstmalig durch die hohe Probenfrequenz identifiziert werden. In den Dunkelperiode fand ein erhöhter Abbau des Methyljodids in stärker belichteten Proben statt, wofür sowohl die Produktion unbekannter chemischer Substanzen innerhalb der Lichtperiode, als auch Bakterien, die nicht durch die Filtration entfernt wurden, verantwortlich sein könnten. Insgesamt zeigte sich die Nettoproduktion des Methyljodids als gering. Die Konzentration des Methyljodids in der Kieler Förde zeigte eine sich wiederholende saisonale Schwankung mit einem Maximum in den Sommermonaten Juni und Juli und einem Minimum in den Wintermonaten Dezember bis Februar. Die stärkste positive Korrelation zwischen CH_3I und Sonneneinstrahlung als einem der parallel gemessenen biogeochemischen und physikalischen Parameter impliziert ebenfalls, dass die CH_3I Produktion in der Kieler Förde über einen photochemischen Weg erfolgt. Die Zeitabstand-Kreuz-Korrelation zwischen CH_3I und Chla zeigt eine zeitliche Verzögerung zwischen beiden Parametern von einem Monat, und macht damit eine biologische Produktion in der Kieler Förde eher unwahrscheinlich (Shi, 2013).

Die Ergebnisse der Experimente zu den Produktionsprozessen auf den Kap Verden waren weniger eindeutig. Zwar zeigte sich, dass der von der Firma CHS CONTAINER aus Bremen nach Vorgaben und nach Deckscontainer-Richtlinie gebaute Container hervorragend für die Gaschromatographie unter den harten Umweltbedingungen der Kap Verden geeignet war. Die Grundierung und Farbe muss den harten Bedingungen auf den Kap Verden (Meersalz, Wind und Staub) standhalten und auch nach zwei Jahren Betrieb auf den Cape Verden gibt es keinen Rost. Die Frischluftzufuhr muss wegen der starken Staubbelastung über ein eingebautes Filtersystem erfolgen und die Verteilung der durch die Klimatisierung gekühlten Luft im Container muss an den Wänden erfolgen, um den Personenkomfort und die Chromatographie zu gewährleisten. Es wurden in dem Container mehrere Inkubations-Experimente durchgeführt und analysiert. Neben der auch in der Kieler Förde beobachteten tageszeitlichen Produktion wurden auf den Kap Verden jedoch auch abendliche Maxima in filtrierten und unfiltrierten Proben gemessen, wofür noch keine Erklärung gefunden werden konnte.

Hypothese II (MSM 18/3, Peruanisches Upwelling)

Aufgrund der vermuteten unterschiedlichen Bildungsmechanismen des jodierten CH_3I im Gegensatz zu den bromierten CHBr_3 und CH_2Br_2 , wurde die Hypothese aufgestellt, dass der Gasaustausch der jodierten und bromierten Verbindungen im offenen Ozean antikorreliert sei. Ergebnisse der Expedition MSM18/3 zeigen, dass sowohl CH_3I als auch CHBr_3 und CH_2Br_2 in erhöhten Konzentrationen im Oberflächenwasser des äquatorialen atlantischen Upwellings zu finden sind. Jedoch konnten neben der potentiellen photochemischen Bildung,

auch Hinweise auf eine biologische Produktion von CH_3I gefunden werden, die jedoch nicht mit der Produktion von CHBr_3 und CH_2Br_2 korreliert (Hepach et al., in prep.). Inverse Korrelation der Konzentrationen und Emissionen von CH_3I und CHBr_3 und CH_2Br_2 wurden im Upwelling nur stellenweise gefunden. Die vermutete Antikorrelation zwischen dem oligotrophen offenen Ozean und dem Upwelling konnte nicht vollständig untersucht werden, da das GC/MS- Analysesystem im oligotrophen offenen Ozean, der zu Beginn von MSM 18/3 durchquert wurde, auf Grund technischer Schwierigkeiten noch nicht betriebsbereit war.

Die Messungen im peruanischen Upwelling sollten zeigen, ob Zusammenhänge zwischen erhöhten Emissionen halogener Spurengase und der niedrigen Mischungsschichthöhe wie sie zuvor vor Mauretanien gefunden worden sind, auch in anderen Upwelling-Gebieten gefunden werden. So sind zusätzlich zur Probennahme halogener Spurengase aus Tiefenprofil- und Oberflächenwasserproben, atmosphärische Spurengase und meteorologische Parameter analysiert worden. Erste Ergebnisse deuten an, dass das peruanische Upwelling für viele jodierte Verbindungen wie CH_3I , CH_2ClI und CH_2I_2 eine stärkere Quelle als die anderen bisher untersuchten Upwelling-Gebiete darstellt. Die Ergebnisse für die bromierten Verbindungen und die Mischungsschichthöhen stehen noch aus.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Hiermit erklären wir, dass die Zuwendung entsprechend des Antrags ausgegeben wurde.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Sowohl die durchgeführten Seereisen als auch der Bau des Chromatographie-Containers, sowie die durchgeführten Landkampagnen wurden erfolgreich durchgeführt und erweiterten den Datensatz und die Kenntnisse über die globale Verteilung und die Quellen halogener Spurengase. Ein Zusammenhang zwischen Grenzschichthöhe und atmosphärischen Konzentrationen, der in vorherigen Studien schon vermutet wurde (Carpenter et al., 2007; Quack et al., 2007), konnte durch die genaue Bestimmung der Grenzschichthöhe mittels Radiosonden, bestätigt werden. Der Bau des Chromatographie – Containers war ein hervorragendes Mittel, um Gaschromatographie unter den harten Umweltbedingungen auf den Kap Verden zu betreiben. Alle Vorgaben wurden eingehalten und die volle Funktionsfähigkeit ist gegeben. Auch die personelle Ausstattung des Projektes war effektiv. So konnte die Doktorandin Frau Shi ihre Doktorarbeit im Jahr 2013 erfolgreich abschließen, und Frau Quack erreichte durch ihre langjährige Arbeit auf dem Gebiet der Halogenkohlenwasserstoffe eine Festanstellung am GEOMAR im Jahr 2012.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Zum einen können die Ergebnisse, die während SOPRAN II gesammelt wurden, helfen, zukünftige Emissionen halogener Spurengase durch genauere Kenntnisse der Ursachen und Einflussfaktoren besser einzuschätzen. Der Einfluss der marinen Emissionen halogener Verbindungen, insbesondere der Bromverbindungen auf die Atmosphäre und

das stratosphärische Ozon wird in Zukunft zunehmen (Hossaini et al., 2012, Hepach et al., 2013). Die Meerwasserkonzentrationen der bromierten Verbindungen werden durch anthropogene Einflüsse (z.B. Wasserdeseinfektion, Makroalgenfarmen) und anthropogen verursachte natürliche Änderungen (z.B. Zunahme der Wassertemperatur, Upwelling-Intensität) voraussichtlich steigen und durch veränderte physikalische Bedingungen (z.B. Wind, Wassertemperatur) verstärkt emittiert werden. Daher ist das Fachwissen über die momentane Verteilung und die Quellen der halogenierten Methane in der marinen Umwelt notwendig, um ihre zukünftige Entwicklung beurteilen zu können. Des Weiteren werden die gesammelten Ergebnisse dazu beitragen, die Wichtigkeit tropischer Upwelling-Gebiete im globalen Kontext der marinen Halogenemissionen festzustellen. Weitere wissenschaftliche Publikationen auch mit Verbundpartnern sind geplant. Alle während der Expeditionen von SOPRAN II erfassten Daten werden der Datenbank HALOCAT zur Verfügung gestellt, um die Kenntnisse über die globale Verteilung halogenierter Spurengase im Ozean zu verbessern.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Daten sind innerhalb mehrerer wissenschaftlicher Publikationen bereits verwertet worden, um die aufgestellten Hypothesen zu untersuchen. Darüber hinaus sind Teile der Daten auch in fachübergreifender Kooperation mit anderen Verbundpartnern z.B. bei der Modellierung von CH_3I -Produktion im tropischen Ozean, und der Eintrag halogenierter Spurengase in die Stratosphäre verwendet und publiziert worden (siehe Punkt II.6).

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- *Diplom und Doktorarbeiten:*

Bieligk, H., "VLS transport to the stratosphere during the DRIVE-POSEIDON campaign in the tropical East-Atlantic", Master thesis at IFM-GEOMAR/ University Kiel, Germany, Supervisor: Prof. Dr. Kirstin Krüger (March 2012).

Fuhlbrügge, S., "Analysis of atmospheric VLS measurements during the DRIVE campaign in the tropical East Atlantic", Diplom thesis at IFM-GEOMAR/ University Kiel, Germany, Supervisor: Prof. Dr. Kirstin Krüger (July 2011).

Shi, Q., "Seasonal Variability of Iodomethane (CH_3I) Production in the Surface Ocean", PHD thesis at GEOMAR/ University Kiel, Germany, Supervisor: Prof. Dr. Doug Wallace (January, 2013).

- *Publikationen:*

Fuhlbrügge, S., Krüger, K., Quack, B., Atlas, E. L., Hepach, H., and Ziska, F.: Impact of the marine atmospheric boundary layer on VLS abundances in the eastern tropical and subtropical north atlantic ocean, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 6345-6357, 10.5194/acp-13-6345-2013, 2013.

Stemmler, I., Rothe, M., Hense, I., and Hepach, H.: Numerical modeling of methyl iodide in the eastern tropical Atlantic. *Biogeosciences*, 10(6), pp. 4211-4225, DOI: 10.5194/bg-10-4211-2013, 2013.

Ziska, F., Quack, B., Abrahamsson, K., Archer, S. D., Atlas, E., Bell, T., Butler, J. H., Carpenter, L. J., Jones, C. E., Harris, N. R. P., Hepach, H., Heumann, K. G., Hughes, C., Kuss, J., Krüger, K., Liss, P., Moore, R. M., Orlikowska, A., Raimund, S., Reeves, C. E., Reifenhäuser, W., Robinson, A. D., Schall, C., Tanhua, T., Tegtmeier, S., Turner, S., Wang, L., Wallace, D. W. R., Williams, J., Yamamoto, H., Yvon-Lewis, S. und Yokouchi, Y.: Global sea-to-air flux climatology for bromoform, dibromomethane and methyl iodide. *Atmos. Chem. and Phys. Discussions*, 13 (2). pp. 5601-5648. DOI 10.5194/acpd-13-5601-2013, 2013. Accepted for publication in ACP.

- *Geplante Publikationen 2013:*

Hepach, H., Raimund, S., Taylor, B., Bracher, A., Fischer, T., and Quack, B.: Halocarbon budget and sources in the equatorial Atlantic upwelling. In prep.

- *Nicht begutachtete Publikationen:*

Hepach, H., Quack, B., Raimund, S., Atlas, E. L., Fuhlbrügge, S., Shi, Q., and Krüger, K.: Halogenated very short lived substances in the tropical western Pacific region. *SOLAS News*, 14, pp. 9-10, 2012.

Hepach, H., Quack, B., Ziska, F., Fuhlbrügge, S., Atlas, E. L., Peeken, I., Krüger, K., and Wallace, D. W. R.: Drivers of diel and regional variations of halocarbon emissions from the tropical North East Atlantic, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13, 19701-19750, doi:10.5194/acpd-13-19701-2013, 2013.

Hossaini, R., Mantle, H., Chipperfield, M. P., Montzka, S. A., Hamer, P., Ziska, F., Quack, B., Krüger, K., Tegtmeier, S., Atlas, E., Sala, S., Engel, A., Bönisch, H., Keber, T., Oram, D., Mills, G., Ordóñez, C., Saiz-Lopez, A., Warwick, N., Liang, Q., Feng, W., Moore, F., Miller, B. R., Marécal, V., Richards, N. A. D., Dorf, M., and Pfeilsticker, K., 2013, Evaluating global emission inventories of biogenic bromocarbons, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13, 12485-12539, doi:10.5194/acpd-13-12485-2013.

Tegtmeier, S., Krüger, K., Quack, B., Atlas, E., Blake, D. R., Boenisch, H., Engel, A., Hepach, H., Hossaini, R., Navarro, M. A., Raimund, S., Sala, S., Shi, Q. und Ziska, F.: The contribution of oceanic methyl iodide to stratospheric iodine. *Atmos. Chem. and Phys. Discussions*, 13 (4). pp. 11427-11471. DOI 10.5194/acpd-13-11427-2013, 2013.

- *Poster:*

Hepach, H., Quack, B., Atlas, E. L., Wittke, F., Raimund, S., Bange, H. W., and Körtzinger, A.: Halocarbons in and above the tropical Atlantic. SOLAS Summer School, 29.08.-10.09.2011, Corsica, France.

Raimund, S., Hepach, H., Wittke, F., and Quack, B.: Sources and sinks of iodinated and brominated compounds in the Atlantic equatorial upwelling region. SOPRAN Annual Meeting 2012, 20.-21.03.2012, Kiel, Germany.

Fuhlbrügge, S., Krüger, K., Quack, B., Atlas, E. und Wittke, F.: Impact of the marine boundary layer on atmospheric VSLS abundances? EGU General Assembly 2012, 22.-27.04.2012, Vienna, Austria .

Hepach, H., Fuhlbrügge, S., Atlas, E. L., Wittke, F., Krüger, K., Wallace, D. W. R., and Quack, B.: Halogenated VSLS emissions from the Mauritanian upwelling. SOLAS Open Science Conference 2012, 07.-10.05.2012, Cle Elum, Washington, USA.

Raimund, Stefan, Helmke Hepach, Franziska Wittke, and Birgit Quack, Sources and Sinks of Iodinated and Brominated Compounds in the Atlantic Equatorial Upwelling Region, SOLAS OPEN Science Conference, 7.-10.5.2012, Poster, 2012.

Shi, Q., Petrick, G., Quack, B., Wallace, D., Production in variability of methyl iodide (CH₃I) in the surface Ocean, SOLAS OPEN Science Conference, 7.-10.5.2012, Poster, 2012.

Wittke, F. und Quack, B.: Global air-sea flux climatology of CHBr₃, CHBr₂ and CH₃I based on in-situ measurements. SOLAS Open Science Conference, 07. - 10.05.2012, Cle Elum, Washington, USA.

Wittke, F., Quack, B. und Krüger, K.: Global VSLS emission estimates based on in-situ measurements for the past and future. CCMVal workshop, 21.-24.05.2012.

Hepach, H., Raimund, S., Taylor, B., Bracher, A., Fischer, T., and Quack, B.: Contributions to tropical VSLS emissions from the equatorial Atlantic upwelling region. SOPRAN Annual Meeting 2013, 19.-20.03.2013, Leipzig, Germany.

- *Vorträge:*

Quack, B., Krüger, K., Tegtmeier, S., Atlas, E., Wache, S., Bracher, A., Hepach, H., Wittke, F., Bange, H. und Wallace, D. W. R. (2010) TransBrom-SONNE in the Western Pacific, DRIVE in the tropical Atlantic, and SHIVA Sonne in the South China Sea, University of Malaysia Sabah, 24.11.2010, Kota Kinabalu, Malaysia and University of Malaysia Sarawak, 26.11.2010, Kuching, Malaysia.

Hepach, H., Quack, B., Atlas, E. L., Krüger, K., Bracher, A., Fuhlbrügge, S., Wittke, F., Bange, H. W., and Wallace, D. W. R.: Diurnal variations of halocarbons in and above the tropical Atlantic. EGU General Assembly 2011, 03.-08.04.2011, Vienna, Austria.

Wittke, F., Quack, B. und Krüger, K.: Global halocarbon fluxes based on in-situ measurements. Shiva annual meeting 2011, 14.07.2011, Leeds, Britain.

Quack, B., Krüger, K., Hepach, H., Wallace, D. W. R., Atlas, E., Halogenated Trace Gases From the Ocean to the Atmosphere, Gesellschaft Deutscher Chemiker, GDCH-Wissenschaftsforum (Chemistry and Water: in cooperation with the Chinese Chemical Society), 05.09.2011, Bremen.

Hepach, H., Fuhlbrügge, S., Atlas, E. L., Wittke, F., Krüger, K., Wallace, D. W. R., and Quack, B.: Emissions of halogenated trace gases from the tropical North Eastern Atlantic. SOPRAN Annual Meeting 2012, 20.-21.03.2012, Kiel, Germany.

Quack, B., Krüger, K., Hepach, H., Wittke, F., Raimund, S., Tegtmeier, S., Petrick, G., Fuhlbrügge, S., Wallace, D., Atlas, E., The oceans as source of brominated halocarbons for the atmosphere, Johann Wolfgang University, 9. Februar, 2012, Frankfurt, invited talk.

Quack, B., Krüger, K., Hepach, H., Wittke, F., Raimund, S., Tegtmeier, S., Petrick, G., Fuhlbrügge, S., Wallace, D., Atlas, E., Marine halogenated trace gases for the atmosphere, Haloproc, Annual meeting, Oberjoch, 22. März, invited talk.

TP 11: „SOLAS IPO“, E. Breviere (D. Wallace)

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Die Surface Ocean - Lower Atmosphere Study (SOLAS) ist eine internationale Forschungs-Initiative mit dem Ziel, ein umfassendes Verständnis der wichtigsten biogeochemischen-physikalischen Wechselwirkungen und Rückkopplungen zwischen dem Ozean und der Atmosphäre zu erlangen und zu erforschen. Die Unterstützung durch SOPRAN an das Internationale Büro von SOLAS (International Project Office, IPO), sollte die Gesamtkoordination des SOLAS Projektes und die internationale Einbindung von SOPRAN unterstützen und effizienter gestalten.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Umfang und die detaillierten Ziele von SOLAS sind in der Publikation "SOLAS Science Plan and Implementation Strategy" aufgeführt und können über die Internetseite von SOLAS (www.solas-int.org) aufgerufen werden. Die direkte Voraussetzung zur Durchführung der dort beschriebenen Ziele war der Umzug des internationalen Büros von der University of East Anglia (Norwich, Groß Britannien) an das GEOMAR (Kiel, Deutschland), sowie die finanzielle Unterstützung der Tätigkeiten des Internationalen Büros.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die in der Vorhabenbeschreibung unter SOPRAN II TP11 genannten Ziele wurden durch den Umzug des Internationalen Büros an das GEOMAR erreicht.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Bei SOLAS handelt es sich nicht um ein selbstständig forschendes Projekt, sondern um ein Projekt welches die Förderung und Unterstützung von Wissenschaftlern und deren Arbeit über disziplinäre und nationale Grenzen hinweg anstrebt. Aus diesem Grund können keine, direkt auf das Projekt bezogenen, Angaben gemacht werden. Für den wissenschaftlichen Hintergrund des Projektes sei auf die Publikation „SOLAS Science Plan and Implementation Strategy“ (siehe Punkt 2) hingewiesen.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Da es sich bei SOLAS um ein internationales Projekt handelt, finden viele Interaktionen mit verschiedensten Akteuren statt. Die vier bedeutendsten Partner von SOLAS sind: World Climate Research Programme (WCRP), International Geosphere-Biosphere Programme

(IGBP), international Commission on Atmospheric Chemistry and Global Pollution (iCACGP) und Scientific Committee on Oceanic Research (SCOR). Weiterhin umfasst das internationale SOLAS Netzwerk 28 Länder und über 1900 Wissenschaftler aus 73 Staaten.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

- Umzug des Internationalen Büros von der University of East Anglia (Norwich, Groß Britannien) an das GEOMAR (Kiel, Deutschland) in 2010
- Jährliches Treffen der Mitglieder des leitenden Wissenschaftsausschusses - Scientific Steering Committee (SSC) von SOLAS in den Jahren 2010 in Lüneburg (Deutschland), 2011 in Kiel (Deutschland) und 2012 in Seattle (USA)
- Organisation und Durchführung der fünften internationalen Summer School von SOLAS im Jahr 2011 mit über 70 teilnehmenden Studenten
- Organisation und Durchführung der SOLAS Open Science Conference 2012 in den USA mit 200 Internationalen Teilnehmern
- Organisation und Durchführung von verschiedenen Workshops zur Förderung des wissenschaftlichen Austausches:
 - 'Nitrogen fixation' (Februar 2012, Kiel, Deutschland)
 - 'Towards an integrative regional coupling in the EBUS' (November 2012, Lima, Peru)
 - 'HiT- Climate impact of seasalt-derived Cl atoms' (Dezember 2012, Kiel, Deutschland)
 - 'The role of marine gel for the emission of primary organic aerosols from the ocean' (Dezember 2012, Kiel, Deutschland)
- Teilnahme der im internationalen Büro tätigen Personen an nationalen und international Konferenzen
- Erstellung und Veröffentlichung des SOLAS Newsletters in 2010-2012
- Vergabe des Buches "Surface Ocean – Lower Atmosphere Processes" . Besonderer Focus lag bei der kostenlosen Bereitstellung an Entwicklungsländer
- Veröffentlichung der Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger mit dem Titel "Ocean Fertilization" wurde unter Beteiligung dreier Wissenschaftler aus SOPRAN 2 verfasst. Doug Wallace, Peter Croot und Ulf Riebesell.
- Erstellung und Unterhaltung der SOLAS Internetpräsenz
- Umsetzung von koordinatorischen Aufgaben in Zusammenarbeit mit anderen Projekten wie, IGBP, SCOR und ESA
 - IGBP fast track initiatives: Upper Ocean Nutrient Limitation: processes, patterns and potential for change
 - IGBP fast track initiatives: Megacities and the Coastal Zone: air-sea interactions
 - SCOR WG 141 on Sea-Surface Microlayers
 - SCOR WG 142 on Quality Control Procedures for Oxygen and Other Biogeochemical Sensors on Floats and Gliders

- SCOR WG 140 on Biogeochemical Exchange Processes at the Sea-Ice Interfaces (BEPsII)
- SCOR WG 131 on The legacy of in situ Iron Enrichment: Data Compilation and Modelling
- ESA / SOLAS: Sea spray aerosol production
- ESA / SOLAS: Sources and sinks of climatically-active gases in the Eastern Boundary Upwelling and Oxygen Minimum Zone (OMZ) systems:
- ESA / SOLAS: Air-sea exchange of greenhouse gases using satellite data
- Verstärkte nationale und internationale Kooperation und Informationsaustausch im Rahmen der SOLAS Mid-Term Strategy. Im Rahmen der so genannten Mid-Term Strategy wurden fünf Bereiche identifiziert, die weiterer Forschung und somit Förderung bedürfen:
 - Sea-ice biogeochemistry and interactions with the atmosphere
 - Ocean-derived aerosols: production, evolution and impacts
 - Atmospheric control of nutrient cycling and production in the surface ocean
 - Ship plumes: impacts on atmospheric chemistry, climate and nutrient supply to the oceans
 - Air-sea gas fluxes at Eastern boundary upwelling and Oxygen Minimum Zone (OMZ) systems

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten in SOPRAN II waren gegeben.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im internationalen Büro geleistete Arbeit entsprach der Notwendigkeit, um die gegebenen Ziele und Forderungen zu erfüllen.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

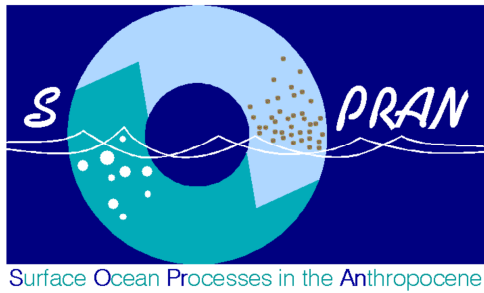
Da keine direkten wissenschaftlichen Ergebnisse erzielt wurden, sondern der Aufgabenbereich in der Koordination und Planung lag, können hier keine Angaben gemacht werden.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Siehe Punkt 4.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Die bedeutendste Veröffentlichung an der das Internationale Büro direkt mitbeteiligt ist:
`Evolving Research Directions in Surface Ocean-Lower Atmosphere (SOLAS) Science` by
Cliff Law et al. in Environmental Chemistry 2013, 10, 1-16.



ABSCHLUSSBERICHT IOW

(TP 01, 02, 03)

FKZ 03F0611B

Hans Burchard
Detlef Schulz-Bull
Falk Pollehne
Klaus Jürgens
Herbert Siegel

Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde
Seestr. 15
18119 Rostock-Warnemünde

hans.burchard@io-warnemünde.de
detlef.schulz-bull@io-warnemünde.de
falk.pollehne@io-warnemünde.de
klaus.juergens@io-warnemünde.de
herbert.siegel@io-warnemünde.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Verbundprojekt: SOPRAN II (Surface Ocean Processes in the Anthropocene) – Ozeanische Oberflächenprozesse im Anthropozän II; Vorhaben IOW: Reaktion von Prozessen in der oberen Ozeansicht auf atmosphärischen Antrieb; Produktions-Dekompositions-gleichgewichte halogener Kohlenwasserstoffe, Saharastaub	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Schulz-Bull, Detlef, Burchardt, Hans, Jürgens, Klaus, Pollehne, Falk, Orlikowska, Anna, Stolle, Christian, Siegel, Herbert, Ohde, Thomas	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.01.2013
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation Fachzeitschriften
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz Institute for Baltic Sea Research Warnemünde (IOW), Seestraße 15, 18119 Rostock, Germany	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03F0462B
	11. Seitenzahl 16
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 20
	14. Tabellen 0
	15. Abbildungen 5
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Im Rahmen des nationalen SOPRAN Verbundvorhabens wurden am Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) Studien zur integrierenden physikalisch- biogeochemischen Modellierungsumgebung für den oberen Ozean (GOTM-SOPRAN), zu Produktion- und mikrobiellen Abbauprozesse sowie Flüssen von halogenierten Spurengasen und zum Einfluss von Saharastaub auf das Strahlungsbudget im tropischen Nordatlantik durchgeführt. Das Arbeitsprogramm konzentrierte sich besonders auf die biologischen Veränderungen und Untersuchungen von klimarelevanten Spurengasen und wurde hauptsächlich in der Ostsee und im Nordatlantik durchgeführt. Die Aufgabenstellungen wurden durch interdisziplinäre Zusammenarbeiten mit den anderen SOPRAN Projektpartnern bearbeitet. Schwerpunkte der praktischen Tätigkeiten waren schiffsgebundene Untersuchungen und Probenahmen sowie analytische Arbeiten (Chemie, Biologie, Mikrobiologie, Fernerkundung) mit modernsten Instrumenten in den IOW Laboren. Hierzu wurden im Projektzeitraum Messkampagnen geplant und realisiert, dabei kamen die in Phase I entwickelten Mesokosmen zum Einsatz. Unterschiedliche Modelle (MITgem, GETM) wurden verglichen und angepasst. Damit wurde die Basis zur Modellierung der Evolution von Schichtung und Oberflächentemperatur der Grenzschicht Wasser/Atmosphäre geschaffen. Die Studien mit Mesokosmen zeigten, dass in den untersuchten, natürlichen Systemen der Einfluss der UV-Strahlung sowohl auf die Aktivität der Organismen als auch auf die Konzentration und die Kohlenstoffisotopie der VHOC zu vernachlässigen war. Die autotrophen Organismen wiesen eindeutige, diurnale Zyklen auf, die durch stark reduzierte physiologische Aktivität während höchster Strahlungsintensitäten charakterisiert war. Während der Projektlaufzeit konnte gezeigt werden, dass die Kohlenstoff-Isotopensignatur der VHOC eine sehr gute analytische Methode darstellt, um die Quellen von z.B. Bromoform näher zu bestimmen und darüber hinaus die räumliche und/oder zeitliche Variabilität differenzierter beschreiben zu können. Der Einfluss von Staub auf die photosynthetisch aktive Strahlung (PAR) wurde in Vergleich zu Wolken untersucht. Wolken verringerten oder erhöhten die PAR je nach Wolkentyp um bis zu 80% bzw. 31%. Ein Staubsturm reduzierte PAR um bis zu 12%. Der Staubeinfluss auf die spektral einfallende Bestrahlungsstärke war kleiner als der von Wolken. Es wurde eine maximale Abweichung von ca. 7% infolge des spektralen Effekts von Staub beobachtet, wogegen die Abweichungen durch Wolken bis zu 31% betrugen. Mit dem GEOMAR, IFT und INDP wurden aus ARGO- Float- Messungen zum Schwächungskoeffizient c die horizontale Verteilung der Partikel abgeleitet. Maxima von c wurden in verschiedenen Tiefen beobachtet. Oberflächenmaxima wurden als Chlorophyllfilamente identifiziert. Maxima in 30m - 80m entsprachen Subsurface- Chl-a- Schichten und in 200m - 400m resuspendierten Partikeln. Die bisher erzielten Ergebnisse bilden die Grundlage für weitere Untersuchungen in der Synthesephase SOPRAN-III.	
19. Schlagwörter SOLAS, trace gases, climate change, dust	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title SOPRAN II (Surface Ocean Processes in the Anthropocene): IOW contributions: The response of upper-ocean small and meso-scale processes to atmospheric forcing, Production-decomposition equilibria of halogenated hydrocarbons in marine surface waters and gas exchange with the atmosphere; Sahara dust impact on radiation transfer, optical properties and phytoplankton development in waters of the Cape Verde region	
4. author(s) (family name, first name(s)) Schulz-Bull, Detlef, Burchardt, Hans, Jürgens, Klaus, Pollehne, Falk, Orlikowska, Anna, Stolle, Christian, Siegel, Herbert, Ohde, Thomas	5. end of project 31.01.2013
	6. publication date planned
	7. form of publication Scientific journals
8. performing organization(s) (name, address) Leibniz Institute for Baltic Sea Research, Warnemünde, Seestraße 15, 18119 Rostock, Germany	9. originator's report no.
	10. reference no. 03F0462B
	11. no. of pages 16
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 20
	14. no. of tables 0
	15. no. of figures 5
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract Within the scope of the German national SOPRAN project, the Leibniz Institute for Baltic Research Warnemünde (IOW) investigations contribute to numerous SOPRAN topics such as integrated physical-biogeochemical modelling for the upper ocean (GOTM-SOPRAN). Furthermore, the investigation concerned ecosystem reactions and effects on biogeochemical cycles by production and microbial modification of marine trace gases, mainly the volatile organic halocarbons (VHOC) and dust deposition of the Sahara desert and its effect on the radiation in the tropical North Atlantic The working program was focused on the Baltic Sea while first results concerned biological processes and changes due to higher concentrations of CO ₂ , focused on results regarding the production and gas-exchange of volatile halocarbons. Expeditions with research vessels in the Baltic Sea and the North Atlantic where carried out by interdisciplinary co-operations with other SOPRAN partners. The core areas were trace substance measurements from the Baltic and the Atlantic and their chemical, biological and microbiological analysis, using the analytical equipment in the IOW labs with the state of the art instrumentation of the IOW laboratories. The new mesocosm, developed during SOPRAN phase I, where successfully deployed several time The IOW modelling works were continued by an amelioration of physical paradigm and moreover a revision of biochemical models, in order to achieve a better disintegration of water/atmosphere exchange processes of trace gases. Two available models (MITgem and GETM) were matched together. The environmental parameters had a verifiable influence on the production and degradation of volatile organic halocarbons (VHOC). The substance fluency of VHOC among water and the atmosphere, which varies from season to season, for same components a diurnal cycle was identified. The stabile carbon isotope signal was scientifically proven as a marker to detect sources and sinks of VHOCs. The most important results in the North Atlantic based on satellite investigations regards to the photosynthetic active radiation, and the proportion of and dust deposition on the development of primary production in the geographical area between <u>Mauritania</u> and Cape Verde Islands. The results gained so far, constitute the base for following up studies of the continuance called SOPRAN III synthesis phase.	
19. keywords SOLAS, trace gases, climate change, dust	
20. publisher	21. price

TP 01: „Reaktion von Prozessen in der oberen Ozeanschicht auf atmosphärischen Antrieb“, H. Burchardt

TP 02: „Produktions-/Dekompositionsgleichgewichte halogenierter Kohlenwasserstoffe und Gasaustausch mit der Atmosphäre“, K. Jürgens, D. Schulz-Bull, F. Pollehne

TP 03: “Sahara dust impact on radiation transfer, optical properties and phytoplankton development in waters of the Cape Verde region”, H. Siegel

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Aufgabenstellung des IOW innerhalb des Teilprojektes 1 war, ein durchgehendes eindimensionales Modell für eine vertikale Säule in Ozean und Atmosphäre zu konstruieren, inklusive der Impuls-, Energie- und Stoffflüsse zwischen beiden Medien. Es sollte dazu das Wassersäulenmodell GOTM um einen Atmosphärenteil ergänzt werden. Weiterhin sollte TP1 mit Hilfe des Küstenozeanmodells GETM einige idealisierte Studien zum Einfluss von Advektionsverfahren auf die Restratifizierung aufgrund von mesoskaligen Strukturen durchführen und mit Hilfe einer neuen diagnostischen Analysemethode für numerische Vermischung auswerten. Diese letzte Aufgabe sollte eng verzahnt mit der Aufgabe von Carsten Eden durchgeführt werden, der innerhalb von SOPRAN eine Parametrisierung mesoskaliger Restratifizierung entwickeln wollte.

Das dem Teilprojekt 2 übergeordnete Anliegen war ein besseres Verständnis darüber zu erlangen, inwiefern der Abbau und die Produktion halogenierter Kohlenwasserstoffe (VHOC) durch biologische Prozesse (und deren regulierende Faktoren) die Freisetzung von VHOC in die Atmosphäre beeinflussen. In der Projektphase SOPRAN-II sollten mit Hilfe von dafür eigens konstruierten Mesokosmen der Einfluss von verschiedenen Lichtszenarien auf die autotrophe Produktion von VHOC untersucht werden und potentielle, bakterielle Organismen des Abbaus von VHOC identifiziert werden. Bei den Mesokosmen-Experimente und Expeditionen in die zentrale Ostsee sollte ein besonderes Augenmerk auf die Kohlenstoffisotopie der VHOC gerichtet werden, um das Potential dieser analytischen Methode für zukünftige Messkampagnen und darauf aufbauende Modellierungen zu untersuchen. Zusätzlich sollten Inkubationsexperimente mit Umweltproben von verschiedenen Standorten das Potential des bakteriellen Iodmethan-Abbaus beleuchten und involvierte Organismen identifizieren.

Das Teilprojekt 3 Projekt setzte die Arbeiten aus SOPRAN I und konzentrierte sich bei der Untersuchung der Auswirkung von Saharastaub auf die Meeresumwelt auf folgenden Schwerpunkte: 1) Untersuchung von Staubstürmen anhand von Satellitendaten und ihr Einfluss auf Phytoplankton. 2) Untersuchung des Staubeinflusses auf die optischen Eigenschaften in der Wassersäule durch in-situ- und Labormessungen sowie durch

Modellierung und 3) Staubeinfluss auf das Spektrum der solaren Einstrahlung und auf die photosynthetisch aktive Strahlung (PAR) sowie auf die Windgeschwindigkeit abgeleitet aus Mikrowellenradardaten. Die Untersuchung der Staubstürme beinhaltete neben der Statistik der Stürme, die Wechselwirkung zwischen windgetriebenem Auftrieb, Saharastaubeintrag und das Phytoplanktonwachstum. Für den Einfluss von Saharastaub auf die optischen Eigenschaften in der Wassersäule und die solare Einstrahlung wurden in-situ- und Labormessungen sowie optische Modelle herangezogen.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Aufgabenstellungen wurden durch interdisziplinäre Zusammenarbeiten mit den anderen SOPRAN Projektpartnern bearbeitet. Am IOW waren über 20 Mitarbeiter der Grundausrüstung aus den Sektionen Meeresbiologie, Meereschemie und Physikalische Ozeanographie/ Modellierung an dem SOPRAN Projekt beteiligt. Diese unterstützten die im SOPRAN-Vorhaben eingestellten Wissenschaftler und Doktoranden. Die Mitarbeiter nutzen die Geräte, Labore und Infrastruktur des IOW und nahmen an vielen Expeditionen mit Forschungsschiffen in der Ostsee und im Nordatlantik teil. Dabei wurden auch Messungen auf Plattformen (FINO-II, TENATSO) durchgeführt. Weiterhin wurden Daten verschiedener Satellitensensoren verwendet, die frei zugänglich waren. Eine weitere wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Modellierung innerhalb von SOPRAN war das im IOW vorhandene Modellgrundgerüst GOTM.

Aufgrund von Visaproblemen konnte der iranische Doktorand im TP 1 erst im August 2010 am IOW eingestellt werden. Zu dem verzögerten Start kam noch hinzu, dass er sich nach einer eher ingenieurwissenschaftlichen Ausbildung die erforderlichen Grundkenntnisse der Physikalischen Ozeanographie und Meteorologie erst noch erarbeiten musste. Zu diesem verspäteten Start kam noch hinzu, dass das Interesse der Projektpartner anderer Teilprojekte an einem gekoppelten Ozean-Atmosphärenmodell gering war, da sich für diese herausgestellt hatte, dass sie ihre Fragestellungen ohne ein solches Modell besser bearbeiten konnten.

Aus der Literatur ist bekannt, dass verschiedene Phytoplanktonarten VHOC vor allem als Reaktion auf Licht-induzierten Stress produzieren. Darüber hinaus war beschrieben, dass einige (heterotrophe) Bakterienarten VHOC abbauen und als C-Quelle und/oder Energielieferant nutzen können. Diese Erkenntnisse wurden jedoch zum größten Teil in Laborexperimenten, bzw. mit Reinkulturen gewonnen. Inwiefern diese Organismen und Prozesse auch im natürlichen Habitat eine Rolle spielen, bzw. eindeutig differenzierbar sind, ist wichtig um letztlich die Bedeutung für den globalen Kreislauf der VHOC evaluieren zu können.

An den Untersuchungen im TP 3 waren 2 Mitarbeiter der IOW Grundausrüstung (Herbert Siegel, Monika Gerth sowie studentische Hilfskräfte) sowie der Projektwissenschaftler Dr. Ohde beteiligt. Die Mitarbeiter konnten die Geräte und Labors des IOW und der Tenatso Station benutzen. Da es für dieses Gebiet keine Untersuchungen von Schwebstoff und der Strahlungsverteilung in der Wassersäule bei Saharastaubeinträgen gab, waren Messungen bei Staubereignissen, die an Starkwindphasen gekoppelt sind, besonders wichtig. Es wurden Daten verschiedener Satellitensensoren verwendet, die frei zugänglich waren. Das IOW verfügte über umfangreiche Erfahrungen in der Meeresoptik und in der Auswertung von

Satellitendaten. Für die Bearbeitung konnten die langjährigen Erfahrungen des IOW auf dem Gebiet der Meeresoptik und der Fernerkundung genutzt werden. Die in SOPRAN I gewonnenen Daten und Ergebnisse waren Voraussetzung für SOPRAN II. Insbesondere erwiesen sich die optischen Messungen der Expeditionen mit FS L'Atalante und FS Islandia zwischen 2008 und 2009 als gute Grundlage für die Untersuchungen des Staubeinflusses auf die einfallende Sonnenstrahlung über und unter Wasser. Anfang 2012 wurde die CTD von FS Islandia mit PAR- und Trübungssensoren ausgerüstet und auf den monatlichen Ausfahrten eingesetzt. Außerdem konnten die an der TENATSO Station gemessenen Massenkonzentrationen des IfT Leipzig zur Identifizierung und Quantifizierung der Staubeinträge herangezogen werden. Mit ARGO-Floats des GEOMAR wurde der Zusammenhang zwischen Schwächungskoeffizienten in der Wassersäule und den atmosphärischen Staubeinträgen untersucht.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Schwerpunkte der praktischen Tätigkeiten waren schiffsgebundene Untersuchungen und Probenahmen sowie analytische Arbeiten in den IOW Laboren. Hierzu wurden im Projektzeitraum Messkampagnen geplant und realisiert. Alle Experimente, Expeditionen und Arbeiten in den Laboren konnten wie vorgesehen durchgeführt werden. Die Mesokosmen wurden während der Frühjahrsblüte im Küstenbereich der südlichen Ostsee (Warnemünde) und der nord-östlichen Nordsee (Bergen, Norwegen) eingesetzt. Ein weiterer Einsatz erfolgte in der zentralen Ostsee während der Meteor-Ausfahrt M87/4 im Juli 2013.

Es wurde aufgrund der in I.2 (TP I) dargestellten Probleme beschlossen, die Pläne für die Konstruktion eines gekoppelten 1D-Modells fallen zu lassen, und statt dessen das Hauptgewicht der Teilprojektarbeiten eng an die Parametrisierungsarbeiten von Carsten Eden anzupassen, und mit identischen idealisierten Modellkonfigurationen von GETM Effekte verschiedener Advektionsverfahren auf die Restratifizierung zu untersuchen.

Die in SOPRAN I (TP 3) begonnen Untersuchungen zum Einfluss des Saharastaubes auf die Strahlungsgrößen in der Wassersäule, die optisch aktiven Wasserinhaltsstoffe, die Phytoplanktonentwicklung, PAR und die euphotische Tiefe wurden fortgesetzt. Das umfasste die Auswertung von Strahlungsmessungen verschiedener Feldkampagnen sowie Labormessungen. Die Expeditionen in SOPRAN I hatten gezeigt, dass es sehr schwer ist mit fest geplanten Ausfahrten den Staubeinfluss zu erfassen, da Staubstürme nur sporadisch auftreten. Deshalb wurde in SOPRAN-II gemeinsam mit dem GEOMAR geplant, die CTD von FS Islandia mit PAR und Trübungssensoren auszurüsten. Laborabsorptionsmessungen von Saharastaub wurden geplant, um das Modell der Lichtschwächung in der Wassersäule zu verbessern. Satellitendaten frei verfügbarer Datenarchive sollten zur Bestimmung von Staubsturmstatistiken herangezogen werden. Ein weiterer Schwerpunkt war der Staubeinfluss auf die Windbestimmung aus Mikrowellenradardaten. Die SOPRAN II Daten stehen in der PANGAEA Datenbank zur Verfügung.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Zu Projektende waren die numerischen Arbeiten (TP 1) noch nicht vollständig bearbeitet, aber wichtige Erkenntnisse zum Einfluss der Advektionsverfahren konnten erzielt werden.

Erste Studien aus der Projektphase SOPRAN I (TP 2) konnten zeigen, dass die Variabilität der VHOC zum großen Teil durch Unterschiede in der autotrophen Biomasse, dominanten Vertretern der Phytoplankton-Gemeinschaft und physikalisch-chemischen Parametern beeinflusst wurde (Orlikowska & Schulz-Bull, 2009). Diese Effekte sollten in der Projektphase SOPRAN II näher untersucht werden, wobei dem Einfluss unterschiedlicher Lichtszenarien ein besonderes Augenmerk gewidmet werden sollte. Aus diesem Anlass wurden Mesokosmen entwickelt, die auf der Wasseroberfläche frei schwimmend, mit unterschiedlichen Folien bedeckt wurden, um die Transmission verschiedener Lichtqualitäten (mit/ohne UV-Strahlung) zu erlauben.

Im Auftriebsgebiet vor NW Afrika werden die Nährstoffe nicht nur durch Auftrieb sondern auch durch Saharastaub in die euphotische Zone eingetragen. Weiterhin beeinflusst der Saharastaub die einfallende Sonnenstrahlung in Atmosphäre und Wassersäule. Erhöhter Gehalt in der Atmosphäre reduziert die einfallende Sonnenstrahlung, was zu einer Abkühlung der Meeresoberfläche führen und damit Einfluss auf die Wassermassenzirkulation nehmen kann. Die ins Meer eindringenden Staubpartikel erhöhen die Absorption und Streuung in der Wassersäule. Die nährstoffstimulierte biologische Reaktion verändert neben dem Staubeinfluss den spektralen Strahlungstransport, was Auswirkungen auf die biogeochemischen Prozesse in der Wassersäule haben kann.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Enge Kooperation bestand mit den anderen Teilprojekten des SOPRAN Verbundes (Partner des Kooperationsvertrages).

Besonders intensiv wurde mit der Arbeitsgruppe mit Carsten Eden innerhalb des Teilprojektes 1 im Sinne eines Modellvergleiches zwischen MITgcm und GETM zusammengearbeitet. Während der Projektlaufzeit wurde im TP 2 eine engere Zusammenarbeit, z.B. durch gemeinsame Expeditionen und Experimente mit den Projektpartnern Seifert/Michaelis von der Universität Hamburg realisiert. Im TP 3 bestand enge Kooperation mit den Arbeitsgruppen am GEOMAR (Installation PAR-Sensoren auf FS Islandia, Auswertung von ARGO-Float-Daten), INDP (PAR-Sensoren), IfT (Massenkonzentration) sowie der Universität Hamburg (Unterstützung bei Installation von Strahlungssensoren auf der Atmosphärenstation CVAO).

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Teilprojekt 1

Mit GETM wurden für das von Fox-Kemper (2008) vorgeschlagene Szenario zur mesoskaligen Dynamik Simulationen durchgeführt und die numerische Vermischung dargestellt, siehe Abb. 1. Es ist geplant, die Abhängigkeit der Dicke der oberflächennahen durchmischten Schicht von der Gitterweite, den Advektionsschemata für Tracer und Impuls sowie von den mesoskaligen Parametrisierungen zu untersuchen, ein Effekt, der Auswirkungen auf den Gasaustausch durch die Oberfläche haben wird. Zunächst aber wurde ein Modellvergleichsexperiment für das von Fox-Kemper (2008) vorgeschlagene Szenario durchgeführt. Dazu wurden die Modelle der Hamburger Gruppe (MITgcm, Carsten Eden) und der Warnemünder Gruppe (GETM, Hans Burchard) miteinander verglichen, um sicherzustellen, dass die GETM-Ergebnisse, mit Hilfe derer die Mischungs- und Dissipationsanalyse durchgeführt werden soll, hinreichend repräsentativ sind. Es ergab sich, dass wie erwartet die Ergebnisse sehr stark von den gewählten Advektionsschemata abhängen, aber die prinzipielle Übereinstimmung der GETM-Ergebnisse mit den MITgcm-Ergebnissen gegeben ist. Abb. 2 zeigt die mit Hilfe von GETM simulierte zeitliche Evolution von Schichtung und Oberflächentemperatur.

In Abb. 3 ist schließlich die zeitliche Entwicklung der numerischen Vermischung und die numerische Dissipation für verschiedene Advektionsschemata. Es ist ersichtlich, dass P2-PDM eher geringe numerische Vermischung und Dissipation hervorruft, Superbee mittlere Werte, während WENO und MP5 eher höhere Raten nach sich ziehen.

Publikationen zu den Ergebnissen sind zur Zeit in Vorbereitung. Zwei methodische Arbeiten zur numerischen Vermischung sind in 2012 publiziert worden (Burchard, 2012; Burchard & Gräwe, 2012).

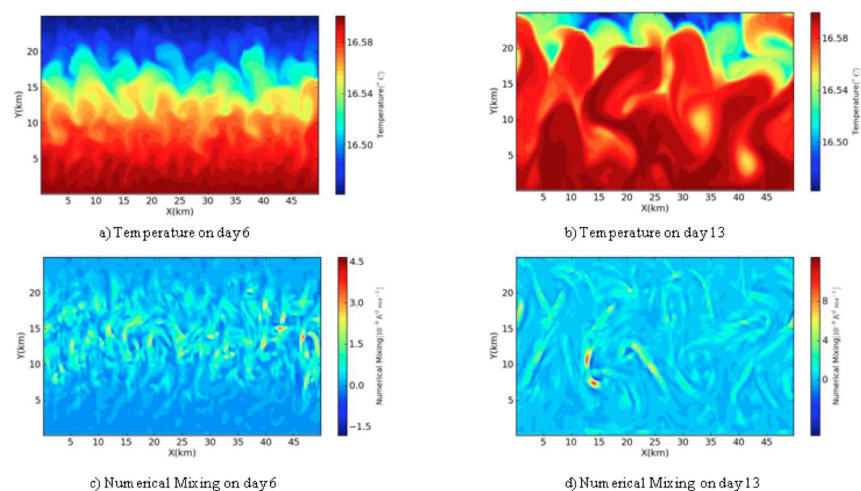


Abb. 1: GETM-Ergebnisse von Simulationen eines von Fox-Kemper (2008) beschriebenen Testfalls zur submesoskaligen Vermischung sechs Tage (a,c) und 13 Tage (b,d) nach Simulationsbeginn. Das Modellgebiet hat einen flachen Boden, nach oben Norden und

Süden hin feste Wände und nach Osten und Westen hin periodische Randbedingungen. In a) und b) ist die Oberflächentemperatur gezeigt und in c) und d) die numerische Vermischungsrate nach Burchard und Rennau (2008) an der Oberfläche. Man erkennt gut die erhöhte numerische Vermischung entlang der Fronten.

