

1.6 Austauschprozesse zwischen Meeresoberfläche und Atmosphäre - die Bedeutung natürlicher Aerosolpartikel

CONNY MÜLLER, KHANNEH WADINGA FOMBA & HARTMUT HERRMANN

Ocean-atmosphere interaction-the importance of natural aerosols: The surface of the Earth is covered over 70% by seawater. Energy and mass transfer processes proceed over this enormous exchange surface area affecting the global climate. The present contribution discusses the importance of marine aerosols in ocean-atmosphere interaction (Fig. 1.6-1) by short theoretical descriptions combined with recent results from field measurements performed at the Cape Verde Atmospheric Observatory (CVAO). Besides the export of material, the deposition of dust particles is considered and its potential effect on the marine bio-production. Moreover, the importance of marine productions in the oceanic water column for the chemical composition of maritime aerosols including trace gases and particles is discussed.

Austauschprozesse zwischen den Ozeanen und der Atmosphäre spielen aufgrund der großen Austauschfläche, die über 70% der Erdoberfläche umfasst, eine große Rolle für das Erdklima und dessen weitere Entwicklung. Natürliche troposphärische Aerosole nehmen hierbei eine besondere Stellung ein, da sie auf vielerlei Weise auf das Klima Einfluss nehmen können. In diesem Beitrag soll der Massentransfer über die Phasengrenze Meerwasser – Atmosphäre für den Export organischer Verbindungen aus den Ozeanen in Aerosolpartikel sowie für den Import von Aerosolpartikeln in den Ozean mit seinen Folgen für die marine Biochemie behandelt werden.

Bedeutung des marinen Aerosols

Aerosole in der marinen Umwelt spielen eine wichtige Rolle für das globale Klima, da sie bedeutende klimarelevante Prozesse maßgeblich prägen und beeinflussen können (Abb. 1.6-1).

Ein wesentlicher Aspekt hierbei ist die Funktion der natürlichen Aerosolpartikel für die marine Wolkenbildung. Aerosolpartikel fungieren als sogenannte Wolkenkondensationskeime (CCN, cloud condensation nuklei). CCN stellen eine Oberfläche bereit, an der

Wasserdampf aus der Gasphase kondensieren und unter troposphärischen Bedingungen zur Bildung kleiner Wolkenwassertropfchen führen kann und so die Bildung einer Wolke ermöglicht. Wolken beeinflussen neben ihrer Funktion als Wasserspeicher wesentlich den Strahlungshaushalt der Erde, da solare und terrestrische Strahlung an den Wassertropfen reflektiert, gestreut aber auch absorbiert werden kann (Wolkenalbedo) (Abb. 1.6-1). Das Verhalten der Tropfen gegenüber der Strahlung wird dabei von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Der Effekt der Wechselwirkung der Wolken mit der Strahlung wird auch als indirekter Aerosoleffekt bezeichnet. Im Gegensatz dazu besagt der sogenannte direkte Aerosoleffekt, dass einfallende Strahlung direkt an der Oberfläche der frei in der Atmosphäre schwebenden Aerosolpartikel reflektiert, gestreut oder aber absorbiert wird (Abb. 1.6-1). Wie auch beim indirekten Aerosoleffekt bestimmt hier die chemische Zusammensetzung der Partikel maßgeblich das Verhalten gegenüber der Sonnenstrahlung und der terrestrischen Strahlung. So führen eine vermehrte Rückstreuung zu einer Abkühlung und die Absorption der solaren Strahlung zu einer Erwärmung. Das physiko-chemische Verhalten der Aerosolpartikel in klima-relevanten Prozessen wie der Wolkenbildung wird entscheidend durch die che-