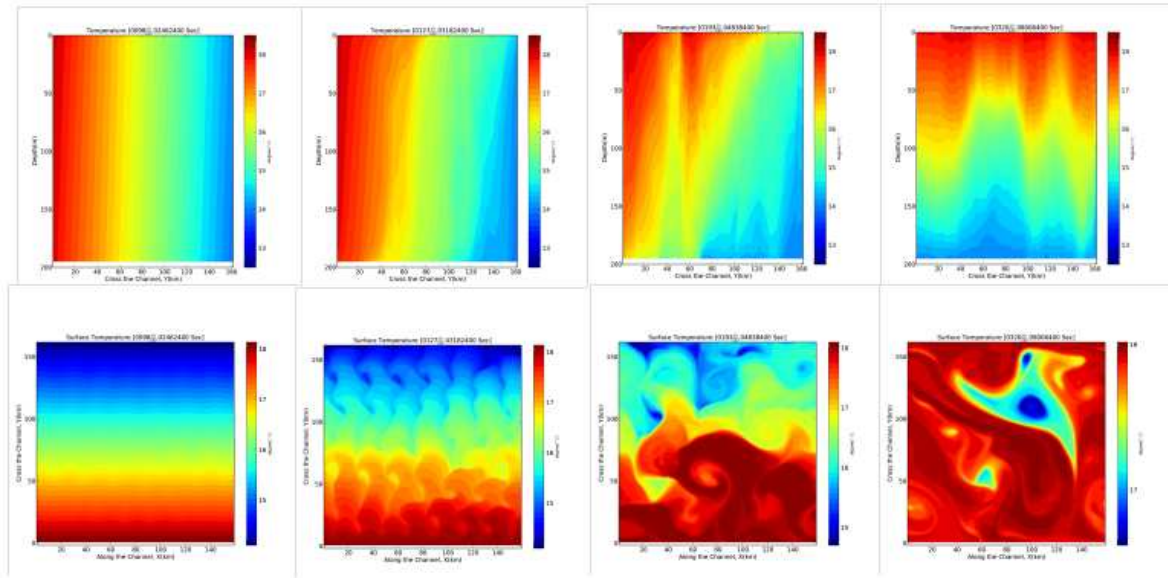
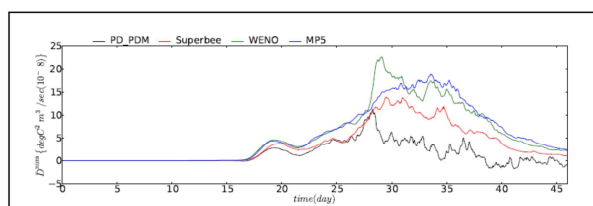
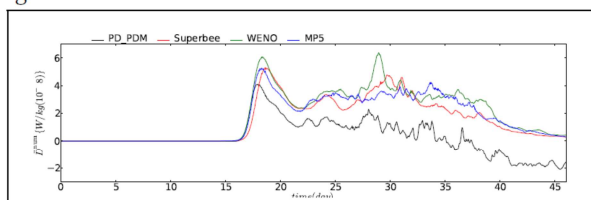


Abb. 2: Barokline Instabilitäten in der durchmischten Oberflächenschicht. Obere Reihe: Temperaturschichtung auf einer Transekte quer zum Kanal. Untere Reihe: Oberflächentemperatur. Die Abbildungen zeigen jeweils Ergebnisse nach 28, 37, 59 und 93 Tagen (von links nach rechts). Schön zu sehen ist die starke Zunahme der räumlichen Skala mit der Zeit.



(a) Volume average numerical mixing



(b) Volume average numerical dissipation

Abb. 3: Volumen-integrierte numerische Vermischungsrate (oben) und numerische Dissipation (unten) für das Fox-Kemper (2008) Experiment für verschiedene Advektionsschemata.

Teilprojekt 2

Die Mesokosmen (Abb. 1) wurden während der Frühjahrsblüte im Küstenbereich der südlichen Ostsee (Warnemünde) und der nord-östlichen Nordsee (Bergen, Norwegen) eingesetzt. Ein weiterer Einsatz erfolgte in der zentralen Ostsee während der Meteor-Ausfahrt M87/4 im Juli 2013. Dabei wurden jeweils 13 verschiedene VHOC (Konzentrationen und Kohlenstoff-

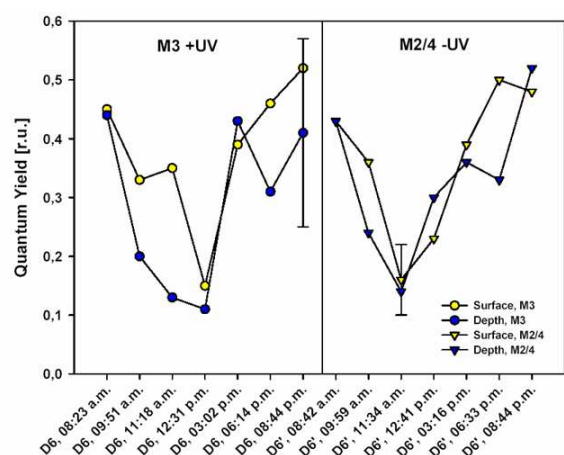


Abb. 1: Für die Projektphase SOPRAN entwickelter Mesokosmos mit gasdichter Haube (A). Einsatz in Bergen, Norwegen (2011).

Isotopenverhältnisse) sowie biologische Parameter (Abundanzen und Aktivitäten von Phytoplankton, autotrophe und heterotrophe Bakterien) bestimmt.

Wesentliche Ergebnisse dieser Studien waren, dass - entgegen der Erwartungen - in den untersuchten, natürlichen Systemen der Einfluss der UV-Strahlung sowohl auf die Aktivität der Organismen als auch auf die Konzentration und die Kohlenstoffisotopie der VHOC zu vernachlässigen war. Die autotrophen Organismen wiesen eindeutige, diurnale Zyklen auf, die durch stark reduzierte physiologische Aktivität während höchster Strahlungsintensitäten charakterisiert war (Abb. 2A; Lipsewers, 2011). Dieser Effekt war jedoch gleichermaßen in den Mesokosmen mit und ohne UV-Strahlung zu beobachten.

Abb.2. Die tageszeitliche Änderung im photosynthetischen quantum yield (Verhältnis F_v/F_m) in den Wassertiefen $z=0-1$ cm (surface) und $z=20$ cm (depth) der Mesokosmen mit UV (M3) und ohne UV (M2/4).



Die VHOC waren ebenso nicht durch die An- oder Abwesenheit von UV-Strahlung beeinflusst (Köpke, 2011). Jedoch wies ihre zeitliche Variabilität teilweise diurnale Zyklen auf, die eindeutig der biologischen Produktion zugewiesen werden konnten. Darüber hinaus konnte aufgrund der Konzentrationsunterschiede der verschiedenen VHOC in Verhältnis zu den tageszeitlichen Änderungen und der Korrelationen zu den biologischen Parametern eine Kategorisierung vorgenommen werden (Abb. 3; Orlikowska et al., in prep.): Die erste Gruppe von VHOC (z.B. $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) wies konstante Konzentrationen während jedes Experimentes auf, welches eine geringe bis gar keine Abhängigkeit dieser VHOC von biologischen Prozessen vermuten lässt. Eine zweite Gruppe (z.B. CH_3I) zeigte distinkte diurnale Zyklen, die jedoch nicht eindeutig durch biologische oder meteorologische Parameter erklärbar war. Daraus resultiert, dass diesen Substanzen wesentlich komplexere Prozesse zu Grunde liegen. Die letzte Gruppe (z.B. CHBr_3) korrelierte stark mit der Variabilität autotropher und heterotropher Aktivität, was eine starke biologische, insbesondere autotrophe Regulation dieser VHOC impliziert.

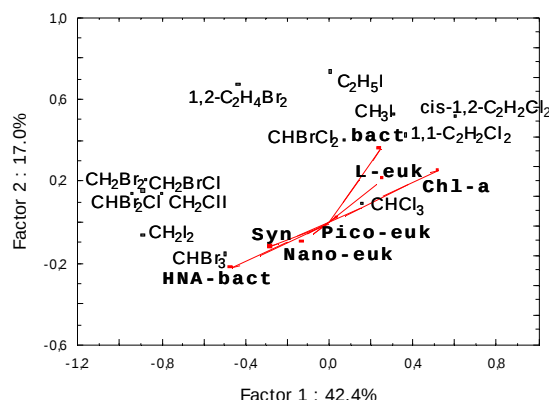


Abb. 3. PCA der Variabilität von VHOC und biologischen Parametern des Mesokosmen-Experiments in der südlichen Ostsee (2011).

In der Literatur wird die Produktion von VHOC häufig anhand von Indikatoren für autotrophe Biomasse normiert und beschrieben. Dass dieser Zusammenhang in Umweltproben nur bedingt funktioniert, wurde in den Mesokosmenstudien und während der Ausfahrten in die zentrale Ostsee offensichtlich (data not shown). Während der Projektlaufzeit konnte aber gezeigt werden, dass die Kohlenstoff-Isotopensignatur der VHOC eine sehr gute analytische Methode darstellt, um die Quellen von z.B. Bromoform näher zu bestimmen und darüber hinaus die räumliche und/oder zeitliche Variabilität differenzierter beschreiben zu können. Beispielsweise wies Bromoform aus Umweltproben, in denen Makroalgen die dominanten autotrophen Organismen darstellten einen wesentlich geringeren Anteil an ^{13}C -Isotopen auf, als Proben in denen Diatomeen dominierten (Abb. 4; Orlikowska, Bahlmann, et al., in prep.). Während der Projektlaufzeit konnte dadurch – in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern Seifert / Michaelis – eine umfassende Datengrundlage zur Quellsignatur von Bromoform geschaffen werden, die u.a. in biogeochemische Modelle während SOPRAN3 implementiert werden soll. Des Weiteren werden Experimente mit Umweltproben, die während SOPRAN3 durchgeführt werden, die Veränderung der Isotopensignatur in Abhängigkeit von verschiedenen Blütenstadien näher untersuchen, um die darunter liegenden Prozesse besser zu verstehen. Die in den Experimenten zu ermittelnden Produktionsraten werden helfen, aktuelle Flussberechnungen (Ziska et al., 2013) von VHOCs in die Atmosphäre zu evaluieren.

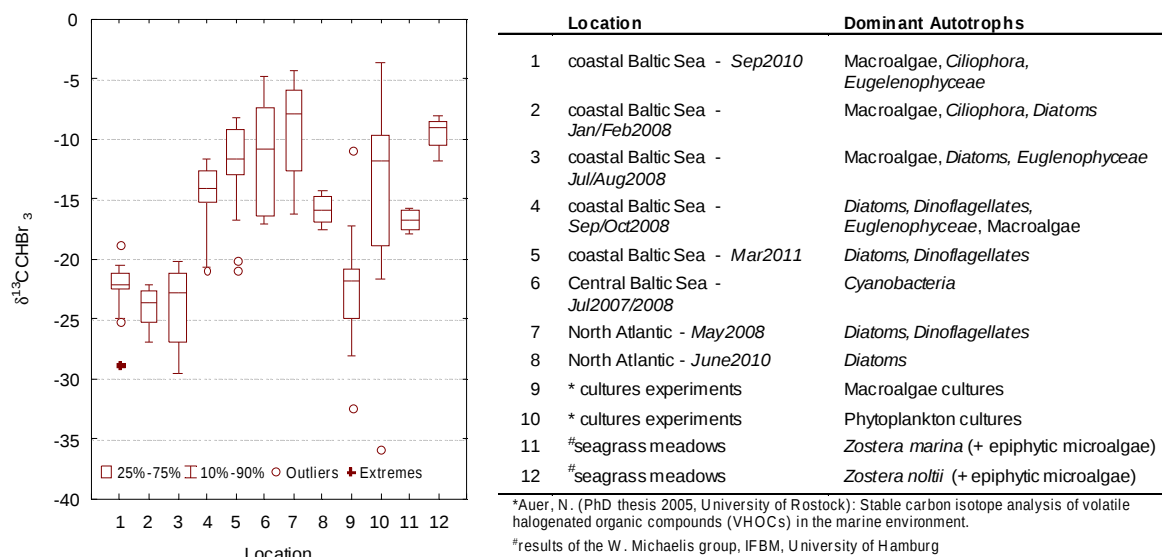


Abb. 4. Zeigt die $\delta^{13}\text{C}$ Signatur von Bromoform in Umweltproben von verschiedenen Standorten und von Kulturexperimenten.

Interessanterweise konnte während der Mesokosmenexperimente gezeigt werden, dass beim Vorhandensein eines dominanten Produzenten keine tageszeitlichen Änderungen in der Kohlenstoffisotopie festzustellen sind (z.B. in Bergen, Norwegen), während in Proben mit einer diversen, pelagischen Phytoplanktongemeinschaft die Kohlenstoffisotopie von Bromoform tageszeitliche Veränderungen bemerkbar sind, die höchst wahrscheinlich auf Auftreten unterschiedlicher Produzenten zurückzuführen sind (data not shown). Starke Änderungen in der Kohlenstoffisotopie von Bromoform konnten ebenfalls während der Ausfahrten in die zentrale Ostsee beobachtet werden. Dabei lassen starke Änderungen in den atmosphärischen Werten (s. Projektpartner Seifert / Michaelis) vermuten, dass zu mindestens partiell auch Bakterien durch Abbau den Fluss von Bromoform in die Atmosphäre beeinflussen (Orlikowska, Bahlmann, et al., in prep.).

Um den Einfluss des bakteriellen Abbaus auf den Export von VHOCs vom Oberflächenwasser in die Atmosphäre näher zu beleuchten, wurden an verschiedenen Standorten (küstennahe Gewässer der Ost- und Nordsee, zentrale Ostsee) Inkubationsexperimente durchgeführt. Dabei sollten durch Zugabe von (teilweise markiertem) Iodmethan oder Bromoform und deren Konzentrationsänderungen über die Zeit die potentiell beteiligten Organismen über molekular-biologische Methoden anhand des phylogenetischen Markers der 16S rRNA identifiziert werden. Diese Experimente wiesen darauf hin, dass zu mindestens während kürzerer Inkubationszeiten von bis zu einer Woche, die bakteriellen Gemeinschaften in der Ostsee nicht am Abbau von Bromoform beteiligt waren (data not shown). Dagegen konnten durch Zugabe von Iodmethan einige Bakterien stimuliert werden, deren phylogenetische Zuordnung (z.B. verwandt zu bekannten Vertretern methylotropher Bakterien) den Abbau von Iodmethan im Oberflächenwasser der Ostsee impliziert (Abb. 5).

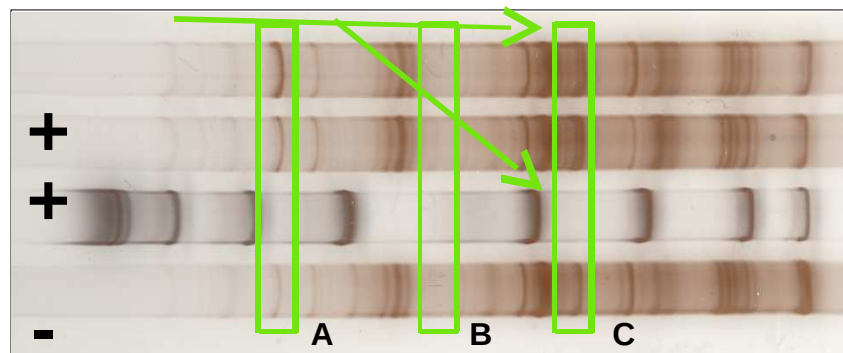


Abb. 5: Experimente mit Umweltproben aus der Ostsee zeigen die Stimulation von einigen Bakterien (A: *Methylophilus* sp., B: *Amphrita japonica*, C: Identität nicht geklärt) nach 6-tägiger Inkubation mit (+) und ohne (-) Zugabe von Iodmethan.

Um den direkten Nachweis zu erbringen, dass diese Organismen Iodmethan abbauen und das dabei freigesetzte C-Atom in die Biomasse eingebaut wird, wurden Inkubationsexperimente mit ^{13}C -markierten Substrat durchgeführt und anhand von RNA-stable isotope probing Analysen untersucht. Diese Experimente zeigen allerdings, dass nur sehr wenige Organismen (1-2 taxa) Iodmethan in ihre Nukleinsäuren einbauen (data not shown, Stolle et al., in prep.). Gerade durchgeführte Experimente mit Umweltproben nach der Frühjahrsblüte, die den bakteriellen Abbau von Iodmethan bestätigen konnten, werden dabei helfen, die Identität bakterieller Iodmethan-Abbauer zu klären. Die dabei gewonnen Abbauraten werden die Relevanz dieses Prozesses im Kontext von aktuellen Ozean-Atmosphäre Flussberechnungen (Ziska et al., 2013) aufweisen.

Teilprojekt 3

1. Biologische Reaktion auf Küstenauftrieb und Staubeintrag (Ohde und Siegel, 2010):

Die statistische Analyse der biologischen Reaktion der Meeresumwelt auf Nährstoffeinträge durch Küstenauftrieb und Staub anhand von Satellitendaten hat gezeigt, dass der Auftrieb das Wachstum des Phytoplanktons vor NW Afrika treibt und damit auch die saisonale Variabilität der Chl-a-Konzentration bestimmt. Küstenparalleler Windstress, der den Küstenauftrieb erzeugt, erklärte 24% der Varianz der Chl-a-Konzentration im Winter und Frühjahr. Die biologische Reaktion erfolgte mit einer Verzögerung von bis zu 16 Tagen. Da der Zusammenhang zwischen Staubeintrag und biologischer Reaktion statistisch nicht eindeutig geklärt werden konnte, wurde nach erhöhten Chl-a-Konzentrationen unmittelbar nach starken Staubstürmen gesucht. Bei diesen Ereignissen sollte der küstenparallele Windstress konstant oder abfallend sein, um den Nährstoffeintrag durch Küstenauftrieb auszuschließen. Zwischen 2000 und 2008 wurden 53 starke Staubstürme gefunden, von denen 6 das obige Kriterium erfüllten. Die Chl-a-Konzentrationen erhöhten sich zwischen 0.3 und 2.4 mg m^{-3} innerhalb von 8 bis 16 Tagen.

2. Einfluss von Saharastaub auf die PAR oberhalb der Wasseroberfläche

Strahlungsmessungen im Untersuchungsgebiet bildeten die Grundlage für die Untersuchung der Wirkung von Staub auf die Stärke (Magnitude-Effekt) und die spektrale Verteilung (spektraler Effekt) der einfallenden Bestrahlungsstärke und auf PAR im Vergleich zu Wolken.

3. Saharastaubeinfluss auf die Magnitude der PAR (Ohde und Siegel, 2012)

Drei atmosphärische Bedingungen wurden betrachtet: bewölkter Himmel, bei dem sich die Bestrahlungsstärke in Vergleich zu einem klaren Himmel verringert oder erhöht, sowie Himmel mit Staubeinfluss. Wolken verringerten oder erhöhten die PAR je nach Wolkentyp um bis zu 80% bzw. 31%. Strahlungsmessungen bei zwei Staubstürmen 2008 und 2009 zeigten, dass der Staubeinfluss kleiner im Vergleich zu den Wolken war. Die PAR reduzierte sich zwischen 4% und 12%, was nur 6% und 15% der Verringerung durch Wolken entspricht. Da diese Ergebnisse nur Momentaufnahmen sind, wurde eine Beziehung zwischen PAR und AOD_{dust} abgeleitet. PAR reduziert sich um fast 1,2% pro Anstieg von etwa 0,1 in AOD_{dust} . Das ergab für den stärksten Staubsturm im Juli 2008 mit einer AOD_{dust} von 2,64 eine Verringerung von PAR um etwa 32%. Für die Zeitreihe von AOD_{dust} der Jahre 2008 und 2009 ergibt sich eine Verringerung von PAR vor allem während der sporadisch auftretenden Stürme im Frühjahr und Winter, sowie während lang anhaltenden Staubereignissen im Sommer und Herbst.

4. Spektraler Effekt des Staubes auf die PAR (Ohde und Siegel, 2012)

Staubstürme verändern auch die spektrale Zusammensetzung der einfallenden Sonnenstrahlung durch die höhere Absorption im blauen Spektralbereich, was Auswirkungen auf das Phytoplankton haben könnte.

Der Staubeinfluss auf die spektrale Verteilung der einfallenden Bestrahlungsstärke war kleiner als der von Licht schwächenden Wolken. Staub bewirkte eine maximale Abweichung von ca. 7% und Wolken bis zu 31%. Bei Wolken, die die einfallende Bestrahlungsstärke erhöhen, bewirkt die Gegenwart von Staub eine erhöhte spektrale Wirkung hauptsächlich im blauen Spektralbereich. Für den spektralen Effekt der verschiedenen atmosphärischen Bedingungen wurde Parametrisierungen abgeleitet, die abhängig sind von der Wellenlänge und von Normierungsfaktoren, die die Wirkung von Wolken und atmosphärischer Staub auf die einfallende Bestrahlungsstärke beschreiben. Mit den Parametrisierungen wurde der Einfluss der spektralen Effekte auf PAR bestimmt. In Vergleich zu PAR eines klaren Himmels war der Effekt für alle atmosphärischen Bedingungen in der Größenordnung wenige Prozent.

5. Einfluss von Saharastaub auf die PAR in der Wassersäule (Ohde und Siegel, 2012)

Der Einfluss von Saharastaub auf die Höhe und die spektrale Verteilung von PAR in der Wassersäule ist abhängig von der Wellenlänge, der Wassertiefe und vom optischen Wassertyp. Auch das Verhältnis von Wolken zu Staub und der Wolkentyp sind wichtige Einflussgrößen. Staub reduzierte die PAR in der Wassersäule im Vergleich zu einem klaren Himmel. Der Einfluss war in den Küstengebieten kleiner als in der offenen See infolge der unterschiedlichen optischen Wassereigenschaften. Im Ozeanwasser wird die spektrale Modifikation von PAR in bestimmten Wassertiefen kompensiert.

6. Einfluss von Saharastaub auf optische Wassereigenschaften

Die spezifischen Absorptionskoeffizienten, die Korngröße und die mineralische Zusammensetzung verschiedener Staubproben wurden bestimmt. Die Korngrößen der einzelnen Staubproben von Mindelo waren sehr ähnlich mit maximalen Häufigkeiten zwischen 22 und 25 μm . In einer Probe aus dem Küstenbereich vor NW-Afrika waren Korngrößen von 48 μm dominant. Die spezifischen Absorptionskoeffizienten erhöhten sich im kurzwelligen Spektralbereich. Aus den Absorptionskoeffizienten, der in-situ bestimmten Schwebstoffvariation und modellierter Schwächungskoeffizienten wurden die abwärts gerichtete Bestrahlungsstärke und die euphotische Tiefe in die Wassersäule während eines Staubevents modelliert. Der Einfluss war im kurzwelligen Bereich aufgrund der spektralen Absorptionseigenschaften des Staubes größer als im langwelligen Bereich.

7. Einfluss von Saharastaub auf Satellitendatenprodukte (Ohde 2010)

Saharastaub beeinflusst die Ableitung der Windgeschwindigkeit aus Satellitendaten im Mikrowellenbereich. Die Abweichung der abgeleiteten Windgeschwindigkeit von der wahren erhöht sich mit Zunahme der Mikrowellenfrequenz und der Stärke der Staubstürme (Menge an grobem Staub). Starke Stürme in Küstengebieten können einen mittleren relativen Fehler bei der Bestimmung der Windgeschwindigkeit von 16.3% bei 10,7 GHz und von 20.3% bei 37 GHz verursachen. Über der offenen See waren die Fehler mit 3,7% bei 10,7 GHz und mit 11,9% bei 37 GHz kleiner.

8. Ergebnisse aus Kooperationen mit anderen Teilprojekten

Die CTD des FS Islandia wurde Anfang 2012 gemeinsam mit dem GEOMAR durch PAR- und Trübungssensoren erweitert und während der Monitoringfahrten eingesetzt. Das PAR-Sensorsystem erfasst die PAR Verteilung in der Wassersäule mit paralleler Oberflächenreferenz. Gemeinsam mit dem GEOMAR, IfT und INDP wurden ARGO-Float-Daten des Schwächungskoeffizienten c ausgewertet. Maxima in verschiedenen Tiefen konnten im Oberflächenwasser einem Chlorophyllfilament, in 30m - 80m einer Subsurface-Chl-a-Schicht und in 200m - 400m resuspendierten Partikel zugeordnet werden.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die mit Abstand wichtigste Position (ca. 75%) des Vorhabens waren die Kosten für die drei im Projekt beschäftigten Wissenschaftler (Postdoc, E13). Dr. Anna Orlikowska, Dr. Thomas Ohde und Dr. Christian Stolle.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Alle durchgeführten Arbeiten waren zur Erreichung der Projektziele notwendig. Die Arbeitspläne konnten im Wesentlichen eingehalten werden (s. I.2 TP1). Die geleistete Arbeit war den Erfordernissen angemessen und die erzielten Resultate entsprachen den Projektzielen und konnten publiziert werden. Die Daten sind in die PANGAEA Datenbank eingegangen.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die in den Teilprojekten erzielten Ergebnisse sind die Grundlage für weitere Untersuchungen in SOPRAN III. Alle Antragsteller sind auch mit Teilprojekten in SOPRAN III vertreten.

Die Ergebnisse des IOW zur Problematik von klimarelevanten Spurengasen aus in der marinen Umwelt dienen der nationalen und internationalen Politikberatung (IPCC).

Die im Teilprojekt 1 erzielten Ergebnisse werden von den Kooperationspartnern genutzt (z.B. Modellierung) und sind die Grundlage für die weiteren Untersuchungen in SOPRAN III (Eden/Burchardt).

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Auf der internationalen SOLAS Konferenz im Februar 2012 wurde ein starkes Interesse an den Ergebnissen der IOW Arbeitsgruppen signalisiert. Die Planungen (national und international) für die dritte SOLAS-SOPRAN Phase beruhen auf wissenschaftlichen Ergebnissen allen an den Themen arbeitenden Instituten und Arbeitsgruppen. Der Stand der Wissenschaft ist ausführlich in den Anträgen zu SOPRAN-III dargestellt. Die Methoden zur Quantifizierung numerischer Vermischung und Dissipation werden zurzeit von anderen Gruppen in ihre Modelle implementiert (z.B. am Woods Hole Oceanographic Institute, WHOI, in das Modell ROMS).

Neuere Erkenntnisse wurden insbesondere in der organischen Halogenchemie erzielt; es wurden hohe Konzentrationen atmosphärischen BrO-Konzentrationen beobachtet, die vermutlich einen bisher unterschätzten Einfluss auf atmosphärische Prozesse haben (englischer SOLAS Beitrag).

Das französische Laboratoire d'Aerologie plant ähnliche Untersuchungen ähnlich den im TP 3 Experimenten in der Bucht von Marseille durchzuführen.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- *Artikel in rezensierten Zeitschriften:*

Burchard, H., Quantitative analysis of numerically induced mixing and dissipation in discretisations of shallow water equations, *International Journal of Geomathematics*, 3, 51-65, 2012.

Burchard, H., and U. Gräwe, Quantification of numerical and physical mixing in coastal ocean model applications. In: Ansorge, R., H. Bijl, A. Meister, and T. Sonar (eds.): *Oberwolfach workshop: Recent developments in the numerics of non-linear hyperbolic conservations laws and their use in science and engineering*. Springer, Notes on Numerical Fluid Mechanics and Multidisciplinary Design, 120, 89-103, 2012.

Burchard, H., and H. Rennau (2008): Comparative quantification of physically and numerically induced mixing in ocean models, *Ocean Modelling* 20, 293-311.

Fox-Kemper, B., F. Ferrari and R. Hallberg (2008): Parameterization of mixed layer eddies. Part I: Theory and diagnosis. *J. Phys. Oceanogr.* 38, 1145-1165.

Ohde, T., Siegel, H., *Continental Shelf Research*, 30(9), 1108-1119, 2010, DOI: 10.1016/j.csr.2010.02.016.

Ohde, T., *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 31(10), 1225-1244, 2010, DOI: 10.1007/s10762-010-9695-z.

Ohde, T., Siegel, H., *Tellus B*, 64, 17160, 2012, DOI: 10.3402/tellusb.v64i0.17160.

Ohde, T., Siegel, H., *Advances in Oceanography and Limnology*, 3(2), 99-131, 2012, DOI:10.1080/19475721.2012.716793.

Ohde, T., Siegel, H., *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, accepted 2012.

Orlikowska, A., Stolle, C., Pollehne, F., Schulz-Bull, D., Schulz-Bull, D. (in preparation for submission): – data of mesocosm experiments in coastal Baltic Sea and Bergen, Norway.

Orlikowska, A., Bahlmann, E., Stolle, C., Seifert, M., Pollehne, F., Jürgens, K., Schulz-Bull, D. (in preparation for submission): – data of $\delta^{13}\text{C}$ signature of bromoform in surface water and atmosphere of the Baltic Sea.

Stolle, C., Orlikowska, A., Pollehne, F., Schulz-Bull, D., Jürgens, K. (in preparation for submission): - data of bacterial turnover of iodomethane (rates and identity).

Ziska, F., Quack, B., Abrahamsson, K., Archer, S. D., Atlas, E., Bell, T., Butler, J. H., Carpenter, L. J., Jones, C. E., Harris, N. R. P., Hepach, H., Heumann, K. G., Hughes, C., Kuss, J., Krüger, K., Liss, P., Moore, R. M., Orlikowska, A., Raimund, S., Reeves, C. E., Reifenhäuser, W., Robinson, A. D., Schall, C., Tanhua, T., Tegtmeier, S., Turner, S., Wang, L., Wallace, D., Williams, J., Yamamoto, H., Yvon-Lewis, S., and Yokouchi, Y (2013): Global sea-to-air flux climatology for bromoform, dibromomethane and methyl iodide, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, DOI:10.5194/acpd-13-5601-2013.

- *Eingereichte und geplante Veröffentlichungen:*

T. Ohde, H. Siegel, Ed. by V. Barale, Springer Verlag, submitted, 2012.

- *Weitere Veröffentlichungen:*

Köpke, S. (Master thesis 2011, University of Rostock): Produktion von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen durch Algen aus der Ostsee bei unterschiedlichen Umweltbedingungen.

Lipsewers, T. (Master thesis 2011, University of Rostock): The development of a natural pelagic microalgae community under different UV-radiation in enclosed experimental setups.

Cunliffe, M., Engel, A., Frka, S., Gašparović, B., Guitart, C., Murrell, J.C., Salter, M., Stolle, C., Upstill-Goddard, R., Wurl, O. (2013); Sea surface microlayers: a unified physicochemical and biological perspective of the air-ocean interface; Progress in Oceanography; DOI: 10.1016/j.pocean.2012.08.004.

van Pinxteren, M., Müller, C., Iinuma, Y., Stolle, C., Herrmann, H. (2012); Chemical characterization of dissolved organic compounds from coastal sea surface microlayers (Baltic Sea, Germany); Environ. Sci Technol.; DOI: 10.1021/es204492b.

Stolle, C., Labrenz, M., Meeske, C., Jürgens, K. (2011); Bacterioneuston community structure in the southern Baltic Sea and its dependence on meteorological conditions; Appl. Environm. Microbiol.; DOI: 10.1128/AEM.00042-11.

- *Konferenzbeiträge/Präsentationen:*

Orlikowska, A., Stolle, C., Pollehne, F., Jürgens, K., Schulz-Bull, D. (2011): Production of volatile halogenated organic compounds (VHOCs) in coastal Baltic Sea surface waters during a short term mesocosm experiment; oral presentation; 8-th BSSC, St. Petersburg.

Orlikowska, A., Stolle, C., Pollehne, F., Jürgens, K., Schulz-Bull, D. (2011): Behaviour of VHOCs in a coastal sea surface during a short term mesocosm experiment; poster presentation; EGU, Vienna.

Orlikowska, A., Stolle, C., Pollehne, F., Jürgens, K., Schulz-Bull, D. (2012): Dynamics of halocarbons in surface water during a short term mesocosm experiment, SOLAS conference, Cle Elum, Washington State.

Orlikowska, A., Stolle, C., Pollehne, F., Jürgens, K., Schulz-Bull, D. (2012): Delta ^{13}C signatures of bromoform in the sea water, SOPRAN meeting, Kiel.

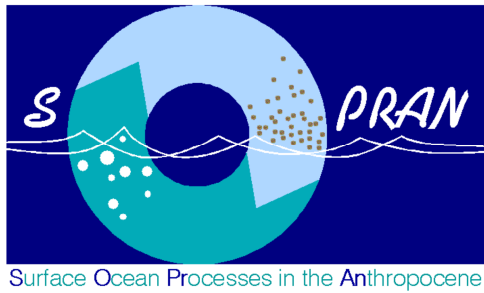
Schulz-Bull, D., Orlikowska, A. (2012): Biogeochemistry and carbon isotope determination of natural and anthropogenic volatile halocarbons in seawater, Ocean Sciences Meeting TOS/ASLO/AGU, Salt Lake City.

Schulz-Bull, D., Orlikowska, A. (2012): Delta ^{13}C signatures of bromoform in the sea water, SOLAS conference, Cle Elum, Washington State.

Stolle, C., Orlikowska, A., Pollehne, F., Jürgens, K., Schulz-Bull, D. (2012): Encompassing biological regulation of halocarbon dynamics in Baltic Sea surface waters during short term mesocosm experiments; SOPRAN meeting Kiel.

Stolle, C., Orlikowska, A., Pollehne, F., Schulz-Bull, D., Jürgens, K. (2012): Photoautotrophic production and heterotrophic decomposition of climate-relevant halocarbons in Baltic and North Sea surface waters; ISME, Copenhagen.

Stolle, C., Orlikowska, A., Pollehne, F., Schulz-Bull, D., Jürgens, K. (2013): Bacterial turnover of iodomethane - a climate-relevant trace gas - in Baltic and North Sea surface waters; VAAM, Bremen.



ABSCHLUSSBERICHT AWI

(TP 01, 02)

FKZ 03F0611C

Anja Engel
Christoph Völker
Dieter Wolf-Gladrow

Alfred Wegener Institut für Polar- und Meeresforschung
Am Handelshafen 12
27515 Bremerhaven

cvoelker@awi-bremerhaven.de
dwolf@awi-bremerhaven.de
aengel@awi-bremerhaven.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel TP 01: Effects of climate change on the emission of biogenic primary organic aerosols from marine systems. TP 02: N ₂ -fixation, Fe and P in the tropical Atlantic: from local process understanding to large-scale prediction.		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Engel, Anja Völker, Christoph	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.01.2013	
	6. Veröffentlichungsdatum 31.07.2013	
	7. Form der Publikation Schlussbericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung Am Handelshafen 12 27515 Bremerhaven	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen 03F0611C	
	11. Seitenzahl 11	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben	
	14. Tabellen 0	
	15. Abbildungen 3	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung TP 01: Es wurden verschiedene Hypothesen zur Bildung und Zusammensetzung des marinen Oberflächenfilms getestet, und es wurde gezeigt, dass der Oberflächenfilm in Systemen mit biologischer Aktivität dicker ist und mehr Gelpartikel beinhaltet. Ansteigende CO ₂ Konzentrationen im Meerwasser führen zu einer Veränderung der Gelpartikelkonzentration und erhöhen den mikrobiellen Stoffumsatz im Oberflächenfilm. Dabei verringert sich vor allem der Anteil proteinhaltiger Gele des Oberflächenfilms. TP 02: Die Stickstofffixierung im tropischen Ostatlantik wird von einem komplizierten Wechselspiel von Eisen- und Phosphorlimitierung bestimmt. Diese wiederum wird stark vom dem Vorhandensein organischer Liganden für Eisen bestimmt. Staub spielt dabei eine doppelte Rolle als Quelle von Eisen, aber auch als Senke durch Adsorption und Aggregation. Dreidimensionale Modelle für die Eisenspeziation unter Einbeziehung schneller Redox-Prozesse wurden entwickelt und mit Daten verglichen. Es wurden Hypothesen für die Rolle organischer Substanzen (Gelbstoffe und eisenbindende Liganden) entwickelt, die in der abschließenden Synthesephase von SOPRAN getestet werden sollen.		
19. Schlagwörter		
20. Verlag	21. Preis	

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report		
3. title TP 01: Effects of climate change on the emission of biogenic primary organic aerosols from marine systems. TP 02: N ₂ -fixation, Fe and P in the tropical Atlantic: from local process understanding to large-scale prediction.			
4. author(s) (family name, first name(s)) Engel, Anja Völker, Christoph		5. end of project 31.01.2013	
		6. publication date 31.07.2013	
		7. form of publication Final report (Schlussbericht)	
8. performing organization(s) (name, address) Alfred-Wegener-Institut, Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung Am Handelshafen 12 27515 Bremerhaven		9. originator's report no.	
		10. reference no. 03F0611C	
		11. no. of pages 11	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		13. no. of references	
		14. no. of tables 0	
		15. no. of figures 3	
16. supplementary notes			
17. presented at (title, place, date)			
18. abstract TP 01: Different hypotheses on the formation and the constituents of marine surface films were tested. It was shown that surface films are thicker and contain more gel-like particles in the presence of biological activity. Increasing concentrations of CO ₂ lead to a change in the concentration of gel particles and increase microbial turnover rates. The fraction of protein-containing gels decreases therewith. TP 02: Nitrogen fixation in the eastern tropical Atlantic is determined by a complicated interaction of iron and phosphorus limitation. This interaction in turn depends strongly on the presence of organic iron-binding ligands. Dust plays a double role as source of iron and as sink through adsorption and aggregation. Three-dimensional models for iron speciation including fast redox processes were developed and compared with data. Hypotheses for the role of organic substances like colored dissolved organic matter and ligands were developed and will be tested in the final synthesis phase of SOPRAN.			
19. keywords			
20. publisher		21. price	

SCHLUSSBERICHTE

TP 01: „Effects of climate change on the emission of biogenic primary organic aerosols from marine systems”, A. Engel

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Das Projekt 03F0611C_01 untersucht Effekte des Klimawandels auf die biogeochemische Zusammensetzung des Oberflächenfilms im Ozean und auf die Emission von primären organischen Aerosolen (POA) von marinen Systemen.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die während SOPRAN I durchgeführten Studien zeigten, dass globale anthropogene Veränderungen wie Ozeanversauerung und ansteigende Temperatur, die Produktion organischer Verbindungen an der Meeresoberfläche verändern. Dies führte zu der Hypothese, dass Veränderungen in der Produktion und Zusammensetzung organischer Materie sich auch auf die Akkumulation dieser Verbindungen im Oberflächenfilm auswirken und als Folge die Emission organischer Wolkenbildungskerne (cloud condensation nuclei; CCN) beeinflussen könnten. Die potentiell daraus resultierenden Veränderungen in den Wechselwirkungen zwischen Ozean und Atmosphäre gaben Anlass, diese Prozesse in der zweiten Phase der Verbundförderung gezielt zu untersuchen. Das TP01 wurde in Zusammenarbeit mit verschiedenen Partnern des SOPRAN Verbundes durchgeführt. In 2011, beteiligte sich das TP01 an einer Mesokosmosstudie im Raunefjord in Bergen. In 2012, wurden zwei umfangreiche Feldstudien an Bord der Forschungsschiffe Polarstern (zentrale Arktis) und Meteor (östlicher Südpazifik) durchgeführt.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Vorbereitungen: Die Doktorandenstelle wurde zum 1.März 2010 mit Frau Luisa Galgani besetzt. Von März- August 2012 wurden zunächst Systeme für die Beprobung des Oberflächenfilms (Glasplattentechnik) und der primären Aerosole (Blasenkammer) entwickelt. Die Systeme wurden während eines Laborexperimentes in den Monaten September-Dezember 2010 umfangreich getestet. Dabei wurde die Anreicherung von organischen Substanzen (Gelpartikeln, hochmolekulare Zuckerverbindungen, Aminosäuren, Lipiden, DOC, TOC, CDOM) sowie von Bakterien im Oberflächenfilm und in primären Aerosolen untersucht. Die Produktion des organischen Materials erfolgte in Kulturen der marinen Diatomee *Thalassiosira weissflogii* unter Wachstumsbedingungen mit veränderter

CO₂ Konzentration (180, 380, 780 ppm). Die Studie wurde in der Fachzeitschrift *International Journal of Geosciences* veröffentlicht (Galgani & Engel, 2013). Organische Aerosole wurden aus ‚Sea Spray‘ extrahiert, welches in einer Blaskammer erzeugt wurde. Die Eigenschaften der Blaskammer (Aerosolgrößenverteilung, Aerosolfilter) wurden unter anderem in Zusammenarbeit mit H. Herrmann und C. Müller am Leibniz Institut für Troposphärenforschung in Leipzig untersucht. Eine weitere experimentelle Untersuchung erfolgt zwischen April und Juni 2011 an der Biologischen Station der Universität Bergen. Hier wurde das Kiel-Off-Shore-Mesocosm-for Ocean-Simulations (KOSMOS) System eingesetzt. Dabei wurde Meerwasser in 9 Mesokosmen mit CO₂ angereichert, so dass ein Gradient von 280 bis 3000 µatm realisiert werden konnte. Während des Experimentes wurde die chemische und biologische Zusammensetzung des Oberflächenfilms unter den verschiedenen CO₂ Bedingungen beobachtet. Ergebnisse dieser Studie werden in Kürze zur Publikation eingereicht. Neben den experimentellen Untersuchungen wurden zwei größere Freilandstudien in 2012 durchgeführt. Von August bis Oktober 2012 nahm das Teilprojekt an der Polarstern Expedition *IceArc* in die zentrale Arktis teil. Dabei wurden neben dem Oberflächenfilm im offenen Gewässer auch Eisrandgebiete und Schmelzwasser-Tümpel beprobt (Abb.1).



Abb.1: Doktorandin L. Galgani (TP01) bei der Probennahme in der Arktis 2012.

Um ein besseres Verständnis für die Bedeutung mariner organischer Verbindungen für die CCN Emission und Wolkenbildung in der Arktis zu erlangen, wurden in Kooperation mit dem IFT Leipzig (H. Herrmann) POA-Proben mittels eines Aerosol-Kollektors genommen. Die Daten der Studie werden derzeit ausgewertet. Im Dezember 2012 nahm das TP01 an der Meteor Expedition M91, einer zentralen SOPRAN Expedition, in das Auftriebsgebiet vor Peru teil. Hierbei sollte die Bedeutung der biologischen Produktion von organischen Verbindungen im Oberflächenfilm und POA durch ein Vergleich zwischen hochproduktiven Auftriebsstationen und dem nährstoffarmen Gewässer an nicht-Auftriebsstationen

verglichen werden. Die Analyse der Proben sowie die Auswertung der Daten im SOPRAN Verbund erfolgt in der Förderperiode SOPRAN III.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

- *Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden*
- *Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste*

Die Ozeane sind eine bedeutende Quelle für Aerosole; wichtige Wolkenbildungskernen in der Atmosphäre. Aerosole werden gebildet, wenn Luftblasen durch brechende Wellen in die

oberen Wasserschichten eingetragen werden. Das Platzen der Blasen an der Oberfläche erzeugt feinste Wassertröpfchen, mit denen Salz und organische Verbindungen aus dem Oberflächenfilm in die Atmosphäre emittiert werden. Der Oberflächenfilm (50-100 µm) ist die Grenzschicht zwischen Ozean und Atmosphäre und daher in alle Austauschprozesse einbezogen. Ziel des TP01 ist es, die "gelatinous nature" des Films und dessen Bedeutung für die organische Aerosolbildung besser zu verstehen. Frühere Studien zeigten, dass Polysaccharid-reiche Gele eine besondere Rolle in der Strukturierung des Films und seiner mikrobiellen Besiedlung einnehmen. Über die Zusammensetzung der Gelschicht und ihrer Verbindung zu planktischen Prozessen im Allgemeinen ist jedoch erst wenig bekannt. Von besonderer Bedeutung erscheinen mögliche Rückkopplungsprozesse zwischen anthropogenen Eingriffen in den Ozean, der Beschaffenheit des Oberflächenfilms und der daraus hervorgehenden POA, da diese die Wolkenbildung beeinflussen.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Experimente am AWI wurde in Kooperation mit dem BIOACID TP 1.2.1 durchgeführt. Die Mesokosmos-Studie in Bergen wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. U. Riebesell (GEOMAR Helmholtz Zentrum für Ozeanforschung Kiel) und weiteren Kooperationspartnern innerhalb von SOPRANII, speziell IOW und IfT Leipzig, durchgeführt. Während der Polarstern Expedition erfolgte eine enge Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Hartmut Herrmann (IfT Leipzig) im Rahmen der Aerosol-Probenahme. Die Expedition M91 wurde als SOPRAN-Expedition im engen Verbund mit mehreren Teilprojekten durchgeführt.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Im Verlauf des Projektes wurden verschiedene Hypothesen (H) zur Bildung und Zusammensetzung des Oberflächenfilms und der POA getestet:

H1: Die Menge und Zusammensetzung von organischen Nano und Mikrometerpartikeln im Oberflächenfilm und in POA wird durch die biologische Produktion beeinflusst.

Ergebnis: Der Oberflächenfilm ist in Systemen mit biologischer Aktivität dicker und beinhaltet mehr Gelpartikel (Abb.2 a,b).

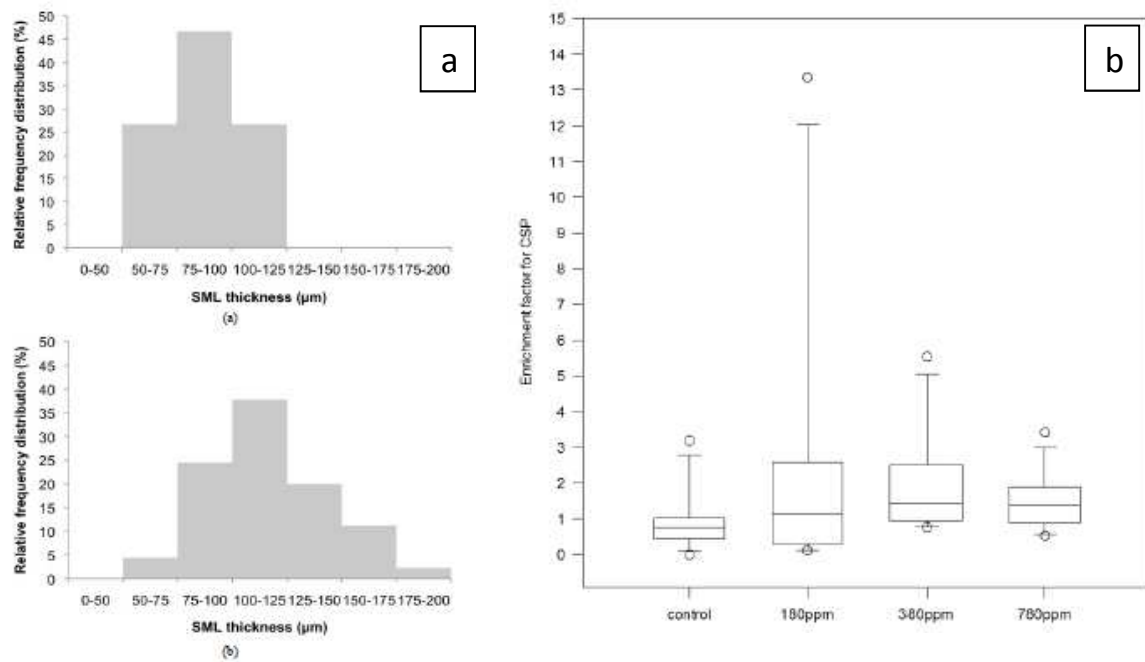


Abb.2a, b: Dicke des Oberflächenfilms und Gelpartikelanreicherung in Systemen ohne Phytoplankton (control) und in Systemen mit Phytoplankton (*Thalassiosira weissflogii*) unter verschiedenen $p\text{CO}_2$ Wachstumsbedingungen (Quelle: Galgani & Engel, 2013).

H2: Umweltveränderungen beeinflussen die chemische Zusammensetzung des Oberflächenfilms und der POA.

Ergebnis: Ansteigende CO_2 Konzentrationen im Meerwasser führen zu einer Veränderung der Gelpartikelkonzentration und erhöhen den mikrobiellen Stoffumsatz im Oberflächenfilm. Dabei verringert sich vor allem der Anteil proteinhaltiger Gele des Oberflächenfilms. Damit zeigte sich, dass nicht nur autotrophe Prozesse in der Wassersäule die Beschaffenheit des Oberflächenfilms bestimmen, sondern auch heterotrophe Prozesse des Bakterioneustons, welche ebenfalls sensitiv auf Veränderungen des $p\text{CO}_2$ / pH reagieren. Ergebnisse zum Einfluss des CO_2 -Anstiegs auf den Oberflächenfilm werden derzeit zur Publikation vorbereitet (Galgani et al.: The Sea Surface Microlayer is susceptible to Ocean Acidification).

Die Analyse der POA Proben aus dem Mesokosmos Experiment in Bergen, sowie von den Polarstern und Meteor Expeditionen, sowie die Auswertung bereits erhobener POA Daten ist derzeit noch nicht abgeschlossen. Die Ergebnisse zu den POA betreffenden Hypothesen werden im Verlauf von SOPRAN- Phase III- präsentiert.

Darüber hinaus wurden erste Ergebnisse zur Zusammensetzung des Oberflächenfilms in den stark vom Klimawandel betroffenen Regionen der Arktis erzielt. Dabei wurde eine unterschiedliche Zusammensetzung organischer Komponenten im Schmelzwasser, Eisrandgebiet und offener See beobachtet, mit möglichen Konsequenzen für die Aerosolemission. Die Publikation dieser Ergebnisse ist in Vorbereitung (Galgani et al.: The composition of the sea-surface microlayer in the Central Arctic under enhanced sea-ice melting conditions).

Der Ablauf und des Vorhabens und die erhaltenen Ergebnisse entsprechen der ursprünglichen Zielsetzung.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im Laufe des Projektes wurden Geräte für die Beprobung der Oberflächenschicht und der organischen Aerosole entwickelt. Im Zuge dieser Entwicklungsarbeiten wurden weitere Geräte (Planktonzuchtanlage, Kältethermostat) erworben. Darüber hinaus musste eine Waage zur genauen Bestimmung des Wasservolumens in der Kammer gekauft werden. Die Geräte ermöglichten die Durchführung der experimentellen Studien.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten sind im Hinblick auf die bereitgestellten Mittel angemessen durchgeführt worden.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Ergebnisse der ersten Studien wurden bereits publiziert und stehen über die Pangaea Datenbank zur Verfügung. Zwei weitere Publikationen befinden sich kurz vor der Fertigstellung (1: Luisa Galgani, Christian Stolle, Sonja Endres, Kai G. Schulz, Klaus Jürgens, und Anja Engel. The Sea Surface Microlayer is susceptible to Ocean Acidification, 2: Luisa Galgani, Judith Piontek, Anja Engel. The composition of the sea-surface microlayer in the Central Arctic under enhanced sea-ice melting conditions).

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die chemische Zusammensetzung des Oberflächenfilms steht im aktuellen Fokus vieler Studien zum Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre. Diese Studien heben die Bedeutung von Gelpartikeln und Mikroorganismen für die Strukturierung des Oberflächenfilms hervor. Weitere neuere Studien heben die Bedeutung von Gelpartikeln für die Bildung von POA in der Arktis hervor (Orellana, M. V., P. A. Matrai, et al. 2011). In 2013 wurde eine internationale Arbeitsgruppe des Scientific Committee on Oceanic Research zur Untersuchung des marinen Oberflächenfilms gegründet (SCOR Working Group 141, Sea surface microlayers: towards a unified physicochemical and biological perspective of the air-ocean interface). A. Engel ist Mitglied dieser Gruppe.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- *Vorträge:*

Engel, A. (2011) Crossing borders: Dynamics of extracellular organic matter in marine systems. In: COST Action 735 Meeting: Sub-WG 2&3 meeting 'What is the sea surface microlayer? Towards a unified physical, chemical and biological definition of the air-ocean interface', 25.-26.01.2011, Plymouth, UK.

Galgani, L. and Engel, A. (2011) The C-cycle on ocean's surface. Insights to the composition of the sea surface microlayer Vortrag in SOPRAN 4th annual meeting 22.-23. 03. 2011, University of Heidelberg.

- *Poster-Präsentationen:*

Galgani, L. and Engel, A. (2011). The C-cycle on ocean's surface. Insights to the composition of the sea surface microlayer. AEHMS – Aquatic Ecosystems Health and Management Society Conference, June 2011, University of Siena, Italy.

Galgani, L. and Engel, A. (2011). Global change and C-cycle at the air-sea interface: the sea surface microlayer and marine aerosol emission. 5th international SOLAS Summer School, September 2011 Cargèse, Corsica, France.

Galgani, L. and Engel A. (2011). The sea surface microlayer and marine aerosol emission. 8th JaGFOS symposium, October 2011, Tokyo, Japan.

Galgani, L. and Engel A. (2012). Studies on the gelatinous composition of the sea-surface microlayer during indoor and field off-shore mesocosm experiments. 5th annual SOPRAN meeting, March 2011, Kiel.

Galgani, L., and Engel A. (2012). Studies on the sea-surface microlayer composition and the emission of primary organic aerosols from marine systems. SOLAS Ocean Science Conference, May 2012, Seattle, USA.

Endres, S., Galgani, L. and Engel, A. (2012). Marine bacteria thrive when the ocean acidifies. International Society for Microbial Ecology Meeting, Copenhagen, Denmark.

Galgani, L., Stolle, C., Endres, S., Schulz, K.G., Jürgens, K. and Engel, A. (2013). Bacteria mediated alteration of the gelatinous surface microlayer, SOPRAN kick-off meeting, March 2013, Leipzig.

Galgani, L., Roa, J., Engel, A., Bange, H. and Gade, M. The sea-surface microlayer during the R/V Meteor Cruise M91: Measurements and satellite detection of surface films. SOPRAN kick-off meeting, March 2013, Leipzig.

- *Wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften:*

Galgani, L. and Engel, A. (2013). Accumulation of Gel Particles in the Sea-Surface Microlayer during an experimental Study with the Diatom *Thalassiosira weissflogii*. International Journal of Geosciences, 4: 129-145.

Galgani, L. and Engel, A. (2012). The ocean has a gel-like skin made of proteins. SOLAS newsletter, issue 14, Summer 2012.

Galgani, L., Stolle, C., Endres, S., Schulz, K.G., Jürgens, K. and Engel, A. (2013). The Sea Surface Microlayer is susceptible to Ocean Acidification. (in Vorbereitung).

S. Endres, L. Galgani, K.-G. Schulz, A. Engel. (2013) Marine bacteria thrive when the ocean acidifies (in Vorbereitung).

Galgani, L., Piontek, J., Engel, A. The composition of the sea-surface microlayer in the Central Arctic under enhanced sea-ice melting conditions (in Vorbereitung).

- *Andere Publikationen:*

Boetius, A., Albrecht, S., Bakker, K., Bienhold, C., Felden, J., Fernández-Méndez, M., Hendricks, S., Katlein, C., Lalande, C., Krumpen, T., Nicolaus, M., Peeken, I., Rabe, B., Rogacheva, A., Rybakova, E., Somavilla, R., Wenzhöfer, F., and RV Polarstern ARK27-3-Shipboard Science Party ¹ (2013) Export of Algal Biomass from the Melting Arctic Sea Ice. Science, vol. 339 no. 6126: 1430-1432.

Galgani, L. and Piontek, J. as part of the Shipboard Science Party during ARK27-3 (Experiment 3).

Cunliffe, M., Engel, A., Frka, S., Gašparović, B., Guitart, C., Murrell, J. C., Salter, M., Stolle, C., Upstill-Goddard, R. und Wurl, O. (2013) Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air-ocean interface. Progress in Oceanography, 109, pp. 104-116.

- *Weitere Literatur:*

Cunliffe, M., A. Engel, et al. (2013). "Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air-ocean interface." Progress in Oceanography 109(0): 104-116.

Cunliffe, M. and J. C. Murrell (2009). "The sea-surface microlayer is a gelatinous biofilm." The ISME journal 3(9): 1001-1003.

Galgani, L. and A. Engel (2013). "Accumulation of Gel Particles in the Sea-Surface Microlayer during an Experimental Study with the Diatom *Thalassiosira weissflogii*." International Journal of Geosciences 4(1): 129-145.

- Kuznetsova, M., C. Lee, et al. (2004). "Enrichment of amino acids in the sea surface microlayer at coastal and open ocean sites in the North Atlantic Ocean." *Limnol. Oceanogr.* 49(5): 1605-1619.
- Kuznetsova, M., C. Lee, et al. (2005). "Characterization of the proteinaceous matter in marine aerosols." *Marine Chemistry* 96(3-4): 359-377.
- Stolle, C., M. Labrenz, et al. (2011). "Bacterioneuston Community Structure in the Southern Baltic Sea and Its Dependence on Meteorological Conditions." *Applied and environmental microbiology* 77(11): 3726-3733.
- Stolle, C., K. Nagel, et al. (2009). "Bacterial activity in the sea-surface microlayer: in situ investigations in the Baltic Sea and the influence of sampling devices." *Aquatic Microbial Ecology* 58: 67-78.
- Stolle, C., K. Nagel, et al. (2010). "Succession of the sea-surface microlayer in the Baltic Sea under natural and experimentally induced low-wind conditions." *Biogeosciences Discussions* 7(3): 3153-3187.
- Stolle, C., K. Nagel, et al. (2010). "Succession of the sea-surface microlayer in the coastal Baltic Sea under natural and experimentally induced low-wind conditions." *Biogeosciences* 7(9): 2975-2988.
- van Pinxteren, M., C. Möller, et al. (2012). "Chemical characterization of dissolved organic compounds from coastal sea surface microlayers (Baltic Sea, Germany)." *Environ Sci Technol.*
- Wurl, O. and M. Holmes (2008). "The gelatinous nature of the sea-surface microlayer." *Marine Chemistry* 110(1-2): 89-97.
- Wurl, O., L. Miller, et al. (2011). "Production and fate of transparent exopolymer particles in the ocean." *J. geophys. Res.* 116: C00H13.
- Wurl, O., E. Wurl, et al. (2011). "Formation and global distribution of sea-surface microlayers." *Biogeosciences* 8(1): 121-135.

TP 02: “N₂-fixation, Fe and P in the tropical Atlantic: from local process understanding to large-scale prediction”, C. Völker, D. Wolf-Gladrow

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Ziel des Teilprojektes 02 war es, durch Modellierung zu einem besseren Verständnis der Faktoren beizutragen, die die Stickstofffixierung im tropischen Nordostatlantik beeinflussen, und deren Entwicklung unter Klimawandel abzuschätzen. Hierbei sollte besonderer Wert auf ein besseres Verständnis der Rolle von Eisen gelegt werden. Eisen hat eine wesentliche Quelle aus Staubeintrag, der sehr klimasensitiv ist und es ist bekannt, dass Stickstofffixierer einen erhöhten Eisenbedarf haben; jedoch ist kaum verstanden, welche Prozesse bestimmen, wie viel des eingetragenen Eisens aus Staub in der Wassersäule wie lange verweilt. Unsere Hypothese war, dass hierbei die Speziation von Eisen eine wesentliche Rolle spielt.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

In SOPRAN-I war ein detailliertes Modell der Eisenspeziation bei der Zeitserienstation TENATSO (nun Cape Verde Ocean Observatory, CVOO) entwickelt worden. Eine Erweiterung dieses Modelles um eine Stickstofffixierungskomponente sollte in dieser Phase weiterentwickelt und mit Daten aus dem TENATSO-Projekt validiert werden. Leider haben technische Schwierigkeiten an der Zeitserienstation die Anzahl dazu benutzbarer Daten sehr verringert, so dass wir zur Validierung auf die Suche nach anderen Datensätzen angewiesen waren. Darüber haben sich jedoch auch interessante neue Kooperationen ergeben, so mit dem DUNE-Projekt, in dem die Auswirkungen von Staubdeposition auf die Eisenkonzentration und biologische Aktivität in Mesokosmen bei Korsika untersucht wurden und der PhytoOptics-Arbeitsgruppe am AWI, die Satelliten-retrievals von Blaualgen durchführt.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die in SOPRAN-I begonnene Doktorarbeit von Frau Ying Ye wurde in SOPRAN-II zu Ende geführt und im November 2010 abgegeben. Danach wurde Frau Ye noch von Dezember 2010 bis Ende Dezember 2011 als Postdoktorandin weiterbeschäftigt. In dieser Zeit hat Frau Ye eine weitere Studie zur doppelten Rolle von Staub als Quelle und als Senke von Eisen in der Wassersäule anhand der Daten des Mesokosmenexperiments DUNE, und eine Studie zur Stickstofffixierung im tropischen Nordostatlantik fertiggestellt und begonnen mit einer Studie zu Quellen und Senken organischer Liganden. Nach Ausscheiden von Frau Ye wurde die dreidimensionale prognostische Modellierung der Produktion und des Abbaus

eisenbindender Liganden sowie der Stickstofffixierung vom Projektleiter fortgeführt, einschließlich der Fortführung des Aufbaus einer Datenbank von Liganden Messungen im Ozean. Diese Arbeiten werden in der Synthesephase von SOPRAN-III publiziert werden; eine erste Präsentation fand auf dem ASLO-meeting im Februar dieses Jahres statt.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Das Teilprojekt ist eine Fortführung des TP 1.4 in SOPRAN-I und das verwendete Modell ist eine Fortentwicklung des in Ye et al. (2009) vorgestellten.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb des SOPRAN-Konsortiums haben wir vor allem mit den Arbeitsgruppen von Peter Croot (Eisenspeziation und -messungen bei TENATSO, Diskussion unserer Modellierungsansätze) und Julie LaRoche (Stickstofffixierung), beide IfM GEOMAR, zusammengearbeitet. Außerhalb des Konsortiums haben wir mit dem Französischen DUNE-Konsortium unter Leitung von Cecile Guieu (Mesokosmen zu Staubbüngung), mit Alessandro Tagliabue (Universität Capetown, Südafrika, jetzt Universität Liverpool) zur Eisenmodellierung und mit der PhytoOptics-Gruppe am AWI von Astrid Bracher (Satellitendaten zu Stickstofffixierern) zusammengearbeitet.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Staubdeposition und Eisenkonzentration im Ozean: In Zusammenarbeit mit dem französischen Projekt DUNE wurde der Effekt von Staubbdeposition in Mesokosmenexperimenten modelliert, die in 2008 vor der Küste von Korsika durchgeführt wurden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die beobachtete Abnahme (statt der erwarteten Zunahme) von gelöstem Eisen auf Adsorption von Eisen an Partikel und deren Aggregation zurückzuführen ist. Es konnte eine kritische Eisenkonzentration definiert werden, oberhalb von der Staub als Senke anstelle als Quelle von Eisen wirkt (Ye et al., Biogeosciences 8, 2011, 2107-2124)

Dreidimensionale Modellierung von Eisenspeziation im Meerwasser: Die chemische Zusammen-setzung (redox, organische Komplexbildung, Kolloide) von gelöstem Eisen an der Meeresoberfläche wird stark durch photochemische Prozesse beeinflusst. Modellierung dieser Prozesse benötigt Zeitschritte in der Größenordnung von Sekunden, was in lokalen Modellen möglich ist (Ye et al., Biogeosciences 6, 2009, 2041-2061), jedoch nicht in gekoppelten dreidimensionalen Ozean-Zirkulationsmodellen. Wir haben gezeigt, wie diese Schwierigkeit durch Einführung einer Trennung von Zeitskalen gelöst werden kann und

bereits erste Ergebnisse mit einer etwas vereinfachten Eisenchemie publiziert (Tagliabue und Völker, Biogeosciences 8,, 2011, 3025-3039). Eine Portierung des vollen Modelles aus Ye et al. (2009) ist inzwischen erreicht, und eine weitere Publikation dazu ist in Vorbereitung.

Modellierung von Stickstofffixierung: Die Modellierung von Stickstofffixierung an der TENATSO-Zeitserienstation hat gezeigt, dass das Wachstum von Trichodesmium dort von einem komplizierten Wechselspiel von Eisen- und Phosphorlimitierung bestimmt wird, die wiederum stark von dem Vorhandensein von organischen Liganden für Eisen abhängt. Dabei spielt die Fähigkeit von Trichodesmium, auch organische Formen von Phosphor aufzunehmen eine wichtige Rolle (Ye et al., Deep-Sea Research 64, 2012, 104-117). Eine Publikation zur dreidimensionalen Modellierung von Stickstofffixierung ist in Vorbereitung.

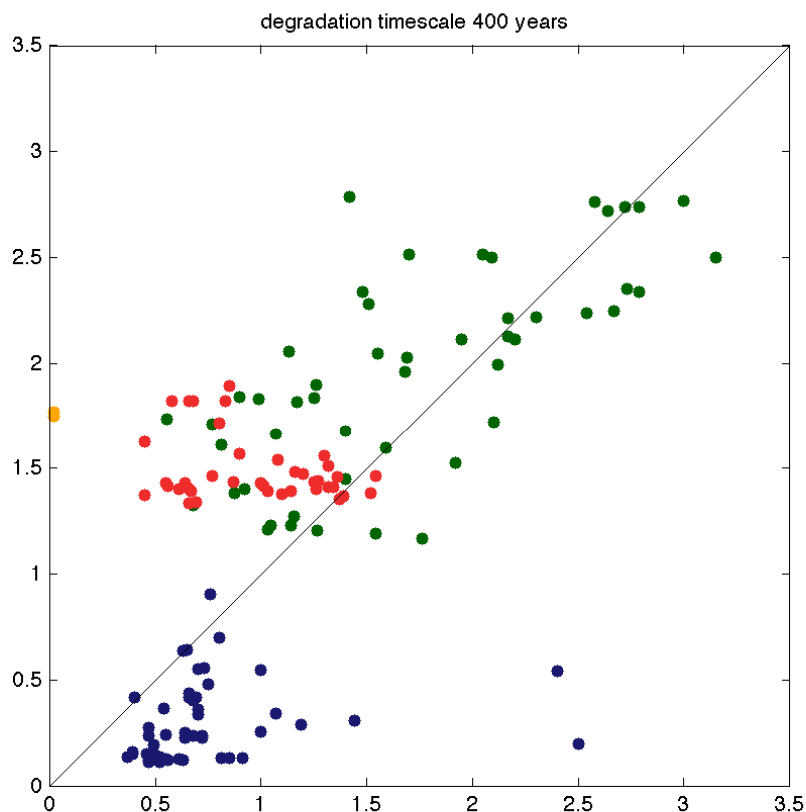


Abb. 3: Gegenüberstellung von gemessenen (horizontale Achse) und modellierten Konzentrationen von eisenbindenden organischen Liganden in nmol/L. Die Daten sind alle unterhalb von 1000m Tiefe gemessenen Daten in unserer Datenbank, wobei die Farben das Ozeanbecken bezeichnen: Atlantik (grün), Pazifik (blau), Indik (gelb) und Südozean (rot). In diesem Fall wurde angenommen, dass Liganden allein bei dem Abbau von Phytoplanktonbiomasse frei werden und mit einer Zeitskala von 400 Jahren bakteriell abgebaut werden.

Globale Modellierung der Verteilung von eisenbindenden Liganden: Wie oben erwähnt, hat sich herausgestellt, dass die Verteilung von organischen Liganden eine wichtige Rolle bei der Verteilung von Stickstofffixierung spielt. Für die dreidimensionale Modellierung ist daher ein Verständnis der Ligandenverteilung wichtig. Diese Aufgabe war im Antrag zu SOPRAN-II noch nicht vorgesehen. Es wurde zunächst ein Datenbank der Ligandenverteilung erstellt.

Die enthält zurzeit etwa 1400 Messungen und wird in Zusammenarbeit mit A. Tagliabue (Univ. Liverpool) fortgeführt. In einem zweiten Schritt haben wir begonnen, in unserem dreidimensionalen Modell Hypothesen zur Ligandendynamik aus Ye et al. (2009) zu untersuchen. Ziel ist ein Modell, das die Beobachtungen aus der Datenbank wiedergeben kann. Erste Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Daten in der Tiefsee (siehe Abb. 3), jedoch deutliche Diskrepanzen nahe der Oberfläche. Inzwischen wurde eine umfangreiche Sensitivitätsstudie zu verschiedenen Abbau- und Produktionsraten durchgeführt. Diese Arbeiten werden, ergänzt um eine Untersuchung der Rolle von Gelbstoff in der Redoxdynamik von Eisen, in der Synthesephase von SOPRAN-III weitergeführt.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Mittel der Zuwendung wurden als Personalmittel (Doktoranden- später Postdoktorandenstelle von Frau Ye, sowie ein studentischer Hilfskraftvertrag zur Aktualisierung der Ligandendatenbank) verwendet; darüber hinaus sind allein Kosten zur Präsentation der Ergebnisse auf Fachtagungen (Reisekosten) und eine Softwarelizenz zur Datenauswertung (Matlab, 500 Euro) angefallen.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten sind im Hinblick auf die bereitgestellten Mittel angemessen durchgeführt worden.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Es handelt sich um Grundlagenforschung, ein direkter ökonomischer Nutzen ist nicht absehbar. Jedoch haben sich aus der Arbeit in SOPRAN-II neue Hypothesen über die Rolle von organischen Verbindungen für den Eisenkreislauf und damit auch die Stickstofffixierung ergeben, denen im Rahmen der Synthesephase in SOPRAN-III nachgegangen werden soll. Des Weiteren streben wir an, das Modell für Eisenspeziation in gemeinsamer Arbeit mit Alessandro Tagliabue (jetzt Universität Liverpool), einem führenden Modellierer des globalen Eisenkreislaufs, weiterzuentwickeln.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die globale Verteilung von Stickstofffixierung ist ein intensiv erforschtes Gebiet (z.B. Mills und Arrigo, 2010, Deutsch und Weber, 2012), wobei der Schwerpunkt vielfach auf die Stöchiometrie von N:P gelegt wird um Unterschiede in den Fixierungsraten im tropischen Atlantik und Pazifik zu erklären. Die Rolle von Eisen bleibt demgegenüber nach wie vor ungeklärt. In der prognostischen Modellierung von Eisenspeziation und Ligandendynamik sind wir, zusammen mit A. Tagliabue, nach wie vor führend, wobei andere Gruppen

inzwischen begonnen haben, unsere Ansätze zu übernehmen, so z.B. Jiang et al., 2013, die das Modell aus Ye et al., 2009 auf die Antarktische Halbinsel anwenden.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Die Ergebnisse des Teilprojektes sind vielfach auf internationalen Konferenzen und Workshops vorgestellt worden. Aus der im Rahmen von SOPRAN-I und II angefertigten Doktorarbeit von Frau Ye wurden alle wesentlichen Resultate inzwischen in Fachzeitschriften veröffentlicht. Drei weitere Publikationen sind in Vorbereitung und werden im Rahmen von SOPRAN-III erscheinen.

- *Doktorarbeit:*

Ye, Y. (2011): Process-understanding of the impact of dust deposition on marine primary production, Doktorarbeit, Fachbereich Biologie/Chemie, Universität Bremen, URL: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:gbv:46-00101848-19>.

- *Veröffentlichungen in Fachzeitschriften aus SOPRAN II:*

Breitbarth, E., Achterberg, E.P., Ardelan, M.V., Baker, A.R., Bucciarelli, E., Chever, F., Croot, P.L., Duggen, S., Gledhill, M., Hassellöv, M., Hassler, C., Homann, L.J., Hunter, K.A., Hutchins, D.A., Ingri, J., Jickells, T., Lohan, M.C., Nielsdottir, M.C., Sarthou, G., Schoemann, V., Trapp, J.M., Turner, D.R., Ye, Y.(2010). Iron biogeochemistry across marine systems|progress from the past decade, *Biogeosciences*, 7(3), 1075-109.

Ye, Y., Wagener, T., Völker, C., Guieu, C., & Wolf-Gladrow, D. A. (2011). Dust deposition: iron source or sink? A case study. *Biogeosciences*, 8(8), 2107–2124. doi:10.5194/bg-8-2107-2011.

Tagliabue, A., & Völker, C. (2011). Towards accounting for dissolved iron speciation in global ocean models. *Biogeosciences*, 8(10), 3025–3039. doi:10.5194/bg-8-3025-2011.

Ye, Y., Völker, C., Bracher, A., Taylor, B., & Wolf-Gladrow, D. A. (2012). Environmental controls on N₂ fixation by *Trichodesmium* in the tropical eastern North Atlantic Ocean—A model-based study. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 64, 104–117. doi:10.1016/j.dsr.2012.01.004.

- *Vorträge:*

Völker, C., Ye, Y. (2011). Using DUNE for improving Fe speciation models? DUNE (DUST experiment in a low Nutrient, low chlorophyll Ecosystem) Workshop, Villefranche-sur-Mer. 3. –4.10.2011.

Ye, Y., Wagener, T., Völker, C., Guieu, C., Wolf-Gladrow, D.A. (2011). Net effect of dust particles on dissolved iron in seawater during DUNE, GEOTRACES model-data synergy workshop, 14. –17.11.2011, Barcelona.

Ye, Y., Völker, C.(2011). Why did dust addition lead to DFe decrease? DUNE (DUSt experiment in a low Nutrient, low chlorophyll Ecosystem) Workshop, Villefranche-sur-Mer, 07.04.2011.

Völker, C., Tagliabue, A. (2010), An iron speciation database: What do modellers want? EU-COST 735 workshop on iron speciation and bioavailability, Kiel, August 2010.

Völker, C. (2010): Ground-truthing variable stoichiometry models. 8. Oktober 2010, Institute of Ocean Sciences, Sidney, BC, Canada.

Bracher, A., Sadeghi, A., Dinter, T., Taylor, B., Röttgers, R., Peeken, I., Vountas, M., Ye, Y.(2010). Phytoplankton groups from space using PhytoDOAS: Improvements by multi-target fitting, yearly data set, preliminary validation and first application, Ocean Optics XX, Anchorage, Alaska, 30.09.2010.

Bracher, A., Dinter, T., Schmitt, B., Peeken, I., Röttgers, R., Sadeghi, A., Vountas, M., Ye, Y.(2010). Global yearly observation of phytoplankton groups using PhytoDOAS on SCIAMACHY data: validation and first application, ESA Living Planet Symposium, Bergen, 29.06.2010.

Völker, C., Tagliabue, A., Ye, Y.(2010). Recent insights about iron and consequences for modelling the global iron cycle, EU-COST 735 workshop on iron bioavailability in the surface ocean, Kiel, 01.02.2010.

- *Posterpräsentationen:*

Bracher, A., Dinter, T., Sadeghi, A., Schmitt, B., Peeken, I., Ye, Y., Vountas, M.(2010). SCIAMACHY PhytoDOAS: Global data set of different phytoplankton groups: retrieval and first application, Oceans from Space, Venice, 27.04.2010.

Völker, C., Losch, M., Hohn, S., Losa, S., Wolf-Gladrow, D.A. (2010): Photoacclimation and the Chl:C ratio in a global model of marine phytoplankton. Ocean Optics XX, Oktober 2010, Anchorage, Alaska, U.S.A.

Ye, Y., Völker, C., Bracher, A., Taylor, B. and Wolf-Gladrow, D. (2011). Environmental controls on N₂ fixation by Trichodesmium in the tropical eastern North Atlantic, 4th SOPRAN Annual Meeting, 22. –23.03.2011, Heidelberg, Germany. hdl:10013/epic.37493.

Ye, Y., Tagliabue, A., Völker, C., Wolf-Gladrow, D.A. (2011). Cycling of organic Fe-binding ligand in a 3D biogeochemical model, GEOTRACES model-data synergy workshop, 14. – 17.11.2011, Barcelona.

Ye, Y., Völker, C., Bracher, A., Taylor, B., Wolf-Gladrow, D.A.(2011). Environmental controls on N₂ fixation by Trichodesmium in the tropical eastern North Atlantic, AMEMR (Advances in Marine Ecosystem Modelling Symposium), Plymouth, 27.-30.06.2011.

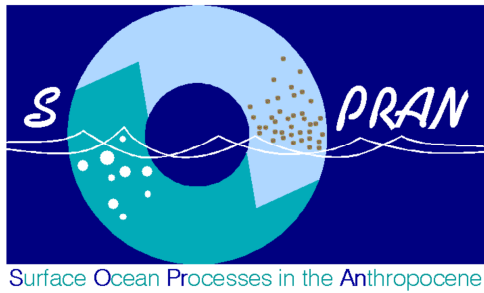
- *Weitere Referenzen:*

Deutsch, C., and T. Weber (2012), Nutrient ratios as a tracer and driver of ocean biogeochemistry, Annual Review of Marine Science, 4, 113-141, doi: 10.1146/annurev-marine-120709-142821.

Jiang, M., K.A. Barbeau, K.E. Selph, C.I. Measures, K.N. Buck, F. Azam, B.G. Mitchell and M. Zhou, The role of organic ligands in iron cycling and primary productivity in the Antarctic Peninsula: A modeling study, Deep-Sea Research II, doi: 10.1016/j.dsr2.2013.01.029.

Mills, M. M., and K. R. Arrigo (2010), Magnitude of oceanic nitrogen fixation influenced by the nutrient uptake ratio of phytoplankton, Nature Geosci., 3(6), 412-416, doi: 10.1038/ngeo856.

Ye, Y., Völker, C., Wolf-Gladrow, D.A. (2009): A model of Fe speciation and biogeochemistry at the Tropical Eastern Atlantic Time-Series Observatory site. Biogeosciences 6, 2041-2061.



ABSCHLUSSBERICHT Univ. Bremen

(TP 01, 02)

FKZ 03F0611D

Michael Diepenbroek
Monika Rhein

Universität Bremen
Bibliothekstraße 1
28359 Bremen

mdiepenbroek@pangaea.de
mrhein@physik.uni-bremen.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Datenmanagement Auftrieb im äquatorialen Ostatlantik und vor Mauretanien		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Diepenbroek, Michael Rhein, Monika	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.01.2013	
	6. Veröffentlichungsdatum	
	7. Form der Publikation	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Universität Bremen Bibliothekstr.1 28359 Bremen	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen 03F0611D	
	11. Seitenzahl 5	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 7	
	14. Tabellen	
	15. Abbildungen 2	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Das SOPRAN Datenmanagement beinhaltet die Qualitätssicherung, Langzeitarchivierung und Bereitstellung von schwerpunktrelevanten Datensätzen und deren finale Publikation und Weiterverbreitung über ein standardkonformes Portal sowie die Unterhaltung und Gestaltung der Projektwebseite. Auftriebsgeschwindigkeiten im Ozean sind i.A. zu klein, um direkt gemessen werden zu können. Außerhalb des äquatorialen Bereichs werden Vertikalgeschwindigkeiten i.d.R. aus dem Windfeld mithilfe der Ekmantheorie bestimmt, während sie um den Äquator aus der Divergenz der gemessenen Horizontalgeschwindigkeiten berechnet werden. In diesem Projekt wird das Ungleichgewicht der Heliumisotope in der ozeanischen Deckschicht benutzt, um Vertikalgeschwindigkeiten im äquatorialen Atlantik und dem Auftriebsgebiet vor der Küste Mauretaniens zu bestimmen.		
19. Schlagwörter Auftrieb, tropischer Nord-Ostatlantik, Heliumisotope		
20. Verlag	21. Preis	

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report	
3. title Data management Coastal upwelling at the equatorial and off Mauritania		
4. author(s) (family name, first name(s)) Diepenbroek, Michael Rhein, Monika		5. end of project 31.01.2013
		6. publication date
		7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address) Universität Bremen Bibliothekstr.1 28359 Bremen		9. originator's report no.
		10. reference no. 03F0611D
		11. no. of pages 5
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		13. no. of references 7
		14. no. of tables
		15. no. of figures 2
16. supplementary notes		
17. presented at (title, place, date)		
18. abstract The SOPRAN data management contained the quality control, long-term archiving and provision of datasets relevant to the project and their final publication and distribution via a standardized portal as well as the maintenance and design of the project website. Oceanic upwelling velocities are too small to be measured directly. Outside the equatorial band vertical velocities are normally inferred from the wind field by Ekman theory. Close to the equator, the divergence of measured horizontal velocities can be used to calculate the upwelling. In this project, the helium isotope disequilibria in the mixed layer are used to determine vertical velocities in the equatorial Atlantic and in the area off the Mauritanian coast.		
19. keywords Upwelling, Tropical eastern North Atlantic, Ocean tracers, Helium isotopes		
20. publisher Elsevier, London		21. price

TP 01 & 02: „Datenmanagement sowie Auftrieb im äquatorialen Ostatlantik und vor Mauretanien“, M. Diepenbroek, M. Rhein

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Das Datenmanagement war als Teilprojekt innerhalb SOPRAN II für alle wissenschaftlichen Plattformen verfügbar. Es beinhaltete die Qualitätssicherung, Langzeitarchivierung und Bereitstellung von schwerpunktrelevanten Datensätzen und deren finale Publikation und Weiterverbreitung über ein standardkonformes Portal sowie die Unterhaltung und Gestaltung der Projektwebseite.

Im Rahmen des TP 3.6 sollten Auftriebsgeschwindigkeiten aus Helium-Isotopendaten vor Mauretanien sowie im äquatorialen Ostatlantik bestimmt werden. Mithilfe dieser Vertikalgeschwindigkeiten wurden dann der advective Transport von Nährstoffen und Wärme in die durchmischte Schicht bestimmt. Dieser wurde mit dem diffusiven Transport durch diapkyknische Vermischung in Beziehung gesetzt. Außerdem ist untersucht worden, inwieweit die Auftriebsgeschwindigkeiten abseits des Äquators mit den aus dem Windfeld mit Hilfe der Ekmantheorie bestimmten Werten übereinstimmen.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Datenmanagement nutzte die Infrastruktur und Expertise von PANGAEA® - Data Publisher for Earth & Environmental Science. PANGAEA® wird von dem Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung (AWI) und dem von der DFG geförderten Zentrum für Marine Umweltwissenschaften (MARUM) unterhalten, mit dem Ziel einen langzeitlichen Betrieb zu gewährleisten. Im Vordergrund steht die Archivierung, Publizierung und Wiederverbreitung von wissenschaftlichen Daten gemäß der Open Access Direktiven.

Für die Analyse der Heliumproben aus den Auftriebsgebieten stand das Bremer Edelgas-Massenspektrometer zur Verfügung. Die Auswertung der Heliumdaten baute auf den aus SOPRAN I gewonnenen Erkenntnissen aus dem Auftrieb im äquatorialen Atlantik auf.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Datenmanagement war Querschnitts- und projektübergreifende Aktivität innerhalb von SOPRAN II. Sämtliche unternommenen Aktivitäten erfolgten unter enger Zusammenarbeit mit der Koordination und den anderen Teilprojekten. Das Datenmanagement baute auf und profitierte von Routinen und Workflows die bereits in der vorhergegangenen Phase etabliert worden waren. Hier bewährte sich die frühe und intensive Integration des Datenmanagements in das Projekt.

Die Planung und Durchführung der Heliumprobennahme im Rahmen von Schiffsexpeditionen erfolgte in Zusammenarbeit mit dem GEOMAR Kiel, dem auch die

Fahrtleitung oblag. Nach dem Eintreffen der Proben in Bremen wurde das Gas aus den Proben extrahiert und dann der Gehalt an Heliumisotopen (Helium-3 und Helium-4) sowie Neon am Edelgas-Massenspektrometer analysiert. Anschließend wurden die Daten ausgewertet, wobei insbesondere die Auftriebsgeschwindigkeit unterhalb der durchmischten Schicht bestimmt wurde. Zunächst wurden die Daten von 3 Fahrten aus dem Auftriebsgebiet vor Mauretanien untersucht. Gegen Ende des Projektes kamen dann noch 3 Fahrten aus dem äquatorialen Ostatlantik hinzu, die die aus SOPRAN I aus dem gleichen Gebiet gewonnenen Daten ergänzen.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Seit Beginn des Projektes wurde das Datenarchiv, die Datenaustausch-Tools und die Publikation der Projektdaten entsprechend den Vorgaben und Absprachen mit der Projekt-Koordination kontinuierlich weiter entwickelt. Angefangen mit einem einfachen Fileserver über ein Datenaustausch-tool (panMetaWork) und der Einrichtung einer Webseite die es Arbeitsgruppen erlaubt geschützte Bereiche zum Informationsaustausch zu nutzen, wurde der Datenaustausch im Projekt unterstützt. Zur Datenabgabe kann nun eine Daten-Abgabe-Funktion in Pangaea genutzt werden, die auch die Kommunikation zwischen dem Datenmanagement und den Datenlieferanten bis zur fertigen Archivierung und Datenvalidierung unterstützt (<http://www.pangaea.de/submit/>). Die Projekt-Datenarchivierung über Pangaea umfasst nicht nur die reine Archivierung und Publikation über das Internet, sondern beinhaltet die persistente Kennzeichnung der Daten mit DOIs und die direkte Verlinkung der Daten mit Publikation und Verlagen.

Die Messungen der Heliumisotope erfolgte am Bremer Edelgasmassenspektrometer (Sültenfuß et al., 2009), mit einem Fehler im Helium-3/Helium-4 Verhältnis von weniger als 0.4 %. Die Berechnung der Auftriebsgeschwindigkeiten aus dem Ungleichgewicht des Helium-Isotopenverhältnisses basiert auf der Methode aus Klein & Rhein (2004) und Rhein et al. (2009), die für das Auftriebsgebiet vor Mauretanien allerdings modifiziert wurde. Die Größe des Gasaustausch in der durchmischten Schicht wird aus der Windgeschwindigkeit und der Parametrisierung nach Nightingale et al. (2000) bestimmt. Um aus den Auftriebsgeschwindigkeiten Wärmetransporte in die durchmischte Schicht zu erhalten, wird ähnlich wie in Wang & McPhaden (1999) vorgegangen. Die Berechnung der vertikalen Nährstoffflüsse schließlich folgt Schafstall et al. (2010).

Klein, B., Rhein, M., 2004. Equatorial upwelling rates inferred from helium isotope data: A novel approach. *Geophys. Res. Lett.*, 31, L23308, doi:10.1029/2004GL021262.

Nightingale, P. D., Malin, G., Law, C. S., Watson, A.J., Liss, P. S., Liddicoat, M.I., Boutin, J., Upstill-Goddard, R. C., 2000. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochem. Cycles*, 14(1), 373—387.

Rhein, M., Dengler, M., Sültenfuß, J., Hummels, R., Hüttl-Kabus, S., Bourles, B., 2010. Upwelling and associated heat flux in the equatorial Atlantic inferred from helium isotope disequilibrium. *J. Geophys. Res.*, 115, C08021, doi: 10.1029/2009JC005772.

- Schafstall, J., Dengler, M., Brandt, P., Bange, H., 2010. Tidal-induced mixing and diapycnal nutrient fluxes in the Mauritanian upwelling region. *J. Geophys. Res.*, 115, C10014, doi: 10.1029/2009JC005940.
- Sültenfuß, J., Rhein, M., Roether, W., 2009. The Bremen mass spectrometer facility for the measurement of helium isotopes, neon, and tritium in water. *Isot. Environ. Health Stud.*, 45(2), 1--13.
- Wang, W., McPhaden, M.J., 1999. The Surface-Layer Heat Balance in the Equatorial Pacific Ocean. Part I: Mean Seasonal Cycle. *J. Phys. Oceanogr.*, 29, 1812--1831.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Gesamtvorhaben ist ein Verbundprojekt, durchgeführt wurde es in Zusammenarbeit mit allen am Projekt beteiligten Partnern.

PANGAEA® ist zudem an einer Reihe von nationalen und internationalen Projekten aktiv beteiligt. Projektübergreifend wurde sowohl mit beteiligten Wissenschaftlern als auch mit Datenbanken aus dem In- und Ausland an der Erstellung und Anwendung von gemeinsamen Standards, Parameterdefinitionen und technischen Anwendungen gearbeitet.

Im Rahmen des Projektes erfolgte eine Zusammenarbeit insbesondere mit dem GEOMAR Kiel. Dies umfasste den Austausch von Daten zur vertikalen Vermischung, Nährstoffe, und der auf den Fahrten gemessenen hydrographischen Parameter (Temperatur, Salzgehalt).

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Innerhalb der Laufzeit des Projektes erhobenen Daten wurden kuratorisch aufbereitet, mit Metadaten versehen und standardkonform archiviert und publiziert. Die Projektwebseite (<http://sopran.pangaea.de/>) wurde komplett überarbeitet und neu gestaltet. Weiterhin eingebettet bleibt das Datenportal, neu hinzugekommen sind zusätzliche geschützte Austauschbereiche für Arbeitsgruppen mit der Möglichkeit Dokumente und Tabellen abzulegen und gemeinschaftlich zu bearbeiten.

In TP 3.6 wurden im Rahmen von SOPRAN II ca. 1250 Heliumproben aus dem Auftriebsgebiet vor Mauretanien und dem äquatorialen Atlantik massenspektrometrisch analysiert. Die Berechnung der Auftriebsgeschwindigkeiten aus diesen Daten folgt im Wesentlichen Klein & Rhein (2004) und Rhein et al. (2009) mit einigen Abweichungen. So wird für den Gasaustausch jetzt die neuere Parametrisierung nach Nightingale et al. (2000) verwendet. Zur Bestimmung der mittleren Helium-3 Konzentration unterhalb der durchmischten Schicht wurden für das Auftriebsgebiet vor Mauretanien Korrelationen mit Temperatur und Wassertiefe benutzt. Dadurch wird der Fehler der aus den Heliumdaten gewonnenen Vertikalgeschwindigkeit verringert.

Die mit der Heliummethode im Auftriebsgebiet von Mauretanien bestimmten Vertikalgeschwindigkeiten wurden mit den aus dem Windfeld mit Hilfe der Ekmantheorie berechneten verglichen. Dabei zeigt sich im Küstenbereich eine gute Übereinstimmung, beide Methoden liefern Geschwindigkeiten von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ m/s (Abb. 1). Im offenen Ozean dagegen ergibt sich aus der Ekmantheorie nur ein geringer Auftrieb von maximal $0.1 \cdot 10^{-5}$ m/s. Mit der Heliummethode dagegen erhält man auch im offenen Ozean Vertikalgeschwindigkeiten von bis zu $1 \cdot 10^{-5}$ m/s. Dies trifft insbesondere auf die Fahrt M68/3 zu, deren Stationsnetz die größte räumliche Ausdehnung hat und den Kanarenstrom mit erfasst. Dies legt die Vermutung nahe, dass Wirbel, die an diesem Strömungsband entstehen, für diesen Auftrieb verantwortlich sind.

Der Vergleich der Auftriebsgeschwindigkeit mit anderen Größen (wie Oberflächentemperatur, Chlorophyll, Anomalie der Meeresspiegelhöhe) brachte nur im Fall des Chlorophyll/Primärproduktion einen zumindest qualitativen Zusammenhang. Für die Temperatur im Bereich vor Mauretanien ist insbesondere auch die horizontale Advektion von kälterem Wasser aus dem Norden/ wärmerem Wasser aus dem Süden von großer Bedeutung.

Die vertikalen Wärmefflüsse vor Mauretanien sind im Sommer etwa doppelt so groß wie im Winter, überschreiten aber nur im Winter die Erwärmung durch die atmosphärischen Wärmefflüsse. Im küstennahen Bereich sind, wegen der hier vorherrschenden erhöhten diapynischen Vermischung, diffusive und advective Flüsse etwa gleich groß. Dagegen dominiert ab einer Wassertiefe von etwa 500 m der advective Beitrag. Dies trifft sowohl auf die Wärme- als auch auf die Nährstoffflüsse zu.

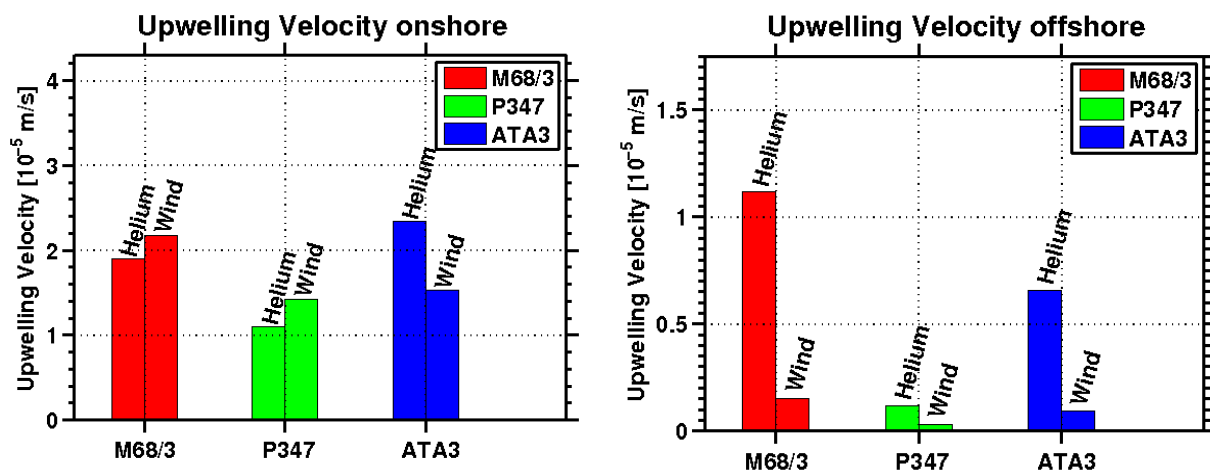


Abb.1: Mittlere Auftriebsgeschwindigkeiten für die küstennahe Region (links) und das offene Seegebiet (rechts).

Für das Auftriebsgebiet im äquatorialen Ostatlantik sind aus den während SOPRAN II durchgeführten Heliumanalysen ebenfalls die Auftriebsgeschwindigkeiten ermittelt worden. Diese Daten wurden mit denen aus SOPRAN I gewonnenen kombiniert und zeigen einen klaren jahreszeitlichen Verlauf (Abb. 2): Am Äquator und nördlich davon liegt das Maximum im Juni, während südlich des Äquators der Auftrieb verspätet einsetzt. Dies ist in

Übereinstimmung mit dem Wärmebudget der durchmischten Schicht in den entsprechenden Gebieten (Foltz et al., 2003).

Foltz, G. R., Grodsky, S. A., Carton, J. A, 2003. Seasonal mixed layer budget of the tropical Atlantic Ocean. J. Geophys. Res., 108(C5), 3146, doi:10.1029/2002JC001584.

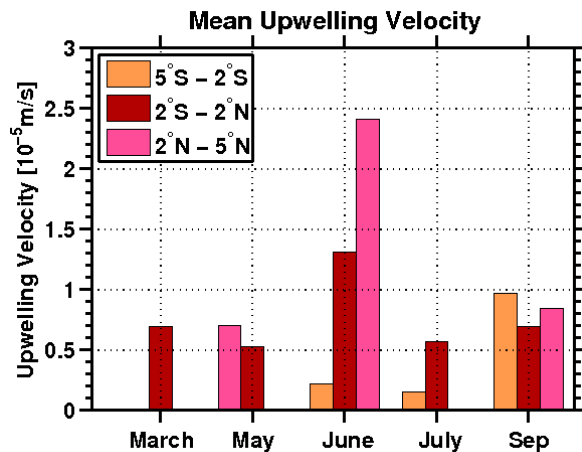


Abb.2: Monatliche Mittelwerte für den Auftrieb im äquatorialen Atlantik aus den Heliumdaten von 6 SOPRAN-Fahrten.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

2 x 0,5 wissenschaftlicher Mitarbeiter TV-L E13 über die gesamte Laufzeit des Projektes für Datenmanagement.

In TP 3.6:

4 Monate Wissenschaftler TV-L 14 und 6 x 0.5 Monate Techniker TV-L 8 für Heliumextraktion, Messung und Qualitätskontrolle

26 Monate Wissenschaftler TV-L 13 zur Datenauswertung

Verbrauchsmittel (24.600 €) für die Heliummessungen (Kupferrohre, Aluminiumgestelle, Verbrauch Extraktion und Massenspektrometer)

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Datenmanager begleiteten während der gesamten Laufzeit in enger Zusammenarbeit mit den an dem Projekt beteiligten Wissenschaftlern und der Projektkoordination den Datenfluss von der Erhebung bis zu Archivierung und Publikation der Daten, nahmen an Projekttreffen teil und stellten Neuerungen und Weiterentwicklungen vor.

Die technische und wissenschaftliche Betreuung bei der Heliumanalyse ist notwendig, um die Qualität der Messungen zu garantieren und evtl. Fehler an der Anlage sofort entdecken und beheben zu können.

Für die Auswertung der Heliumdaten waren 26 Monate Wissenschaftlerstelle erforderlich, um die Methodik zu verbessern und alle Berechnungen fundiert durchzuführen.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die erhobenen, und in PANGAEA® langzeit-archivierten Daten und ihre Produkte können über den Projektrahmen hinaus durch die wissenschaftliche Gemeinde für weitere Projekte genutzt werden.

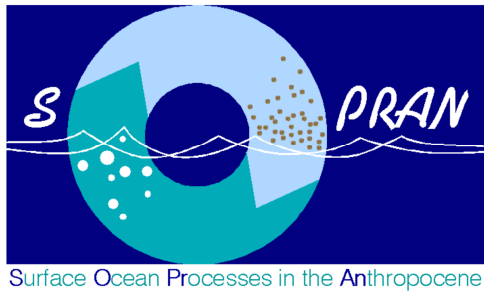
II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Nicht zutreffend.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Alle über das Projekt archivierten Daten wurden standartkonform archiviert und mit einer DOI verstehen publiziert. Somit stehen sie langfristig eindeutig identifizierbar und referenzierbar zur Verfügung.

Ein Manuskript über den Auftrieb vor Mauretanien ist in Vorbereitung, ein weiteres über den äquatorialen Auftrieb wird im Rahmen von SOPARN III erstellt.