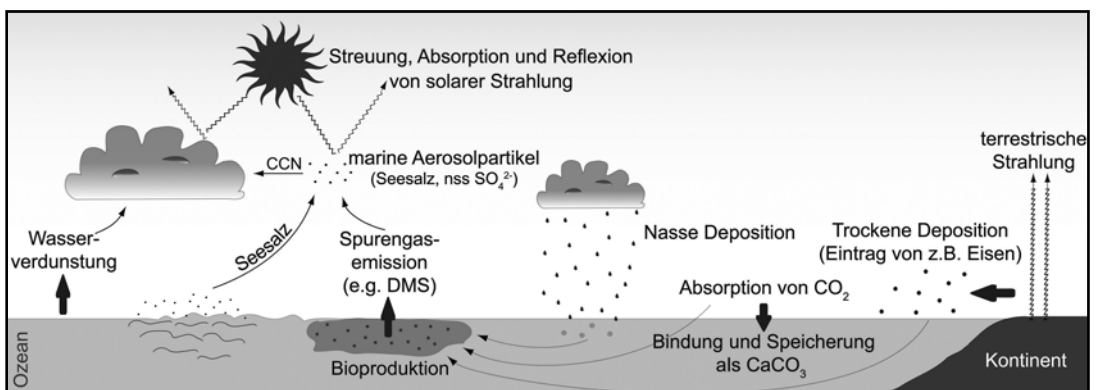


Abb. 1.6-1: Wichtige klimarelevante Austauschprozesse zwischen Ozean und Atmosphäre.

mische Zusammensetzung geprägt, welche neben dem Prozess des Alterns durch die Entstehung beeinflusst wird. In der marinen Umwelt entstehen Aerosolpartikel durch drei Prozesse (1) Zerspringen von Bläschen, (2) Vernebelung von Meerwasser und (3) Partikelbildung aus Spurengasen, die im anschließenden Kapitel kurz erläutert werden.

Ein weiterer wichtiger Prozess im Wechselspiel zwischen der Meeresoberfläche und der Atmosphäre ist die Deposition von Partikeln aus der Atmosphäre und der damit verbundene Eintrag von Nährstoffen in den Wasserkörper (*Abb. 1.6-1*). Hierbei wird unter anderem Eisen, welches einer der wichtigsten Mikronährstoffe der marinen Biochemie ist, in den Ozean eingetragen. Durch die Verfügbarkeit von löslichen Eisenverbindungen in der Wassersäule kann unter anderem das Wachstum, die Artenzusammensetzung und die Bioproduktion des Phytoplanktons reguliert werden. Da Algen die Hauptproduzenten von Biomasse im Meerwasser sind, kann der Eintrag von Mineralstaub maßgeblich Einfluss auf den globalen Kohlenstoff- und Stickstoffkreislauf nehmen. Darüber hinaus kann eine Zufuhr von löslichen Eisenverbindungen eine schnellere Aufnahme und Fixierung des Treibhausgases CO_2 durch eine vermehrte Algenproduktion bedingen (ZHUANG et al. 1992) (s. auch Kap. 5.7: Leujak et al.). Über die Steuerung des Algenwachstums wird aber auch die Bildung des marinen Nichtseesalzsulfats beeinflusst (siehe unten), welches klimatische Auswirkung haben kann.

Um die Bedeutung der Aerosolpartikel in der Wechselwirkung zwischen Ozean und Atmosphäre und darüber hinaus für das globale Klima zu verstehen, ist es notwendig, die chemische Zusammensetzung der Partikel genau zu kennen. Dies ist unter anderem das Ziel der aktuellen Forschung an der atmosphärischen Station auf der Kapverdischen Insel São Vicente (CVAO, Cape Verde Atmospheric Observatory Humberto Duarte Fonseca). Hierbei können durch die Lage der Station und die unterschiedlichen atmosphärischen Anströmungen die Bildung von natürlichen marinen Aerosolpartikeln sowie die Deposition von Staubpartikeln und deren Auswirkungen untersucht werden (SCHEPANSKI et al. 2009, MÜLLER et al. 2009, MÜLLER et al. 2010).