ABSCHLUSSBERICHT Univ. Hamburg

(TP 01, 02, 03, 04, 05)

FKZ 03F0611E

Felix Ament
Inga Hense
Ernst Maier-Reimer
Walter Michaelis
Richard Seifert
Detlef Stammer
Martin Gade

Universität Hamburg
Von-Melle-Park 9
20146 Hamburg

martin.gade@zmaw.de
inga.hense@uni-hamburg.de
ernst.maier-reimer@zmaw.de
walter.michaelis@zmaw.de
richard.seifert@zmaw.de
detlef.stammer@zmaw.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
2. Titel SOPRAN (Surface Ocean Processes in the Anthropocene) – Ozeanische Oberflächenprozesse im Anthropozän; Teilprojekte der Universität Hamburg	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Prof. Dr. Detlef Stammer Prof. Dr. Inga Hense / Dr. Ernst Maier-Raimer Prof. Dr. Walter Michaelis / Dr. Richard Seifert Prof. Felix Ament Dr. Martin Gade	5. Abschlussdatum des Vorhabens 01.02.2010
	6. Veröffentlichungsdatum 31.01.2013
	7. Form der Publikation Interner Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Universität Hamburg Edmund-Siemers-Allee 1 20148 Hamburg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03F0611E
	11. Seitenzahl 18
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 15
	14. Tabellen 0
	15. Abbildungen 0
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich	
18. Kurzfassung Im Rahmen von SOPRAN II wurden von Wissenschaftlern der Universität Hamburg fünf Teilprojekte bearbeitet. In einem Teilprojekt wurde der Einfluss von atmosphärischer Trübung durch Saharastaub auf die spektrale Verteilung der solaren Einstrahlung untersucht. Neben Radiometermessungen auf den Kapverdischen Inseln, wurden Photometer-Messungen der optischen Dicke der Atmosphäre durchgeführt und ausgewertet. Die räumliche und zeitliche Variabilität, sowie ozeanische Quellen und Senken zweier Ozon-abbauender organischer Halogene (Methyliodid und Bromoform), wurden mit Hilfe eines globalen Ozeanzirkulationsmodells in einem anderen TP untersucht. In einem weiteren TP wurde die Emission von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in Küsten- und Schelfgebieten untersucht. Feldexperimente dazu fanden in der Ostsee und Portugal statt. Im dritten TP der UHH wurden auf der Forschungsplattform FINO 2 in der westlichen Ostsee CO ₂ -Flüsse durch die Grenzschicht Ozean-Atmosphäre mithilfe der Eddy-Kovarianz-Technik (EKT) gemessen um u.a. die Existenz und Signifikanz von CO ₂ -Flussgradienten zu bestimmen. Im vierten TP wurden globale Satellitendaten („Ozeanwinde“) analysiert und auf ihre Eignung für die direkte Bestimmung globaler CO ₂ -Flüsse hin untersucht. Daneben wurde ein für den autonomen Betrieb auf FINO 2 weiterentwickeltes Mehrfrequenz-Scatterometer und auf der Plattform installiert und Messungen der Radarrückstreuung durchgeführt.	
19. Schlagwörter SOPRAN, Kapverdische Inseln, atlantische Zirkulation, Saharastaub, globale Modellierung, organische Halogene, leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe, CO ₂ -Flüsse, Eddy-Kovarianz-Technik, Ozeanwinde, Scatterometer, FINO 2	
20. Verlag	21. Preis

^{*)} Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication)		
2. title SOPRAN (Surface Ocean Processes in the Anthropocene) – Ozeanische Oberflächenprozesse im Anthropozän; Teilprojekte der Universität Hamburg			
4. author(s) (family name, first name(s)) Prof. Dr. Detlef Stammer Prof. Dr. Inga Hense / Dr. Ernst Maier-Raimer Prof. Dr. Walter Michaelis / Dr. Richard Seifert Prof. Felix Ament Dr. Martin Gade		5. end of project 01.02.2010	
		6. publication date 31.01.2013	
		7. form of publication Internal report	
8. performing organization(s) (name, address) Universität Hamburg Edmund-Siemers-Allee 1 20148 Hamburg		9. originator's report no.	
		10. reference no. 03F0611E	
		11. no. of pages 18	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		13. no. of references 15	
		14. no. of tables 0	
		15. no. of figures 0	
16. supplementary notes			
17. presented at (title, place, date) Projektträger Jülich			
18. abstract Within the framework of SOPRAN phase II scientists of the University of Hamburg (UHH) have been involved in five different subprojects. In the 1. subproject of UHH the influence of atmospheric opacity, caused by Saharan dust outbreaks on the Atlantic circulation was investigated. Besides radiometer measurements on Cape Verde and the analysis of satellite data, model simulations of the Atlantic circulation were performed. Global simulations of two important organic halogens (bromoform and methyl iodide) were performed in the 2. subproject. Sources and sinks as well as the spatial and temporal variability of these ozone-destroying compounds were investigated. In the 3. subproject the emission of naturally-produced halogenated carbon compounds in coastal and shelf areas was investigated. Field experiments were conducted in the Baltic Sea and Portugal. CO₂ fluxes through the ocean-atmosphere interface were measured on the research platform FINO 2 in the western Baltic Sea, applying an eddy-covariance technique in subproject 3. This technique allows to identify the existence and significance of CO₂-flux gradients. Within the 4. subproject global satellite data ("ocean winds") were analysed with respect to their suitability for the direct calculation of global CO₂ fluxes. A multi-frequency scatterometer was refined so that it can be deployed autonomously, and radar backscatter measurements have been performed on FINO 2.			
19. keywords SOPRAN, Cape Verde, Saharan dust, Atlantic circulation global modelling, organic halogens, naturally-produced halogenated carbon compounds, CO ₂ -fluxes, eddy covariance technique, ocean winds, scatterometer, FINO 2			
20. publisher		21. price	

SCHLUSSBERICHTE

TP01: „Die Auswirkungen von Sahara Staub auf das Strahlungsbudget und die subtropische Atlantik Zirkulation“, D. Stammer

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Die Erosion des Sahara Bodens ist die weltweit größte jährliche Quelle von mineralischen Staubaerosolen, was zu einer Ablagerung von mehr als 40% des globalen atmosphärischen Staubs in den Nordatlantik führt. Durch die Veränderung der atmosphärischen Trübung kann Mineralstaub die kurzweilige Einstrahlung an der Meeresoberfläche verändern, die Meeresoberflächentemperatur (SST) beeinflussen, und somit das Wärmebudget der ozeanischen Deckschicht verändern, das eine wichtige Rolle im regionalen und globalen Klima spielt. Darüber hinaus haben die Veränderungen des Gesamtbetrags der Energie an der Meeresoberfläche Auswirkungen auf die Ozeanzirkulation. Die Aktivitäten des oben genannten Projekts wurden im Bewilligungszeitraum in zwei Teile gegliedert: die Durchführung und Analyse von Strahlungsbeobachtungen, die seit März 2008 an der Cape Verdes Landstation gemessen wurden, und der Durchführung und Analyse von Sonne-Photometer-Beobachtungen die in dieser Bewilligungsphase neu gemessen wurden, um Satellitenprodukte der optischen Dicke der Atmosphäre zu testen und zu kalibrieren.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Bei der Durchführung des Projekts konnte auf verschiedene frei zugängliche Satellitenfelder, sowie auf die vorhandene Expertise in deren Auswertung zurückgegriffen werden. Vorhanden war ebenfalls die während der ersten SOPRAN Phase gesammelte Expertise Radiometermessungen auf den Cap Verden durchzuführen. Im Rahmen des Projektes wurden nun weitere Erfahrung hinsichtlich der Messung und Interpretation der Optischen Dicke der Atmosphäre mittels eines Photometers auf den Cap Verden gesammelt.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Vorhabens wurden kontinuierliche Strahlungsmessungen und Messungen der Optischen Dicke der Atmosphäre auf den Kap Verden durchgeführt. Beide Parameter dienen der Analyse des Einflusses von Saharastaub auf die solare Einstrahlung des Ozeans. Weiterhin wurden Satellitendaten analysiert und zu deren Interpretation numerische Analysen durchgeführt. Im März 2008 wurden vier integrierte UV-VIS hyperspektrale

Radiometer am Cape Verde Atmospheric Observatory "Humberto Duarte Fonseca" als Teil des SOPRAN Projekts und der internationalen SOLAS-Projekte installiert. Die Instrumente besteht aus 4 freistehenden (stand-alone) stark integrierten UV-VIS hyperspektralen Radiometern von der Firma TriOS Optical Sensors (RAMSES-ARC, RAMSES-ACC-VIS, RAMSES-ACC-UV). Die Sensoren messen die Strahlung für den UV-VIS Spektralbereich und Strahlungsdichte für den UV-VIS- und UVA/ VB-Spektralbereich. Das Radiometer misst Strahlungs- und Strahlungsdichte-Spektren alle 5 Minuten von 06:00 UTC bis 22:00 UTC (für etwa 192 Spektren pro Tag). Die Messungen begannen am 29.03.2008 dauern bis heute an und die Zeitreihen wurde innerhalb dieses Projektes ausgewertet. Um zu testen, in wie weit ein Korrelation existiert zwischen Sahara Staub und modifizierter spektraler solarer Einstrahlung haben wir die Radiometermessungen spektral analysiert und mit AERONET Optischen Dicken verglichen um Staub-Events von staub-klaren Ereignissen zu trennen. Messungen belegen klar den Einfluss von Staub auf das solare Einstrahlungsspektrum, belegen also ein spektral selektive Attenuation durch Staub.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Während der Antragsphase wurde ein Cimel sun-photometer auf der Cape-Verde Station installiert und ist inzwischen Teil des NASA Aerosol Network (Aeronet) Netzwerkes. Die erhaltenen Messungen wurden mit den AERONET Standard Prozessierungsmethoden und atmosphärischen Korrekturen verarbeitet bevor Optischen Dicken berechnet wurden. Ergebnisse werden der internationalen Gemeinschaft zur Verfügung gestellt. Analyse ergaben, dass die Messungen zu besseren Abschätzungen der optischen Dicke führen als sie durch die MODIS Messungen vorliegen. In den SOPRAN Messungen der optischen Dicke können Staub-Ereignisse klar erkannt werden und habe geholfen, spektrale Verschiebungen in den solaren Einstrahlungsspektren zu erkennen. Resultierende „forcing efficiencies“ liegen im Rahmen von veröffentlichten Werten ($\sim -90 \text{ W/m}^2/\text{AOD}$).

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb von SOPRAN wurde vor allem mit Prof. Dr. I. Tegen (Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig) kooperiert.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Während der Projektlaufzeit wurden hintereinander zunächst Nidia Martinez und im Anschluss Frau Swati Gehlot aus dem Projekt bezahlt. Allerdings ging Frau Gehlot Ende Juli 2012 in den Mutterschutz mit anschließender Elternzeit. Bis dahin wurden die kontinuierliche

Strahlungsmessungen und Messungen der Optischen Dicke der Atmosphäre auf den Kap Verden ausgewertet. Alle Daten wurden aufbereitet und werden der Allgemeinheit zur Verfügung gestellt. Ergebnisse wurden auf SOPRAN Treffen vorgestellt und Veröffentlichungen sind in Vorbereitung.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die PostDoc Stelle war zwischen August 2012 und Januar 2013 unbesetzt da kein Ersatz für Frau Gehlot gefunden werden konnte.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Personalausgaben waren erforderlich, um die geplanten Arbeiten durchzuführen. Die getätigte Investition in das Sonnenphotometer war erforderlich um die Datenbasis für optische Dicken der Atmosphäre über den Kapverden herzustellen.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die gewonnenen Ergebnisse werden wesentlich sein für weiterführende chemische Studien im Ozean, da sie die spektrale Verteilung der solaren Einstrahlung unter Staubbbedingungen angeben. Die Ergebnisse werden weiterhin helfen Satellitenbestimmung der atmosphärischen optischen Dicke als Funktion des atmosphärischen Staubgehaltes zu bestimmen.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Nicht relevant.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Martinez, N., N. Serra, D. Stammer and P. Minnet, 2010: Response of the eastern subtropical Atlantic SST to Saharan Dust: a modeling and observational study. J. Geophys. Res., 115, C08015, doi: 10.1029/2009JC005692.

Serra, N., N. Martinez, and D. Stammer, 2011: Response of circulation to Sahara dust. J. Geophys. Res. To be submitted for publications.

Gehlot, S., N. Martinez, P. Minnett, and D. Stammer, 2013: Sahara dust impact on solar radiation at Cape-Verde islands - First results from the ground based measurements. To be submitted.

Gehlot, S., N. Martinez, P. Minnett, and D. Stammer, 2013: Sahara dust impact on solar radiation at Cape-Verde islands - A synergy of in-situ radiation and aerosol measurements. To be submitted.

TP 02: „Modellierung organischer Halogene im tropischen Nordostatlantik“, I. Hense, E. Maier-Reimer

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Das Teilprojekt widmet sich der numerischen Modellierung der organischen Halogene Methyljodid (CH_3I) und Bromoform (CHBr_3) im tropischen Nordostatlantik. Beide Stoffe besitzen natürliche Quellen im Ozean und führen indirekt zum Abbau von Ozon in der Atmosphäre. Ein wichtiges Ziel ist es die zeitliche und räumliche Variabilität des Gasaustausches zwischen Atmosphäre und Ozean von Bromoform und Methyljodid zu untersuchen. Des Weiteren sollen offene Fragen bezüglich der Produktionsmechanismen von CH_3I und der Abbauprozesse von CHBr_3 im Ozean mit Hilfe von numerischen Modellen beantwortet werden. Als Modelle dienen das Wassersäulenmodell GOTM sowie das globale Zirkulationsmodell MPIOM das an das Hamburger marine Kohlenstoffkreislaufmodell HAMOCC gekoppelt ist.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Voraussetzungen für eine erfolgreiche Durchführung des Projekts waren (i) geeignete Mitarbeitende zu finden, die Erfahrung in globaler biogeochemischer Modellierung mitbringen, (ii) das Vorhandensein notwendiger Infrastruktur (Arbeitsrechner, Zugang zum/Rechenzeit für den Hochleistungsrechner des Deutschen Klimarechenzentrums) sowie (iii) die Bereitstellung der Modellsysteme (GOTM, MPIOM-HAMOCC).

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Da kein/keine geeigneter/geeignete Kandidat/Kandidatin für die Durchführung der Doktorarbeit gefunden werden konnte, wurde diese Position in eine Post-doc Stelle umgewandelt. Im August 2011 wurde Dr. Irene Stemmler, die die nötige Kompetenz in globaler und biogeochemischer Modellierung mitbringt, eingestellt. Bevor Modellexperimente geplant wurden, wurde eine Literaturrecherche zu Produktionsprozessen, -raten, Abbauprozessen, -raten organischer Halogene durchgeführt. Die Modellergebnisse, die die räumliche und zeitliche Variabilität beider organischer Halogene zeigen, wurden ausgewertet und mit Beobachtungsdaten aus der HalOcat Datenbank (Ziska et al 2013, GEOMAR) verglichen.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Ausgangsbasis für die Bromoform-Modellierung war eine Modellstudie, die im Rahmen von SOPRAN-I (Hense und Quack, 2009) durchgeführt wurde, für die CH_3I -Modellierung eine frühere Modellstudie (Bell et al. 2002) sowie neuere Beobachtungen über Produktionsmechanismen (Hughes et al. 2011).

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Dr. Birgit Quack und Arbeitsgruppe, SOPRAN Projektpartner GEOMAR, Kiel (u.a. wurden Beobachtungsdaten zur Verfügung gestellt).

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Der Post-doc wurde für den Zeitraum 01.08.2011-31.01.2013 voll aus SOPRAN-II-Mitteln finanziert. Innerhalb dieser Zeit wurde das Halogenmodell zur Beschreibung der Quellen und Senken von Methyljodid verfeinert, das Kohlenstoffkreislaufmodell HAMOCC in GOTM implementiert, Simulationen mit dem Wassersäulen- sowie dem globalen Modell durchgeführt und analysiert. Die Aufbereitung der Beobachtungsdaten wurde von einer studentischen Hilfskraft durchgeführt und aus Sopran-Mitteln bezahlt. Die "High-end Workstation" wurde für die Datenaufbereitung und Visualisierung genutzt. Ergebnisse der Simulationen wurden auf Sopran-Projekttreffen, den jährlich stattfindenden Konferenzen der EGU in Wien (Österreich), sowie der SOLAS Konferenz Cle Elum (USA) vorgestellt. Die Modellstudien zeigen, dass die räumlichen und zeitlichen Strukturen der beobachteten Oberflächenkonzentrationen von CH_3I am besten durch den photochemischen Produktionspfad oder kombiniert biologisch-photochemische Quellen erklärt werden können; die Verteilung von CHBr_3 im Ozean kann hingegen durch biologische Produktion zurückgeführt werden.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Es musste 2010 ein Umwidmungsantrag gestellt werden, da kein(e) geeignete(r) Kandidat(in) für die Durchführung der Doktorarbeit gefunden werden konnte. Der Umwidmungsantrag wurde genehmigt und es wurde die 3-Jahres Doktorandenstelle in eine 1,5 Jahre post-doc Stelle umgewandelt. Im August 2011 wurde Dr. Irene Stemmler als post-doc eingestellt. Die anderen Positionen wurden wie im Antrag vermerkt ausgegeben.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Personalausgaben waren erforderlich, um die geplanten Modellsimulationen durchzuführen, die Kosten für die studentische Hilfskraft, um die Beobachtungsdaten und atmosphärische Antriebsdaten aufzubereiten und somit zeitnah die Computersimulationen durchzuführen. Die getätigte Investition in die "High-end Workstation" erwies sich wie erwartet für die Datenaufbereitung und -visualisierung als notwendig. Die Ausgaben für Kongressreisen waren notwendig um neueste Modellergebnisse der wissenschaftlichen Forschungsgemeinde vorzustellen und Resonanz zu bekommen.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Modelle zur Beschreibung der Quellen und Senken organischer Halogene können zu weiteren Erforschung dieser Stoffe verwendet werden. Insbesondere können sie in Erdsystem- bzw. Klimamodelle implementiert werden. Des Weiteren können sie als Gerüst dienen, um andere klimarelevante (oder "umweltschädliche") Gase, die im Ozean produziert werden, in einem Modell zu beschreiben.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Zum Thema CH_3I -Produktion wurden Ergebnisse aus Laborexperimenten veröffentlicht (Hughes et al. 2011). Diese Erkenntnisse erforderten eine Weiterentwicklung des Methyljodid-Modells, was auch sofort umgesetzt wurde. Die SOPRAN-Projektpartner vom GEOMAR, die auch am EU-Projekt SHIVA beteiligt sind, haben Emissionsdaten veröffentlicht (Ziska et al. 2013); dies ermöglichte einen Vergleich beider 'bottom-up' Abschätzungen.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Stemmler, I. Rothe, M., Hense, I. (2013), Numerical modelling of methyl iodide in the Eastern Tropical Atlantic, Biogeosciences, 10, 1-15, doi:10.5194/bg-10-1-2013,2013.

Stemmler, I., Hense, I., Maier-Reimer, E., Ziska, F., Numerical modelling of methyl iodide cycling in the open ocean (tentative title), in Vorbereitung.

Stemmler, I., Hense, I., Maier-Reimer, E., Quack, B., Production, degradation and emission of bromoform in the open ocean (vorläufiger Titel), in Vorbereitung; Stemmler, I., Hense, I., Maier-Reimer, E., Quack, B., Vertical profiles of methyl iodide and bromoform in the open ocean: relative importance of source and sink processes (vorläufiger Titel), in Vorbereitung.

- *Literaturverzeichnis:*

Bell, N., L. Hsu, D.J. Jacob, M.G. Schultz, D.R. Blake, J.H. Butler, D.B. King, J.M. Lobert and E. Maier-Reimer : Methyl iodide: Atmospheric budget and use as a tracer of marine convection in global models. J. Geophys. Res. 107, doi: 10.1029/2001JD001151, 2002.

Hense, I. and Quack, B. : Modelling the vertical distribution of bromoform in the upper water column of the tropical Atlantic Ocean, Biogeosciences 6, 535-544, 2009.

Hughes, C., Franklin, D., and Malin, G.: Iodomethane production by two important marine cyanobacteria: *Prochlorococcus marinus* (CCMP 2389) and *Synechococcus* sp. (CCMP 2370), Marine Chemistry, 125, 19–25, 2011.

Ziska, F., et al. (2013): Global sea-to-air flux climatology for bromoform, dibromomethane and methyl iodide, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 13, 5601–5648, doi:10.5194/2acpd-13-5601-2013, <http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/13/5601/2013/>, 2013.

TP 03: "Emission and isotopic composition of naturally produced halogenated carbon compounds in nearshore and shelf areas", W. Michaelis, R. Seifert

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Im Mittelpunkt des Vorhabens stand die Frage, inwieweit die Küsten- und Schelfgebiete eine signifikante regionale Quelle für leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) darstellen und welche Bedeutung diesen Gebieten für die globalen LHKW-Budgets zukommt. Das Hauptaugenmerk lag hierbei auf der Untersuchung der bisher noch unbekannten LHKW-Emissionen aus Seegraswiesen. Ein wesentlicher Schwerpunkt des Vorhabens lag auf der Bestimmung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse der gebildeten LHKWs um i) die Bildungs- und Abbaumechanismen und ii) die Bedeutung küstennaher Quellen im regionalen und globalen Kontext, zu erfassen.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Bei der Durchführung des Projekts konnte auf umfangreiche Erfahrungen zur Bestimmung von LHKW-Emissionen aus vorherigen Projekten (z.B. Halok, DFG MI 157/18-3) sowie insbesondere aus der ersten Projektphase von SOPRAN, zurückgegriffen werden. Im Rahmen des Projektes musste die Isotopenanalytik auf die Bestimmung der Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse gelöster LHKWs ausgeweitet werden und es mussten neue Methoden für Flußkammermessungen in tidebeeinflussten Seegraswiesen entwickelt werden.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Vorhabens wurden 3 landgestützte und 3 schiffsgestützte Messkampagnen durchgeführt (POS 399, MSM18/1 und M91). Darüber hinaus haben wir uns an einer Schiffskampagne des IOW in der Ostsee (M78) beteiligt. Die erste Feldkampagne auf Sylt war als Pilotstudie konzipiert und diente im Wesentlichen der Sondierung des Emissionspotentials von Seegraswiesen. Entgegen der ursprünglichen Planungen konnten die landgestützten Arbeiten aufgrund der angespannten Sicherheitslage nicht in Mauretanien durchgeführt werden. Von daher wurde eine Kooperation mit dem CCMAR (Algarve Marine Science Center) in Faro, Portugal, aufgebaut, die es uns ermöglichte, die für Mauretanien geplanten Untersuchungen dort in der Ria Formosa unter ähnlichen klimatischen Bedingungen, durchzuführen. Während der beiden Messkampagnen in der Ria Formosa wurden die LHKW Emissionen aus Seegraswiesen mittels Flußkammermessungen untersucht. Hierfür wurde ein neues Flusskammersystem entwickelt, welches Messungen in den Seegraswiesen über den gesamten Tidezyklus ermöglichte. Während der schiffsgestützten Kampagnen wurden Luft- und Wasserproben und später im Labor auf die ¹³C Isotopenverhältnisse ausgewählter LHKWs analysiert.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Halophyten, Makroalgen und Phytoplankton gelten als wichtige natürliche Quellen für LHKWs in Küstengebieten; über Emissionen ist nur wenig bekannt. Stabile C-Isotopenverhältnisse liefern einzigartige Informationen über die Quellen und Senken für LHKWs und erlauben damit eine Verbesserung der Budgets von Spurengasen auf räumlicher Ebene. Auf das in Sopran I entwickelte Probenahme-Equipment und die analytischen Methoden konnte in SOPRAN II aufgebaut werden.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

D. Schulz-Bull, IOW, Deutschland, Jost Lavric, MPI-Jena, Deutschland; DFG Forschergruppe Haloproc, (Sprecher: H. Schöler, Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Deutschland); Rui Santos, João Reis Algarve Marine Science Center, Faro, Portugal.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Der Finanzierungsplan wurde im Wesentlichen eingehalten. Die beantragten Mittel wurden in vollem Umfang für die erfolgreiche Durchführung des Projekts benötigt und waren insbesondere durch die umfangreichen Feldarbeiten und die aufwendige Aufarbeitung der Proben für die Isotopenanalytik gerechtfertigt. Für die Durchführung der Feldkampagnen in Portugal wurden zusätzliche Mittel im EU-FP7 Forschungsinfrastrukturprojekt ASSEMBLE eingeworben. Eine erste globale Hochrechnung zeigt, dass die Emissionen von Monohalomethanen aus Seegraswiesen mit denen anderer küstennaher Quellen wie z.B. Salzmarschen und Mangroven vergleichbar sind. Ferner konnte auch eine nennenswerte Emission von Bromoform aus Seegraswiesen gezeigt werden. Unsere Ergebnisse der Schiffskampagnen zeigen eine signifikante Anreicherung im $\delta^{13}\text{C}$ von CH_3Cl und CH_3Br in marinen Luftmassen relativ zu kontinentalen Luftmassen.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Siehe II.1.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Siehe II.1.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Ergebnisse dieses Teilprojekts erlauben eine erste globale Abschätzung der LHKW Emissionen aus Seegraswiesen und tragen somit zu einer verbesserten Abschätzung küstennaher LHKW Emissionen bei. Die in dem TP gewonnenen Isotopendaten bilden die Grundlage für ein verbessertes Verständnis der Kontrollmechanismen der LHKW Dynamik im Oberflächenozean und gehen in verbesserte Massen & Isotopenbilanzen für Chlor- und Brommethan ein.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Neuere Arbeiten (Blei et al., 2010; Butler et al., (2007) haben zu einer Revision der LHKW Emissionen aus Küstenregionen geführt (WMO 2010). Dies hat auch Implikationen für die Bedeutung der LHKW Emissionen aus Seegraswiesen.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Bahlmann E., Weinberg I., Seifert R., Michaelis W. (2011) A high volume sampling system for isotope determination of volatile halocarbons and hydrocarbons. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 2073-2086.

Weinberg, I., Bahlmann, E., Eckhardt, T., Michaelis, W., Seifert, R. (2012) Determination of fluxes and isotopic composition of halocarbons from seagrass meadows using a dynamic flux chamber, submitted to *Atmospheric Environment*.

Weinberg I., Bahlmann E., Eckhardt T., Michaelis W., Seifert R. (in prep.) Halocarbon dynamics fluxes from a seagrass -occupied dominated subtropical lagoon, Ria Formosa (Portugal).

Bahlmann, E., Weinberg, I., Eckhardt, T., Michaelis, W., Seifert, R., (2013) Annual trends and seasonal variations in the isotopic composition of tropospheric CFC-12 and CFC-11. submitted to *Atmospheric Chemistry and Physics*.

Bahlmann, E., Weinberg, I., Lavric, J., Eckhardt, T. Santos, R., Michaelis, W., Seifert, R., (2013) Tidal controls on trace gas dynamics in a subtropical seagrass meadows in the Ria Formosa (Portugal), submitted to *Biogeosciences*.

Bahlmann, E., Eckhardt, T., Weinberg, I., Michaelis, W., Seifert, R. (in prep.) Mixing ratios and isotopic composition of brominated ethenes in the Mauritanian Upwelling.

- *Literaturverzeichnis:*

Blei, E., Heal, M. R., and Heal, K. V.: Long-term CH₃Br and CH₃Cl flux measurements in temperate salt marshes, *Biogeosciences*, 7, 3657-3668, 10.5194/bg-7-3657-2010, 2010.

Butler, J. H., King, D. B., Lobert, J. M., Montzka, S. A., Yvon-Lewis, S. A., Hall, B. D., Warwick, N. J., Mondeel, D. J., Aydin, M., and Elkins, J. W.: Oceanic distributions and emissions of short-lived halocarbons, *Global Biogeochemical Cycles*, 21, GB1023, 10.1029/2006gb002732, 2007.

World Meteorological Organization (WMO): Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 52: Scientific Assessment of Ozone Depletion 2010, available at: <http://ozone.10.unep.org>, last access: 24 February 2012, 2010.

TP 04: „Eddy-Kovarianz-Messung der CO₂-Flüsse auf FINO2“, F. Ament

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

In der Beschreibung des globalen Kohlenstoffhaushalts ist der Austausch von CO₂ zwischen Ozean und Atmosphäre nach wie vor eine große Unsicherheitsquelle. Eddy-Kovarianz-Messungen sind eine etablierte Technik, um lokale Referenzdaten über diesen Gasaustausch zu erhalten. Dabei wird angenommen, dass der CO₂-Fluss nahe der Wasseroberfläche höhenkonstant ist („constant flux layer“-Theorie). Messungen in zwei unterschiedliche Höhen haben bereits in SOPRAN I dieser Annahme widersprechende Flussgradienten gezeigt. Entsprechend sollen die Existenz und Signifikanz dieser Flussgradienten analysiert werden und verschiedene Modelle zur Erklärung bzw. Korrektur dieser Gradienten entwickelt werden.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Betrieb der Eddy-Kovarianz-Messanlage auf der FINO2-Plattform war die zentrale Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung des Projekts. Dank der personellen und materiellen Unterstützung durch das Max-Planck-Institut für Meteorologie (MPI-M) konnte trotz immenser Problem bei der Zugänglichkeit der Plattform und vieler technische Schwierigkeiten aufgrund der harten Umweltbedingungen mehrjährige Messreihen gewonnen werden. Mit Hilfe der Zuwendungen konnte das Personal zu Auswertung der Messdaten eingestellt werden. Die notwendige Rechnerinfrastruktur wurde von der Universität Hamburg bereitgestellt. Das MPI-M stellte die gesamte Messtechnik zur Verfügung.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Teilprojekts wurden die Messungen mit den in SOPRAN I installierten Eddy-Kovarianz- Systemen an der FINO2-Plattform fortgeführt. Im Jan. 2010 wurde das untere Eddy-Kovarianz- System erheblich beschädigt, wahrscheinlich durch eine Kollision eines Schiffes. Aufgrund der schweren Erreichbarkeit der FINO2-Plattform war das System erst wieder im 05.2011 einsatzfähig. Wegen dieser ungeplanten Verzögerungen bzw. des zusätzlichen Reparaturaufwands, konnte die geplante Installation einer dritten Messhöhe nicht realisiert werden. Von 01.-11.2012 hat Frau Dr. Lammert-Stockschläder mit einer Viertelstelle das Teilprojekt unterstützt, um die Messdaten für die PANGAEA-Datenbank aufzubereiten (Lammert et al., 2013) sowie maßgeblich eine Publikation vorzubereiten (s. 2.6). Die Eddy-Kovarianz-Systeme wurden 09.2012 abgebaut.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der Ausgangspunkt für dieses Projekt ist die große Streubreite der Parametrisierungen der CO₂-Transfargeschwindigkeit. Von Beginn des Teilprojekts an konnte auf die in der ersten SOPRAN-Phase aufgebaute Eddy-Kovarianz-Messtechnik auf der FINO2-Plattform zurückgegriffen werden.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die beschriebene Messeinrichtung auf FINO2 wurde mit wesentlicher Unterstützung des Max-Planck-Instituts für Meteorologie in Hamburg realisiert. Das Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW) hat dem Teilprojekt Messungen des CO₂-Partialdrucks (pCO₂) im Wasser sowohl an der FINO2 Plattform als auch an Ostseefährenschiffen bereitgestellt. Im Gegenzug wurde technische Unterstützung bei der Reparatur der pCO₂-Anlage geleistet.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Ein Projektwissenschaftler (TV-L E13 50% 2.1.2010 - 31.12.2011, danach TV-L E13 75% - 31.1.2013) sowie eine Aufstockung einer bestehenden Wissenschaftlerstelle (TV-L E13 25% 1.1.2012 - 31.10.2012) wurde voll aus SOPRAN-II-Mitteln. Die Kosten des Betriebs der Messeinrichtungen wurden vom MPI-M getragen und nicht aus dem Projekt finanziert. Die Eddy-Kovarianz-Systeme in 7 und 13 m Höhe haben mit 20 Hz Wind, Temperatur, Luftfeuchte und CO₂-Konzentration erfasst. Aufgrund von Messausfällen und Änderung am Messsysteme gliedert sich Messreihe in vier Episoden: FINO2A (06.2008 - 04.2009), FINO2B (05.2009 - 12.2009), FINO2C (05.2011 - 10.2011) und FINO2D (11.2011 - 09.2012). Insgesamt umfassen die Episoden 36 Monate.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Da der Projektwissenschaftler entgegen der ursprünglichen Planung nicht bis Ende 2011 promovierte, wurde die Stelle als 75% TV-L E13 Stelle fortgeführt. Mit den freiwerdenden Mittel wurden zur Verstärkung des Projekts eine 10-monatige TV-L E13 25% Stelle geschaffen, die durch eigene Mittel noch um einen Monat verlängert werden konnte. Diese Verstärkung diente zur Aufbereitung des Datensatzes für die PANGAEA Datenbank (Lammert et al., 2013) sowie der Vorbereitung einer Publikation. Die Reisemittel wurden weitgehend für einen Beitrag an dem „6th International Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces“ in Kyoto (Japan) verwendet.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Personalausgaben waren erforderlich, um die Messdaten aufzubereiten und hinsichtlich der Fragestellungen des Teilprojekts auszuwerten. Mit der Teilnahme an einer internationalen Konferenz ist es gelungen, die einzigartigen Eddy-Kovarianz-Messungen in zwei Höhen an der FINO2-Plattform einem breiten wissenschaftlichen Publikum bekannt zu machen.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das Projekt stellt einen mehrjährigen Datensatz zur CO₂-Flüssen sowie zugehörigen Umgebungsbedingungen (Wind, Lufttemperatur, usw.) über der Ostsee in 7 und 13 m Höhe über dem Wasser bereit. Dieser Datensatz eignet sich zur Erstellung von Klimatologie, zur Abschätzung der Unsicherheit von Messungen in einer einzelnen Höhe sowie zur Entwicklung und Überprüfung von Parametrisierungen der Transfergeschwindigkeiten.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Bestimmung des Austauschs von CO₂ mit Eddy-Kovarianzmessungen ist ein aktuelles Forschungsthema in dem während der Projektlaufzeit eine Reihe relevante, wissenschaftliche Artikel publiziert wurden (Prytherch et al 2010a,b; Sorensen und Larsen, 2010; Rutgersson und Smedman, 2010). Diese Arbeiten haben alle ein Bezug zum Vorhaben, beantworten jedoch nicht die spezifischen, wissenschaftlichen Fragen des Projekts. Einzelaspekte fanden Berücksichtigung. So wurde z.B. die von Prytherch et al. (2010a,b) diskutierte Verschmutzung von Gasanalysatoren in den Daten der FINO2-Plattform analysiert und als Fehlerquelle ausgeschlossen.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Lammert, Andrea; Ament, Felix; Krupski, Michael (2013): Long-term eddy-covariance measurements from FINO2 platform above the Baltic Sea. doi:10.1594/PANGAEA.809058.

Lammert, Andrea; Krupski, Michael; Ament, Felix (2013): CO₂-flux measurements above the Baltic Sea at two heights: flux gradients in the surface layer, in Vorbereitung.

- *Literaturverzeichnis:*

Garbe C.S., R.A. Handler, B. Jähne (Eds.), Transport at the Air-Sea Interface, Springer, 2007, 320 S.

Prytherch, J., M. J. Yelland, R. W. Pascal, B. I. Moat, I. Skjelvan, and M. A. Srokosz (2010a), Open ocean gas transfer velocity derived from long-term direct measurements of the CO₂ flux, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L23607, doi:10.1029/2010GL045597.

Prytherch, J; Yelland, MJ; Pascal, RW; Moat, BI; Skjelvan, I; Neill, CC. (2010b). Direct measurements of the CO₂ flux over the ocean: Development of a novel method. *Geophys. Res. Lett.* 37.

Rutgersson, A; Smedman, A. 2010. Enhanced air-sea CO₂ transfer due to water-side convection. *J. Mar. Systems* 80 (1-2): 125-134.

Sorensen, LL; Larsen, SE. 2010. Atmosphere-Surface Fluxes of CO₂ using Spectral Techniques. *Boundary-Layer Meteorology* 136 (1): 59-81.

TP 05: "Improved global CO₂ flux estimates derived from satellite data", D. Stammer, M. Gade

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Ziel des Teilprojektes war die Entwicklung einer Parametrisierung der CO₂-Transfargeschwindigkeit an der Wasseroberfläche, die auf Daten von aktiven Mikrowellensensoren unterschiedlicher Auflösung (Scatterometer und Synthetik-Apertur-Radar) beruht. Multi³Scat Messreihen sollten unter Berücksichtigung parallel gemessener CO₂-Flüsse analysiert werden, und der entwickelte Algorithmus sollte auf Multi³Scat- und auf globale Scatterometerdaten angewendet werden. Die lange Messreihe erlaubt die Untersuchung jahreszeitlicher Schwankungen in der windabhängigen Radarrückstreuung und ihre Beziehung zu den gemessenen Gasflüssen. Die Analyse jahreszeitlicher Schwankungen globaler Windfelder und daraus resultierender CO₂-Flüsse wurde mithilfe von zwei Dekaden globaler Scatterometerdaten durchgeführt. Der Einfluss der für den Gasaustausch wichtigen kleinskaligen Turbulenz in der oberen Wasserschicht (beeinflusst durch Wellenbrechen und Oberflächenfilme) auf die Radarrückstreuung wurde besonders untersucht.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Daten, die für die Berechnung der globalen CO₂ Flüsse benötigt wurden, sind alle frei im Internet zugänglich. Für die Radarrückstreumessungen auf FINO2 konnte auf das an der Universität Hamburg im Institut für Meereskunde entwickelte Scatterometer Multi³Scat zurückgegriffen werden, welches sich in mehreren Einsätzen auf einem Hubschrauber bewährt hatte. Das Multi³Scat wurde für den autarken Betrieb auf FINO2 aufwändig erweitert und verbessert.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das am IfM entwickelte und gebaute Multi³Scat war bereits im Juli 2008 auf FINO-2 installiert worden und hatte für kurze Zeit Messdaten geliefert, bevor es durch Überspannungen der elektrischen Anlage vor Ort Schaden nahm und zurück nach Hamburg geschafft werden musste. Umfangreiche und aufwändige Verbesserungen sorgten für eine robustere Version, die im September 2011 erneut installiert wurde und seitdem reibungslos in Betrieb ist. Die Berechnungen der globalen CO₂-Flüsse wurden auch in der zweiten Projektphase fortgeführt.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Im Ansatz, die Gasaustauschgeschwindigkeit über die Windgeschwindigkeit zu parametrisieren liegen nach wie vor Unsicherheiten; es herrscht kein Konsens darüber, ob der Zusammenhang linear, quadratisch oder kubisch ist. Ebenso birgt die Bestimmung der Windgeschwindigkeiten aus Radarrückstreumessungen von Satelliten Ungenauigkeiten. Anstatt also die Gasaustausch-Geschwindigkeit aus der Windgeschwindigkeit zu bestimmen, wird in diesem Teilprojekt der Ansatz verfolgt, die Gasaustauschgeschwindigkeit direkt aus der Radarrückstreuung zu ermitteln. Als Referenzdatensatz werden globale Gasaustauschgeschwindigkeiten und CO₂-Flüsse aus satellitengestützten Windgeschwindigkeitsmessungen ermittelt.

Zur Berechnung der Gasaustauschgeschwindigkeiten und CO₂-Flüsse verwendete Daten:

Windgeschwindigkeitsfelder

- ERS-1 (5.8.1991-2.6.1996, wöchentlich und monatlich, 1°x1°Gitter)
- ERS-2 (25.3..1996 -15.1.2001, wöchentlich und monatlich, 1°x1°Gitter)
- QuikSCAT (19.7.1999 -19.11.2009, täglich, wöchentlich und monatlich, 0.25°x0.25°Gitter)

Karten der Partialdruckdifferenzen

- Monatliche dpCO₂-Karten für die Jahre 1995 (Takahashi et al., 2002) und 2000 (Takahashi et al., 2009) auf 4°x5°Gitter

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb von SOPRAN wurde vor allem kooperiert mit F. Ament (TP 4.2), außerhalb mit T. Nögler und E. Maier-Reimer (MPI-Met Hamburg).

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Mittel wurden für eine Doktorandenstelle und eine Technikerstelle ausgegeben. Dabei war die Technikerstelle im Wesentlichen mit dem Betrieb des Scatterometers auf der FINO-2 Plattform befasst. Die Analyse der FINO2-Messdaten hat gezeigt, dass das Multi³Scat-Messsystem für den automatischen und insbesondere für eine zeitlich hoch aufgelöste Messung der Radarrückstreuungseigenschaften der Meeresoberfläche sehr gut geeignet ist. Die Ergebnisse der Analyse globaler Scatterometerdaten zeigt die Abhängigkeit der berechneten

CO₂-Flüsse von der Parametrisierung, insbesondere auf regionalen Skalen (z.B. im äquatorialen Pazifik und im Nordatlantik).

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Doktorandenstelle war während der ganzen Projektlaufzeit besetzt.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Personalausgaben waren erforderlich, um die geplanten Messungen auf der FINO-2 Plattform durchzuführen und um die Satellitendatenauswertung zu erstellen.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die gewonnenen Ergebnisse werden wesentlich sein für weiterführende Studien zum Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre mittels Satellitendaten, hier besonders der Austausch von CO₂.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Nicht relevant.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Hinrichs, I., and D. Stammer, 2013: „Global time series of CO₂ fluxes across the ocean surface derived from spaceborne scatterometer data, in Vorbereitung.

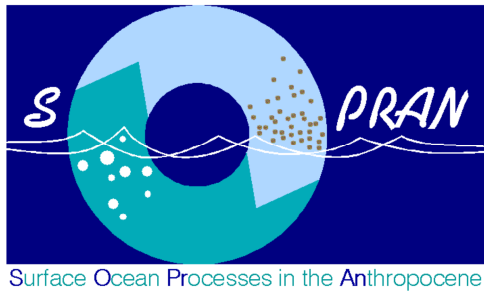
Gade, M., K.-W. Gurgel, T. Schlick und D. Stammer, 2013: Multi-Frequency / Multi-Polarization Scatterometer Measurements in the Western Baltic Sea, in Vorbereitung.

- *Literatur:*

Takahashi, T., S.C. Sutherland, C. Sweeney, A. Poisson, N. Metzl, B. Tilbrook, N. Bates, R. Wanninkhof, R. A. Feely, C. Sabine, J. Olafsson, and Y. Nojiri. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean pCO₂, and seasonal biological and temperature effects. Deep-Sea Res, 49:1601_1622, 2002.

Takahashi, T., S. C. Sutherland, R. Wanninkhof, C. Sweeney, R. A. Feely, D. W. Chipman, B. Hales, G. Friederich, F. Chavez, C. Sabine, A. Watson, D. C.E. Bakker, U. Schuster, N.

Metzl, H. Yoshikawa- Inoue, M. Ishii, T. Midorikawa, Y. Nojiri, A. Körtzinger, T. Steinhoff, M. Hoppema, J. Olafsson, T. S. Arnarson, B. Tilbrook, T. Johannessen, A. Olsen, R. Bellerby, C.S. Wong, B. Delille, N.R. Bates, and H. J.W. de Baar. Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂, and net sea-air CO₂ flux over the global oceans. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 56(8-10):554 _ 577, 2009. ISSN 0967-0645. doi: DOI: 10.1016/j.dsr2.2008.12.009.



ABSCHLUSSBERICHT Univ. Heidelberg

(TP 01, 02)

FKZ 03F0611F

Bernd Jähne
Ulrich Platt

Universität Heidelberg
Universitätsplatz 1
69117 Heidelberg

bernd.jaehne@iwr.uni-heidelberg.de
ulrich.platt@iup.uni-heidelberg.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Quantitative Studies of Marine Halogen Release		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Ulrich Platt, Jens Tschritter, Johannes Lampel, Denis Pöhler	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31. Januar 2013	
	6. Veröffentlichungsdatum 31. Juli 2013	
	7. Form der Publikation	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Ruprecht-Karls Universität Heidelberg Institut für Umweltphysik Im Neuenheimer Feld 229 69120 Heidelberg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution Universität Heidelberg	
	10. Förderkennzeichen 03F0611F	
	11. Seitenzahl	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben	
	14. Tabellen 1	
	15. Abbildungen 4	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Aufgrund ihrer hohen Reaktivität haben reaktive Halogenverbindungen (Reactive Halogen Species "RHS") einen starken Einfluss auf die Chemie unserer Atmosphäre. Der Ozean, welcher weite Teile der Erde bedeckt, stellt potentiell eines der größten RHS-Quellen dar. Eine quantitative Bestimmung der Emissionsstärken von RHS ist daher wichtig, um Atmosphärische Chemie-Modelle zu verbessern und um den Einfluss von Halogenen auf die Troposphärenchemie besser zu verstehen. Ziel dieser Arbeit war die Quantifizierung der reaktiven Halogenverbindungen (RHS) Iodmonoxid (IO) und Brommonoxid (BrO) marinen Ursprungs, sowie eine quantitative Zuordnung der bereits bekannten Produktionsmechanismen. Zur Bestimmung der IO und BrO Konzentrationen kam das Verfahren der Differenzieller Optischer Absorptions Spektroskopie (DOAS) zum Einsatz. Hierzu wurden landgestützte MAX-DOAS- und Lang-Pfad-DOAS-Langzeitmessungen auf der Atmosphärenstation der Kap Verde Insel Sao Vicente (CVAO) im Atlantik durchgeführt. Zusätzlich wurden drei Schiffskampagnen mit MAX-DOAS Messungen in dem nahe gelegenen mauretanischen Auftriebsgebiet unternommen. Mittels der MAX-DOAS-Langzeitstudien konnte ein Jahresgang von Iodmonoxid und Brommonoxid ermittelt werden. Anhand der LP-DOAS-Messungen konnten charakteristische Tagesgänge von Brommonoxid ermittelt werden, welche starke Variationen in den Emissionsraten aufwiesen. Die Schiffsmessungen wurden benutzt, um die landbasierten Messungen in einen globalen ozeanographischen Kontext einzuordnen. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass biologische Emissionen von Mikroalgen, welche vermehrt in Küstenregionen und Auftriebsregionen auftreten, die Produktion von BrO und auch von IO erheblich steigern. Auch wurde gezeigt, dass die RHS-Messungen auf der CVAO nicht repräsentativ für den freien Ozean sind, sondern eher Küstenbedingungen gleichen. Die Ergebnisse der getätigten Untersuchungen können nicht direkt in neue technische Entwicklungen umgesetzt werden, jedoch werden die gewonnenen Daten als Eingabedaten für Klimamodelle. Schon als Bestandteil dieses Teilprojektes wird mit Hilfe aller erfassten Messdaten ein dynamisches Modell erstellt, welche die chemischen Abläufe in der tropischen Atmosphäre simuliert. Diese Ergebnisse sollten als Grundbaustein für ein globales Klimamodell dienen.		
19. Schlagwörter MAX-DOAS , Lang-Pfad-DOAS, BrO, IO, CVAO		
20. Verlag	21. Preis	

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report	
3. title Quantitative Studies of Marine Halogen Release		
4. author(s) (family name, first name(s)) Ulrich Platt, Jens Tschritter, Johannes Lampel	5. end of project 31 January 2013	
	6. publication date 31 July 2013	
	7. form of publication	
8. performing organization(s) (name, address) Ruprecht-Karls Universität Heidelberg Institut für Umweltphysik Im Neuenheimer Feld 229 69120 Heidelberg	9. originator's report no. Universität Heidelberg 03F0611F	
	10. reference no.	
	11. no. of pages	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references	
	14. no. of tables 1	
	15. no. of figures 4	
16. supplementary notes		
17. presented at (title, place, date)		
18. abstract Due to their high reactivity, Reactive Halogen Species "RHS" have a large influence on the atmospheric chemistry. The ocean covers a large part of the earth's surface and is potentially the largest source of RHS emissions. The determinations of RHS emissions are important to improve atmospheric chemistry models and understand the influence of RHS in tropospheric chemistry. The aim of this thesis is to quantify marine emission rates and production mechanisms of the RHS components iodine monoxide "IO" and bromine monoxide "BrO". The IO and BrO concentrations were observed using the Differential Optical Absorption Spectroscopy "DOAS" method. Therefore land-based MAX-DOAS and Long-Path-DOAS measurements at the Cap Verde atmospheric station on the island Sao Vicente in the Atlantic where carried out. Additionally three ship-campaignes in the neighboring Mauritanian Upwelling region were completed with MAX-DOAS measurements. The long term MAX-DOAS time-series allowed creating a yearly-cycle of bromine monoxid and iodine monoxide. The Long-Path-DOAS Measurements show characteristic daily cycles for bromine monoxide with high variations from day to day in the emission rates. The results of the ship observations where used to bring the CVAO measurements into a global context. It could be shown that biological emissions from micro-algae (Phytoplankton), which are common in coastal regions, increase significantly the BrO and also the IO emissions. Additionally it could be shown, that the RHS measurements from the CVAO are similar to coastal measurements and not representative for open ocean conditions.		
19. keywords MAX-DOAS , Lang-Pfad-DOAS, BrO, IO, CVAO		
20. publisher	21. price	

TP 01: "Physically-based parametrization of air- and water-side controlled transfer of volatile species across the ocean interface using combined laboratory and field experiments", B. Jähne

&

TP 02: "Quantitative studies of marine halogen release", U.Platt

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Das Hauptziel des Teilprojektes "Quantitative Erforschung mariner Halogen-Emissionen" oder „Quantitative Studies of Marine Halogen Release“ war:

Die Bestimmung der Emissionsstärken der reaktiven Halogenverbindungen (RHS) IO und BrO Marinen Ursprungs, sowie die Ermittlung der für die Emission verantwortlichen Quellen und Einflussfaktoren.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Zum Erreichen der gesteckten Ziele in SOPRAN PHASE II wurden MAX-DOAS Langzeitmessungen aus SP-Phase I auf dem Cap-Verden-Atmosphären-Observatorium (CVAO) weitergeführt. Zusätzlich wurden eine Intensiv-Messkampagne "HaloCaVe" und drei Schiffs-Messkampagnen in unterschiedlichen Auftriebsgebieten durchgeführt.