Marine Aerosolpartikelbildung - primäres und sekundäres Aerosol. Hintergrund und Ergebnisse von Messungen am CVAO

In der marinen Umwelt betrachtet man zwei Arten von natürlichen Aerosolpartikeln: (i) primäre Seesalzaerosolpartikel und (ii) sekundäre Nichtseesalzaerosolpartikel. Die Seesalzaerosolpartikel werden im Gegensatz

zu den Nichtseesalzaerosolpartikeln durch die mechanische Beanspruchung der Meeresoberfläche durch den Wind gebildet und können durch zwei Prozesse beschrieben werden: (a) dem Bersten von Luftblasen und (b) dem Ablösen sehr kleiner Tröpfchen vom Wellenkamm (LEWIS & SCHWARTZ 2004). Bei beiden Prozessen werden Tröpfchen, welche zum Zeitpunkt ihrer Entstehung eine vergleichbare Zusammensetzung wie das Meerwasser aufweisen, in die Atmosphäre freigesetzt. Dabei wird neben anorganischen Salzen wie dem Natriumchlorid (NaCl) auch eine nicht unerhebliche Menge an organischem Material exportiert (siehe unten). In der Atmosphäre unterliegen die Wassertröpfchen der Alterung, wobei sich ihr physiko-chemisches Verhalten über die Zeit verändert. Zu Beginn erfolgt eine Aufkonzentrierung durch eine vermehrte Wasserverdunstung, während in der Folge eine Vielzahl chemischer Prozesse zur Änderung der Zusammensetzung beiträgt (HERRMANN et al. (2003) und dort genannte Literatur).

Neben der primären Seesalzpartikelbildung mit einer globalen jährlichen Produktion von $1-3 \times 10^{16}$ g/Jahr (GONG et al. 2002) spielt die sekundäre Nichtseesalzpartikelbildung (9×10^{12} g/Jahr aus der Dimethylsulfid-Oxidation; MÖLLER 2003) eine wichtige Rolle in der marinen Umwelt. Im Gegensatz zum mechanischen Prozess des Berstens von Luftblasen werden Nichtseesalzpartikel oder auch Nichtseesalzsulfat (nssSO_4^{2-} , *non sea salt sulfate*) durch die Nukleation von Schwefelsäure in der Troposphäre gebildet. Die Schwefelsäure in der marinen Atmosphäre wird überwiegend durch die Oxidation des Spurengases Dimethylsulfid (DMS) gebildet. DMS ist eine von marinen Organismen in der Wassersäule gebildete Verbindung, welche aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit in die Atmosphäre entweicht (*Abb. 1.6-1*). In der unteren Troposphäre wird DMS vorwiegend durch das OH-Radikal zum SO_2 und SO_3 oxidiert.

Der Zusammenhang zwischen der marinen Biomasseproduktion und der Bildung des sekundären nssSO_4^{2-} lässt sich anhand der chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel und an spezifischen Verbindungen verdeutlichen. In *Abb. 1.6-2* ist die Zeitreihe der nssSO_4^{2-} - und der MSA-Konzentration (Methansulfonsäure) von maritimen Aerosolpartikeln an der atmosphärischen Forschungsstation auf den Kapverdischen Inseln dargestellt. Die MSA, als Zwischenprodukt der DMS-Oxidation, ist hierbei der Indikator für die Produktivität im Oberflächenwasser. Man erkennt deutlich die Parallelen der Partikelbildung zur Produktivität in der obersten Meerwasserschicht. Neben dem DMS gibt es eine Reihe weiterer relevanter Spurengase, deren Rolle in der marinen Nichtseesalzpartikelbildung jedoch unklar ist, zum Beispiel diskutiert man die Bedeutung der niedermolekularen orga-

nischen aliphatischen Amine im Bildungsprozess der Sulfatpartikel (KURTÉN et al. 2008). Für die Region um die Kapverdischen Inseln (Abb. 1.6-2) sowie an der Messstation Mace Head in Westirland konnten Hinweise darauf gefunden werden, dass die detektierten Amine, Monomethylamin (MMA), Dimethylamin (DMA) und Diethylamin (DEA), eine nicht zu vernachlässigende Rolle in der marinen sekundären Aerosolpartikelbildung spielen (Abb. 1.6-2) (FACCHINI et al. 2008; MÜLLER et al. 2009). Auch diese Verbindungen werden wahrscheinlich vom Phytoplankton im Oberflächenwasser gebildet und in die Atmosphäre emittiert.

Wegen des oben besprochenen Bildungsmechanismus ist das nssSO_4^{2-} hauptsächlich im Größenbereich $d_p < 1 \mu\text{m}$ (d_p = Partikeldurchmesser) zu finden, wohingegen Seesalz in größeren Partikeln ($d_p > 1 \mu\text{m}$) existiert (Abb. 1.6-3). Zusätzlich zum nssSO_4^{2-} wird auch ein nicht unerheblicher Anteil der Seesalzpartikel $< 1 \mu\text{m}$ gemessen.

Der Export von organischem Material und die Rolle der marinen Biochemie - Hintergrund und Messungen am CVAO

Neben den anorganischen Bestandteilen wie Natriumchlorid oder Ammoniumsulfat können marine Partikel

einen nicht unerheblichen Anteil an organischem Material aufweisen (Abb. 1.6-3). Partikel mit organischem Anteil setzen sich wahrscheinlich inhomogen zusammen. So verändert die ungleichmäßige Verteilung der Organika an der Partikeloberfläche das Verhalten dieser gegenüber der einfallenden Strahlung, im Gegensatz zu homogenen Salzpartikeln. Das organische Material kann aber auch als teilweise oder geschlossene Filmbedeckung an der Partikeloberfläche vorliegen und so zum Beispiel einen Solekern umschließen. Ein solcher Film entscheidet während der Alterung über die Aufnahme oder Verdunstung von Wasser aus dem Kern. Dies wirkt sich auf das Verhalten der Partikel gegenüber Strahlung und der Funktion als CCN aus. Um die Bedeutung des organischen Materials abschätzen zu können, ist es notwendig, die chemische Zusammensetzung genau zu charakterisieren (FORSTER et al. 2007 in IPCC Report).

Die chemische Analyse mariner Aerosolpartikel ist daher ein großes Teilgebiet der Untersuchungen am CVAO. Erste Messungen zeigen, dass die überwiegend marin geprägten Aerosolpartikel (Abb. 1.6-3a) im Vergleich zu stark kontinental geprägten Partikeln (Abb. 1.6-3b) einen deutlichen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung aufweisen. Die Analysen