- Langzeitmessung auf dem Kap Verden Atmosphären Observatorium (CVAO) 2006-2012. Voraussichtlich werden die Messungen bis 2016 weitergeführt.
- Schiffskampagnen
 - P399 MAX-DOAS (Mauretanien Auftrieb) Juni 2010
 - Äquatorialer Auftrieb Juni (2011)
 - Peruanischer Auftrieb Dez. 2012
- Intensivkampagne HaloCaVe 2010
 - Langpfad Messungen (CVAO) Juni-Sept. 2010
 - Cavity Messungen (CVAO) Juni 2010
 - Mobile MAX-DOAS Messungen (Sal und CVAO) Juni 2010
 - P399 MAX-DOAS-Acton (Mauretanien Auftrieb) Juni 2010

Ende 2006 wurde auf der Kapverdischen Insel Sao Vicente nahe der Region Calhau das Gelände für das Kap Verden Atmosphären Observatorium (CVAO) ausgebaut (<http://www.york.ac.uk/capeverde/>).

Das Observatorium (UK SOLAS Cape Verde Atmospheric Observatory) befindet sich an einem felsigen Teil der Nordwestküste in der Nähe der Siedlung Calhau auf der Insel Sao Vicente (16, 848° Nord, 24, 871° West). In unmittelbarer Umgebung der Station befinden sich soweit ersichtlich, weder natürliche Besonderheiten, wie z.B. große Untiefen oder Meeresalgen-Vorkommen, noch industrielle Störquellen. Zu 95 % der Zeit weht der Wind aus nordöstlicher Richtung direkt vom Ozean. Bedingt durch die Form der globalen atmosphärischen Zirkulation stellt die tropische Troposphäre eine Schlüsselregion für die chemische Zusammensetzung stratosphärischer Luftmassen weltweit dar. Zudem sorgt hier die intensive und andauernde Sonneneinstrahlung für eine stark ausgeprägte Photochemie. Wichtige Konsequenzen sind beispielsweise Auswirkungen auf die Oxidationskapazität der Atmosphäre (durch Hydroxylradikale OH) oder die troposphärische Ozonchemie. Verschiedene Aspekte machen die Position des Observatoriums für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre jedoch auch im Speziellen besonders interessant:

- Auf Grund des vorherrschenden Nordost-Passats sind die meteorologischen Bedingungen in Umgebung der Station recht stabil. Es gelangen vorwiegend warme, trockene Luftmassen vom afrikanischen Festland zur Insel. Die Tagestemperaturen liegen das ganze Jahr über zwischen 23°C und 30°C.
- Die Kapverdischen Inseln liegen im Abwind eines ozeanischen Upwelling- Gebietes vor Senegal und Mauretanien. Ozeanische Upwelling-Gebiete zeichnen sich unter anderem durch eine hohe Bioaktivität aus.
- Mit den Luftmassen vom afrikanischen Festland wird massiv Sahara-Staub zu den Inseln transportiert. Dieser Staub hat erheblichen Einfluss auf den atmosphärischen Strahlungstransport und die marine Biologie. Außerdem ist auch eine Rolle bei chemischen Prozessen wahrscheinlich ([Batsaikhan (2007)], [Williams et al. (2007)]).

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Messstrategie sah vor, Langzeitstudien unterstützt von Messkampagnen in der Umgebung des Beprobungsgebietes zu unternehmen, um Aufschluss über die Emissionsstärke der reaktiven Halogenverbindungen (RHS) und ihrer Quellen zu erhalten.

Als Ausgangspunkt für die Langzeitstudien wurde das Kap Verden Atmosphären Observatorium (CVAO) gewählt.

Zur wissenschaftlichen Unterstützung der Langzeitstudien wurden während der Intensiv-Messkampagne "HaloCaVe" zusätzlich zu den MAX-DOAS Zeitreihen Lang-Pfad-DOAS Messungen und Cavity-Enhanced-DOAS Messungen auf der CVAO-Station durchgeführt. Weiterhin wurden mobile MAX-DOAS Messungen auf den Kap-Verden-Inseln Sal und Sao Vicente und weitere Schiffsmessungen in verschiedenen Auftriebsgebieten getätigt, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede in Auftriebsregionen zu bestimmen. Die zusätzlichen Messungen dienten sowohl zur Validierung der Langzeitmessung, als auch um weitere wichtige Stoffe der Atmosphäre zu bestimmen um ein besseres Verständnis der Prozesse zu gewinnen. Außerdem konnten genauere Daten über die räumliche Verteilungen gewonnen werden.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Arbeitsgruppe Luftchemie der Universität Heidelberg besitzt viele Jahre Erfahrung in spektroskopischen Messungen der Atmosphäre. Hierbei werden sowohl passive Messverfahren (MAX-DOAS) als auch aktive Messverfahren wie Lang-Pfad-DOAS (LP-DOAS) als auch in situ Messverfahren wie Cavity Enhanced-DOAS (CE-DOAS) Messungen angewandt.

Passiv-DOAS: Bei dieser Methode sammelt ein Instrument die spektrale Information des atmosphärischen Streulichts der Sonne oder anderer bereits vorhandener Lichtquellen zur Messung von Spurengas-Säulendichten. Bei der sogenannten Multi-Axis DOAS (MAX-DOAS) liefern diverse Blickwinkel zusätzlich eine räumliche Information über die gemessenen Spurengase. Passive Geräte kommen bodengestützt, an Bord von Schiffen sowie Flugzeugen und Luftschiffen, auf PKWs oder satellitengestützt zum Einsatz.

LP-DOAS: Ein Langpfad-DOAS-System (LP-DOAS) bezeichnet ein DOAS System, welches zur Messung aktiv einen Lichtstrahl über eine Messstrecke (zwischen einigen 100 m bis zu 20 km) aussendet. Hierzu wird das Licht einer breitbandigen Lichtquelle, mittels eines Sende-Teleskops zu einer Empfangseinheit transmittiert und dort mit einem geeigneten Detektor spektral analysiert. Auf dem Weg vom Sendeteleskop zum Empfangsteleskop absorbieren verschiedene Spurenstoffe Teile des Sendelichts und hinterlassen ihren charakteristischen spektralen Fingerabdruck in dem Messstrahl.

Nach einer Spektralanalyse mittels der DOAS-Methode werden diesen Absorptionen die entsprechenden Spurenstoffe und ihr quantitatives Vorkommen zugewiesen.

- *Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden,*

Das Mini-DOAS Instrument

Die Mini-DOAS Instrumente bestehen aus einem luftdichten Metallgehäuse, in dem sich ein Miniatur-Spektrometer, die Einkoppeloptik sowie eine Steuerungselektronik befinden. Zur Beobachtung von Streulicht unter verschiedenen Elevationswinkeln kann mittels eines externen Schrittmotors das gesamte Gehäuse gedreht werden. Eine Peltier-Kühlung ermöglicht es, die Spektrograph/Detektor- Einheit bei einer konstanten Temperatur ($\pm 0, 1^\circ\text{C}$) zu betreiben. Ein Betrieb des Detektors bei bis zu 30°C unterhalb der Umgebungstemperatur verringert zudem signifikant den Dunkelstrom und das elektronische Rauschen. Um das Streulicht im Spektrographen zu verringern und eine gleichmäßig verteilte Lichtintensität über den spektralen Bereich des Spektrographen zu ermöglichen, reduziert ein im Lichtweg angebrachter BG3 Filter die Intensität der sichtbaren Wellenlängen oberhalb von ca. 400 nm. [Balbo (2006)]

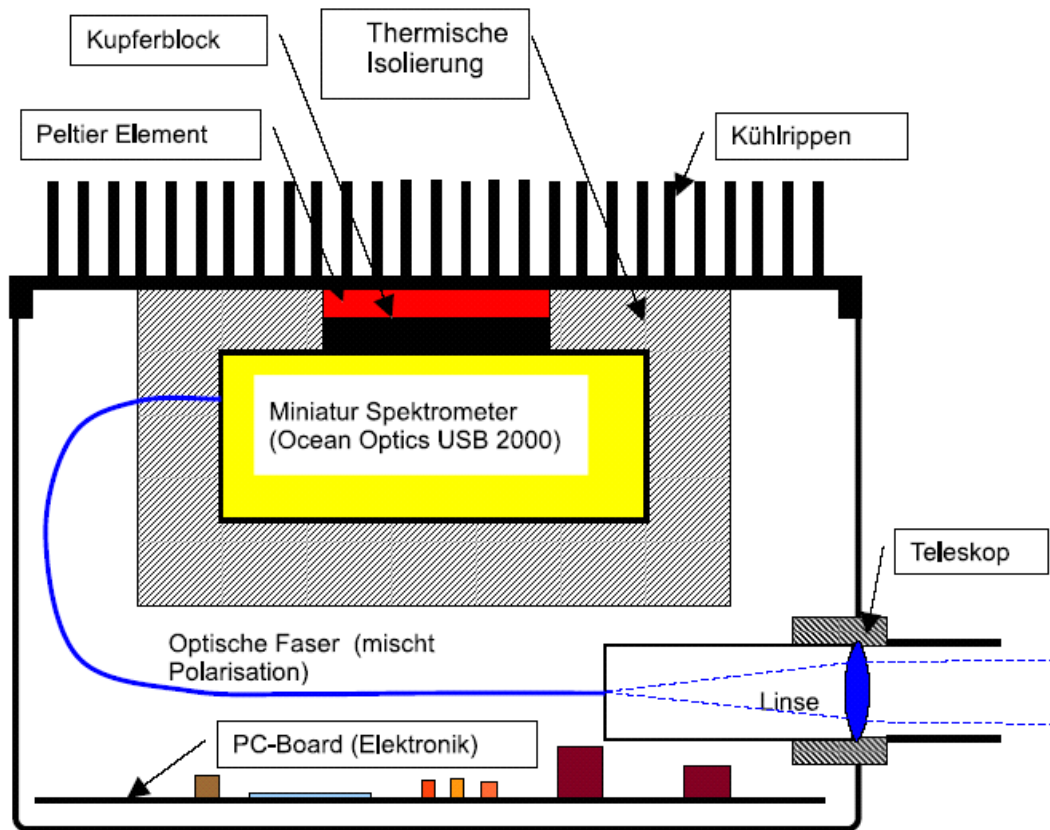


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Mini MAX-DOAS Instruments.

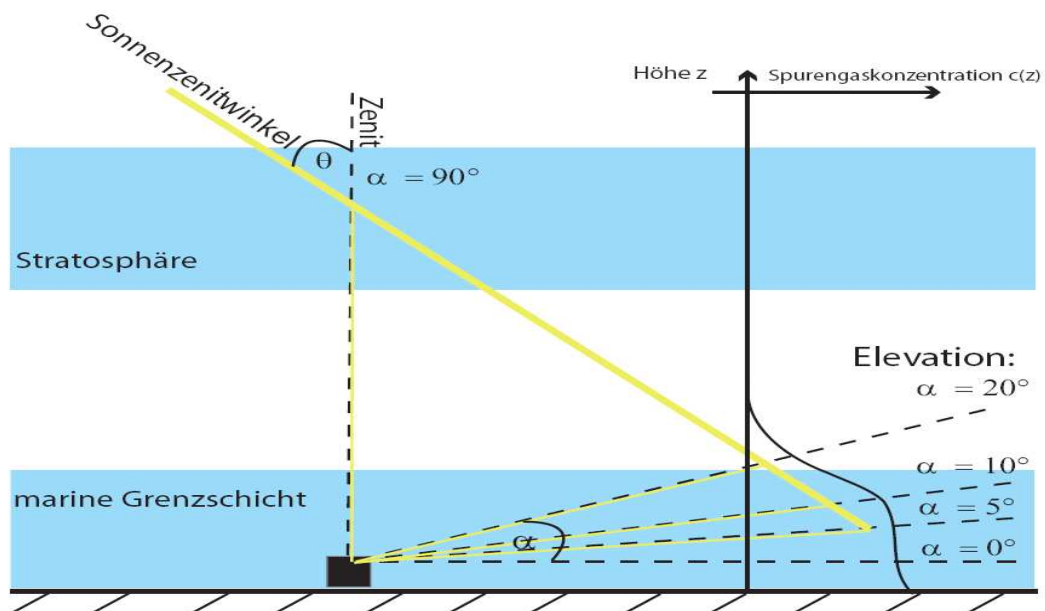
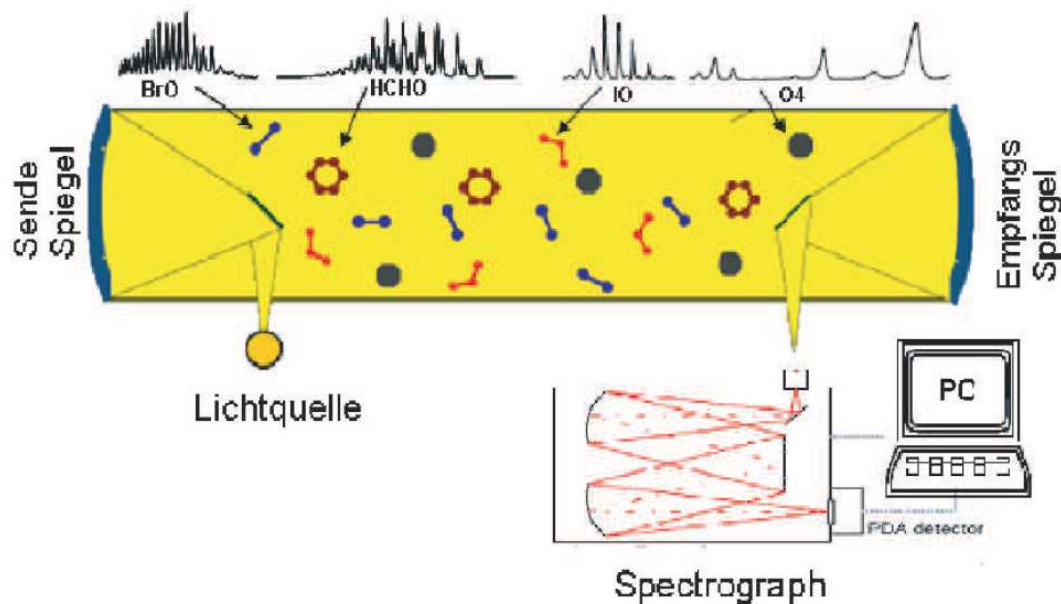


Abbildung 1: Skizze eines typischen Messaufbaus für MAX-DOAS. Von der Sonne kommendes Licht wird in den Öffnungswinkel des Teleskops gestreut und gelangt so zum Spektrographen. Das Teleskop fährt die unterschiedlichen Elevationen sequenzweise ab.

Abbildung 2:



Funktionsprinzip des aktiven DOAS Verfahrens. Der Messstrahl durchläuft die mit unterschiedlichen Absorbern angereicherte Messstrecke, bevor er von einem Spektrographen detektiert wird. Über die im Messlicht hinterlassenen charakteristischen Absorptionsstrukturen der Absorber kann mit Hilfe des DOAS Analyseverfahrens die Konzentration der Spurengase bestimmt werden.

- Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste,

Platt, U., Perner, D., and Pätz, H. (1979). Simultaneous measurements of atmospheric CH_2O and NO_2 by differential optical absorption. *J. Geophys. Res.*, 84:6329–6335.

Tschritter, J. (2007). *Entwicklung einer DOAS-Optik der 3. Generation und ein Vergleich mit herkömmlichen Systemen*. Diploma thesis, Institute for Environmental Physics, University of Heidelberg.

Platt, U. and Stutz, J. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy – Principles and Application*. Springer, Heidelberg, Germany, 1. edition.

Yilmaz, S. (2012). *Retrieval of Atmospheric Aerosol and Trace Gas Vertical Profiles using Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Zusammenarbeit Projektintern

Da dieses Teilprojekt ein Bindeglied zwischen Ozean und Atmosphäre darstellt, fanden ausgiebige Kooperationen mit anderen Projektpartnern statt. Durch diese Zusammenarbeit konnte der finanzielle und logistische Aufwand für die Kampagnen minimiert und somit überhaupt realisiert werden. So wurden alle Schiffskampagnen mit dem GEOMAR koordiniert, so dass die Ausrüstung gemeinsam versandt werden konnten (bspw. Transport des LP-DOAS-Systems auf die Kap-Verden Insel Sao Vicente via MS Poseidon Organisiert vom GEOMAR). Nach den Schiffskampagnen wurden sowohl die eigenen Ergebnisse den anderen Projektteilnehmern zur Verfügung gestellt, als auch deren Ergebnisse in die eigenen Betrachtungen mit einbezogen.

Insgesamt gilt die für folgende Projektpartner:

- Atmosphärische halogenierte Kohlenwasserstoffe mit Birgit Quack, Helmke Hepach GEOMAR Kiel (in Zusammenarbeit mit E. Atlas, RSMAS, Miami)
- Isotopensignatur halogener Kohlenwasserstoffe mit Enno Bahlmann, Ralf Lendt, Universität Hamburg
- Atmosphärische Spurengase wie Ozon, Methan etc. mit M. Heimann, MPI Biogeochemie, Jena
- Atmosphärische Spurengase wie Ozon, Methan etc. mit J. Williams, MPI Chemie, Mainz
- Atmosphärische Spurengase wie Ozon, Methan etc. mit G. Friedrichs, Universität Kiel
- Aerosol-Zusammensetzung mit Hermann W. Bange GEOMAR Kiel (in Kooperation mit A. Baker; UEA, Norwich)
- Vertikale Struktur der Atmosphäre, K. Krüger, S. Fuhlbrügge GEOMAR Kiel
- Gelöste halogenierte Kohlenwasserstoffe, NO und CO₂ mit Hermann W. Bange, Franziska Wittke GEOMAR Kiel
- CTD, lösliche Nitrat-Verbindungen, O₂, und Chlorophyll I mit Carolin Löscher, Universität Kiel
- Mikrostruktur der oberen Wasserschichten mit Jens Schafstall, Tim Fischer, , GEOMAR Kiel

Zusammenarbeit mit anderen Organisationen:

Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica, São Vicente (INMG)

Für die Durchführung des Projektes war die Zusammenarbeit mit anderen Stellen unabdingbar. Die Mitnutzung des Messcontainers der University of York auf CVAO bildete die Grundlage des Projektes. Weiterhin nutzten wir die logistische Unterstützung vor Ort (Kap Verde) durch das dort ansässige Institut für Atmosphärenforschung „Instituto de Nacional de Meteorologia e Geofisica (INMG)“ sowie die Wartung und Betreuung des Instrumentes durch den Techniker der Station. Ohne diese Unterstützung wäre das Projekt von vornherein nicht durchführbar gewesen.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Erzieltes Ergebnis:

Aus den Langzeitmessungen auf den Kapverdischen Inseln (CVAO) konnte ein Jahresgang für die Halogenradikale Iodoxid (IO) und Bromoxid (BrO) erstellt werden. Entgegen den Erwartungen aufgrund vorangegangener Messungen zeigte sich ein gegenläufiger Jahresgang für beide Spurengase. Während BrO ein Maximum im Sommer (Juni) mit einer durchschnittlichen schrägen Säulendichte (dSCD) von $3,3 \cdot 10^{13}$ molec/cm² ($\approx 1,5$ pptv) und ein Minimum im Januar von $1,6 \cdot 10^{13}$ molec/cm² ($\approx 0,6$ pptv) aufweist, zeigte sich bei IO ein Maximum im November mit einer dSCD von $1,9 \cdot 10^{13}$ molec/cm² ($\approx 0,8$ pptv) und ein Minimum von dSCD = $0,8 \cdot 10^{13}$ molec/cm² ($\approx 0,3$ pptv). Beide Spurengase zeigten gleichermaßen einen mittleren Tagesgang mit Maximalwerten in den Dämmerungsstunden am Morgen sowie am Abend.

Die 6-monatigen Lang-Pfad-Messungen einer Intensivmesskampagne HALOCAVE zeigten für BrO einen signifikanten Tagesgang identisch zu den MAX-DOAs Messungen mit einem Maximum am Morgen und Abend und einem lokalen Minimum zur Mittagszeit. Die starken täglichen Variationen der Maximalwerte zeigte keine erkennbare Systematik. Es konnten Konzentrationen bis zu 5 pptv BrO beobachtet werden. Durch Messungen auf verschiedenen Höhen wurden vertikale Gradienten abgeleitet. Hierbei konnte keine signifikante Variation innerhalb der untersten hundert Meter festgestellt werden, was auf eine sehr gute Durchmischung und einer nicht sehr lokalen Quelle (nicht

nur der Küstenstreifen) von BrO hinweist. Die Konzentrationen liegen dabei oft höher als bisher erwartet und spielt daher eine wichtige Rolle für die atmosphärischen Prozesse dieser Gegend. IO hingegen blieb im gesamten Messzeitraum unterhalb der Nachweisgrenze von 0,8 pptv. Auch alle Messungen mit einer IO-Cavity während dieser Exkursion blieben unter der Nachweisgrenze für IO von 1,5 pptv. Diese Messungen konnten daher vorherige Beobachtungen von hohen IO Konzentrationen nicht bestätigen.

Die Schiffsmessungen zeigen Bromoxid-Maximalwerte während Auftriebsereignissen in Küstengebieten vor Mauretanien mit dSCDs von $1,4 \cdot 10^{14}$ molec/cm² auf, welche mittels Profil-Inversions-Rechnungen auf 16 pptv bestimmt wurden an den gleichen Orten, an denen auch halogenierte Vorläuferverbindungen ihre maximale Emissionsstärken erreichen [Ziska et al. (2013), Fuhlbrügge (2011), Fuhlbrügge et al. (2012)].

Abseits der Küste im freien Ozean wurden die geringsten Konzentrationen von Bromoxid gemessen. Diese zeigten eine positive Korrelation mit dem gemessenen Aerosolaufkommen, welches eine zusätzliche abiotische Freisetzung von BrO aus Aerosolpartikeln nahelegt. Die chemische Analyse dieser Aerosolpartikel von Alex Baker (siehe Tschritter [2013]) zeigt ein Defizit des Brom/Natrium Verhältnisses gegenüber dem Ozean. Somit könnte als Hauptkanäle für die BrO-Freisetzung auf dem freien Ozean die anorganische Freisetzung

aus Meersalz-Aerosolen verantwortlich sein. In Küstennähe und Auftriebsgebieten jedoch dominiert die Freisetzung durch biogene Vorläufer.

Für Iodoxid ist eine solche Tendenz nicht zu beobachten. Im Gegensatz zu den Bromoxid-Konzentrationen, welche mit zunehmender Bioaktivität steigen, bleiben die Iodoxid-Konzentrationen während Schiffsexkursionen relativ konstant, variieren zwischen 0,5 und 1,5 pptv und steigen mit zunehmender Wassertemperatur an. Meerwasser-Iodid-Messungen von [Bluhm (2009), Tsunogai, S. (1971)] zeigen, dass die Iodid-Konzentrationen in dem kaltem Wasser geringer sind als in wärmeren Wassermassen.

Der Zusammenhang zwischen Iodid und der Wassertemperatur kann also als Zusammenhang zwischen Iodid und IO betrachtet werden. Dies spricht für eine abiotische Freisetzung von IO aus im Meerwasser gelöstem Iodid, welche aufgrund von Labormessungen [Carpenter et al. (2013)] nahegelegt wurde. Die starken BrO-Emissionen von Mikroalgen stehen im Widerspruch zu der bisherigen Annahme vieler Modelle, welche aufgrund der langen Lebensdauer von bromierten Vorläufern Mikroalgen nicht als Quelle für BrO annahmen sondern als Quelle für IO.

Eine bei der Datenanalyse gefundene Korrelation von Wassertemperatur und Iodoxid wird nur in den Auftriebsgebieten nicht erfüllt. Hier kompensiert wahrscheinlich die Freisetzung aus organischen Vorläufern wie CH_2I_2 die verminderte anorganische Freisetzung von IO aus Iodid, welches im kalten Auftriebswasser nur in geringen Konzentrationen vorhanden ist.

Vergleiche mit den DOAS-Messungen auf der CVAO und in dem ozeanographischen Umfeld (Polarsternmessungen [Lampel (2010)]) zeigen, dass die Kapverdischen Inseln eine außergewöhnlich starke Quellregion für Halogenverbindungen darstellen und dass die IO- und BrO-Messwerte von der CVAO nicht auf den freien Ozean übertragen werden können. Dies wurde durch die CHBr_3 -Messungen (von Helmke Hepach et al., GEOMAR) auf der P399-Fahrt und zeitgleichen CHBr_3 -Messungen auf CVAO belegt. Dies ist ein entscheidendes Erkenntnis, da bisher von Messungen auf CVAO Hochrechnungen für den gesamten tropischen Atlantik gemacht wurden, die durch diese Erkenntnisse neu zu überlegen sind.

Auch wenn die Freisetzung von IO aus Iodid als abiotisch bezeichnet wird, ist zu bedenken, dass Iodid durch biologische Prozesse gebildet wird. Somit unterliegen die beiden größten Quellen für RHS zumindest in den Küstengebieten biologischen Mechanismen. Als abiotische RHS-Quelle dient lediglich die anorganische Freisetzung von BrO aus Meersalzaerosolen für die einige Hinweise (multidimensionale Korrelation mit Aerosolen) sprechen. Dies konnte mit den gewonnenen Messdaten jedoch nicht nachgewiesen werden. Aus den gewonnen Erkenntnissen lassen sich nun neue Abschätzungen über die marine Freisetzung von reaktiven Halogenverbindungen erstellen.

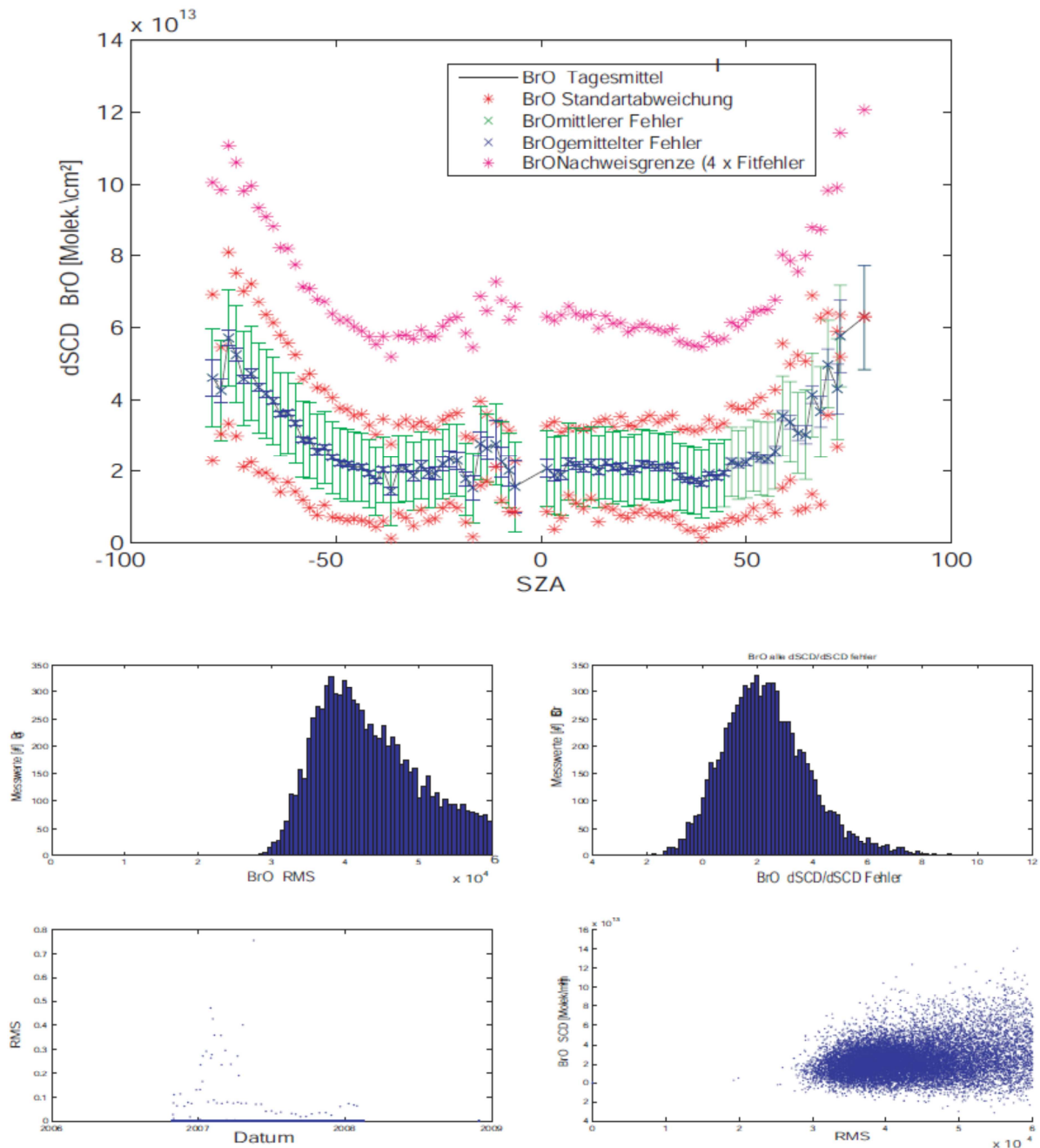


Abbildung 3:

Gemittelter-Tagesgang BrO aus HD-MAX-DOAS-Messungen von 2006 bis 2008. Oberer Graph: Mittlerer Tagesgang der Iodoxidmessungen aufgetragen gegen den Sonnen-Zenit-Winkel (SZA) wobei ein SZA von -90 dem Sonnenaufgang und ein

SZA von +90 dem Sonnenuntergang entspricht. Mittlerer Graph links: RMS Verteilung der 2° -BrO-Messwerte. Mittlerer Graph rechts: 2° -BrO-Messwert geteilt durch den Fit-Fehler des Messwerts. Unterer Graph links: Zeitreihe der RMS-Verteilung. Unterer Graph rechts: Korrelation von RMS und BrO-Messwert.

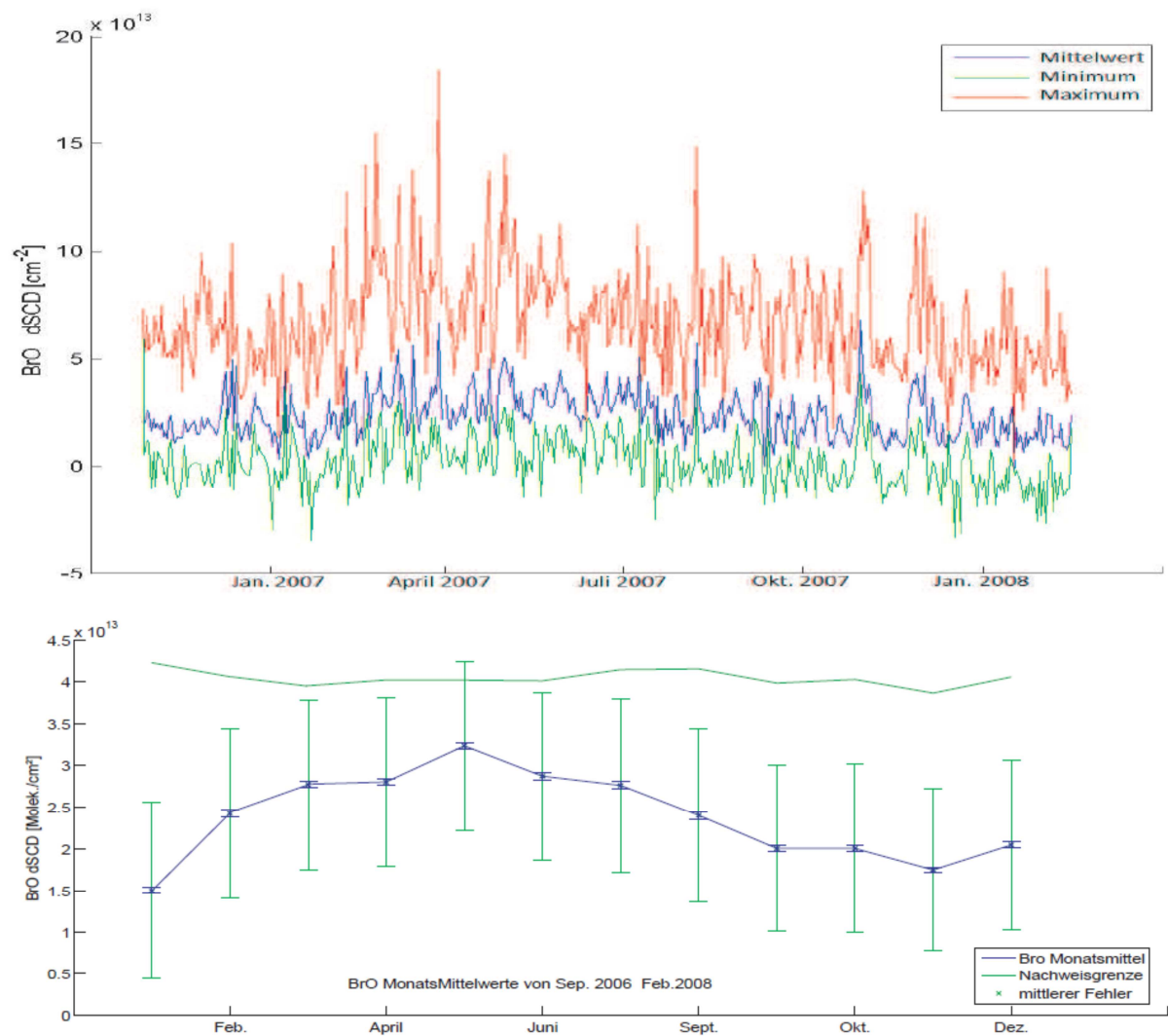


Abbildung 4:

BrO-HD-MAX-DOAS-Messungen von 2006 bis 2008. Oberer Graph: BrO-Tagesmittelwerte (blau), BrO-Tagesmaximalwerte (rot) und BrO Tagesminimalwerte (grün). Unterer Graph: Monatsmittelwerte der BrO-Messungen.

Literaturverzeichnis:

- Balbo, J. (2006). *Langzeit-Messungen von Spurengasen und Aerosolen mittels Multi-Axis-DOAS auf dem Hohenpeißenberg und den Kapverdischen Inseln*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Batsaikhan, A. (2007). *Reactive organic species on natural dust*. PhD thesis, Ruprecht Karls Universität Heidelberg.
- Bluhm, K. (2009). *The influence of marine phytoplankton on iodine speciation in the Tropical and Southern Atlantic Ocean*. PhD thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

- Carpenter, L. C., Samantha, M., MacDonald, Shaw, M. D., R., K., Saunders, R. W., Parthipan, R., Wilson, J., and Plane, J. M. C. (2013). *Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine*. *Nature Geoscience*, 1687:109–111.
- Fuhlbrügge, S. (2011). *Analysis of atmospheric VLS measurements during the DRIVE campaign in the tropical East Atlantic*. PhD thesis, Leibniz-Institut für Meereswissenschaften.
- Fuhlbrügge, S., Krüger, K., Quack, B., Atlas, E., Hepach, H., and Ziska, F. (2012). *Impact of the marine atmospheric boundary layer on vsls abundances in the eastern tropical*. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 12:31205–31245.
- Lampel, J. (2010). *Ship-borne MAX-DOAS Measurements of Tropospheric Halogen Oxides on Atlantic Transects*. Diploma thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Tschritter (J) (2013). *Untersuchung mariner Halogenemissionen im tropischen Atlantik*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Tsunogai, S., H. (1971). *Iodine in the surface water of the ocean*. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 27:67–72.
- Ziska, F., Quack, B., Abrahamsson, K., Archer, S. D., Atlas, E., Bell, T., Butler, J. H., Carpenter, L. J., Jones, C. E., Harris, N. R. P., Hepach, H., Heumann, K. G., Hughes, C., Kuss, J., Krüger, K., Liss, P., Moore, R. M., Orlikowska, A., Raimund, S., Reeves, C. E., Reifenhäuser, W., Robinson, A. D., Schall, C., Tanhua, T., Tegtmeier, S., Turner, S., Wang, L., Wallace, D., Williams, J., Yamamoto, H., Yvon-Lewis, S., and Yokouchi, Y. (2013). *Global sea-to-air flux climatology for bromoform, dibromomethane and methyl iodide*. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 13(2):5601–5648.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

	1. Year	2. Year	3. Year	Total
Personnel	38.000	36.000	36.000	110.000
Ph.D. Student E13/2	28.000	28.000	28.000	84.000
Student helper	10.000	8.000	8.000	26.000
Consumables	8.000	6.000	6.000	20.000
Materials and supplies	3.000	1.000	1.000	5.000
Miscellaneous				0
Use of Sao Vicente Obs.	5.000	5.000	5.000	15.000
Investments	9.000	0	0	9.000
MAX-DOAS upgrade	9.000			9.000
Travel	16.600	7.500	6.000	30.100
Foreign				27.400
Three ship cruises	4.200	1.500		5.700
Mauretania	5.000			5.000
Sao Vicente observatory	5.000	3.600	3.600	12.200
Conferences	1.500	1.500	1.500	4.500
Domestic	900	900	900	2.700
Total	71.600	49.500	48.000	169.100

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Notwendigkeit der geleisteten Arbeit ist anhand des Antrags erläutert. Sowohl Arbeitsplan als auch Zeitplan wurden datiert eingehalten. Der Hauptanteil der Zuwendung besteht aus Personalmitteln und Reisemittel für die durchgeführten Messkampagnen. Der Ablauf der Kampagnen sowie eine Zusammenfassung der Ergebnisse können den Punkten: 3. Planung und Ablauf des Vorhabens, und Erzieltes Ergebnis: entnommen werden.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Ergebnisse der getätigten Untersuchungen können nicht direkt in neue technische Entwicklungen umgesetzt werden, jedoch werden die gewonnenen Daten als Eingabedaten für Klimamodelle. Schon als Bestandteil dieses Teilprojektes wird mit Hilfe aller erfassten Messdaten ein dynamisches Modell erstellt, welche die chemischen Abläufe in der tropischen Atmosphäre simuliert. Diese Ergebnisse sollten als Grundbaustein für ein globales Klimamodell dienen.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Durchführung des Vorhabens, sind dem Zuwendungsempfänger keine Fortschritte an anderen Stellen, auf diesem Gebiet bekanntgeworden.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- *Poster / Vorträge:*

EGU 2011: Spectroscopic measurements of reactive halogen compounds at the Cape Verde Islands, over the Eastern Tropical North Atlantic and at the Mauritanian coast, Jens Tschritter, Denis Pöhler, Katja Grossmann, Robert Holla, Johannes Lampel, Markus Anthofer, Udo Frieß, and Ulrich Platt.

EGU 2011: MAX-DOAS Measurements on RV Polarstern, Johannes Lampel, Sabrina Niebling, Jens Tschritter, Udo Frieß, and Ulrich Platt

DOAS WS 2011: Open Path Cavity Enhanced DOAS for Measurements of Reactive Species, Denis Pöhler, Martin Horbanski, Markus Anthofer, Jim Thieser, Daniel Hoch, Joelle Buxmann, Holger Sihler, Udo Frieß, Ulrich Platt.

DPG 2012: MAX-DOAS and CE-DOAS Measurements on RV Sonne during the SHIVA campaign, Johannes Lampel, Martin Horbanski, Denis Pöhler, Enno Peters, Folkard Wittrock, Udo Frieß, and Ulrich Platt.

EGU2012: Observations of IO hot-spots at coastal sites with the combination of a mobile CE- and LP- DOAS, Denis Pöhler, Martin Horbanski, Stefan Schmitt, Markus Anthofer, Jens Tschritter, Ulrich Platt.

AGU Fall Meeting 2012: Overview: DOAS Measurements in the Marine Boundary Layer, J. Lampel, K. Grossmann, J. Tschritter, D. Pöhler, U. Frieß, U. Platt.

- *Arbeiten:*

Jens Tschritter, "Untersuchung mariner Halogenemissionen im tropischen Atlantik", Doktorarbeit, 2013.

Alexander Regenscheit, "Aufbau eines Mini-MAX DOAS mit Arduino Elektronik", Bachelorarbeit 2012.

Markus Anthofer, "Construction of a CE-DOAS Measurement system for iodine monoxide in coastal environments", Diplomarbeit, in Vorbereitung.

- *Veröffentlichungen:*

Retrieval interval mapping: a tool to visualize the impact of the spectral retrieval range on differential optical absorption spectroscopy evaluations", L. Vogel, H. Sihler, J. Lampel, T. Wagner, and U. Platt, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 275-299, 2013.

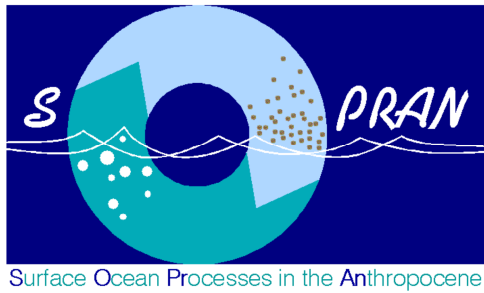
Iodine monoxide in the Western Pacific marine boundary layer", K. Großmann, U. Frieß, E. Peters, F. Wittrock, J. Lampel, S. Yilmaz, J. Tschritter, R. Sommariva, R. von Glasow, B. Quack, K. Krüger, K. Pfeilsticker, and U. Platt, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 3363-3378, 2013.

Seasonal characteristics of tropical marine boundary layer air measured at the Cape Verde Atmospheric Observatory" Carpenter L. J., Fleming Z. L., Read K. A., Lee J. D., Moller S. J., Hopkins J., Purvis R., Lewis A. C., Muller K., Herrmann H., Wadinga Fomba K., Van Pinxteren D., Müller C, Tegen I, Wiedensohler A, Müller T., Niedermeier N., Achterberg E. P., Patey M. D., Kozlova E.A., Heimann M., Heard D. E., Plane J. M. C., Mahajan A., Oetjen H., Ingham T., Stone D., Whalley L., Evans M., Pilling M.J., Leigh R. J., Monks P. S., Karunaharan A., Vaughan S., Tschritter J., Pöhler D., Frieß U., Mendes M., L., Lopez H., Faria B., Manning A.J., Wallace D. W. R., *J. Atmos. Chem.*, Vol. 67, Nr. 2-3, 87-140, DOI: 10.1007/s10874-011-9206-1, 2011.

Global Distribution of BrO and IO in the marine Boundary Layer", J. Lampel, J. Tschritter, K. Großmann, D. Pöhler, U. Frieß and U. Platt, in prep.

Simultaneous Observations of Iodine monoxide by MAX-DOAS and CE-DOAS during M91 and comparison to previous satellite data", J. Lampel, M. Horbanski, J. Tschritter, D. Pöhler, K. Großmann, A. Schönhardt, U. Frieß and U. Platt, in prep.

Observations of halogens at Cape Verde Island by LP-DOAS and CE-DOAS", D. Pöhler, J. Tschritter, M. Anthofer, J. Lampel, M. Horbanski and U. Platt, in prep.



ABSCHLUSSBERICHT MPI Jena

(TP 01)

FKZ 03F0611G

Martin Heimann

Max-Planck-Institut für Biogeochemie
Hans-Knöll-Str. 10
07745 Jena

martin.heimann@bgc-jena.mpg.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Veröffentlichung
3. Titel High-precision long-term atmospheric measurements of CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O and CO with Off-Axis Integrated-Cavity Output Spectroscopy at the Cape Verde Atmospheric Observatory (CVAO).	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Kozlova, Elena A., Mendes, Luis M., Leppert, Reimo, Seifert, Thomas, Heimann, Martin	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31. Januar 2013
	6. Veröffentlichungsdatum September 2013
	7. Form der Publikation Wissenschaftliche Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Max-Planck-Institute for Biogeochemistry, Hans-Knoell-Str. 10, 07745 Jena, Germany School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, United Kingdom Instituto Nacional de Meteorologia e Geofisica, Mindelo, Sao Vicente, Cape Verde	9. Ber. Nr. Durchführende Institution -
	10. Förderkennzeichen 03F0611G
	11. Seitenzahl ca. 15
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben ca 20
	14. Tabellen 3
	15. Abbildungen 6
16. Zusätzliche Angaben -	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) 17 th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT-2013) Beijing, China June 10-14, 2013	
18. Kurzfassung Since November 2011, an Off-Axis Integrated-Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS) analyser (Los Gatos Inc.) has been operated at the Cape Verde Atmospheric Observatory (CVAO, 16°51'N, 24°52'W). The instrument makes continuous measurements of nitrous oxide (N ₂ O) and carbon monoxide (CO). A year later, in November 2012, an analyser making continuous measurements of carbon dioxide (CO ₂) and methane (CH ₄) was connected in series with the N ₂ O/CO analyser. We describe the system's set up, the adopted calibration procedure and analyse the long-term stability of the measurements. We base this on hourly measurements of air from a reference cylinder (Working Tank (WT)), a weekly calibration cycle and daily measurements of air from a "target" cylinder with pre-defined concentrations. One-second air measurements exhibit a scatter of 0.07 ppb (N ₂ O), 0.04 ppb (CO), 0.13 ppm (CO ₂) and 1.2 ppb (CH ₄). Examination of the Allan deviation reveals an optimal averaging time of about 100s, yielding an instrument precision of 0.02 ppb (N ₂ O), 0.008 ppb (CO), 0.03 ppm (CO ₂) and 0.4 ppb (CH ₄) calculated from a continuous 24-hour WT measurement. Long-term measurements of air from the WT show low-frequency variations on the order of 2 ppb (N ₂ O), 0.5 ppb (CO), 0.5 ppm (CO ₂) and 4 ppb (CH ₄) which are correlated to changes of ambient pressure, temperature, pressure of the measurement cell and water vapour. Correction to a baseline defined by the hourly WT measurements eliminates the effects of such low-frequency variations. The measurement protocol we adopted based on the analysis includes this correction, combined with a weekly calibration cycle with three cylinders. The daily target tank measurements indicate a precision (mean standard deviation of two successive target cylinder measurements) of 0.05 ppb (N ₂ O), 0.1 ppb (CO), 0.08 ppm (CO ₂) and 0.5 ppb (CH ₄) and an accuracy (mean deviation from the assigned concentration of the target cylinder) of 0.12 ppb (N ₂ O), -1.5 ppb (CO), -0.07 ppm (CO ₂) and -0.04 ppb (CH ₄). The achieved results for the analysers' performance meet the goals for atmospheric measurements recommended by Global Atmosphere Watch (GAW) of the World Meteorological Organization (WMO).	
19. Schlagwörter Biogeochemische Spurengase, Atmosphärische Messverfahren	
20. Verlag Atmospheric Measurement Techniques, Copernicus Publications	21. Preis Open Access

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN -	2. type of document (e.g. report, publication) Publication	
3. title High-precision long-term atmospheric measurements of CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O and CO with Off-Axis Integrated-Cavity Output Spectroscopy at the Cape Verde Atmospheric Observatory (CVAO).		
4. author(s) (family name, first name(s)) Kozlova, Elena A., Mendes, Luis M., Leppert, Reimo, Seifert, Thomas, Heimann, Martin	5. end of project 31 January 2013	
	6. publication date September 2013	
	7. form of publication Scientific publication	
8. performing organization(s) (name, address) Max-Planck-Institute for Biogeochemistry, Hans-Knoell-Str. 10, 07745 Jena, Germany School of Environmental Sciences, University of East Anglia, Norwich, United Kingdom Instituto Nacional de Meteorologia e Geofisica, Mindelo, Sao Vicente, Cape Verde	9. originator's report no. -	
	10. reference no. 03F0611G	
	11. no. of pages ca. 15	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references ca. 20	
	14. no. of tables 3	
	15. no. of figures 6	
16. supplementary notes -		
17. presented at (title, place, date) 17 th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT-2013) Beijing, China June 10-14, 2013		
18. abstract Since November 2011, an Off-Axis Integrated-Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS) analyser (Los Gatos Inc.) has been operated at the Cape Verde Atmospheric Observatory (CVAO, 16°51'N, 24°52'W). The instrument makes continuous measurements of nitrous oxide (N ₂ O) and carbon monoxide (CO). A year later, in November 2012, an analyser making continuous measurements of carbon dioxide (CO ₂) and methane (CH ₄) was connected in series with the N ₂ O/CO analyser. We describe the system's set up, the adopted calibration procedure and analyse the long-term stability of the measurements. We base this on hourly measurements of air from a reference cylinder (Working Tank (WT)), a weekly calibration cycle and daily measurements of air from a "target" cylinder with pre-defined concentrations. One-second air measurements exhibit a scatter of 0.07 ppb (N ₂ O), 0.04 ppb (CO), 0.13 ppm (CO ₂) and 1.2 ppb (CH ₄). Examination of the Allan deviation reveals an optimal averaging time of about 100s, yielding an instrument precision of 0.02 ppb (N ₂ O), 0.008 ppb (CO), 0.03 ppm (CO ₂) and 0.4 ppb (CH ₄) calculated from a continuous 24-hour WT measurement. Long-term measurements of air from the WT show low-frequency variations on the order of 2 ppb (N ₂ O), 0.5 ppb (CO), 0.5 ppm (CO ₂) and 4 ppb (CH ₄) which are correlated to changes of ambient pressure, temperature, pressure of the measurement cell and water vapour. Correction to a baseline defined by the hourly WT measurements eliminates the effects of such low-frequency variations. The measurement protocol we adopted based on the analysis includes this correction, combined with a weekly calibration cycle with three cylinders. The daily target tank measurements indicate a precision (mean standard deviation of two successive target cylinder measurements) of 0.05 ppb (N ₂ O), 0.1 ppb (CO), 0.08 ppm (CO ₂) and 0.5 ppb (CH ₄) and an accuracy (mean deviation from the assigned concentration of the target cylinder) of 0.12 ppb (N ₂ O), -1.5 ppb (CO), -0.07 ppm (CO ₂) and -0.04 ppb (CH ₄). The achieved results for the analysers' performance meet the goals for atmospheric measurements recommended by Global Atmosphere Watch (GAW) of the World Meteorological Organization (WMO).		
19. keywords biogeochemical trace gases, atmospheric measurement techniques		
20. publisher Atmospheric Measurement Techniques, Copernicus Publications		21. price open access

TP 01: „Beobachtung, Modellierung und Interpretation von langlebigen atmosphärischen biogeochemischen Spurengasen an der Kapverdenstation (CVAO)“, M. Heimann

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

1. Betrieb eines Messsystems für die kontinuierliche Erfassung langlebiger, klimarelevanter Spurengase (CO_2 , CH_4 , O_2/N_2 , CO , N_2O , SF_6) an der Kapverdenstation („Cape Verde Atmospheric Observatory“, CVAO).
2. Interpretation der Messdaten mit Hilfe eines numerischen atmosphärischen Modellsystems.
3. Analyse der räumlichen und zeitlichen Variabilität des Gasaustausches zwischen Ozean und Atmosphäre im Bereich von CVAO.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben war eine Fortsetzung der im Projekt SOPRAN begonnenen Arbeiten.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

1. Während der gesamten Laufzeit von SOPRAN II wurden an CVAO kontinuierliche Messungen mit dem im Vorgängerprojekt aufgebauten Messsystem durchgeführt. Das System wurde mit neuen, robusteren Instrumenten („Off-axis integrated cavity output spectroscopy“, Los Gatos Research) zur kontinuierlichen Erfassung von CO_2 , CH_4 , N_2O , CO erweitert. Parallel wurden im gesamten Berichtszeitraum zweiwöchentliche Luftproben genommen, die anschließend am MPI für Biogeochemie in Jena analysiert wurden auf Spurengaskonzentrationen und deren isotopische Zusammensetzung.
2. Ein neues diagnostisches Modellsystem für die Beschreibung des Gasaustausches zwischen Ozean und Atmosphäre wurde entwickelt und in einer ersten Phase auf globaler Ebene eingesetzt (Rödenbeck et al., 2013).
3. Basierend auf den beobachteten synoptischen Konzentrationsvariationen konnten typische Größen des Austauschflusses zwischen Ozean und Atmosphäre der wichtigsten Spurengase ermittelt werden.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die stetige Passatwindzirkulation im östlichen subtropischen Atlantik überstreicht entlang der Küste Westafrikas die wichtigen ozeanischen Auftriebsgebiete vor Marokko, Westsahara und Mauretanien. Dabei werden die Austauschflüsse von Spurengasen (CO_2 , O_2/APO , N_2O , CO , CH_4) aus dem Oberflächenozean in der maritimen Grenzschicht integriert und führen zu Konzentrationsänderungen, die mit Hilfe kontinuierlicher atmosphärischer Messungen an der während des Vorgängerprojektes SOPRAN in Betrieb genommenen „Cape Verde Atmospheric Observatory“ (CVAO) erfasst werden können. Das benutzte Messsystem wurde im Vorfeld in Sibirien an der Messstation ZOTTO eingesetzt (Kozlova et al, 2008a, 2008b) und im Oktober 2008 am CVAO in Betrieb genommen.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der Betrieb des CVAO und der Messeinrichtungen wird durch ein internationales Konsortium gewährleistet. Es besteht aus:

No.	Partnerorganisation	Land
1	Instituto Nacional de Meteorologia e Geophisica (INMG)	Kapverden
2	Max-Planck-Institut für Biogeochemie, Jena (MPI-BGC)	Deutschland
3	University of York (UoY)	UK
4	Leibniz Institut für Troposphärenforschung, Leipzig (IfT)	Deutschland
5	University of East Anglia, Norwich	UK

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

1. Atmosphärenstation

Um die Ozean-Atmosphären Austauschprozesse im Auftriebsgebiet vor der Westafrikanischen Küste regional zu erfassen wurde im Rahmen eines internationalen Konsortiums auf der Insel Sao Vicente bei Calhau auf den Kapverden eine

Atmosphärenstation errichtet (Observatório Atmosférico de Cabo Verde: Humberto Duarte Fonseca, CVAO, Abb. 1).