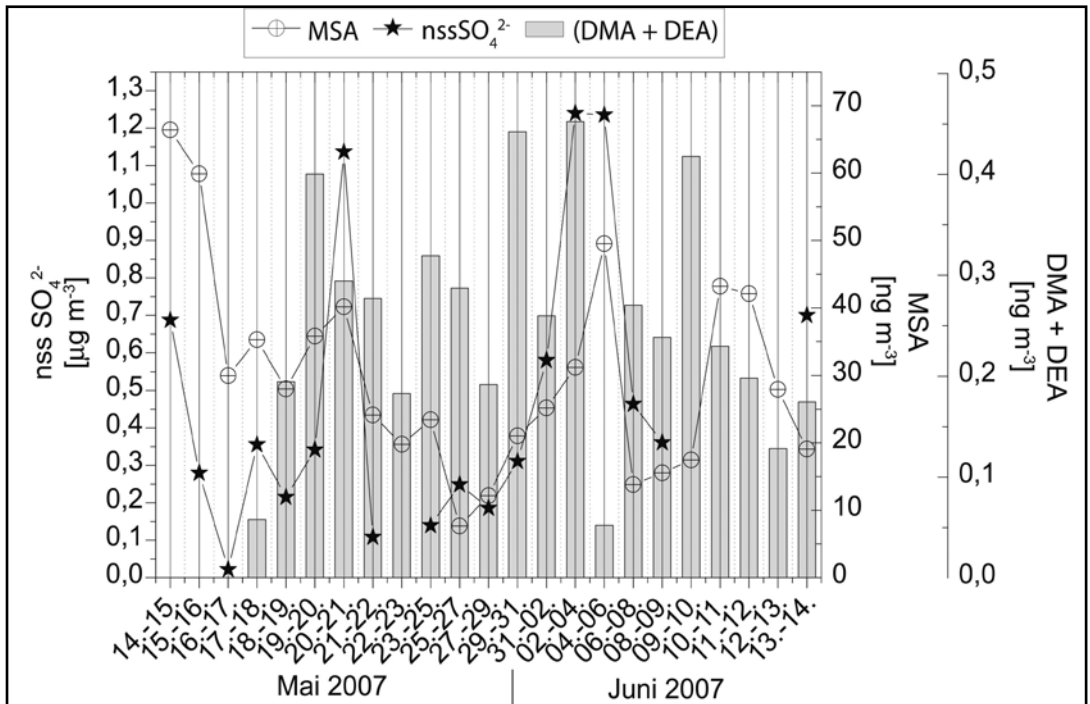


Abb. 1.6-2: Zeitreihe der Nichtseesalzsulfatkonzentration (nssSO_4^{2-}) (schwarze Sterne) und der Methansulfonsäurekonzentration (MSA) (gekreuzte Kreise), gemessen in Impaktorproben (PM10, Partikel $< 10 \mu\text{m}$) am CVAO. Weiterhin dargestellt ist die Summe der Konzentrationen der aliphatischen Amine Dimethylamin (DMA) und Diethylamin (DEA) (graue Balken), gemessen von Stufe 2 der Impaktorproben (0,14–0,42 μm).

ergaben weiter, dass ein besonders hoher organischer Anteil, bezogen auf die gesamte gemessene Partikelmasse, besonders im kleinen Größenbereich (0,05–0,14 μm) vorliegt (Abb. 1.6-3).

Aus anderen Feldstudien, aber auch Laboruntersuchungen, geht hervor, dass das organische Material in eine wasserlösliche (WSOC, water soluble organic carbon) und eine wasserunlösliche (WISOC, water insoluble organic carbon) organische Kohlenstofffraktion unterteilt werden kann (O'DOWD et al. 2004), wobei eine genaue Gewichtung der Anteile von verschiedenen Faktoren wie der Region, der Jahreszeit oder auch der biologischen Zusammensetzung in der Meeresoberfläche abhängig ist. So konnte in gröbenselektiven Messungen gezeigt werden, dass bis zu 60% der Partikelmasse und über 90% des totalen organischen Kohlenstoffs (TOC) in Partikeln mit $d_p < 1 \mu\text{m}$ aus WISOC bestehen kann (O'DOWD et al. 2004). Aufgrund fehlender Analyseverfahren und geeigneter Standardverbindungen gestaltet sich die genaue chemische Charakterisierung des wasserunlöslichen organischen Materials schwierig. Analysen von Einzelpartikeln aus der Antarktis haben jedoch gezeigt, dass gelartige Strukturen mit einer dominanten Zuckerfraktion in den marinen Partikeln enthalten sind (LECK & BIGG 2005). Im Gegensatz zur wasserunlöslichen Fraktion ist die chemische Zusammensetzung der wasserlöslichen Fraktion besser untersucht. Einen wesentlichen Beitrag zur WSOC-Fraktion leisten die Carbonsäuren. Hierbei

unterscheidet man zwischen niedermolekularen meist funktionalisierten Carbonsäuren und Fettsäuren. Der Ursprung der niedermolekularen organischen Säuren ist nicht eindeutig geklärt. Eine mögliche Quelle ist die photochemische Spaltung von Fettsäuren (KAWAMURA & GAGOSIAN 1987). Es ist aber auch vorstellbar, dass sie durch den Abbau von wasserunlöslichem höhermolekularem organischen Material wie zum Beispiel Peptiden gebildet werden.

Die Analyse der Proben von den Kapverdischen Inseln zeigt, dass neben MSA die C2- bis C4-Dicarbonsäuren einen wesentlichen Anteil am organischen Material in den kleinen Partikeln haben können (Abb. 1.6-4) (MÜLLER et al. 2010). Verbindungen wie die aliphatischen Amine hingegen tragen nur zu einem geringen Teil zum OC in dieser Region bei (siehe Abb. 1.6-2) (MÜLLER et al. 2009). Trotz der im Vergleich zu anderen Verbindungen geringen Konzentration können sie durch ihre starke Basizität maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Partikel nehmen (z.B. pH-Wert). Aus Abb. 1.6-4 geht weiterhin hervor, dass eine wesentliche Fraktion an organischem Kohlenstoff unbekannt ist. Ob es sich hierbei um wasserunlösliches Material handelt, ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Neben der chemischen Zusammensetzung ist auch die exakte Quelle der organischen Verbindungen weitgehend unbekannt. Studien zeigen jedoch, dass die Präsenz der Organika, insbesondere in kleinen Partikeln, eng mit der Produktivität im Oberflächenwasser verknüpft ist

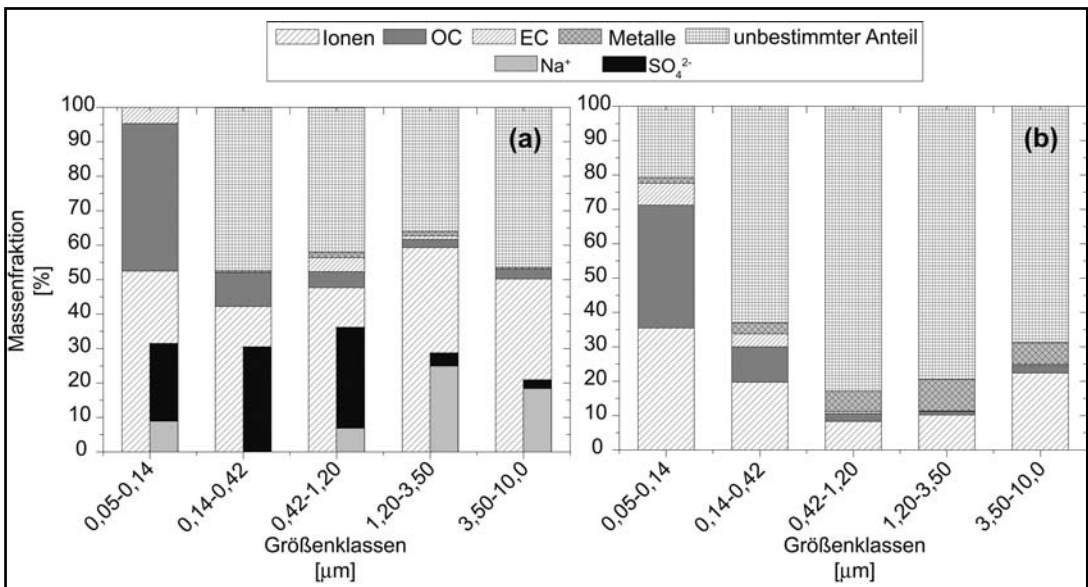


Abb. 1.6-3: Beitrag der Ionen, der organischen und elementaren Kohlenstofffraktion (OC und EC) und der Metalle zur Partikelmasse in verschiedenen Partikelgrößenbereichen für (a) dominant marin geprägte (20.–21.05.2007) und (b) dominant kontinental geprägte Aerosolpartikel (28.–29.12.2007). Die Proben stammen vom CVAO auf der Insel São Vicente. In der marinen Probe sind die Beiträge für die Ionen Natrium und Sulfat als schwarze und dunkelgraue Balken hervorgehoben.