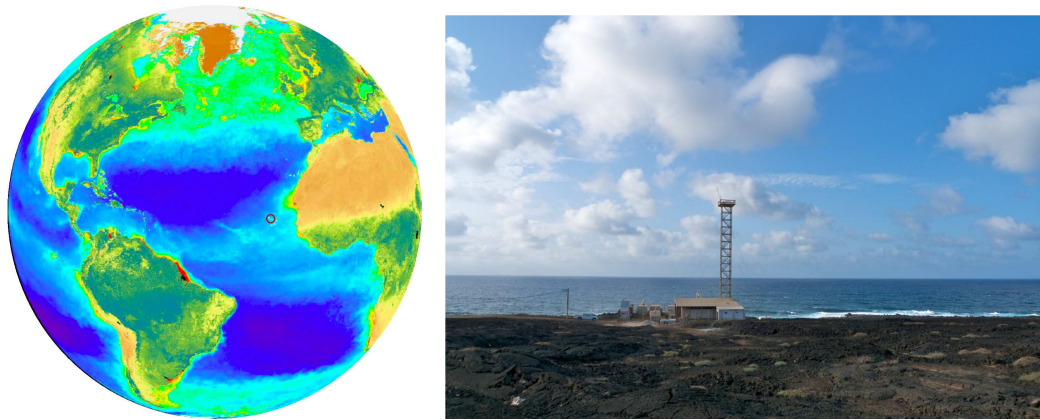


Abbildung 1. Observatório Atmosférico de Cabo Verde: Humberto Duarte Fonseca, auf der Insel São Vicente auf den Kapverden (16°51'50"N, 24°52'02"W).

Mit dem Aufbau der Station wurde Ende 2006 begonnen. Neben meteorologischen Parametern, werden eine Vielzahl von atmosphärischen Spurenstoffen erfasst (u.a. Luftchemie, Aerosole). Das MPI für Biogeochemie betreibt sein Messsystem seit Oktober 2008. Eine Übersicht und erste Klimatologie der Messungen wurde veröffentlicht (Carpenter et al., 2010).

Die Station befindet sich in der Passatwindzirkulation des Ostatlantiks. Abb. 2 zeigt typische Rückwärtstrajektorien für Sommer und Winter, berechnet mit dem HYSPLIT4 Modell (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). In über 90% der Zeit überstreicht die am CVAO erfasste Luft das Auftriebsgebiet vor der Westsahara und Mauretanien.

2. Messungen

Diskrete Luftproben

Seit Frühling 2007 werden an CVAO 1-2 mal pro Woche Luftproben genommen (1l, 1.6 bar, 3-fach). Diese werden in Jena im Labor auf 10 Parameter analysiert: Konzentrationen (Mischungsverhältnis) von CO₂, CH₄, CO, N₂O, H₂, SF₆, Isotopenverhältnisse ¹³C/¹²C und ¹⁸O/¹⁶O am CO₂, sowie die Verhältnisse von O₂/N₂ und Ar/N₂. Seit 2012 werden zudem auch die Isotopenverhältnisse von ¹³C/¹²C und D/H im CH₄ erfasst. Abbildung 3 zeigt eine Übersicht der Messungen.

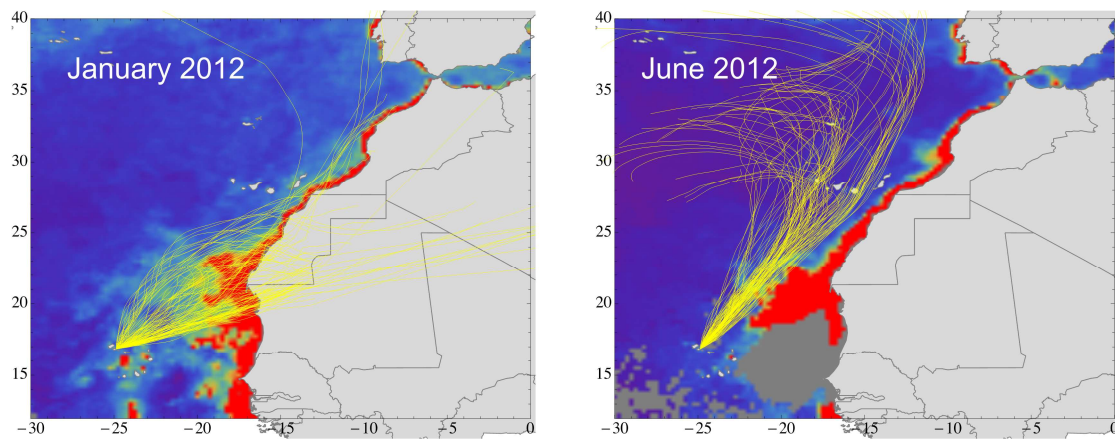


Abbildung 2. Rückwärtstrajektorien der am CVAO eintreffenden Luftmassen berechnet mit dem HYSPLIT4 Trajektorienmodell, basierend auf den meteorologischen Daten des globalen GFS Wettermodells. Die Hintergrundfarben über dem Ozean stellen den Chlorophyllgehalt des Oberflächenozeans in den beiden dargestellten Monaten dar (GLOBCOLOR-Projekt, CHL-1, www.globcolour.info).

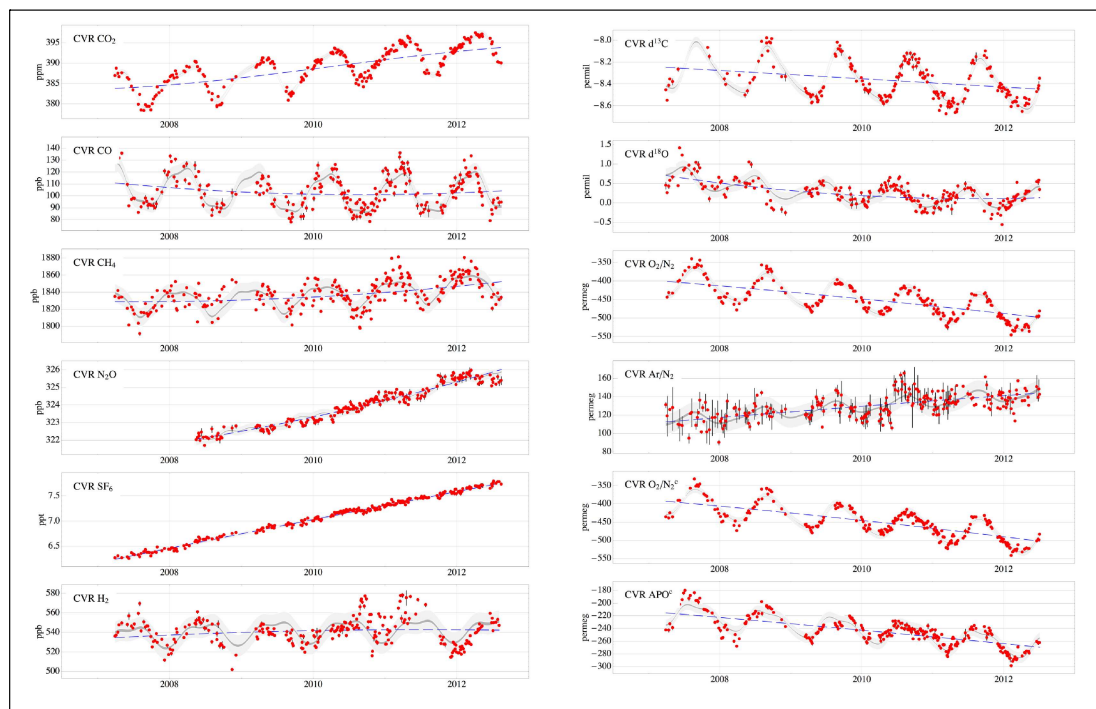


Abbildung 3. Analysen an Luftproben von der Kapverdenstation für den Zeitraum 2007-2012. Die grau hinterlegten Ausgleichskurven illustrieren Jahresgang und Trend.

Kontinuierliche Messungen

Seit Oktober 2008 werden am CVAO kontinuierliche Messungen der wichtigsten biogeochemischen Treibhausgase vorgenommen: CO₂ (NDIR Analyser, Siemens, Ultramat 6F), O₂/N₂ (Paramagnetic Oxygen Sensor PM1155, Servomex Ltd), CH₄, CO, N₂O, SF₆ (Gaschromatograph, Agilent 6890A mit FID und ECD).

Abbildung 4 zeigt den Vergleich der kontinuierlichen Messungen des CO₂ und des Luftsauerstoffs mit den Luftprobenmessungen. Die Grösse APO („Atmospheric Potential Oxygen“) bezeichnet dabei einen virtuellen Spurenstoff, welcher im Wesentlichen nur durch den ozeanischen Sauerstoffaustausch beeinflusst wird. APO ist definiert als (Stephens et al., 1997):

$$\text{APO} = (\text{O}_2/\text{N}_2) + 1.1 ([\text{CO}_2] - 350\text{ppm})$$

Da Sauerstoff und CO₂ mit der Landbiosphäre mit einem Stöchiometriefaktor von -1.1 ausgetauscht werden (bei der Bindung von 1 Mol CO₂ durch Photosynthese wird 1.1 Mol O₂ freigesetzt, resp. für die Respiration von 1 Mol CO₂ wird 1.1 Mol O₂ benötigt), verhält sich APO mit dieser Definition bezüglich der Landbiosphäre wie ein konservativer Spurenstoff.

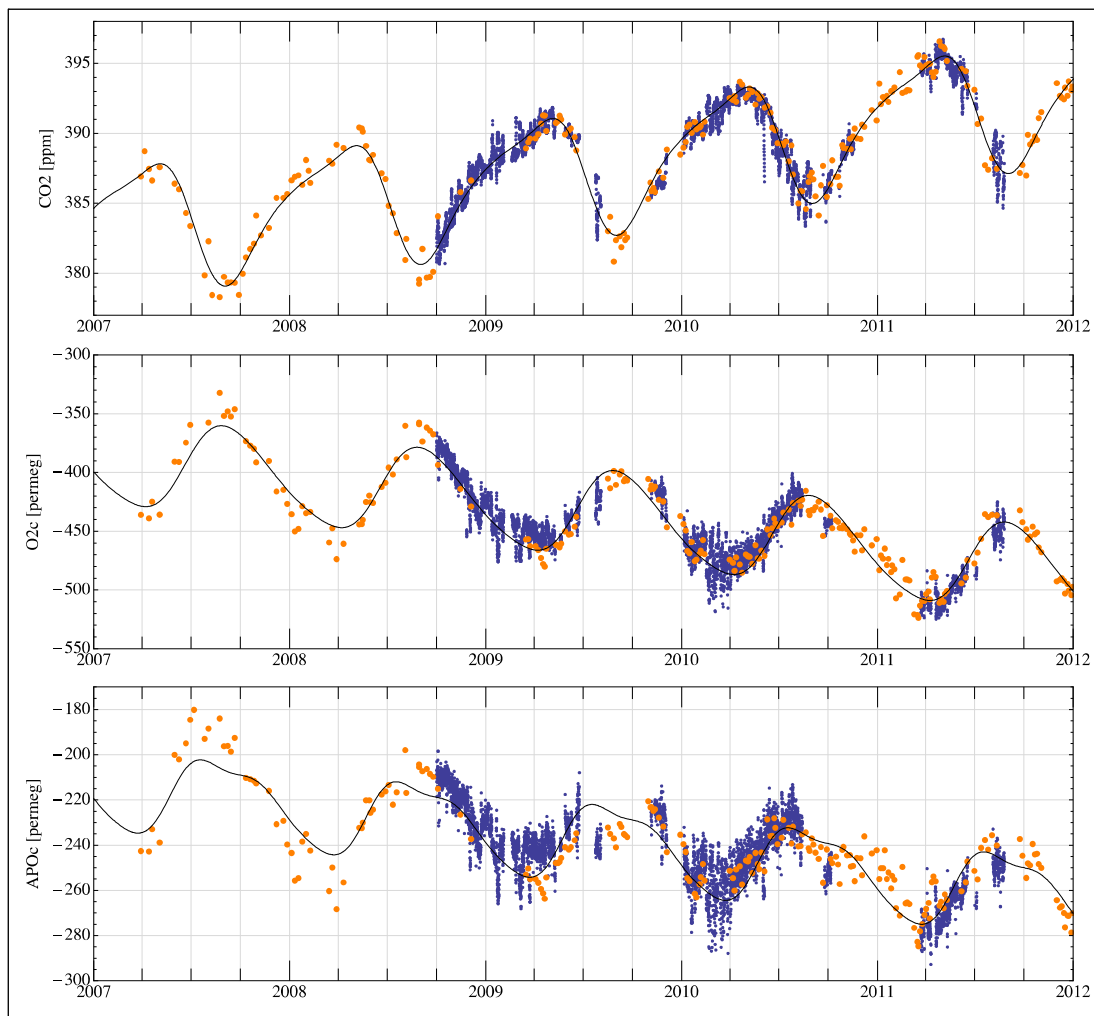


Abbildung 4. Kontinuierliche Messungen (blau, gemittelt über jeweils 2 Stunden) des CO₂ und des Luftsauerstoffs O₂ an der Kapverdenstation im Vergleich mit den Luftprobenmessungen (Orange). APO: „Atmospheric Potential Oxygen“, s. Text.

Die logistisch schwierigen Bedingungen (Stromversorgung, Temperaturstabilisierung, Korrosion durch Seegischtsalz, Internetverbindung, lokales technisches Personal) führten zu vielen Unterbrüchen der Messungen. Ab November 2011 wurde deshalb ein robusteres Messsystem für N₂O und CO basierend auf dem Prinzip des „Off-axis integrated cavity output spectroscopy“ von Los Gatos Research (LGR) in Betrieb genommen. Diesem System

wurde dann im Oktober 2012 ein weiteres Gerät für CO_2 und CH_4 beigestellt. Abbildung 5 zeigt die Messungen (Mittel über 2 Stunden) mit den LGR Geräten für den Zeitraum November 2012 bis April 2013.

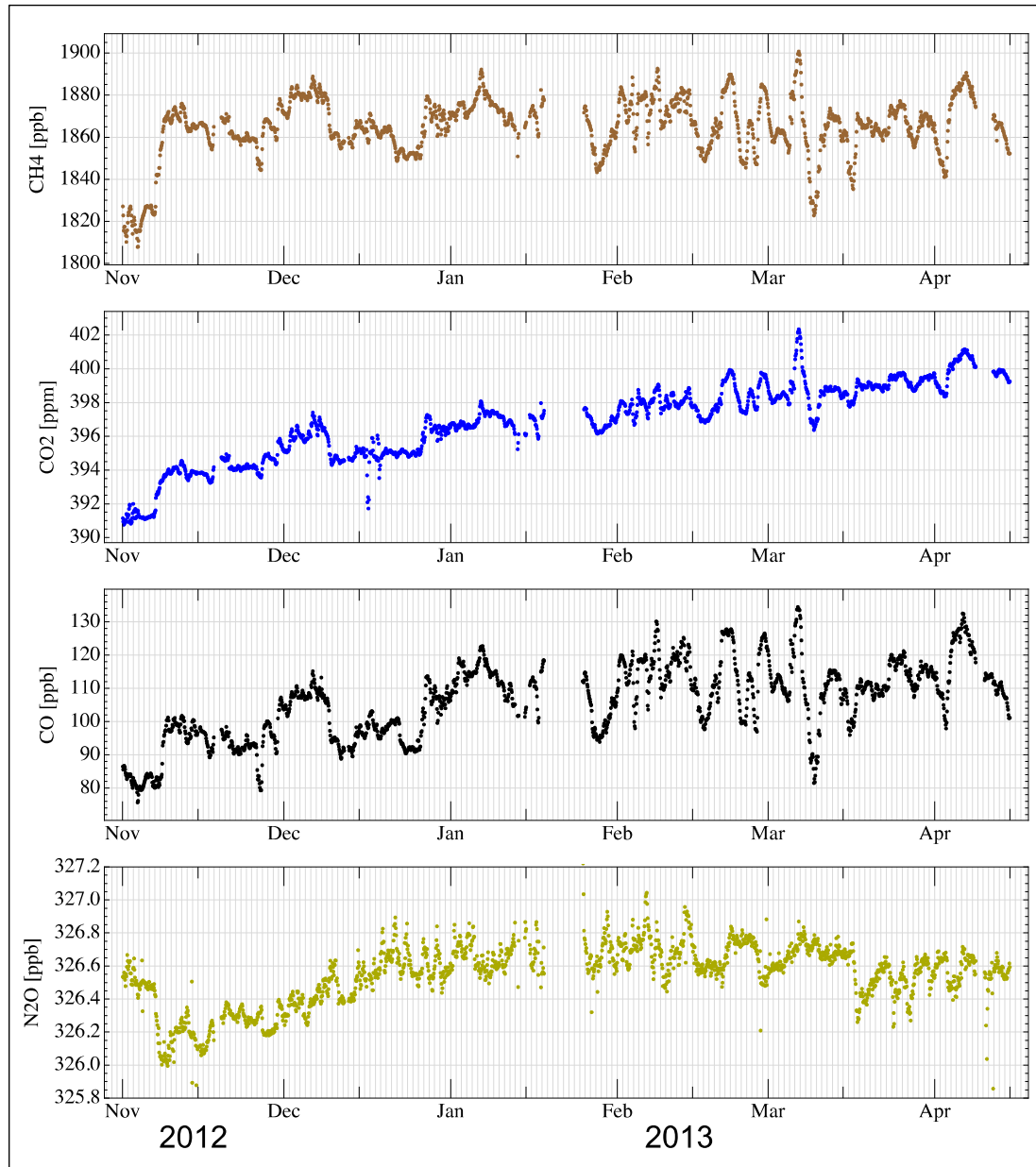


Abbildung 5. Kontinuierliche Messungen (Mittel über 2 Stunden) von CO_2 , CH_4 , CO und N_2O mit den LGR Instrumenten ermittelt am CVAO.

Die Genauigkeit der LGR Systeme ist in Tabelle 1 aufgeführt, basierend auf täglichen Messungen eines Messzylinders während 6 bzw. 12 Monaten. Die Werte entsprechen den Vorgaben der WMO für Messstationen der Global Atmosphere Watch (GAW, http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/gaw_home_en.html). Messsystemaufbau und Kalibrationsstrategie sind beschrieben in Kozlova et al., 2013.

	Präzision	Bias
CO ₂	0.08 ppm	-0.09 ppm
CH ₄	0.37 ppb	-0.1 ppb
CO	0.15 ppb	-1.3 ppb
N ₂ O	0.03 ppb	0.03 ppb

Tabelle 1. Präzision on Bias der LGR Instrumente ermittelt aus täglichen Messungen eines Target-Messzylinders.

3. Modellierung

Trajektorienrechnungen

Die synoptischen Variationen der Spurengaskonzentrationen werden durch Schwankungen des Luftmassentransportes entlang der nordwestafrikanischen Küste hervorgerufen. Hierzu wurden mit Hilfe des HYSPLIT Modell (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) 5-tägige Rückwärtstrajektorien von der CVAO für den gesamten Messzeitraum berechnet. Abbildung 6 zeigt als Beispiel zwei Events im März und April 2012. Die Hintergrundfarben über dem Ozean stellen den Chlorophyllgehalt des Oberflächenozeans im März/April 2012 dar (GLOBCOLOR-Projekt, CHL-1, www.globcolour.info).

Das CO₂ - O₂ System zeigt das erwartete antikorrelierte Verhalten: Bei küstennahem Verlauf der Trajektorien ergeben sich erhöhte CO₂ und erniedrigte O₂ und APO Werte, da die aufquellenden Tiefenwasser CO₂-über- und O₂-untersättigt sind. Auch CH₄ und CO weisen erhöhte Konzentrationen auf und sind im allgemeinen positiv mit dem CO₂ korreliert. Im Gegensatz dazu ist im Frühjahr und Sommer N₂O vorwiegend negativ zum CO₂ korreliert. Dies ist insofern erstaunlich, da das Auftriebsgebiet vor der Küste Westafrikas auch an N₂O übersättigt ist (Rhee et al, 2009).

Bis auf N₂O sind die atmosphärischen Signale konsistent mit Abschätzungen der entsprechenden Quellstärken dieser Gase basierend auf Messungen im Rahmen von SOPRAN der Über- resp. Untersättigung dieser Gase in der Ozeanoberflächenschicht im Auftriebsgebiet und unter Berücksichtigung der Verweilzeit der Atmosphärenluft in der marinen Grenzschicht über dem Auftriebsgebiet. Tabelle 2 enthält die mit Hilfe der Trajektorienrechnungen gemittelten Quellstärken der verschiedenen Gase basierend auf den beobachteten synoptischen Konzentrationsvariationen.

	Beobachtete Konzentrationsvariationen	synoptische Gasaustauschfluss Ozean-Atmosphäre
CO ₂	2 ppm	0.6 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
O ₂ , APO	10 permeg	0.6 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
CH ₄	10 ppb	3 $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
CO	15 ppb	4 $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
N ₂ O	0.2 ppb	0.06 $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

Tabelle 2. Abschätzung der Quellstärken der verschiedenen Gase im westafrikanischen Auftriebsgebiet basierend auf Trajektorienrechnungen und den beobachteten synoptischen Konzentrationsvariationen (Kozlova et al., in Vorbereitung).

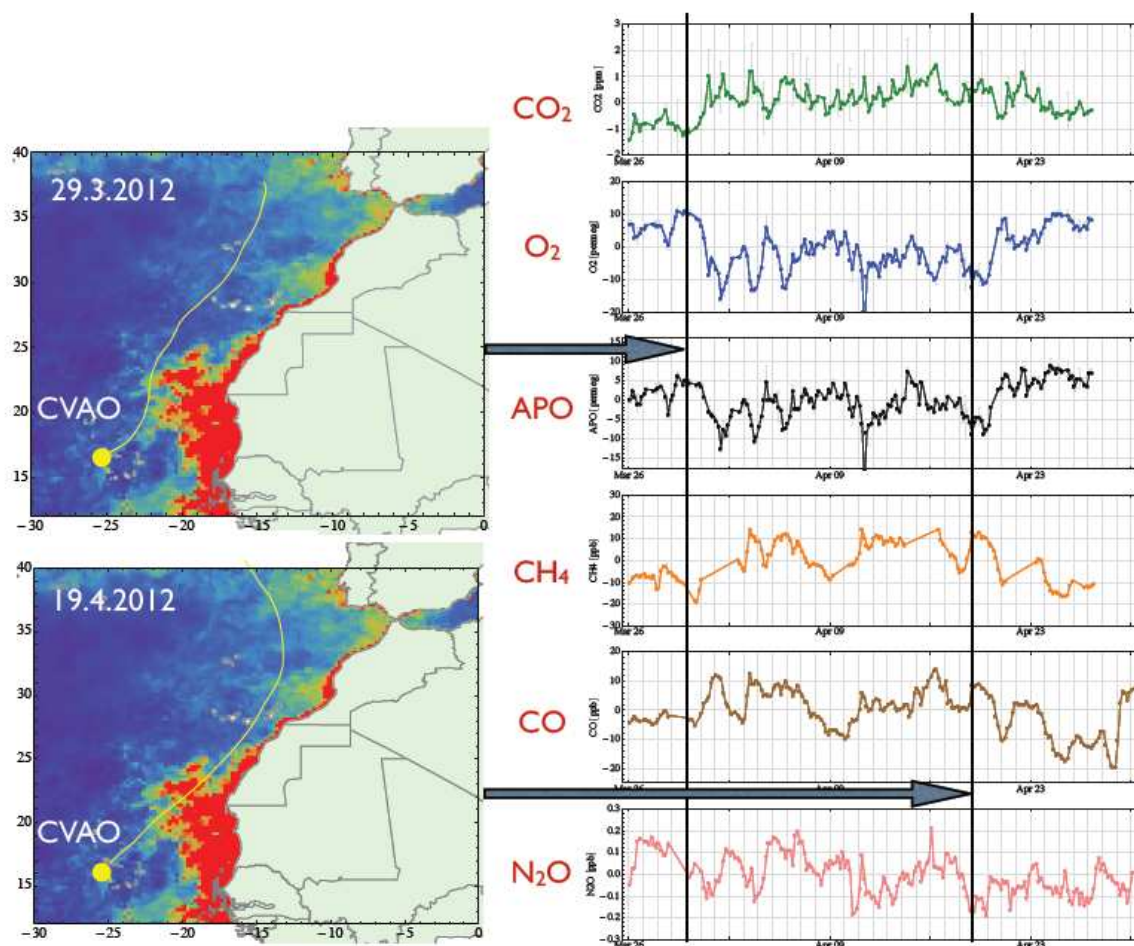


Abbildung 6. Beispiel für synoptische Konzentrationsvariationen der verschiedenen biogeochemischen Spurengase beobachtet am CVAO für März/April 2012. Die Karten auf der linken Seite zeigen den Verlauf der Rückwärtstrajektorie für zwei Zeitpunkte. Die Hintergrundfarben des Ozeans entsprechen dem Chlorophyllgehalt des Oberflächenozeans im März/April 2012 (CHL-1, GLOBCOLOR-Projekt).

Diagnostisches Modell für die Beschreibung des Gasaustausches zwischen Atmosphäre und Oberflächenozean.

Zur quantitativen Ermittlung des Gasaustausches aus atmosphärischen und *in situ* Messungen im Oberflächenozean wurde ein neues Modellsystem entwickelt (Rödenbeck et al., 2013). Abbildung 7 zeigt das Prinzipschema für den Fall von gekoppelten CO_2 - O_2 Inversionsrechnungen. Kern des Systems ist in jeder Gitterzelle des Oberflächenozeans eine Bilanzgleichung für jeden der betrachteten Spurenstoffe und eine explizite Berechnung des physikalischen Gasaustauschs basierend auf Windgeschwindigkeit und Temperatur. Für CO_2 wird zudem die Karbonatchemie explizit berechnet. Optimiert werden an jeder Gitterzelle die biologische Export-Produktivität und ein „Upwelling“-Fluss, welcher die physikalische Mischung mit tieferen Wasserschichten beschreibt. Über vorgegebene Stöchiometriebeziehungen werden die verschiedenen Spurenstoffe in der Deckschicht gekoppelt. Das Verfahren erlaubt den Beizug einer Vielzahl von unterschiedlichen Beobachtungsströmen zur Optimierung, z.B. die SOCAT pCO_2 Daten (Pfeil et al., 2013), atmosphärische Messungen, oder auch klimatologische Datensätze von Nährstoffen oder Sauerstoff im Oberflächenozean.

Das Modellsystem wurde erfolgreich auf der globalen Skala eingesetzt um den Jahresgang und die interannuale Variabilität des CO_2 Austausches zwischen Atmosphäre und Ozean aus den SOCAT pCO_2 und den atmosphärischen CO_2 Konzentrationsmessungen zu berechnen (Rödenbeck et al., 2013).

Im nächsten Schritt ist geplant, das System auf der regionalen Skala für den CVAO Bereich einzusetzen.

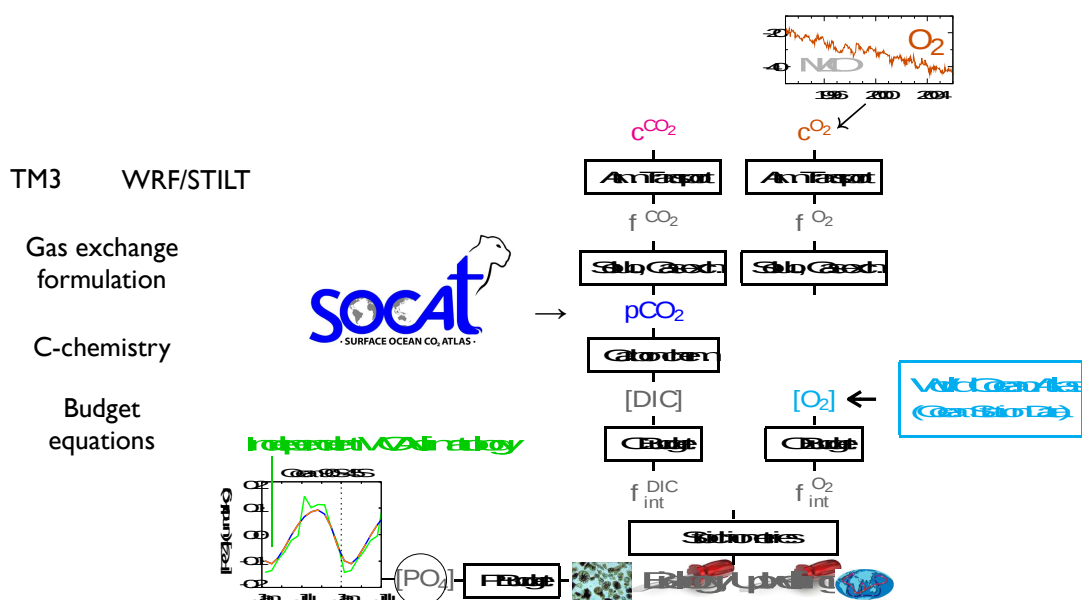


Abbildung 7. Prinzipschema des diagnostischen Modells zur inversen Berechnung der Gasaustauschflüsse zwischen Atmosphäre und Oberflächenozean (Rödenbeck et al., 2013).

- *Literatur:*

- Carpenter, L. J., Z. L. Fleming, K. A. Read, J. D. Lee, S. J. Moller, J. R. Hopkins, R. M. Purvis, et al. 2010. "Seasonal Characteristics of Tropical Marine Boundary Layer Air Measured at the Cape Verde Atmospheric Observatory." *Journal of Atmospheric Chemistry* 67: 87–140. doi:10.1007/s10874-011-9206-1.
- Kozlova, E A, and Andrew C Manning. 2009. "Methodology and Calibration for Continuous Measurements of Biogeochemical Trace Gas and O₂ Concentrations From a 300-m Tall Tower in Central Siberia." *Atmospheric Measurement Techniques* 2 (1): 205–220.
- Kozlova, Elena A, Andrew C Manning, Yegor Kisilyakhov, Thomas Seifert, and Martin Heimann. 2008. "Seasonal, Synoptic, and Diurnal-Scale Variability of Biogeochemical Trace Gases and O₂ From a 300-m Tall Tower in Central Siberia." *Global Biogeochemical Cycles* 22 (4): GB4020. doi:10.1029/2008GB003209.
- Kozlova, E. A., L. Mendes, R. Leppert, R., T. Seifert, and M. Heimann. 2013. High-precision long-term atmospheric measurements of nitrous oxide (N₂O) and carbon monoxide (CO) using Off-Axis Integrated-Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS). *Atmospheric Measurement Techniques Discussion*, submitted.
- Pfeil et al., 2013. A Uniform, Quality Controlled Surface Ocean CO₂ Atlas (SOCAT). *Earth Syst. Sci. Data*, 5, 125-143.
- Rhee, T S, A J Kettle, and M O Andreae. 2009. Methane and nitrous oxide emissions from the ocean: a reassessment using basin-wide observations in the Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 114 (D12) (June 23): 1–20. doi:10.1029/2008JD011662.
- Roedenbeck, Christian, Ralph F Keeling, D C E Bakker, N Metzl, A Olsen, C Sabine, and Martin Heimann. 2013. "Global Surface-Ocean pCO₂ and Sea–Air CO₂ Flux Variability from an Observation-Driven Ocean Mixed-Layer Scheme." *Ocean Sci* 9 (2): 193–216. doi:10.5194/os-9-193-2013.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Grundfinanzierung des Betriebs der Messungen am CVAO wird von Max-Planck-Institut für Biogeochemie getragen. Die Förderung durch das BMBF in SOPRAN II umfasste Teile einer Doktorarbeit für die Modellierung. Die Mittel wurden entsprechend der Zuweisung ausgegeben.

Die Gewinnung eines geeigneten Doktoranden verzögerte den Beginn der Modellierungsarbeiten. Logistische Schwierigkeiten bei den Instrumenten am CVAO führten zu einer verzögerten Verfügbarkeit der Messdaten.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die am CVAO gewonnenen atmosphärischen Beobachtungen füllen eine kritische Lücke im globalen Netzwerk der Global Atmosphere Watch (GAW) der WMO.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das im Projekt neu entwickelte diagnostische System für Daten-Assimilation von biogeochemischen Spurenstoffen wird in einem internationalen Konsortium für die Integration der SOCAT pCO₂ Daten weiter verwendet und weiter entwickelt. Es bildet zudem die Grundlage für ein weiterführendes Projekt zur Datenassimilation zusammen mit dem Scripps Institution of Oceanography (Ralph Keeling) und der Global Monitoring Division des NOAA-ESRL (Andy Jacobson).

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

-

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- *Bereits publiziert:*

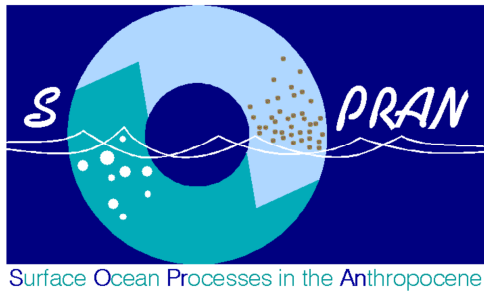
Carpenter, L. J., Z. L. Fleming, K. A. Read, J. D. Lee, S. J. Moller, J. R. Hopkins, R. M. Purvis, et al. 2010. "Seasonal Characteristics of Tropical Marine Boundary Layer Air Measured at the Cape Verde Atmospheric Observatory." *Journal of Atmospheric Chemistry* 67: 87–140. doi:10.1007/s10874-011-9206-1.

Roedenbeck, Christian, Ralph F Keeling, D C E Bakker, N Metzl, A Olsen, C Sabine, and Martin Heimann. 2013. "Global Surface-Ocean pCO₂ and Sea–Air CO₂ Flux Variability from an Observation-Driven Ocean Mixed-Layer Scheme." *Ocean Sci* 9 (2): 193–216. doi:10.5194/os-9-193-2013.

- *In Vorbereitung oder eingereicht:*

Kozlova, E. A., L. Mendes, R. Leppert, R., T. Seifert, and M. Heimann. 2013. High-precision long-term atmospheric measurements of nitrous oxide (N₂O) and carbon monoxide (CO) using Off-Axis Integrated-Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS). *Atmospheric Measurement Techniques Discussion*, submitted.

Roedenbeck, C., D.C.E. Bakker, N. Metzl, A. Olsen, N. Cassar, F. Reum, R. F. Keeling, and M. Heimann. 2013. Global sea-air CO₂ flux variability estimated from pCO₂ observations. *Biogeochemistry*, in preparation.



ABSCHLUSSBERICHT HZG, Geesthacht

(TP 01)

FKZ 03F0611H

Markus Schartau
Volker Mathias

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH
Institut für Küstenforschung
Max-Planck-Straße 1
21502 Geesthacht

markus.schartau@hzg.de
volker.mathias@hzg.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Modelabschätzungen zur Produktion und Mineralisierung organischer Substanzen und deren Effekte auf Prozesse in der Grenzschicht zwischen Ozean und Atmosphäre		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Schartau, Markus Matthias, Volker	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.01.2013	
	6. Veröffentlichungsdatum	
	7. Form der Publikation Wissenschaftlicher Bericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Institut für Küstenforschung, Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG), (Schartau, Markus & Volker, Matthias, HZG, Max-Planck-Str.1, 21502 Geesthacht)	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen 03F0462H	
	11. Seitenzahl 13	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 18	
	14. Tabellen 2	
	15. Abbildungen 7	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Die zentrale Aufgabe des Vorhabens 03F0462H bestand in der Weiterentwicklung einzelner Modellkomponenten zur Simulation folgender Prozesse: 1) Exsudation und Verlust organischer Substanzen durch Meeresalgen, während ihrer verschiedenen Wachstumsphasen, 2) Akkumulation dieser organischen Substanzen in der Grenzschicht zwischen Ozean und Atmosphäre und 3) Emission primärer organischer Aerosole (POA) aufgrund der Anreicherung organischer Substanzen in der Grenzschicht. Ziel war es, die einzelnen Prozesse miteinander zu verknüpfen, um das Ausmaß eines möglichen Zusammenhangs zwischen Algenwachstum und der Emission von POA unter Anwendung eines Modellsystems quantifizieren zu können. Aus unseren Studien ergaben sich neue Erkenntnisse hinsichtlich a) der Theorie zur Beschreibung der Anreicherung organischer Substanzen in der Oberflächengrenzschicht und bezüglich b) der Annahmen zur Emission von POA über dem Ozean. Zu a): Ein Modellansatz, der den Transport organischer Substanzen innerhalb der Grenzschicht mittels Diffusion beschreibt, scheint unzureichend. Ergebnisse aus der Reanalyse von EF(Enrichment factor)-Daten zeigen, dass die Anreicherung unter höheren Windbedingungen stärker erscheint als bei ruhiger See. Wir nehmen an, dass man alle Grenzflächen innerhalb der oberen durchmischten Schicht berücksichtigen muss. Die integrale Grenzfläche aller Gasblasen ist wahrscheinlich entscheidend wie viele organische Substanzen tatsächlich adsorbiert werden und an die Wasseroberfläche transportiert werden. Zu b): Für eine Parametrisierung der POA muss nicht die Menge an organischen Substanzen in der Oberflächengrenzschicht bekannt sein. Von einem expliziten "Microlayermodell" ist keine Verbesserung hinsichtlich der Emission von POA zu erwarten. Vielmehr sind die Konzentration organischer Verbindungen, die Menge an gebildeten Gasblasen in der oberflächennahen Schicht und die Oberflächenrauigkeit als wichtige Steuergrößen anzunehmen.		
19. Schlagwörter Microlayer (Oberflächengrenzschicht), Biofilm, Enrichment factor, primäre organische Aerosole		
20. Verlag	21. Preis	

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Report	
3. title Model estimates of production and remineralization of organic matter and their effects on processes at the ocean-atmosphere interface		
4. author(s) (family name, first name(s)) Schartau, Markus Matthias, Volker	5. end of project 31.01.2013	6. publication date
	7. form of publication final report	
	8. performing organization(s) (name, address) Institut für Küstenforschung, Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG), (Schartau, Markus & Volker, Matthias, HZG, Max-Planck-Str.1, 21502 Geesthacht)	
9. originator's report no.		10. reference no. 03F0462H
11. no. of pages 13		12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn
13. no. of references 18		14. no. of tables 2
15. no. of figures 7		16. supplementary notes
17. presented at (title, place, date)		
18. abstract The central objective of the research project 03F0462H was the extension and new development of new model components for numerical simulations of the following processes: 1) exudation and loss of organic substances by marine algae during different periods of growth, 2) accumulation and turn-over of these organic substances at the ocean-atmosphere interface, commonly referred to as surface microlayer, 3) emission of primary organic aerosols (POA) under the consideration of organic matter accumulation within the surface microlayer. In our aim to establish a causal link between algal growth, organic matter accumulation in the microlayer and the emission of POA we learned how to refine our preceding assumptions entering this link. During the project we experienced that some of the current, apparently established assumptions are inappropriate in this regard. First of all, we assumed that the accumulation of organic matter in the surface microlayer can be explained with a model that resolves diffusion of organic substances within the diffusive boundary layer followed by adsorption at the mass boundary layer, which would be in accordance with the current theory of gas transfer at the ocean-atmosphere interface. Model results then suggest that a maximum accumulation is achieved during calm wind conditions, provided that the concentration of organic matter in the upper mixed surface layer is sufficiently high to provide these organic compounds. An extensive data analysis of measurements on the enrichment factor reveals higher accumulation of organic matter during windy conditions or shortly after windy conditions. We therefore concluded that the diffusive approach alone is inadequate, instead we now assume that the generation of gas bubbles within the upper mixed layer provides a much larger integral of interface where adsorption can occur. The major implication then is to parameterize the emission of POA in response to the generation and bursting of bubbles within the upper meters rather than explicitly resolving the enrichment in the surface microlayer. This interpretation is not commonly established yet.		
19. keywords Phytoplankton exudation, microlayer, enrichment factor, primary organic aerosols		
20. publisher	21. price	

TP 01: „Modelabschätzungen zur Produktion und Mineralisierung organischer Substanzen und deren Effekte auf Prozesse in der Grenzschicht zwischen Ozean und Atmosphäre“, M. Schartau, V. Mathias

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Die zentrale Aufgabe des Vorhabens 03F0462H bestand in der Weiterentwicklung einzelner Modellkomponenten zur Simulation folgender Prozesse: 1) Exsudation und Verlust organischer Substanzen durch Meeresalgen, während ihrer verschiedenen Wachstumsphasen, 2) Akkumulation und Umsatz dieser organischen Substanzen in der Grenzschicht zwischen Ozean und Atmosphäre und 3) Emission primärer organischer Aerosole (POA) aufgrund der Anreicherung organischer Substanzen in der Grenzschicht.

Ziel war es, die einzelnen Prozesse miteinander zu verknüpfen, um das Ausmaß eines möglichen Zusammenhangs zwischen Algenwachstum und der Emission von POA unter Anwendung eines Modellsystems quantifizieren zu können.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Zum Zeitpunkt des Beginns des Vorhabens wiesen Einzeluntersuchungen, die während der ersten SOPRAN Phase durchgeführt wurden (siehe Teilprojekt 03F0611C_TP01), darauf hin, dass die Anreicherung organischer Substanzen in der Wasser-Luft Oberflächengrenzschicht (bzw. zwischen Ozean und Atmosphäre) auf den Verlauf einer Algenblüte zurückzuführen sei. Man vermutete einen direkten Zusammenhang zwischen der Primärproduktion, der Exsudation gelöster organischer Substanzen und der Anreicherung organischer Verbindungen in der Oberflächengrenzschicht (im Englischen Microlayer oder Ocean-Atmosphere interface genannt).

Am HZG wurde die Entwicklung eines eindimensionalen gekoppelten physikalisch-biologischen Modells bereits während SOPRAN Phase-I initiiert. In dem Modell werden Exsudation, Gelbildung und Adsorption organischer Verbindungen an Gelpartikeln explizit berücksichtigt. Diese Modellentwicklung war zu Beginn des Vorhabens 03F0462H (Februar 2011) noch nicht vollständig abgeschlossen, sollte aber noch innerhalb des ersten Jahres für numerische Simulationen der Microlayer herangezogen werden.

Im September 2010 konnte nach ausgiebiger Suche, die Doktorandin Surandokht Nikzad aus Kanada gewonnen werden, um die Kopplung und Weiterentwicklung zweier Modellteile umzusetzen. Die Weiterentwicklung besteht darin, zunächst ein bereits bestehendes vereinfachtes Grenzschichtmodell um die Akkumulation organischer Substanzen an der Grenzschicht zwischen Ozean und Atmosphäre zu erweitern. Die ausgewählte Doktorandin

hat Erfahrungen in der organischen Chemie und in der Atmosphärenchemie. Sie musste sich jedoch in Teilbereiche der Ozeanographie (Gasaustausch, Diffusion und Turbulenz) und Meeresbiologie (Primär- und Sekundärproduktion des Plankton) einarbeiten. Die HZG hat die SOPRAN Mittel aufgestockt, so dass eine dreijährige Finanzierung (von September 2010 bis August 2013) für eine angestrebte Doktorarbeit sichergestellt werden konnte.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Gemäß unserer Planung waren drei wesentliche Phasen für das Vorhaben vorgesehen:

- a) Modellsimulationen und Sensitivitätsstudien zu Aufbau, Exsudation und Mineralisierung organischer Kohlenstoff (C)-, Stickstoff (N)- und Phosphor- (P) Verbindungen (CNP-Modell),
- b) Erweiterung dieses CNP-Planktonmodells um eine Modellkomponente der Oberflächengrenzschicht (geplant in Zusammenarbeit und mit Beiträgen aus dem Teilprojekt Hans Burchard, IO-Warnemünde),
- c) Untersuchung von Modellsensitivitäten hinsichtlich der Emission von POA mit dem Community Multiscale Air Quality Modeling System (CMAQ).

Die Modellentwicklung des CNP-Modells wurde im Jahr 2011 vollständig abgeschlossen. Das neue Modell wurde zunächst für 1D-Simulationen in der Ostsee und für Simulationen idealisierter Mesokosmosexperimente genutzt. Die Modellsimulationen sollten in enger Abstimmung mit dem Teilprojekt von Hans Burchard (Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde, IOW) erfolgen. Dafür war die Einbindung eines physikalischen Grenzschichtmodells vorgesehen, welches laut ursprünglicher Planung am IO-Warnemünde entwickelt werden sollte. Aufgrund unseres Zeitplans für die Doktorarbeit, befanden wir es für sinnvoll, zunächst ein eigenständiges biochemisches Modell aufzusetzen, um einen Modell-Daten Vergleich mit den Teilprojekt Anja Engel (GEOMAR) zu ermöglichen. Wir entwickelten ein neuartiges biochemisches Grenzschichtmodell der oberen 1000 μm . Im Verlauf unserer Modellsensitivitätsstudien mussten wir lernen, dass keinerlei experimentelle Daten zu finden sind zur Diffusions- und Adsorption organischer Verbindungen in der Grenzschicht. Untersuchungen die zu einem tieferen Verständnis der Prozesse und Mechanismen beitragen sind nach unseren Kenntnissen nicht publiziert worden. Deshalb ist derzeit keine sinnvolle Bewertung des Modellansatzes und der Modellergebnisse möglich. Bisherige publizierte Messungen beziehen sich auf die Anreicherung organischer Verbindungen (Enrichment factor, EF). Um diese vorhandenen Messungen der EFs für unsere Modellentwicklung nutzen zu können, hatten wir beschlossen, eine umfangreiche Literaturstudie durchzuführen. Eine umfassende Metaanalyse von Literaturdaten sollte uns wichtige Hinweise über die Variabilität des EF aufgrund veränderlicher Umweltbedingungen und hinsichtlich verschiedener chemischer Eigenschaften liefern.

Im Rahmen einer umfangreichen Literaturrecherche hat Frau Surandokht Nikzad eine Datensammlung zur Anreicherung organischer Substanzen in der Oberflächengrenzschicht aus 51 Publikationen zusammen tragen können. Der bei diesem Vorhaben erarbeitete Datensatz ist wahrscheinlich weltweit einzigartig. Zurzeit werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Metaanalyse für eine Publikation zusammengestellt und diskutiert. In der eingehenden Darstellung dieses Schlussberichts werden Auszüge der Studie erläutert.

Im Anschluss an die Metaanalyse wurden Sensitivitätsstudien zur Emission von POA mit einem lokalen, eindimensionalen CMAQ durchgeführt. Geplant waren Modelluntersuchungen mit CMAQ unter Anwendung des Grenzschichtmodells. Aufgrund der Unsicherheiten unseres Oberflächengrenzschichtmodells wurden nun, entgegen der ursprünglichen Planung des Vorhabens, einfachste Parametrisierungen zur Emission von POA herangezogen. Die gewählten Parametrisierungen der POA Emission basieren bereits auf Korrelationen mit gemessenen Chlorophyllkonzentrationen nahe der Oberfläche. Diese Modellanalysen werden gegenwärtig durchgeführt. Die ersten Modellergebnisse sind aufschlussreich und können in den nächsten Wochen weiter analysiert und konsolidiert werden.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Mechanismen und Abhängigkeiten, der Anreicherung organischer Substanzen in der Oberflächengrenzschicht sind noch nicht gezielt untersucht worden. Lediglich die Anreicherung per se wurde in den vergangenen wissenschaftlichen Studien untersucht (Hunter and Liss, 1977; Carlson, 1983; Hinrichs and Williams, 1985; Gašparović et al. 2007; Wurl et al., 2009). Ein Kausalzusammenhang zwischen der Akkumulation organischer Substanzen in der Oberflächengrenzschicht und der Emission von POA wurde bislang nicht wissenschaftlich bestätigt. Dieser Zusammenhang wird jedoch aktuell hypothetisiert, basierend auf Erkenntnissen zur Bedeutung von marinen Gelpartikeln in POA (Cunliffe et al., 2013).

Im Forschungsbereich der Atmosphärenchemie hat man wichtige Kenntnislücken im Bereich der Emission von POA erkannt. Simulationsergebnisse mit regionalen chemischen Atmosphärentransportmodellen weisen eine systematische Unterschätzung der Gesamtzahl an Aerosolen auf im Vergleich zu den Messungen (Stern et al., 2008). Eine mögliche Erklärung ist die Vernachlässigung von POA in diesen Modellen (O'Dowd et al, 2004; Matthias, 2008). Bislang wurde noch keine Parametrisierung für die Bildung von POA unter Berücksichtigung von marinen Gelen hergeleitet.

Für die Recherchen von Fachliteratur und insbesondere für die Metaanalyse haben wir auf "Web of Science (ISI Web of Knowledge)" als wichtigsten Informations- und Dokumentationsdienst zugegriffen. Komplexe Datenanalysen werden mit der kostenpflichtigen, höheren Programmiersprache MATLAB von MathWorks durchgeführt. Modellcode wurde und wird in FORTRAN programmiert. Dafür wurden sowohl kostenfreie Compiler angewandt als auch der gekaufte FORTRAN Compiler von Intel verwendet.

- *Auswahl an themenbezogener Fachliteratur:*

Carlson, D. J. (1983) Dissolved organic materials in surface microlayers: Temporal and spatial variability and relation to sea state, *Limnol. Oceanogr.*, 28, 415–431.

Cunliffe, M., Engel, A., Frka, A., Gašparovic, B., Guitart, C., Murrell, J. C., Salter, M., Stolle, C., Upstill-Goddard, R., Wurl, O. (2013) Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air–ocean interface. *Progress in Oceanography*, 109, 104–116.

- Gašparović, B., Plavšić, M., Čosović, B., Saliot, A., (2007) Organic matter characterization in the sea surfacemicrolayers in the subarctic Norwegian fjords region. *Mar. Chem.* 105, 1–14.
- Henrichs, S. M., and P. M. Williams (1985) Dissolved and particulate amino acids and carbohydrates in the sea surface microlayer. *Mar. Chem.* 17:141-163.
- Hunter K. A. and Liss P. S. (1977) The Input Of Organic Material To The Oceans: Air--Sea Interactions And The Organic Chemical Composition Of The Sea Surface Marine Chemistry, 5361—379.
- Matthias, V. (2008) The aerosol distribution in Europe derived with the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model: Comparison to near surface in situ and sunphotometer measurements', *Atmospheric Chemistry and Physics* (8): 5077-5097.
- O'Dowd, C. D.; Facchini, M. C.; Cavalli, F.; Ceburnis, D.; Mircea, M.; Decesari, S.; Fuzzi, S.; Yoon, Y. J. & Putaud, J. P. (2004) Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature* 431 (7009), 676--680.
- Stern, R., Builtjes, P., Schaap, M., Timmermans, R., Vautard, R., Hodzic, A., Memmesheimer, M., Feldmann, H., Renner, E., Wolke, R., Kerschbaumer, A. (2008) A model inter-comparison study focussing on episodes with elevated PM10 concentrations. *Atmospheric Environment* 42(19), 4567-4588.
- Wurl, O., Miller, L., Röttgers, R., and Vagle, S. (2009) The distribution and fate of surface-active substances in the sea-surface microlayer and water column, *Mar. Chem.*, 115, 1–9.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Dr. Anders Omstedt (Professor für Ozeanographie an der Universität Göteborg, Schweden) hat als externer Gutachter die Arbeiten und das Betreuungsverhältnis von Surandokht Nikzad begleitet. Aufwendige und komplizierte Programmierarbeiten wurden innerhalb der Arbeitsgruppen am HZG gemeinsam bearbeitet. Die überwiegenden Programmierarbeiten zu dem CNP-Modell wurden von Markus Kreuz (jetzt am ZMAW, Hamburg) geleistet. Bei den geplanten Modellentwicklungsarbeiten des Vorhabens kam es zu keinen weiteren Zusammenarbeiten mit anderen Stellen.

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

1. *Modellsimulationen und Sensitivitätsstudien zu Aufbau, Exsudation und Mineralisierung organischer Kohlenstoff (C)-, Stickstoff (N)- und Phosphor- (P) Verbindungen (CNP-Modell):*

Unter Anwendung des in SOPRAN entwickelten CNP-Modells wurden jährliche Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorbudgets für die obere Wassersäule (0-50m) an der HELCOM Monitoring-Station in der zentralen Ostsee berechnet. Diese Station wurde gewählt weil dort regelmäßige Messungen im Verlauf eines Jahres erfolgten. Die Parameterwerte des Modells konnten derart bestimmt werden, dass die Modellergebnisse die Beobachtungsdaten sehr gut auflösen. Entsprechend dieser Anpassung der Modellergebnisse an die Daten erhielten wir bestmögliche Schätzungen der biogeochemischen Flüsse innerhalb der oberen 50 Meter. Die einzelnen Budgets belegen eine schnelle Mineralisierung von organischem Phosphor und eine zeitgleiche exzessive Kohlenstoffaufnahme (Abbildung 1). Die Berücksichtigung von Gelbildung in den Budgets ist neuartig. Gemäß der Modellergebnisse werden etwas weniger als ein Drittel des jährlich remineralisierten Kohlen- und Stickstoffs in den oberen 50 Metern über Gele umgesetzt. Die saisonale Entwicklung der Gelbildung ist auf die Sommerzeiten nach den Algenblüten beschränkt (Abbildung 2). Demnach ist eine Akkumulation organischer Gele in der Oberflächengrenzschicht eher in den Sommermonaten als zu Zeiten der maximalen Algenblüte zu erwarten. Im Winter sind die Konzentrationen der Gele, wie den Transparenten Exopolymeren (TEP), gering. Die Ergebnisse wurden bereits für eine Publikation zusammengestellt und diskutiert. Das Manuskript ist nahezu vollständig fertiggestellt und soll in Kürze eingereicht werden.

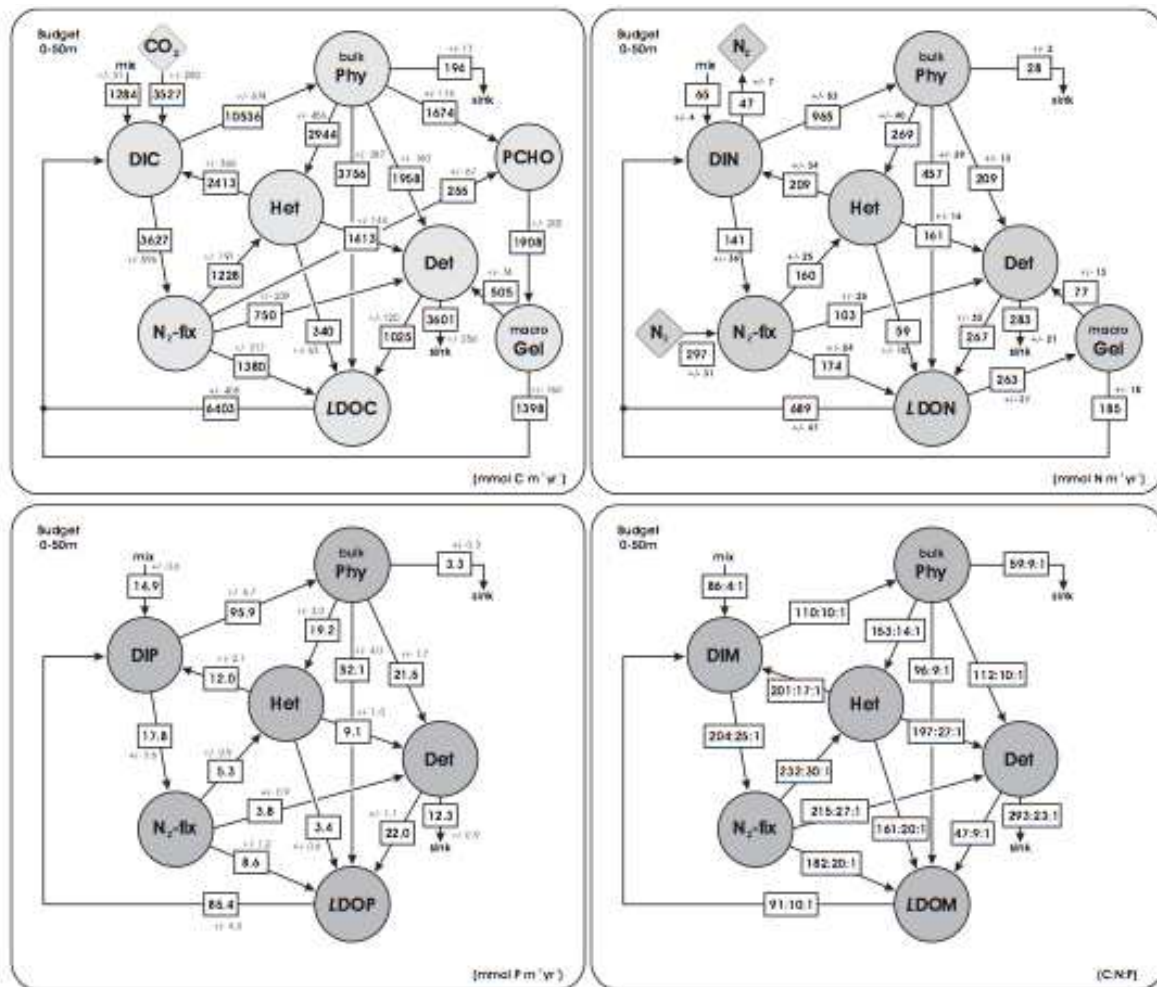


Abbildung 1: Jahresbudgets biogener Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorumsätze in der der östlichen zentralen Ostsee. Die biogeochemischen Masseflüsse sind Mittelwerte von etwa 3000 Modellsimulationen (Ensemble mean). Dafür wurden die Modellparameterwerte um 10% um ihren Referenzwert variiert. Die Abbildung unten rechts zeigt die mittleren C:N:P Verhältnisse der einzelnen jährlichen Masseflüsse.

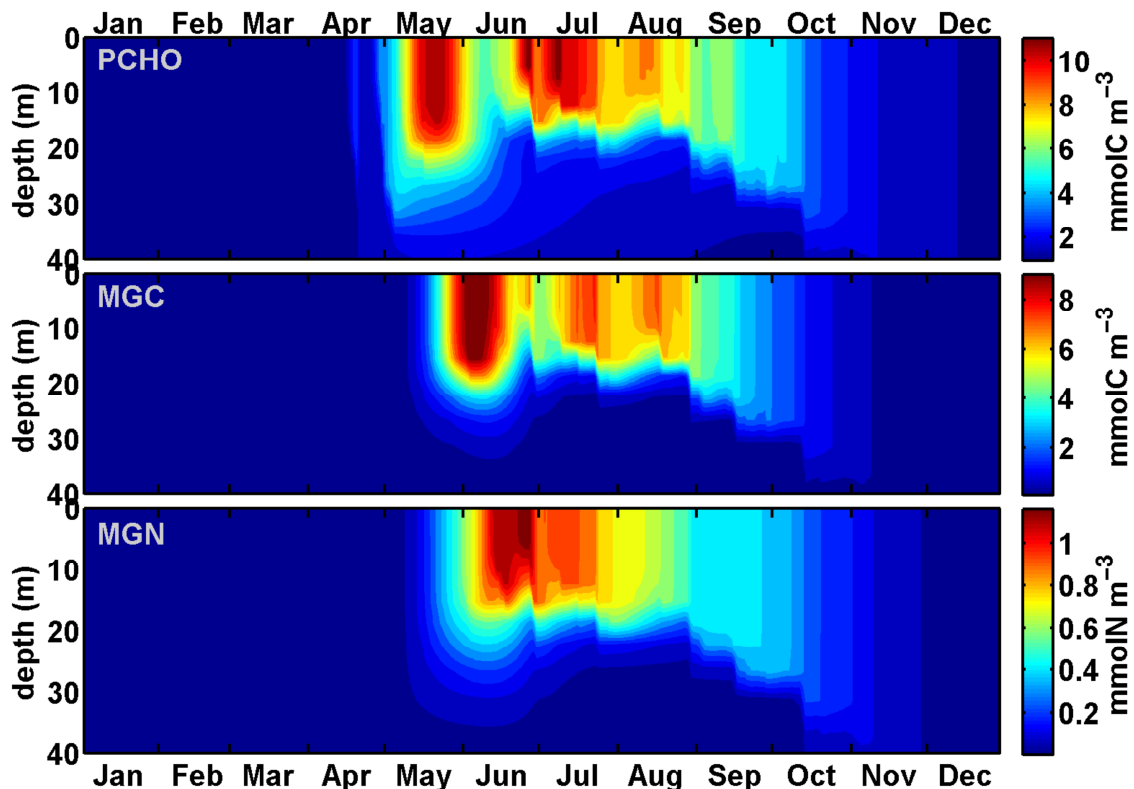


Abbildung 2: Simulierte Polysaccharidkonzentrationen (PCHO) sowie Kohlenstoff- sowie Stickstoffkonzentration von Gelen („Makro-Gel Carbon“, MGC und „Macro-Gel Nitrogen“, MGN) an einer Zeitserienstation in der östlichen zentralen Ostsee. Gelkonzentrationen sind sehr gering im Winter und zeigen einzelne Maxima im Verlauf des Sommers von Mai bis Ende September.

Zur erweiterten Modellvalidierung wurde eine Parametersensitivitätsstudie durchgeführt. Die Studie unterscheidet zwischen Modellparametern und deren Auswirkung auf die jeweiligen Kohlenstoff-, Stickstoff-, und Phosphorbudgets. Dafür wurden insgesamt 2592 Modellläufe durchgeführt, um Hesse-Matrizen (zweite Ableitungen der Daten-Modellfehlerfunktion nach den Modellparametern) numerisch zu approximieren. Die Invertierung dieser Hesse-Matrizen quantifiziert Modelunsicherheiten in Form von Kovarianzen. Diese Analyse setzt einen neuen Standard in der Durchführung von Sensitivitätsstudien biogeochemischer-(1D)-Modelle. Das Manuskript dieser Arbeit ist fertiggestellt und soll als eine eigenständige Studie zeitgleich (zusammen) mit dem Manuskript zu den CNP-Budgets bei dem gleichen Journal (Continental Shelf Research) eingereicht werden.

b) Erweiterung des CNP-Planktonmodells um eine Modellkomponente der Oberflächengrenzschicht:

Die entwickelte neuartige biochemische Modellkomponente der Oberflächen-grenzschicht (Microlayer) beschreibt den Transport und die Akkumulation organischer Substanzen innerhalb der oberen 1000 μm (Abbildung 3). Das Modell zeichnet sich durch ein dynamisches Gitter (in der vertikalen Auflösung) aus. Im Modell werden Diffusion und Adsorption als zentrale Prozesse angesehen zur Beschreibung der Akkumulation

organischer Substanzen. Der Modellansatz ist konsistent (verträglich) mit der gängigen Grenzschichttheorie zum Gasaustausch Ozean-Atmosphäre.

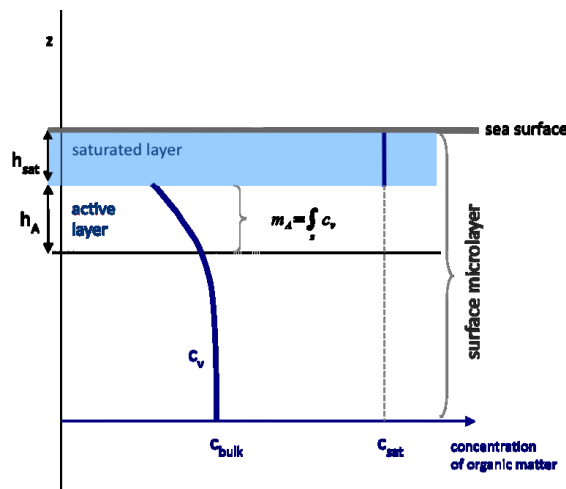
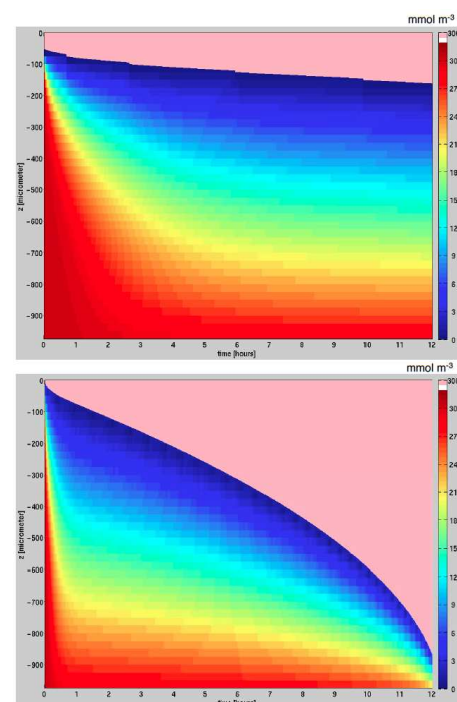


Abbildung 3: Grenzschichtmodell (obere 1000 μm) mit einer Schicht, die mit organischen Verbindungen gesättigt ist (h_{sat}) und einer "aktiven" Schicht (h_a) in der Adsorption stattfinden kann. Darunter ist eine dritte Schicht in der organische Substanzen (C_v) nur über Diffusion in die aktive Schicht gelangen können. Unterhalb der rein diffusiven Schicht nimmt der Einfluss der turbulenten Vermischung zu, bis hin zur vollständig durchmischten oberflächennahen Schicht mit der Konzentration C_{bulk} .

Je nach („Bulk“)Konzentration der jeweiligen organischen Substanzen in der oberen durchmischten Schicht (C_{bulk}) simuliert das Modell die Anreicherung/Akkumulation der organischen Substanzen in der Grenzschicht. Die ersten Modellläufe wurden gerechnet unter der Annahme, dass die Oberflächengrenzschicht ungestört ist (kein Wind und kein Wellengang). Modellergebnisse zeigen wie sehr die charakteristische Zeitskala der Akkumulation organischer Substanzen von der Wahl der Diffusions- und Adsorptionsraten abhängen (Abbildung 4). Beobachtete charakteristische Zeitskalen zur Bildung eines Biofilms schwanken zwischen einer bis zu zwölf Stunden (Kattner, persönliche Kommunikation).

Abbildung 4: Die Ausbildung einer mit organischen Verbindungen „gesättigten“ Schicht (angenommene Sättigungskonzentration von $300 \text{ (mmol C) m}^{-3}$, in Pink) hängt von der Wahl der Diffusions- und Adsorptionsraten ab. Die Farben geben hier die Konzentration von DOC unter der Vorgabe einer Konzentration von $30 \text{ (mmol C) m}^{-3}$ in der turbulent durchmischten Oberflächenschicht.

Die Einheit der Zeitachse ist in Stunden. Die Diffusions- und Adsorptionsraten sowie die Existenz einer Sättigungskonzentration sind experimentell nicht bestätigt. Lediglich Messungen der Zeiten für die Erneuerung eines Oberflächenbiofilms und Beobachtungen des Anreicherungsverhältnisses relativ zur Konzentration im durchmischten Oberflächen-wassers (Enrichment factor, EF) könnten zur Bewertung des Modells herangezogen werden. In diesen Modellläufen ergibt sich ein maximaler EF von 10.



Eine Validierung dieser ersten Modellergebnisse ist zurzeit nicht möglich. Das Modell baut auf ein Prinzip der Diffusion und Adsorption geladener organischer Verbindungen innerhalb der Grenzschicht. Diese Annahmen gehen einher mit weiteren Modellunsicherheiten wie zum Beispiel das Vorhandensein einer Sättigungskonzentration. Obgleich plausibel, so sind diese Annahmen nicht von experimentellen Untersuchungen zu belegen. An dieser Stelle sahen wir uns gezwungen, mittels einer Metaanalyse mehr über Veränderungen des EF zu lernen und um Hinweise zur Plausibilität des Modellansatzes zu erfahren.

Die Literaturrecherche von Frau Surandokht Nikzad war umfangreich, mit etwa 250 Sichtungen von Publikationen, die Daten zu EF explizit hätten beinhalten können. Der jetzige Datensatz umfasst 1139 Datenpunkte, die letztendlich aus 51 Publikationen extrahiert werden konnten. Der erarbeitete Datensatz ist sehr wahrscheinlich weltweit einzigartig. Wegen der fundierten Datenlage konnte wir diverse Differenzierung der EF-Daten hinsichtlich verschiedener Umweltbedingungen und verschiedener biologisch-chemischen Eigenschaften der organischen Verbindungen durchführen (Abbildung 5A).

Abbildung 5B zeigt die Wahrscheinlichkeitsdichte aller weltweit gemessenen EF (Anreicherungsfaktor, der die Akkumulation organischer Substanzen in der Oberflächengrenzschicht beschreibt). Wichtigstes Merkmal hierbei ist, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte nicht normal sondern schief verteilt ist. Das bedeutet, dass Angaben in der Literatur zu einem mittleren EF (mean EF) statistisch unzulässig sind. Hohe gemessene EF ($EF > 3$) sind selten. Vielmehr verweisen die Beobachtungen auf niedrige EF zwischen 1 und 2. Hieraus folgern wir, dass wir es mit einer geringen Absolutmasse an organischen Verbindungen in der Oberflächengrenzschicht haben im Vergleich zur Masse die in dem oberen 1 m suspendiert oder gelöst vorliegt.

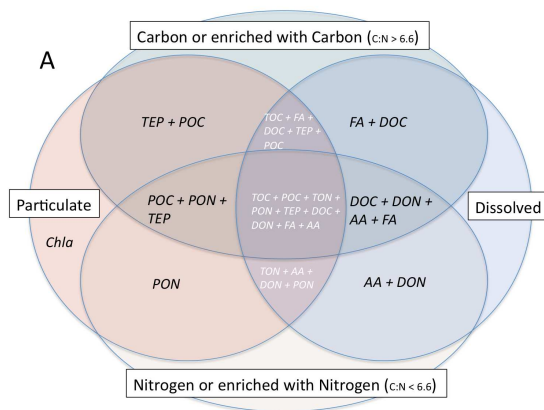
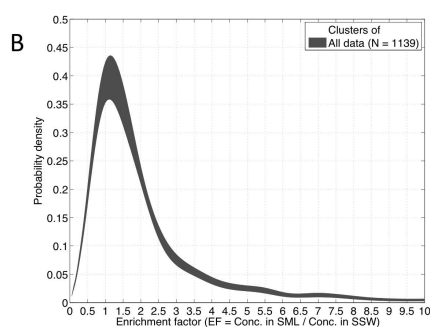
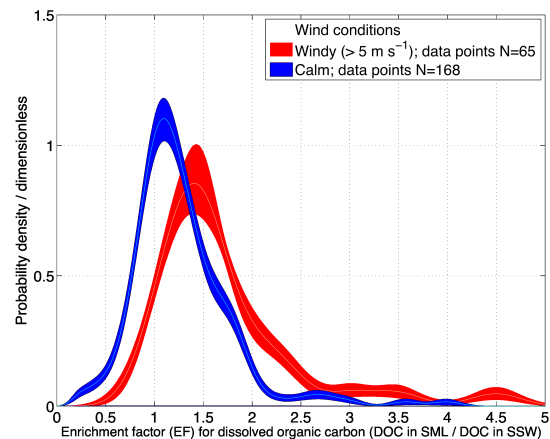


Abbildung 5: A ist ein Mengendiagramm, das einzelne aggregierte Datencluster aufweist, die zur Analyse angewandt wurden, z.B. alle gelösten organischen Substanzen im Vergleich zu den partikulären organischen Verbindungen. Die Abbildung 5B zeigt eine Dichteverteilung aller gemessenen EF Daten. Die Breite der Verteilung gibt die 68% Vertrauensgrenze an, welche mittels eines Bootstrappingverfahrens bestimmt wurde.



Bei der Differenzierung nach Windbedingungen erwarteten wir gemäß unseres Modellansatzes bei ruhigen, geringem Wind höhere EF als bei stärkerem Wind, da dabei die Grenzschicht ständig gestört würde. Die Wahrscheinlichkeitsdichte zeigt genau das Gegenteil (Abbildung 6). Gemessen wurden höhere EF bei stärkerem Wind. Dieses Erkenntnis lässt uns an der Annahme, dass der Transport organischer Verbindungen hin zur molekularen Grenzschicht diffusiv passieren muss (da $100\text{-}1000\text{ }\mu\text{m} < \text{Kolmogorov Längenskala}$) zweifeln.

Abbildung 6: Dichteverteilung der nach den Windbedingungen sortierten EF Messdaten. Die jeweiligen Breiten der Verteilungen beschreiben die 68% Vertrauensgrenzen. Bei stärkeren Winden wurden höhere EF Werte gemessen (rote Verteilung).



Sofern die EF-Daten nach den Jahreszeiten sortiert werden, ergibt sich ein weiteres neues Bild (Abbildung 7). Zu Zeiten der maximalen Gelbbildung im Ozean (im Sommer) finden wir keine erhöhten Anreicherungen in der Grenzschicht. Die höheren Werte für EF wurden im Winter gemessen. Die Verteilungsdichten lassen jedoch auf keine saisonale Abhängigkeiten schließen.

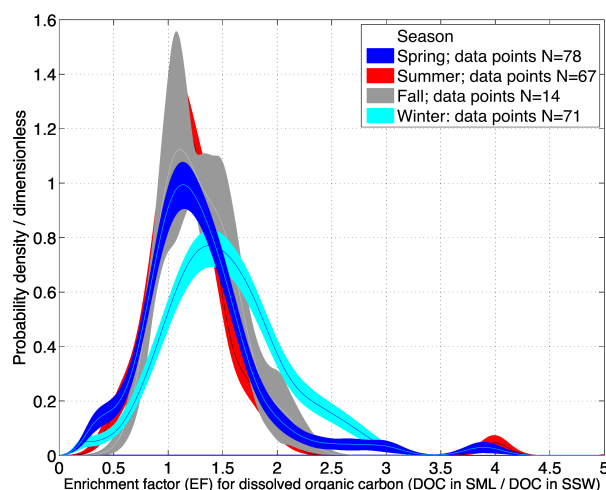


Abbildung 7: Dichteverteilung der nach den Jahreszeiten sortierten EF Messdaten. Die jeweiligen Breiten der Verteilungen beschreiben die 68% Vertrauensgrenzen. Bis auf die Messungen im Winter sind nur zu allen Zeiten überwiegend geringe EF Messwerte (EF zwischen 1 und 1.5) zu erkennen.

Die Ergebnisse der Metaanalyse haben neue Fragen aufkommen lassen, die die mutmaßliche Bedeutung der Akkumulation organischer Verbindungen in der Grenzschicht für die Bildung von POA betreffen. Wichtige Fragen, die es zu beantworten gilt ist: 1) Kann die in der Grenzschicht Ozean-Atmosphäre akkumulierte Masse an organischen Verbindungen, wie zum Beispiel den Gelen, die Menge und Masse an gemessenen primären organischen Aerosolen erklären? 2) Liefert die Berücksichtigung von Gasblasen und der Mechanismus

der oberflächennahen Blasenbildung eine größere integrale aktive Grenzfläche als die der Oberflächengrenzschicht (skin layer oder microlayer) zwischen Ozean und Atmosphäre.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Während des Vorhabens wurde Computerhardware seitens der HZG beschafft und MATLAB Lizenzen bei MathWorks gekauft. Sowohl Hardware als auch die verfügbare Software reichten für das Vorhaben aus.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die bereitgestellten Mittel waren im vollen Umfang für die wissenschaftlichen Arbeiten von Frau Surandokht Nikzas genutzt worden. Ihre Arbeiten sind hinsichtlich der verfügbaren Mittel angemessen durchgeführt worden.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die hier gewonnenen Erkenntnisse zu den einzelnen Modelkomponenten werden publiziert und sind hilfreich insbesondere bei Arbeiten zur Kopplung von Ozean und Atmosphäre in Erdsystemmodellen. Die Ergebnisse der Metaanalyse der Anreicherung organischer Partikel in der Oberflächengrenzschicht weisen zunächst daraufhin, dass man keine explizite Auflösung der Microlayer benötigt, um die Emission primärer organischer Aerosole zu beschreiben. Die EF-Daten ($N > 1000$) zeichnen ein Gesamtbild bei dem nur eine geringe Masse an organischen Substanzen/Gelen in der Grenzschicht akkumulieren. Die Erkenntnisse stimulieren zur Frage, ob nicht die Grenzflächen aller Gasblasen in den oberen Metern bedeutender sind für die Adsorption und Gelbildung organischer Substanzen.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Durchführung des Vorhabens erhärtete sich die Hypothese, dass ein wichtiger Kausalzusammenhang zwischen organischen Substanzen in der Oberflächengrenzschicht und der Formation primärer organischer Aerosole besteht (Cunliffe et al., 2013).

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- *Posterpräsentationen:*

Nikzad, S., Matthias, V., and M. Schartau, (2011) Towards a model that links organic matter accumulation in the surface microlayer to phytoplankton primary production, National SOPRAN Meeting, Heidelberg.

Schartau, M., and V. Matthias (2011) Model estimates of production and mineralization of organic matter and their effects on processes in the ocean-atmosphere interface, National Annual SOPRAN Meeting, Heidelberg.

Schartau, M., Nikzad, S., Hofmeister, R. and V. Matthias (2012) Sensitivities of a new mechanistic model that describes organic matter accumulation in the surface microlayer, Annual SOPRAN Meeting, Kiel.

Matthias, V. and M. Schartau, (2012) Origin and fate of oceanic aerosols: A model sensitivity study, National Annual SOPRAN Meeting Kiel.

Nikzad, S., Schartau, M., and V. Matthias (2013) Collection and analysis of data that describe the accumulation of organic matter in the surface microlayer, National Annual SOPRAN Meeting, Leipzig.

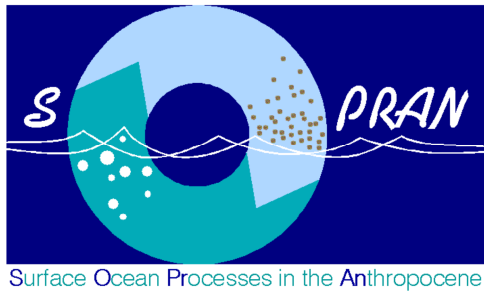
Schartau, M., and M. Kreuz (2013) Sensitivities of biogeochemical flux estimates to variations of model parameters at the Baltic Sea monitoring site BY15 Gotland Deep, National Annual SOPRAN Meeting, Leipzig.

- *Wissenschaftliche Publikationen:*

Kreuz, M., Schartau, M., Voss, M., Engel, A., , and M. Nausch (2013) Model estimates of organic matter production and mineralisation at the Baltic Sea monitoring site BY15, (nahezu fertiggestellt), geplant für Continental Shelf Research.

Kreuz, M., and M. Schartau (2013) Sensitivities of biogeochemical flux estimates to variations in model parameters at Baltic Sea monitoring site BY15 Gotland Deep, (bereits fertiggestellt), Einreichung geplant zusammen mit Kreuz et al. bei Continental Shelf Research.

Nikzad, S., Matthias, V., (Engel, A.), (Galgani, L.), and M. Schartau (2013) Accumulation of organic matter in the surface microlayer: a review study (noch in Vorbereitung).



ABSCHLUSSBERICHT IfT

(TP 01)

FKZ 03F0611J

Hartmut Herrmann
Ina Tegen
Alfred Wiedensohler

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung
Permoserstr. 15
04318 Leipzig

hartmut.herrmann@tropos.de
ina.tegen@tropos.de
alfred.wiedensohler@tropos.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN Geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Aerosol – Ozean Wechselwirkung: Ozeanischer Import von Staub – Ozeanischer Export von Organika	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Herrmann, Hartmut Wiedensohler, Alfred Tegen, Ina	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.01.2013
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation Fachzeitschrift
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., Permoserstr. 15 04318 Leipzig	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen *) FKZ 03F0611J
	11. Seitenzahl 10
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 17
	14. Tabellen 0
	15. Abbildungen 9
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Physikalische und chemische Charakterisierungen von Aerosolpartikeln und insbesondere der Einfluss von Saharastaub wurden am CVAO untersucht. Zur chemischen Charakterisierung der Partikeln werden deren Masse, anorganische Ionen, sowie organischer und anorganischer Kohlenstoff, Metallgehalt bestimmt. Ergebnisse von chemischen Analysen zeigen starke saisonale und jährliche Variationen in der Partikelmassenkonzentration, Nicht-Seesalz-Sulfat, Ammonium, Nitrat, organisch gebundener Kohlenstoff und EC (Elementarer Kohlenstoff). Höhere Massenkonzentration, EC und OM wurden während den Wintermonaten aufgrund des starken Einflusses der Sahara und kontinentaler Luftmassen beobachtet. Nicht-Seesalz-Sulfat (Nss) zeigt ein klares Maximum im Sommer im Vergleich zum Ammonium dessen Maximum eher im Frühjahr zu finden ist. Eisen wurde meist in groben Partikeln mit Massekonzentrationen bis 4,3 µg/m³ gefunden. Die Eisenlöslichkeit war sehr niedrig (<0,1%). Tage hoher Gesamteisenkonzentration waren nicht automatisch Tage mit hoher Konzentration an löslichem Eisen. Die Ergebnisse chemischer Untersuchungen von Oberflächenwasser (SML) zeigen eine Anreicherung von gelösten organischen Verbindungen im SML an verschiedenen Orten des Nordatlantiks und lassen vermuten, dass der Ozean eine wichtige Quelle für organischen Kohlenstoff auf Aerosolpartikeln darstellt. Staubkonzentrationen und Staubdepositionsflüsse wurden während Intensivmessphasen mit verschiedenen, unabhängigen Methoden bestimmt. Eine gute Übereinstimmung wurde zwischen den abgeleiteten Staubkonzentration von gravimetrischer Methode und den Werten aus mikrophysikalischen und optischen Methoden beobachtet. Simulationen von Staubdepositionseignissen mit COSMO-MUSCAT wurden durchgeführt und Vergleiche mit gemessenen Staubdepositionsdaten am CVAO gemacht. Für trockene Deposition wurde eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modell gefunden.	
19. Schlagwörter Saharastaub, Eisenlöslichkeit, Staubkonzentration, Eisendeposition, COSMO-MUSCAT, Oberflächenwasser	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) final report		
3. title Aerosol-Ocean Interaction: Ocean Import of Dust and Ocean Export of Organic Matter			
4. author(s) (family name, first name(s)) Herrmann, Hartmut Wiedensohler, Alfred Tegen, Ina		5. end of project 31.01.2013	
		6. publication date planned	
		7. form of publication Peer reviewed Journals	
8. performing organization(s) (name, address) Leibniz-Institute for Tropospheric Research (TROPOS) Permoserstr. 15 04318 Leipzig, Germany		9. originator's report no.	
		10. reference no. FKZ 03F0611J	
		11. no. of pages 10	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		13. no. of references 17	
		14. no. of tables 0	
		15. no. of figures 9	
16. supplementary notes			
17. presented at (title, place, date)			
18. abstract The physical and chemical properties of aerosol particles, in particular the influence of Saharan dust at the CVAO have been investigated. The chemical analysis included investigations of the particle mass concentration, ionic, organic and elemental carbon (EC), and trace metal composition of the particles. Results from chemical analysis show strong seasonal and annual trends in the particle mass concentrations, non-sea salt sulfate (Nss), ammonium, Nitrate, organic matter and elemental carbon compositions. Higher mass concentration, EC and OM were observed during the winter months due to high influence of Saharan and continental air mass. Nss showed distinct maxima in summer while ammonium's maximum was mostly observed during spring. Iron was mostly found in coarse mode particles with total concentrations of up to $4.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Iron solubility was very low ($< 0.1\%$). High total iron concentration did not necessarily imply high iron solubility. The results of chemical analysis of surface microlayer (SML) show enrichment of dissolved organic compounds at different locations of the North Atlantic and suggest that the ocean could be an important source of organic carbon in the aerosol particles. Dust concentration and deposition fluxes were successfully measured using different independent methods during intensive field measurements. Good agreement was observed between the estimated dust concentrations from gravimetric method and those from microphysical and optical methods. Simulations of dust deposition events using COSMO-MUSCAT were performed and compared with measured dust deposition data at the CVAO. The dry deposition data show good agreement between the model and the measurements.			
19. keywords Saharan Dust, Iron solubility, Dust Concentration, Iron Deposition, COSMO-MUSCAT, Surface films			
20. publisher		21. price	

TP 01: „Aerosol – Ozean Wechselwirkung: Ozeanischer Import von Staub – Ozeanischer Export von Organika“, H. Herrmann, A. Wiedensohler, I. Tegen

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Teil 1: Studien zu Staub auf den Kapverdischen Inseln und der Eintrag von Staub in den tropischen Nord-Atlantik

Chemie:

Das Hauptziel des Vorhabens für die chemischen Untersuchungen war die Einschätzung und Quantifizierung des Eintrags von Eisen und seines löslichen Anteils, der chemischen Zusammensetzung des Aerosols und die Quantifizierung anderer Nährstoffe, die durch Saharastaub-Partikel in den tropischen Atlantik deponiert werden. Dieses Ziel sollte durch Analytik von Aerosolfiltern, die während des Routinemessprogramms (jährlich) und Intensivmesskampagnen genommen wurden, erreicht werden.

Mit einem High-Volume-Sammler DIGITEL DHA 80 PM₁₀ und PM₁ wurden kontinuierlich über den gesamten Jahr Filterproben genommen. Ferner wurden in Intensivmesskampagnen größen aufgelöste Impaktor-Proben genommen und zwei Low-Volume Sammler (Derenda PNS 16T) PM₁₀ und PM₁ wurden für die Sammlung von Eisen und organischer Masse genommen. Zur chemischen Charakterisierung der Proben wurden deren Masse, anorganische Ionen (IC) sowie organischer und anorganischer Kohlenstoff (OC/EC) (Thermographie) bestimmt. Der Metallgehalt in den Proben wurde mit einem Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (TXRF) untersucht. Zusätzlich wurde der lösliche und bioverfügbare Eisengehalt in PM₁₀ Aerosolproben mittels einer analytische Methode zur Parallelbestimmung von Fe(II) neben Fe(III) mit einer IC mit Nachsäulenderivatisierung eingeführt, die neben der Bestimmung des Gesamteisens (TXRF-Methode), die Bestimmung der gelösten Eisenspezies zulässt. Da die Löslichkeit des Eisens sehr stark vom pH-Wert abhängt, wurde die Extraktion der Eisenspezies mit entionisiertem Wasser und einem schwach sauren Puffer (pH = 4.5), der den typischen Aerosoleigenschaften entspricht, durchgeführt.

Physik

Es war geplant, im Projektzeitraum am CVAO sowohl einen kontinuierlichen Messbetrieb als auch weiterführende Messungen während Intensivmessphasen durchzuführen. Kontinuierliche Messungen sind die Partikel-Anzahlgrößenverteilung im Sub- und Supermikrometer Größenbereich und des Partikel-Absorptionskoeffizienten. Während Intensivmessphasen sollten zusätzlich die Anzahlfraktion von Mineralstaub und die Messung von hygroskopischen Wachstumsfaktoren für Supermikrometer-Partikel bestimmt werden. Weiterhin sollte ein Mehrwellenlängen-Absorptionsphotometer für kontinuierliche Messung der Staubkonzentration mittels des spektralen Verlaufs der Absorption installiert werden. In Laborexperimenten sollte untersucht werden, ob ein spektraler Unterschied zwischen

Hämatite (Fe_2O_3) and Goethit (FeOOH) gemessen werden kann, welcher zur Unterscheidung dieser zwei Mineralphasen genutzt werden kann. Die im Feld und im Labor ermittelten Daten sollten zur Berechnung von optischen Parametern verwendet werden, welche Einfluss auf die atmosphärische Strahlung, besonders die UV-Strahlung haben. Staubdepositionsflüsse sollten mit Hilfe einer zeitlich hochaufgelösten Messung der 3D-Windkomponenten unter Zuhilfenahme eines Depositionsmodells bestimmt werden.

Modellierung

Im Bereich Modellierung des Eintrags von Saharastaub in den Atlantik war geplant, Simulationen spezifischer Staubereignisse während der SOPRAN Intensivkampagnen mittels dem regionalen Modellsystem COSMO-MUSCAT durchzuführen. Die Ergebnisse sollten mit Satelliten-Staubindizes in Quellnähe und Staubmessungen an der Kapverden Station verglichen werden. Die Machbarkeit von Lagrange-Modellstudien zum Transport von Saharastaub von der Quelle zur ozeanischen Senke sollte untersucht werden. Zusätzlich sollte eine Emissionsparametrisierung für organisches Aerosol aus maritimen Oberflächenfilmen für das regionale Modell implementiert und getestet werden, ausgehend von einer größenabhängigen Parametrisierung für die Erzeugung von Seesalzaerosol.

Teil 2: Transport von organischem Material aus dem Ozean in die Troposphäre

Neben den Standardaerosolanalysen sollten Untersuchungen zur detaillierten Zusammensetzung des organischen Massenanteils durchgeführt werden wobei zwischen wasserlöslicher und wasserunlöslicher Fraktion unterschieden wurde. Das Hauptaugenmerk lag auf der Analyse des wasserunlöslichen organischen Materials im Submikrometer-Partikelbereich. Zu diesem Zweck war die Entwicklung einer geeigneten Methode erforderlich. Neben der chemischen Charakterisierung des organischen Masseanteils stand die Untersuchung der Transferprozesse im Mittelpunkt der Arbeit. In diesen Zusammenhang sollte die chemische Zusammensetzung des organischen Oberflächenmikrofilms als mögliche Quellregion untersucht werden. Das Probenmaterial hierfür wurde während einer Expedition mit dem Forschungsschiff Polarstern gesammelt. Weiterhin sollte in Zusammenarbeit mit dem AWI der Transport von organischem Material durch den Prozess des „bubble burstings“ charakterisiert werden.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Infrastruktur und Messtechnik für Aerosolmessungen, meteorologischer Parameter und die Sammlung von marinen Oberflächenfilmen wurden in der ersten Projektphase aufgebaut.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Messungen am CVAO wurden vor Ort von technischem Personal betreut. Dennoch kam es durch technische Probleme zu einigen längeren Datenausfällen, da ein Reparatur von Geräten kann aufgrund der langen Transportzeit bis zu einige Wochen betragen kann.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Chemie

In der ersten Phase des SOPRAN Projekts wurde die Gesamtkonzentration an Eisen und andere Elemente als auch die chemische Zusammensetzung des Aerosols Partikels untersucht (Müller et al. (2010)). Allerdings war die Bestimmung von löslichem Eisen zunächst nicht erfolgreich gewesen und wurde hier weiter untersucht. Für die Effekte des Saharastaubeintrags im Ozean sind in besonderem Maße der Gehalt und die Löslichkeit bioverfügbaren Eisens verantwortlich. Bopp et al. (2003) gaben in ihrer Studie einen Eisengehalt von 3,5 % für Staubpartikel an. In Wüstenböden liegt Eisen zumeist in Form von Hämatit (Fe_2O_3) und Goethit (FeOOH) vor. Im Saharastaub sind durch Untersuchungen von verschiedenen Autoren an verschiedenen Stellen Eisengehalte von 2-5 % ermittelt worden. Zwischen der Bioverfügbarkeit in Quellregionen ($< 1-2$ % nach Jickells et al., 2005) und im Nordatlantik (5-35 % nach Chen und Siefert, 2004) bestehen erhebliche Unterschiede, die durch eine Vielzahl von Prozessen während des Transportes induziert werden können (Chen und Siefert, 2004; Jickells et al 2005). Dieser Prozess hängt von der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung der Partikel ab und wird durch photochemische Reaktionen in der Atmosphäre von Eisen mit organischen sauren und/oder Komplexbildnern (Journet et al 2008), oder auch Wechselwirkungen der Partikel mit Wolkentropfen beeinflusst.

Physik

Die Methoden zur Messung und Quantifizierung von Saharastaub profitierten von den Erfahrungen der SAMUM Messkampagnen, welche der Charakterisierung von Saharastaub dienten. Die Bestimmung von Größenspektren hängt von der Zusammensetzung und Aufbau der Staubpartikeln ab, welche teils sehr spezielle Korrekturen erfordern. Für Korrekturen benötigte Parameter wurden während der SAMUM Kampagnen abgeleitet und schon bei der ersten SOPRAN Phase angewandt. Diese Parameter sind im Wesentlichen die Dichte und Form von Staub und marinen (Seesalz) Partikeln (Kandler et al., 2011), und die sich daraus ergebenden Formfaktoren (Kaaden et al., 2009). Massenspezifische Absorptionskoeffizienten, welche eine Umrechnung von spektraler Absorption in Staubmassenkonzentrationen ermöglichen wurden ebenfalls während SAMUM-2 bestimmt (Müller et al. 2011). Der Einfluss der Partikelform und chemischen Zusammensetzung von Mischungen von Marinen Aerosol und Mineralstaub bei variabler relativen Feuchte sind in Schladitz et al. (2011a) und Schladitz et al. (2012.b) untersucht worden. Zur Bestimmung von Depositionsflüssen wurde ein Modell nach Zhang und Iwasaka (2001) angewandt.

Modellierung

In der ersten Phase des SOPRAN Projekts wurde das regionalen Staubmodellsystem COSMO-MUSCAT entwickelt und es Saharastaubtransport und Staubdepositionsflüsse für mehrere Fallstudien berechnet (Heinold et al., 2009). Das Modellsystem besteht aus dem mesoskaligen meteorologischen Modell COSMO des Deutschen Wetterdienstes und dem Chemie-Transportmodell MultiScale Chemistry Aerosol Transport Model (MUSCAT), sowie einem Staubemissionsschema. Das Modellgebiet umfasst eine Region zwischen $[0.2^\circ\text{N}, 32.3^\circ\text{W}]$ und $[41.1^\circ\text{N}, 32.9^\circ\text{E}]$ mit 28 km horizontaler Gitterauflösung und 40 vertikalen Schichten. Neue Satellitendaten des Meteorosat Second Generation Satelliten erlaubten es, die Lage potentieller Staubquellen direkt zu bestimmen (Schepanski et al., 2007). Nicht nur die Partikelflüsse, sondern auch der Gehalt und die Löslichkeit von Mikronährstoffen (insbesondere Eisen) bestimmt deren Verfügbarkeit für ozeanische Organismen. Während

Eisengehalte bei 2-5% liegen, wurden Löslichkeiten im Bereich von 1-35% gemessen. Modelluntersuchungen helfen, die Kontrollmechanismen, welche die Eisenlöslichkeit bestimmen, zu verstehen (Meskhidze et al., 2005). Allerdings sind solche Untersuchungen noch nicht im Bereich des tropischen Atlantiks durchgeführt worden, wo Staub sich mit Biomasseverbrennungsaerosol vermischt.