(O'Dowd et al. 2004). Eine klimabedingte Veränderung in der marinen Biologie wirkt sich wahrscheinlich auch auf die chemische Zusammensetzung der Partikelphase und infolge dessen auf klima-relevante Prozesse aus.

Deposition von Staubpartikeln

Mineralstaub bildet eine wesentliche Massenfraktion atmosphärischer Partikel. Er stammt sowohl aus natürlichen wie auch aus anthropogenen Quellen. Die Eigenschaften der Staubpartikel und damit ihre Wirkungen sind von der Größe der Partikel abhängig. So bestimmt die Partikelgröße über die atmosphärische Lebensdauer und die Wechselwirkung mit der einfallenden Strahlung, aber auch über ihre Funktion als Wolkenkondensationskeime.

Natürliche Staubpartikel gelangen meist durch

Bodenerosion und Aufwirbelung in die Atmosphäre. Daher sind aride Regionen und insbesondere Wüsten dominante natürliche Staubquellen. Die jährliche globale Staubproduktion wird auf ca. 1.700 Tg geschätzt, von denen 442 Tg in die Meere eingetragen werden (JICKELLS et al. 2005). Mit 40% davon wird am meisten in den nördlichen subtropischen Atlantik eingetragen, gefolgt vom Indischen Ozean (25%) und dem Nordpazifik (15%).

Aus diesem Grund eignet sich die Forschungsstation auf den Kapverdischen Inseln für die Untersuchung der Deposition von Staubpartikeln und deren Auswirkungen auf die marine Biochemie. Die kontinuierliche Aerosolprobenahme (Abb. 1.6-5) und Modellrechnungen (SHEPANSKI et al. 2009) zeigen, dass besonders in den Wintermonaten große Mengen an Staub durch