Erste Modelle wurden entwickelt, die primäre Emission marinem Aerosol zu untersuchen, was sowohl Seesalzpartikel und primäres organisches Material umfasst (Long et al., 2011, Gantt et al., 2011). Oberflächenwindgeschwindigkeit sowie Meeresoberflächentemperatur (Jeaglé et al., 2011) kontrollieren die Emissionen von marinem Aerosol.

Literatur:

Bopp et. al., *Paleoceanography*, 18, 1046, 2003.

Chen and Siefert, *J. Geophys. Res.* 109. D09305; doi:10.1029/2003JD003958, 2004.

Jickells et al., *Science* 308, 67-71, 2005.

Journet et al., *Geophys. Res. Lett.*, 35, L07805, doi: 10.1029/2007GL031589, 2008.

K. Müller et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2709-2721, 2010.

Kaaden, N., et al., *Tellus* 61B, 51-63, DOI: 10.1111/j.1600-0889.2008.00388, 2009.

Kandler, K., et al., *Tellus* 63B, doi: 10.1111/j.1600-0889.2011.00550.x, 2011.

Müller, T., et al., *Tellus* 63B, 573-588, DOI: 10.1111/j.1600-0889.2011.00572.x, 2011.

Schladitz, A., et al., *Tellus* 63B, 531-548, DOI: 10.1111/j.1600-0889.2011.00569.x, 2011a.

Schladitz, A., et al., , *Tellus*, 63B, 549- 572, doi: 10.1111/j.1600-0889.2011.00568, 2011b.

Zhang, D. Z. and Iwasaka, Y., *Geophysical Research Letters*, 28(18), 3613-3616, 2001.

Gantt, B. et al. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11, 10525-10555.61, 2011.

Heinold, B., et al., *Tellus*, 61 B (1), 307-324, 2009.

Jaeglé, L., et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3137-3157, doi:10.5194/acp-11-3137-2011, 2011.

Long, M. S., et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1203-1216, doi:10.5194/acp-11-1203-2011, 2011.

Meskhidze, N., et al., *J. Geophys. Res.*, 110, D03301, doi:10.1029/2004JD005082.3.2.2, 2005.

Schepanski, K., et al., *J. Geophys. Res.*, 114, Art. No. D10201, 2009.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Innerhalb des SOPRAN-Verbundes fand das Projekt in enger Zusammenarbeit mit anderen Projekten statt. Dies beinhaltete insbesondere die Bereitstellung von Staub- und Eisenkonzentrationswerten sowie raumzeitliche Staub- und Eisenflüsse für folgende Projekte:

- Die Experimente und Zeitreihenanalysen zu Effekten des Saharastaubeintrags auf Phytoplankton-Produktivität und Stickstofffixierung, (Croot und LaRoche)
- Die modellgestützte Untersuchung ozeanischer Sinkprozesse von Staub und organischen Materialien, (Balzer und Maier-Reimer),
- Die Modellierung der ozeanischen Eisenspeziation, (Völker und Wolf-Gladrow).
- Transport von organischem Material und TEP (A. Engel, GEOMAR).

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendungen beinhalten Personalmittel zur Durchführung der Aerosolprobenahme, sowie Mittel für den Probentransport und die Analyse in den Laboren am TROPOS.

Teil 1: Studien zu Staub auf den Kapverdischen Inseln und der Eintrag von Staub in den tropischen Nord-Atlantik

Chemische Charakterisierung des Aerosols

Insgesamt wurden nahezu 700 PM₁₀ Filterproben in den zurückliegenden Jahren gesammelt und nachfolgend analysiert. In Intensivkampagnen wurden zusätzlich ca. 420 grö ßenselektive Impaktorproben genommen. Neben den Hauptionen wie Nitrate, Schwefel, Chlor, Ammonium, Natrium, Kalium, sind auch die Gruppenparameter Organisch gebundener Kohlenstoff (OM) und EC (Elementarer Kohlenstoff) sowie organische Einzelverbindungen in den Aerosolpartikeln bestimmt worden.

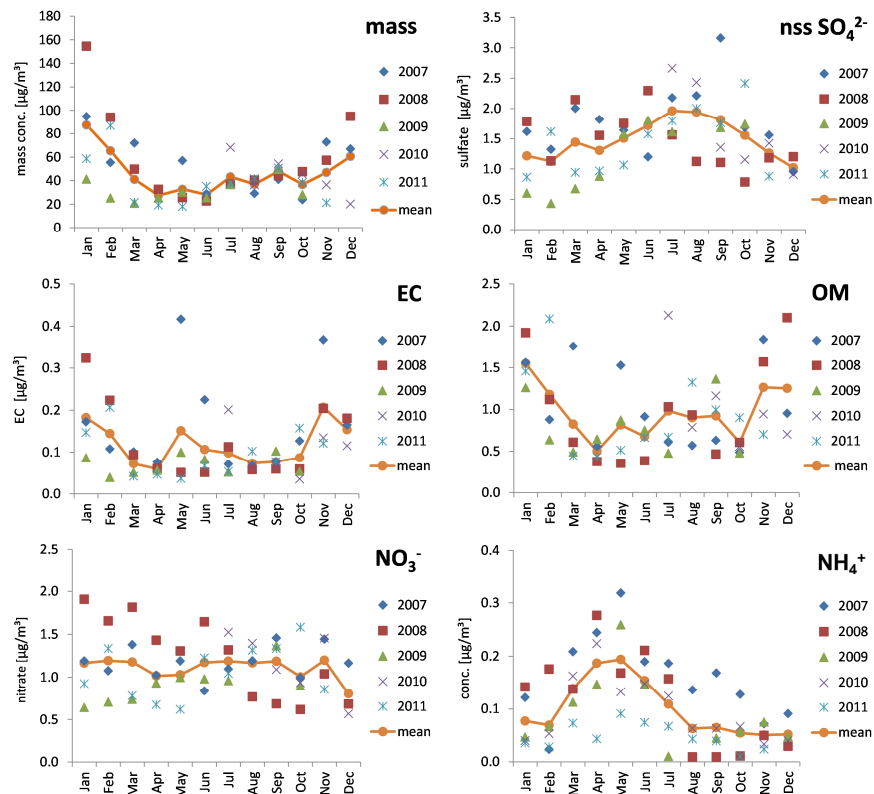


Abb. 1: Jährliche Variabilität und monatlicher Mittelwert von PM10 Massenkonzentration, nicht-Seesalz-Sulfat (NSS), elementarem Kohlenstoff (EC), organischer Substanz (OM), Nitrat und Ammonium in den fünf Jahren der Messungen.

Abbildung 1 zeigt die Jährlichen und jahreszeitlichen Variationen der wichtigsten chemischen Komponenten des Aerosols die aus monatlichem Mittelwert berechnet wurden. Die Variation der monatlichen Mittelwert von PM10 Massenkonzentration ist in Abb. 1 gezeigt. Die niedrigsten Masse-Konzentrationen wurden in der Frühjahrssaison gefunden (April bis Juni), während die höchsten Konzentrationen in den späten Herbst und Wintermonaten (November bis Februar) beobachtet wurden. Während dieser Zeit transportieren die Luftmassen große Mengen an Saharastaub und anthropogen freigesetzte gasförmige und partikuläre Verbindungen vom afrikanischen Kontinent in niedrigen Höhen, die in unseren Proben nachweisbar sind. Die Variabilität ist während der Staubsaison höher als im Frühjahr und Sommer. Nicht-Seesalz-Sulfat (NSS) zeigt ein klares Maximum im Sommer im Vergleich zum Ammonium dessen Maximum eher im Frühjahr zu finden ist. Die Saisonalität von NSS und Ammonium sind wahrscheinlich mit der Ozeanbioproduktivität verbunden. Nitrat zeigt keine starke Variation über die Jahre und verschiedenen Jahreszeiten. EC hat fast den gleichen saisonalen Verlauf wie die Partikelmassenkonzentration mit höheren Werten im Winter (Nov. bis Feb) im Vergleich zum Rest des Jahres. OM zeigt ein kleines Maximum im Sommer und einer großes Maximum im Winter, genauso wie EC.

Eisenkonzentrationen wurden zwischen einigen ng/m^3 und mehreren $\mu\text{g/m}^3$ in den gesammelten Aerosolproben gemessen. Tage mit hohen Eisenkonzentrationen waren Tage mit starkem Saharastaub-Einfluss und Tage mit geringen Eisenkonzentrationen waren meistens Tage mit einem starken marinen Luftmasseneinfluss. Die Eisenlöslichkeit war sehr gering ($< 0,1\%$).

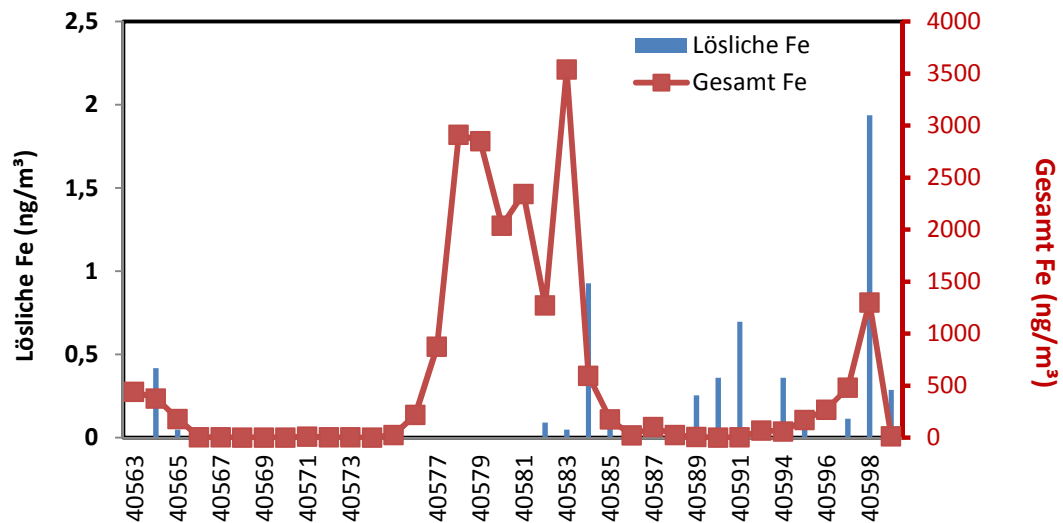


Abb. 2: PM₁₀ Gesamt-Fe und lösliches Fe (in DI Wasser, pH 5.5) während der Wintermesskampagne 2011.

Wie in Abbildung 2 dargestellt, waren Tage mit hoher Gesamteisenkonzentration nicht automatisch Tage mit hoher Konzentration an löslichem Eisen. Das lösliche Eisen hängt von der Partikelgröße, der Alterung des Aerosols, der Aerosol- Partikel- Acidität, und anderen Parametern ab, und führt zu einem nicht linearen Verhältnis in Abhängigkeit von dem Gesamteisen. Lösliches Eisen liegt fast vollständig als Eisen (III) vor. Nur selten ist einer kleiner Beitrag von Eisen (II) festzustellen.

Ein ähnlicher Verlauf wurde für die Winterkampagne 2012 festgestellt, mit mehr Eisen (II) als im Jahr 2011, jedoch war der dominierende Anteil löslichen Eisens trotzdem Eisen (III). Die Eisenlöslichkeitsmessungen zeigen eine starke pH-Abhängigkeit mit hoher Löslichkeit bei niedrigem pH-Wert.

Physikalische Charakterisierung des Aerosols

Die Zuwendungen beinhalten ausschließlich Personalmittel zur Durchführung der geforderten Messungen deren Ergebnisse im Folgenden geschildert werden.

Seit Januar 2012 konnte ein Mehrwellenlängen-Absorptionsphotometer eingesetzt werden. Der Spektralgang der Absorption wurde genutzt, um Staubkonzentrationen abzuleiten. Zunächst wurde davon ausgegangen, dass im Labor zu messende Spektren zu den zwei wichtigsten Eisenmineralen Hämatit (Fe₂O₃) und Goethit (FeOOH) genutzt werden können, um Konzentrationen dieser beiden Minerale zu bestimmen. Abbildung 3 zeigt die gemessene spektrale Absorption dieser Minerale und einiger weiterer Bodenproben.

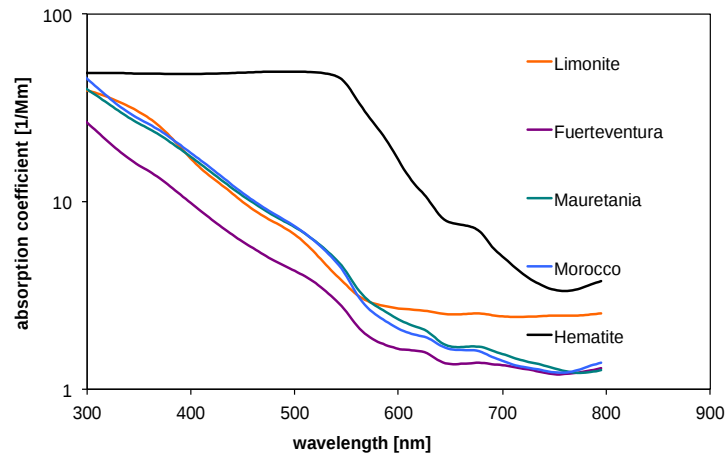


Abb. 3: Spektrale Absorption von Hämatit, Goethit (Limonit) und einiger Bodenproben.

Da Goethit in der reinen Form nicht verfügbar war wurde das Mineral Limonit verwendet, welches zu einem Großteil aus Goethit besteht. Es wird weiterhin versucht, reines Goethit zu bekommen. Die am CVAO gemessene spektrale Absorption konnte nicht durch die im Labor gemessenen Referenzspektren erklärt werden. Somit konnten keine zufriedenstellende Unterscheidung zwischen Hämatit und Goethit durchgeführt werden. Gründe liegen in der starken Überlagerung von der gemessenen Absorption durch Streuung von Licht an Staub und auch an Seesalz und in der komplexen Mischung von Eisen innerhalb der Partikel.

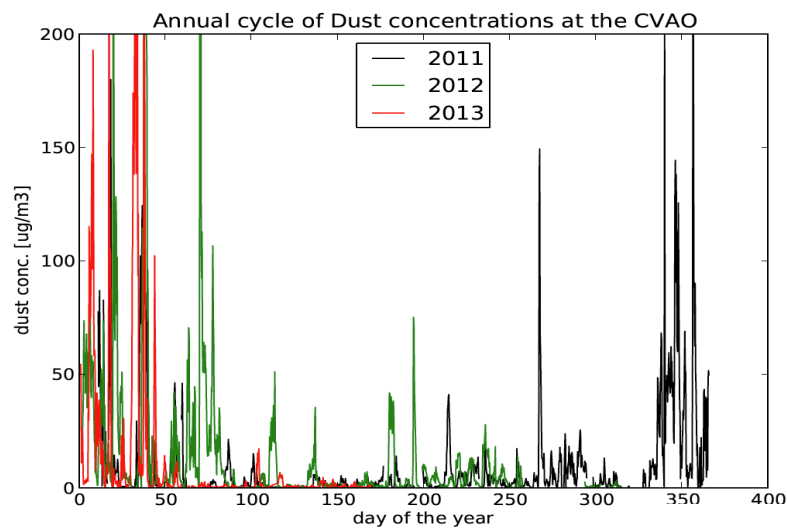


Abb. 4: Jahresgänge der Staubkonzentrationen gemessen mit den Mehrwellenlängen Absorptionsphotometer.

Es wird derzeit an Korrekturen dieser Artefakte gearbeitet. Daher können die Referenzspektren derzeit nicht berücksichtigt werden. Stattdessen wurden Staub-Referenzspektren von den SAMUM 1 und SAMUM 2 Messkampagnen verwendet. Mithilfe dieser Spektren und aus der Literatur bekannten Ruß-Referenzspektren konnten

Staubkonzentrationen abgeleitet werden (Abbildung 4). Es wurde durchgängig das SAMUM-1 Referenzspektrum verwendet, da dieses an reinen Staub in der Sahara gemessen wurde.

Die komplexe Zusammensetzung und Form von Staubpartikeln hat auch Auswirkung auf die Berechnung auf die für die Atmosphäre relevanten Strahlungsparameter. Die Rechnung mit einem vereinfachten Modell unter der Annahme sphärischer Partikel ergab für die SAMUM 2 Kampagne eine Unterschätzung des Streukoeffizienten um ca. 50% (Schladitz et al. 2011b). Derzeit wird an einer Datenbank mit realistischer Partikelformel gearbeitet, welche eine Bestimmung von strahlungsrelevanten Parameters, z.B. des Partikel-Streukoeffizienten, erlaubt. Die Rechnungen sind bereits abgeschlossen, es wird aber derzeit noch an einer Validierung mit einem Laborexperiment gearbeitet. Aus diesem Grund wurden derzeit auch noch keine Partikel-Streukoeffizienten aus der gemessenen Partikel-Anzahlgrößenverteilung bestimmt. Der Einfluss der Luftfeuchte auf das Wachstum hygroskopischer Partikel wird mit Hilfe eines Modells berücksichtigt werden (Schladitz et al. 2011a). Die Berechnung strahlungsrelevanter Parameter wird bis Dezember 2013 nachgeholt werden.

Staubkonzentrationen und Staubdepositionsflüsse wurden während Intensivmessphasen mit verschiedenen, unabhängigen Methoden bestimmt (N. Niedermeiner, Dissertation, 2013). Zum einem wurde auf Filter gesammelter Staub gewogen (gravimetrical method), durch Messungen der Partikel-Anzahlverteilung und Bestimmung der Staubfraktion anhand gemessener Hygroskopizität (microphysical method), Mehrwellenlängen- Absorption (optical method) und mit einem Staubtransportmodell (COSMO-MUSCAT).

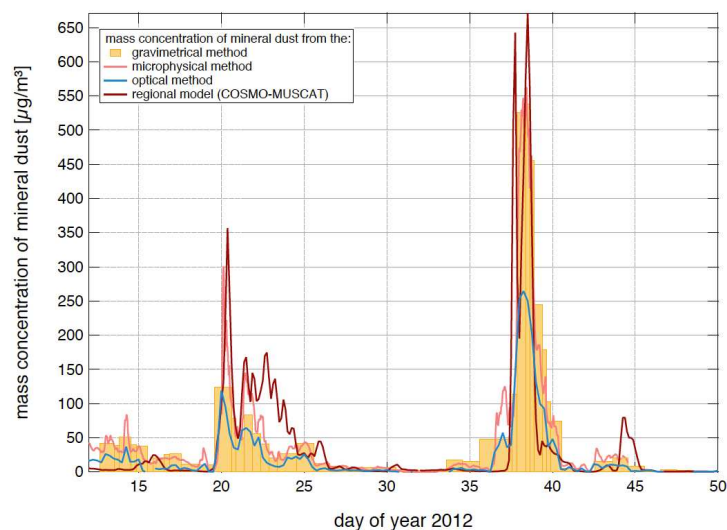


Abb. 5: Vergleich von Staub-Massenkonzentrationen gemessen mit unterschiedlichen Messtechniken und einem Staubtransportmodell. Erklärungen zur Legende siehe Text. Abbildung eingereichte Dissertation N. Niedermeier (2013).

Abbildung 5 zeigt eine gute Übereinstimmung im zeitlichen Verlauf und den abgeleiteten Konzentrationen während einer intensiv Messphase im Januar und Februar 2012. Die mit der optischen Methode ermittelte Staubkonzentration ist 45% geringer im Vergleich zu den anderen Methoden. Der Grund dafür liegt in darin, dass der Eisen-Massenanteil im SAMUM-1 Referenzspektrum geringer ist im Vergleich zum SAMUM-2 Referenzspektrum (Kandler et al., 2011).

Modellierung

Mit dem regionalen Staubmodellsystem COSMO-MUSCAT wurden Staubemissionen, Transport sowie trockene und nasse Deposition von Saharastaub für Nordafrika und dem östlichen tropischen Atlantik für mehrere Fallstudien sowie für die gesamten Jahre 2007 und 2008 simuliert (Tegen et al., 2013). Die Modellergebnisse wurden für mehrere Zeiträume mit aus Messungen abgeleiteten Depositionsraten am CVAO verglichen (Niedermeier et al., 2013). Während die Vergleiche zeigten, dass der zeitliche Verlauf der Depositionsraten im Winter gut wiedergegeben wird, ist die Größenordnung einiger der Ereignisse im Modell unterschätzt (Abbildung 6). Ebenso ist insbesondere in den Sommermonaten der modellierte atmosphärische Staubgehalt niedrig im Vergleich mit den Beobachtungen von aerosol-optischer Dichte des Aeronet Sonnenphotometer-Netzwerks. Dies trifft sowohl für Beobachtungen auf den Kapverden zu (hier: Sal), als auch für die windaufwärts gelegenen Stationen Dakar und Tamanrasset (Abbildung 7). Der Grund wird darin gesehen, dass das Modell Staubemissionsereignisse in Bergregionen nicht in allen Fällen ausreichend wiedergibt. In diesen Regionen sorgen häufig der Abbau nächtlicher Grenzschichtstrahlströme für erhöhte Windgeschwindigkeit und Staubemissionen in den Vormittagsstunden.

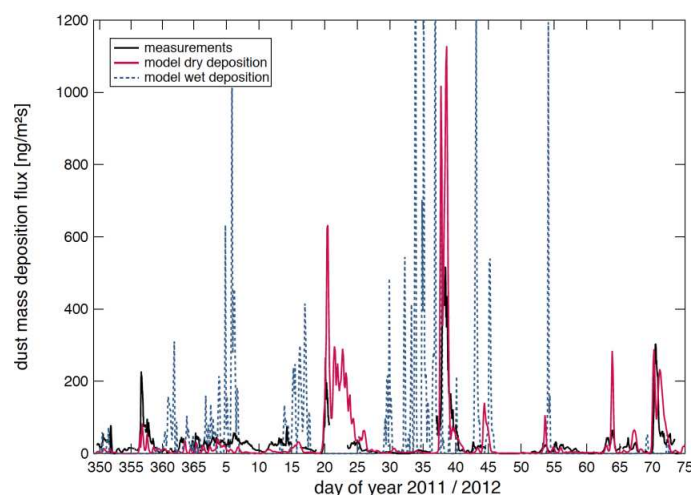


Abb. 6: Vergleich modellierter und aus Messungen abgeleiteter Depositionsraten von Saharastaub am CVAO.

Während das Modell die Bildung solcher Grenzschichtstrahlströme gut wiedergibt, ist die Modellierung des turbulenten Transports von Windimpuls zur Bodenoberfläche durch die Grenzschichtparametrisierung des Modells nur unzureichend wiedergegeben (Tegen et al., 2013). Verschiedene Emissionsparametrisierungen primärer mariner Partikel (Long et al., 2011, Gantt et al. 2011) wurden mit Messungen der Konzentration von Seesalz und organischem Material am CVAO verglichen. Emissionsraten sind Abhängig von Windgeschwindigkeit sowie der Salinität und Gehalt an Chlorophyll in der Wasseroberfläche. Gegenüber größeren Partikeln ist der Gehalt an organischer Substanz in Partikeln im Submicrometerbereich angereichert. Die Unterschätzung der Konzentration organischen Materials im Modell im Vergleich zu Messungen kann dadurch erklärt werden, dass die Kondensation von organischen Gasen auf die marinen Aerosolpartikel bisher im Modell nicht

berücksichtigt wurde. In den Messungen können derartige sekundäre organische Partikel einen nicht unerheblichen Anteil am marinen Aerosol ausmachen. Dieser Anteil ist jedoch noch nicht bekannt.

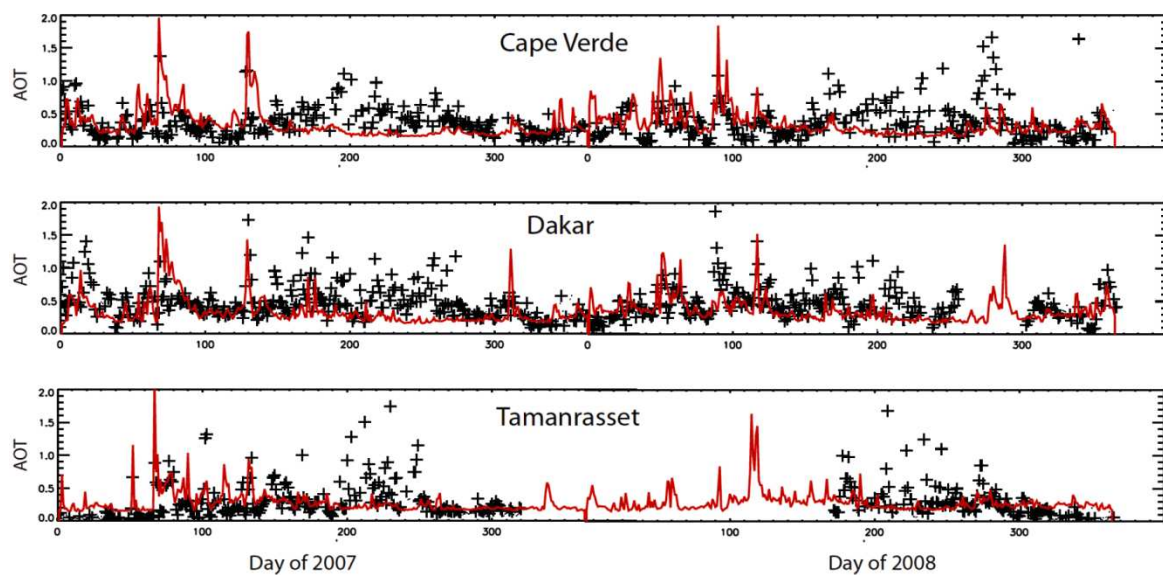


Abb. 7: Vergleich modellierter Staubaerosol-optischer Dicken (rote Linie) mit Messdaten des Sonnenphotometer-Netzwerks Aeronet (schwarze Symbole).

Ein weiteres Ergebnis der Vergleiche der Modellergebnisse und Messungen des primären marinen Aerosols ergibt, dass die mehrfach beobachtete Temperaturabhängigkeit in der Emission primärer mariner Partikel im Modell nicht vernachlässigt werden sollte.

Teil 2: Transport von organischem Material aus dem Ozean in die Troposphäre

Im Rahmen von SOPRAN Phase II wurden mehrere konzertierte Feldmesskampagnen durchgeführt um marine Aerosolpartikel und Meerwasserproben zu untersuchen. Zur Beprobung des marinen Oberflächenfilms (Surface Microlayer – SML) wurde die Glasplattentechnik getestet und anschließend erfolgreich an verschiedenen Orten eingesetzt.

Eine detaillierte chemische Charakterisierung der Aerosolpartikel und des Meerwassers (SML und Oberflächenwasser) wurde durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine Anreicherung von gelösten organischen Verbindungen (dissolved organic compounds - DOC) im SML an verschiedenen Orten des Nordatlantiks und in der Ostsee (Abb. 8). In der Ostsee wurden weiterhin mehrere atmosphärenchemisch relevante organische Einzelspezies gefunden, die im SML angereichert sind (Details in *van Pinxteren et al.*, ES&T 2012). Auf marinen Aerosolpartikeln, die im Jahre 2011 an der kapverdischen Atmosphärenstation CVAO gesammelt wurden, wurden signifikant höhere Konzentrationen an organischen Kohlenstoff (OC) zu Zeiten hoher biologischer Aktivität gefunden (Abb. 9). Die Konzentration spezieller atmosphärenchemisch relevanter organischer Verbindungen (aliphatische Amine) war zu Zeiten hoher biologischer Aktivität ähnlich wie zu Zeiten geringer biologischer Aktivität (LBA) – jeweils zwischen 11 und 17 ng m^{-3} – jedoch war deren Anteil

am wasserlöslichen organischen Kohlenstoff (WSOC) deutlich höher zu Zeiten hoher biologischer Aktivität. Bei Untersuchungen des wasserunlöslichen organischen Kohlenstoffs (WISOC) auf den Aerosolpartikeln wurden nach einem Hydrolyseschritt das Monosaccharid Galactose und der Zuckeralkohol Mannitol (biologischer Tracer) in einigen Aerosolproben vom November 2011 (HBA) gefunden.

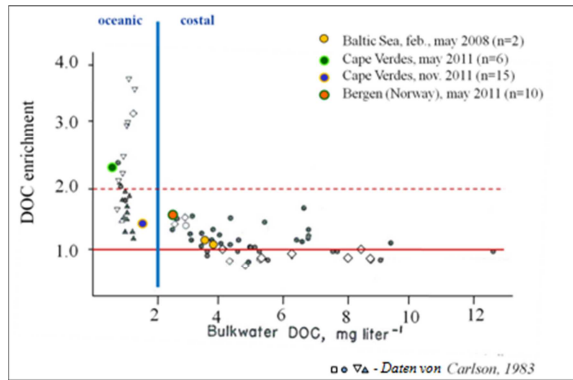
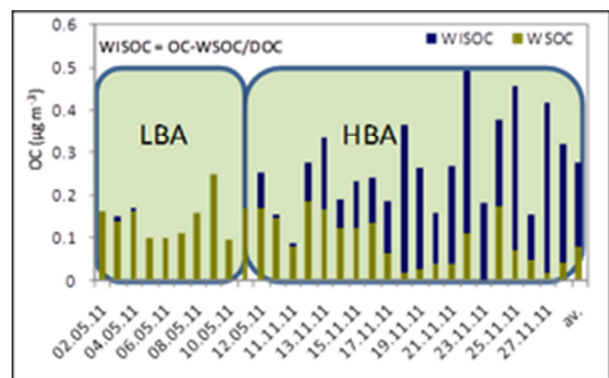


Abb. 8: DOC Anreicherung vs. DOC Konzentration im Oberflächenwasser an verschiedenen Probenahmeorten (Vergleich mit Literaturdaten).

Abb. 9: Organischer Kohlenstoff: wasserlöslicher (WSOC) vs. wasserunlöslicher (WISOC) Anteil auf marinen Aerosolpartikeln zu Zeiten geringer biologischer Aktivität (LBA) und hoher biologischer Aktivität (HBA) am CVAO im Jahre 2011.



Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass der Ozean eine wichtige Quelle für organischen Kohlenstoff auf Aerosolpartikeln darstellt, wobei die marine biologische Aktivität (Indikator: Chlorophyll A) einen bedeutenden Einfluss hat. Die Veröffentlichung dieser Ergebnisse ist in Arbeit. Die Auswertung der Daten aus weiteren Feldmesskampagnen (Polarsternfahrt 2011 und 2012, Merian-Fahrt 2011) ist in Arbeit und wird im Laufe von SOPRAN III abgeschlossen.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der überwiegende Teil der Zuwendungen wurde für Personalmittel (entspricht TVL-13/2) verwendet. Dazu wurden finanzielle Mittel für die Durchführung der Probenahme des marinen Oberflächenfilms, sowie für den Transport der tiefgekühlten Aerosol- und Wasserproben nach Leipzig und die Analyse in den Laboren am TROPOS, und für Messkampagnen, Tagungsbeiträge und Publikationen in Fachzeitschriften verwendet.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Da erstmals Staubdepositionsflüsse mit mehreren Ansätzen verglichen wurden entstand ein erheblicher Arbeitsaufwand. Dieser konnte nur im Rahmen einer Dissertation geleistet werden. Weiterhin beinhaltete die Analyse der Vielzahl der gesammelten Aerosolpartikel sowie die Durchführung der konzentrierten Messkampagnen von marinen Oberflächenfilm,

Bulkwasser und Aerosolpartikeln an verschiedenen Probenahmeorten einen hohen Arbeitsaufwand. Sowohl Durchführung wie Weiterentwicklung des regionalen Aerosolmodells erforderte die entsprechenden Personalmittel.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Ergebnisse der Arbeit wurden renommierten Fachzeitschriften publiziert, weitere Veröffentlichungen sind in Arbeit. Weiterhin wurden die Resultate auf internationalen Konferenzen einem breiten Publikum vorgestellt und diskutiert (siehe II.6). Die gewonnenen Daten werden außerdem in einer Datenbank gesammelt.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Dem Zuwendungsempfänger sind keine ähnlichen Vorhaben oder die Veröffentlichung von Ergebnissen ähnlicher Vorhaben bekannt.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- *Journals:*

K. W. Fomba, et al., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(9):4801-4814, 2013.

Manuela van Pinxteren, et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2012, 46, 10455–10462.

Niedermeier, N., et al., *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 33025-33081, 2012.

Schepanski K; et al., *Remote Sensing of Environment*, 123, pp.90-97, 2012.

Tegen, I., et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2381-2390, doi:10.5194/acp-13-2381, 2013.

N. Niedermeier, *Eingereichte Dissertation*, Univ. Leipzig , 2013.

- *Publikationen in Planung:*

Barthel, S., Tegen, I., Wolke, R.: Primary emission of sea salt and organic matter in the marine environment. In preparation.

Konrad Müller, K. Wadinga Fomba, Dominik van Pinxteren, Manuela van Pinxteren and Hartmut Herrmann, Long-term chemical characterization of tropical and marine aerosols at CVAO, Fields studies (2007 to 2011). In preparation.

K. Wadinga Fomba, Dominik van Pinxteren, and Hartmut Herrmann, Size resolved characterization of marine aerosol; influence of Saharan and Continental air masses. In preparation.

- *Konferenzbeiträge:*

K. Wadinga Fomba, et. al., *SOLAS open Science Conference*, Washington State, 2012.

K. Wadinga Fomba, Konrad Müller, Hartmut Herrmann, *Goldschmidt2011*, Prag. 2011.

K. Wadinga Fomba, Müller, Konrad; Gnauk, Thomas, *AGU*, San Francisco, 2010.

M. van Pinxteren et al., *EAC -European Aerosol Conference*, Granada, 2012.

M. van Pinxteren et al., *EGU -General Assembly* Vienna, Austria 2013.

Barthel, S., Tegen, I., Wolke, R., *COSMO User Seminar*, Offenbach, 2013.

Barthel, S., Tegen, I., Wolke, *EGU- General Assembly*, Vienna, Austria, 2012.

Kandler, K., et al., *EAC.- European Aerosol Conference*, 2012.

Niedermeier, N., T. Müller, A. Held, K. Kandler and A. Wiedensohler. *EAC -*, 2012.

Konrad Müller, et al., *EAC -European Aerosol Conference*, Granada, 2012.

Hartmut Herrmann, *Cape Verde Observatories Workshop Mindelo*, Oct 2012.

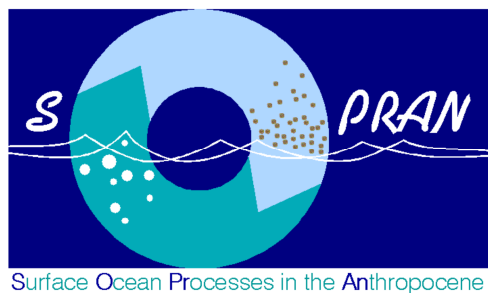
Konrad Müller et al., *Cape Verde Observatories Workshop Mindelo*, Oct 2012.

Niedermeier, N. et al., *Cape Verde Observatories Workshop Mindelo* Oct 2012.

Hartmut Herrmann, et al., *Cape Verde Observatories Workshop Mindelo*, 2012.

T. Müller et al. *Aveiro-Workshop*, 2013.

K. Wadinga Fomba et al. *Aveiro-Workshop*, 2013.



ABSCHLUSSBERICHT MPI Mainz

(TP 01)

FKZ 03F0611K

Jonathan Williams

Max-Planck-Institut für Chemie
(Otto-Hahn-Institut)
Hahn-Meitner-Weg 1
55128 Mainz

jonathan.williams@mpic.de

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Projekt Titel: „The investigation of volatile organic compounds (VOC) at the air-sea interface“ („Untersuchungen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) an der Luft-Wasser-Schnittstelle“) Titel der Publikationen: 1) "A new unified and comprehensive air-sea gas transfer velocity equation for all gases." – In Vorbereitung. Mesarchaki et al. 2) "A novel method for the measurement of VOC in seawater using needle traps and GC-MS." – Mesarchaki et al. Marine Chemistry, in Begutachtung. 3) "Method of determining the gas transfer velocity using the Aeolotron wind wave facility". – In Vorbereitung. Mesarchaki et al. "The investigation of volatile organic compounds (VOC) at the air-sea interface." Doktorarbeit E. Mesarchaki	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] vom Max-Planck-Institut für Chemie: Mesarchaki, Evridiki (SOPRAN Doktorandin) Williams, Jonathan (PI)	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.1.13
	6. Veröffentlichungsdatum Noch nicht bekannt
	7. Form der Publikation Papers und Doktorarbeit
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse): Abteilung Chemie der Atmosphäre Max-Planck-Institut für Chemie Hahn-Meitner-Weg 1 55128 Mainz Deutschland	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03F0611K
	11. Seitenzahl
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben
	14. Tabellen
	15. Abbildungen
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Im Rahmen des Projekts SOPRAN II führte die Gruppe „Flüchtige organische Verbindungen“ des Max-Planck-Instituts für Chemie, Mainz, während eines Mesokosmos-Experiments in Bergen, Norwegen, (in Zusammenarbeit mit dem IfM-GEOMAR Kiel, Prof. Ulf Riebesell) VOC-Messungen mit einem GC-MS-System und PTR-MS-Messungen in dem Aeolotron Wind-Wellen-Kanal (in Zusammenarbeit mit der Universität Heidelberg, Prof. Bernd Jähne) durch. Die Mesokosmos-Experimente zeigten dass die DMS Emissionen bei erhöhter Menge von gelösten CO ₂ abnehmen. Darüber hinaus wurden zum ersten Mal Monoterpene in Meerwasser während der Phytoplanktonblüte entdeckt. Diese Messungen wurden durch die Anwendung einer neuen „Needle Trap“-Vorrichtung ermöglicht. Bei den Aeolotron-Messungen wurden VOCs sowohl in der Wasser- als auch in der Gasphase gemessen, um den Gasaustausch in Echtzeit und bei unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten zu überwachen. Um in der Wasserphase messen zu können, wurde unter Verwendung einer künstlichen Lunge wieder eine neue Methode entwickelt. Mit den Ergebnissen konnte man neue Parametrisierung von Luft-Ozean-Gasaustausch entwickeln, die eine weitaus größere Bandbreite von Löslichkeiten, Diffusionskoeffizienten und sogar Tensidkonzentrationen abdeckt, als dies jemals zuvor erreicht wurde. Aus dem Projekt gingen drei Veröffentlichungen (in Vorbereitung oder in Begutachtung) und eine Doktorarbeit innerhalb unserer Arbeitsgruppe hervor. Außerdem noch weitere gemeinsame Publikationen mit verschiedenen kooperierenden Arbeitsgruppen.	
19. Schlagwörter	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN -	2. type of document (e.g. report, publication) Final Report	
3. title Project title „The investigation of volatile organic compounds (VOC) at the air-sea interface.“		
Publication titles		
4) A new unified and comprehensive air-sea gas transfer velocity equation for all gases. – In preparation. Mesarchaki et al.		
5) A novel method for the measurement of VOC in seawater using needle traps and GC-MS. – Mesarchaki et al. Marine Chemistry, in review.		
6) Method of determining the gas transfer velocity using the Aeolotron wind wave facility. – In preparation. Mesarchaki et al.		
7) The investigation of volatile organic compounds (VOC) at the air-sea interface. Docotral thesis. E. Mesarchaki		
4. author(s) (family name, first name(s)) From Max Planck Institute Mesarchaki, Evridiki (SOPRAN funded student) Williams, Jonathan (PI)	5. end of project 31.1.13	
	6. publication date To be determined	
	7. form of publication Scientific paper	
8. performing organization(s) (name, address) Air chemistry department Max Planck Institute for Chemistry Hahn-Meitner weg 1 55128 Mainz Germany	9. originator's report no.	
	10. reference no. 03F0611K	
	11. no. of pages	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references	
	14. no. of tables	
	15. no. of figures	
16. supplementary notes		
17. presented at (title, place, date)		
18. abstract Within the framework of SOPRAN II the Volatile Organic Compound group of the MPI for Chemistry in Mainz has made VOC measurements with a GC-MS system during a mesocosm experiment in Bergen in Norway (in collaboration with Ifm-GEOMAR Kiel, Prof. Ulf Riebesell) and PTR-MS measurements in the Aeolotron wind wave facility (in collaboration with University of Heidelberg, Prof. Bernd Jähne). The mesocosm experiments showed that DMS emissions decrease with increasing dissolved CO ₂ . Moreover, monoterpenes were detected for the first time in the seawater during an phytoplankton bloom. These measurements were made possible through the application of a new needle trap device. For the aeolotron measurements, VOCs in both water and gas phases to monitor gas exchange in real time at a variety of wind speeds. Again, in order to measure from the water phase a new method involving an artificial lung was developed. The results have been used to develop a new parameterization of air-sea gas exchange that spans a greater range of solubilities, diffusion coefficients and even surfactant concentrations than has been achieved before. The project has led to three papers (in preparation or under review) and a PhD thesis from this lab and several other joint publications with collaborating groups.		
19. keywords VOC, air-sea exchange, PTR-MS, aeolotron, mesocosms, DMS, monoterpenes		
20. publisher	21. price	

TP 01: "The investigation of volatile organic compounds (VOC) at the air-sea interface", J. Williams

I. Schlussbericht - Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Ziel des Projekts ist das quantitativ verbesserte Verständnis der Atmosphären-Ozean-Austauschmechanismen, die für die Beurteilung von VOC Flüssen zwischen Atmosphäre und Ozean entscheidend sind, und deren Anpassungsfähigkeit sowohl in Bezug auf natürliche Schwankungen als auch auf den globalen Wandel.

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Arbeit dieses Teilprojekts war eine Kombination von Laborarbeit am Aeolotron in Heidelberg und einer CO₂ Mesokosmos-Experiment Feldkampagne in Bergen, Norwegen.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Aeolotron

Wie geplant, wurden zwei Messkampagnen am Aeolotron in Heidelberg durchgeführt. Während der ersten Kampagne sind flüchtige organische Verbindungen (VOCs) auf der luftseitigen Luft/Wasser- Schnittstelle erfolgreich gemessen worden. Zur Vorbereitung des zweiten Aeolotron-Experiments wurden innovative Verbesserungen an den analytischen Systemen vorgenommen. Dabei wurde eine neue Methode entwickelt, um gleichzeitig VOCs auf der Wasserseite der Schnittstelle mittels einer künstlichen Lunge und eines PTR-MS messen zu können. Beide Arbeiten wurden mit Erfolg durchgeführt, sowohl wasser- als auch luftseitige Übergangskoeffizienten konnten verzeichnet werden. Da die in diesen Experimenten verwendeten Moleküle einen großen Bereich von Löslichkeiten umfassten, kann nun eine neue Parametrisierung des Gastransports durchgeführt werden.

Mesokosmos

VOC-Messungen des im Jahr 2011 im offenen Gewässer durchgeführten Mesokosmos-Experiments machten die Entwicklung eines VOC Meerwasser-Entnahme-Systems notwendig. Dafür wandelten wir eine neuartige Technologie, die „Needle Trap“, um. Im Wesentlichen injiziert sich die Probe selbst ballistisch in das GC-MS. Ein Prototyp dieser Technologie wurde am Max-Planck-Institut für Chemie getestet und zum ersten Mal bei einer Feldkampagne in der Mesokosmos-Studie eingesetzt. Trotz einiger Anfangsschwierigkeiten lieferte diese Methode für einen Großteil des Experiments gute Daten. Sowohl die Beschreibung der Technologie-Entwicklung als auch die Ergebnisse des Mesokosmos-Experiments sind derzeit zur Veröffentlichung eingereicht.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Überraschenderweise ist die Rolle des Meers bei der Regulierung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) noch weitgehend unbekannt. Solche Verbindungen sind sehr wichtig bei der Photochemie der marinen Grenzschicht, da sie Auswirkungen sowohl auf Ozon als auch Aerosol haben. In dieser Studie haben wir einen wichtigen fundamentalen Fortschritt erzielt, zu verstehen wie sich Gase (bei einem breiten Spektrum von Löslichkeiten) zwischen Luft- und Wasserphase verändern. Die Formalisierung unserer Ergebnisse in einer parametrisierten Gleichung wird einer Vielzahl von Wissenschaftlern von unmittelbarem praktischem Nutzen sein. Im Hinblick auf die zunehmende Versauerung der Meere haben wir die Beeinflussbarkeit von VOC-Bildungsmechanismen bei erhöhtem Kohlendioxidgehalt untersucht. Dabei stellten wir eine systematische Abnahme von DMS-Emissionen mit niedrigem CO₂-Gehalt fest. Zusätzlich führten wir zum ersten Mal Messungen von Monoterpenen in Wasser durch obwohl es sich herausstellte, dass es keinen vergleichbaren CO₂ Effekt gibt.

Es sollte auch erwähnt werden, dass diese Arbeit zwei technische Fortschritte mit sich gebracht hat, nämlich die Kopplung der Gasphasen-PTR-MS-Technik mit der künstlichen Lunge, um so Wasserkonzentrationen untersuchen zu können und der neuartige Einsatz von „Needle-Traps“ bei Meerwasser-Messungen von VOC. Beide Techniken werden in Methodenpapieren von der mit diesem Projekt finanzierten Doktorandin Frau Mesarchaki dokumentiert.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit mit unseren Partnern in Kiel und Heidelberg war sehr erfolgreich.

U. Riebesell (IFM-GEOMAR 03F0611A) und B. Jähne (Uni-Heidelberg 03F0611F).

II. Schlussbericht - Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Keine Angaben.

II.2. Wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Zuwendung des BmBf diente zur Finanzierung einer Doktorandin (Frau Evridiki Mesarchaki). Sie betrieb die VOC-Messungssysteme sowohl im Aeolotron- als auch im Mesokosmos-Experiment, analysierte die Daten anschließend und beschrieb sie in Veröffentlichungen.

Unsere Zielstellung im Projektantrag lautete „unser Verständnis von der Produktion, der Aufnahme und den Phasen-Transferprozesse von Schlüssel VOC-Arten an der Luft-Meer-Schnittstelle deutlich zu verbessern“. Dieses Ziel ist mit großem Erfolg erreicht worden.

Zusätzlich zu zwei Fortschritten in der Methodik bei VOC-Messungen in Wasser haben wir die Reaktion auf die Versauerung (DMS, Isopren und Monoterpene) ermittelt. Besonders wichtig ist allerdings die Generierung eines einzigartigen Datensatzes, der es erleichtert, eine umfassende einheitliche Parametrisierung von Gastransfer-Koeffizienten zu ermitteln. Es besteht kein Zweifel daran, dass dieses Projekt sehr erfolgreich war.

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Da bisher Austauschkoefizienten für spezielle Gase von verschiedenen Anwendern in kleinen Gruppen ermittelt wurden, war diese Arbeit sehr wichtig für den Bereich des Luft- und Meerwasseraustausches. Zahlreiche Parametrisierungen sind aus diesen Daten-Untersätzen hervorgegangen. Viele der aus Feldmessungen abgeleiteten Flussberechnungen basieren auf Annahmen (entweder luft- oder wasserseitig dominierend) und einer selektierten Parametrisierung, was, wie wir jetzt wissen, nicht immer optimal ist. Unsere umfassende Parametrisierung für lösliche und unlösliche Gase mit und ohne Surfactant ist ein großer Fortschritt auf diesem Gebiet.

Die in diesem Projekt durchgeführte Forschungsarbeit war sowohl im Aeolotron- als auch im Mesokosmos-Experiment sehr anspruchsvoll. Dennoch wurde ein exzellentes Niveau der Analysenqualität durchgehend aufrechterhalten, so dass die anvisierten Forschungsziele erreicht werden konnten.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Bei dem Projekt handelt es sich um einen Beitrag zur Grundlagenforschung, bei dem keine unmittelbaren wirtschaftlichen Erfolgsaussichten bestehen.

II.5. Bekannter Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Von dritter Seite sind keine neuen, die Durchführungen des Vorhabens beeinflussenden Ergebnisse bekannt geworden.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

- *Veröffentlichungen in Vorbereitung:*

Mesarchaki, E., Williams, J., Richter, K., Nagel, L., Kräuter, C., Jähne, B. A new unified and comprehensive air-sea gas transfer velocity equation for all gases. – In preparation.

Mesarchaki, E., Williams, J., Richter, K., Nagel, L., Kräuter, C., Jähne, B. Method of determining the gas transfer velocity using the Aeolotron wind wave facility. – In preparation.

Mesarchaki, E., Yassaa, N., Williams, J. A novel method for the measurement of VOC in seawater using needle traps and GC-MS. – Marine Chemistry, in review.

Kräuter, C., Richter, K., Nagel, L., Mesarchaki, E., Williams, J., Jähne, B. Partitioning of the air-sea transfer process between air and water for environmentally important volatile species with moderate solubility. In preparation.

Richter, K., Nagel, L., Kräuter, R. Rocholz, M. Bopp, C., Mesarchaki, E., Williams, J., Jähne B. Physical parameterization of air-sea gas transfer. In preparation.