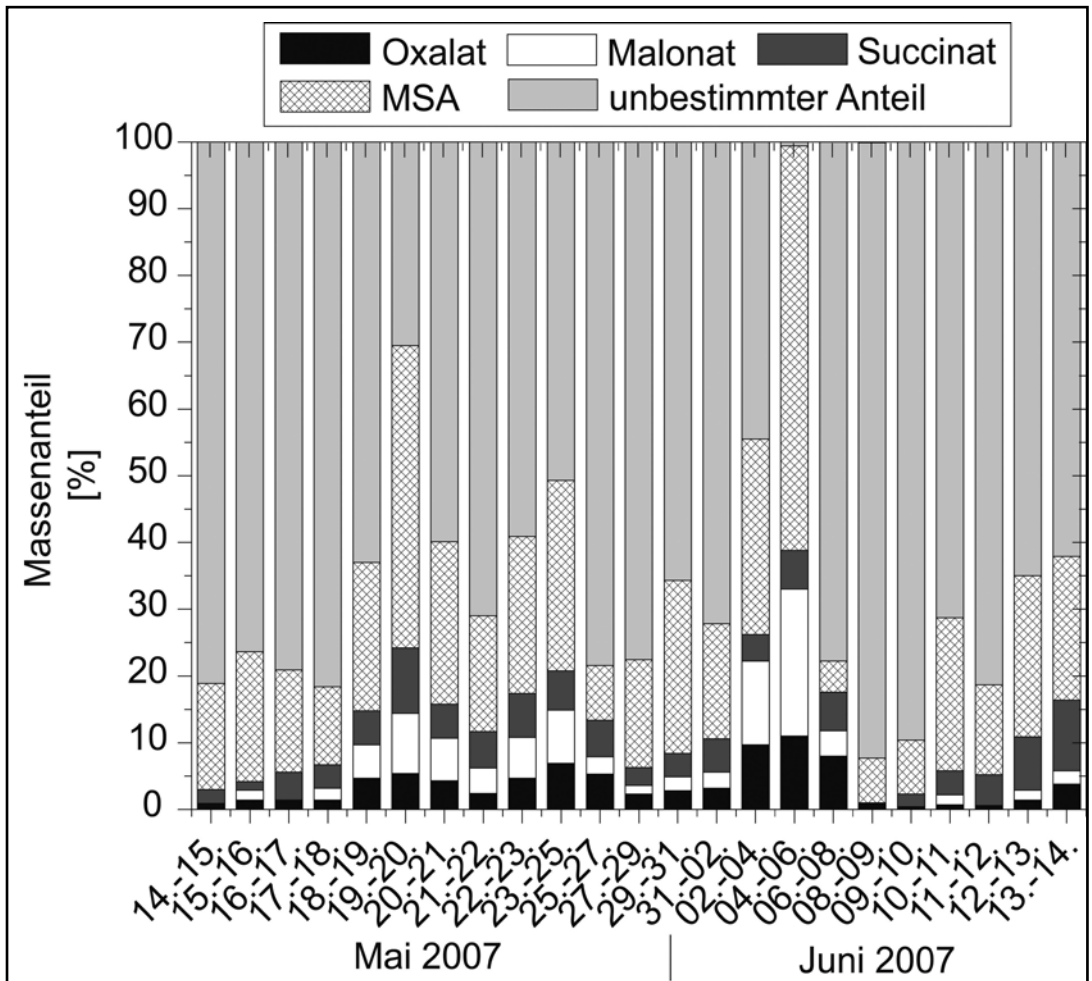


Abb. 1.6-4: Relativer Anteil der niedermolekularen Carbonsäuren Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure (Succinylsäure) und Methansulfonsäure (MSA) zum gesamten organischen Kohlenstoff der Partikelfraktion PM1.2 ($d_p < 1,2 \mu m$).

trockene Deposition in den subtropischen Nordatlantik eingetragen werden. Erhöhte Partikelmassekonzentrationen sind im Allgemeinen ein Zeichen für erhöhte Staub-Konzentrationen an der Forschungsstation. Der saisonale Verlauf der gemessenen Partikelkonzentrationen zeigt, dass besonders in den Wintermonaten November bis Januar erhöhte Konzentrationen an der Station gemessen wurden (Abb. 1.6-5).

Abhängig von der Region setzen sich Staubpartikel im Wesentlichen aus Sedimentgestein zusammen und enthalten daher große Mengen an Silizium, Aluminium, Eisen und Calcium. In Abb. 1.6-3b ist die Zusammensetzung einer Aerosolprobe abhängig von der Partikelgröße aus dem Winter 2007 dargestellt. In dieser Zeit wurde ein Sandsturm in der Sahara beobachtet, der als wahrscheinliche Quelle für den detektierten Staub in Frage kommt.

Die detektierte Staubmenge in der Winter-, aber auch der Sommerprobe ist die Summe der Metallfraktion und des unbestimmten Anteils, der einen nicht ex-

akt bestimmbar, jedoch berechenbaren Wasseranteil enthält.

Man muss darauf hinweisen, dass dieser unbekannte Anteil auch einen nicht exakt bestimmten, jedoch berechenbaren Anteil an Wasser enthält. Aus der Darstellung lässt sich ableiten, dass der wesentliche Staubanteil in Partikelgrößenbereichen $> 0,42 \mu\text{m}$ zu finden ist. Aber auch in sehr kleinen Größenbereichen werden noch beachtliche Mengen an Staub nachgewiesen. Neben den Hauptelementen der Erdkruste enthält Mineralstaub eine große Menge an Metallen. In Abb. 1.6-6 ist der Vergleich gemittelter Proben mit geringem Staubanteil (Abb. 1.6-6a) gegenüber Proben mit hohem Staubanteil (Abb. 1.6-6b) dargestellt. Man erkennt, dass neben Calcium auch Eisen in größeren Mengen in den transportierten Staubpartikeln enthalten ist.

Eisen liegt in den Partikeln hauptsächlich in seiner nicht wasserlöslichen Form, dem Eisen(III) vor. In Gegenwart von UV-Strahlung können die Eisen(III)-Verbindungen zu Eisen(II)-Verbindungen über verschie-

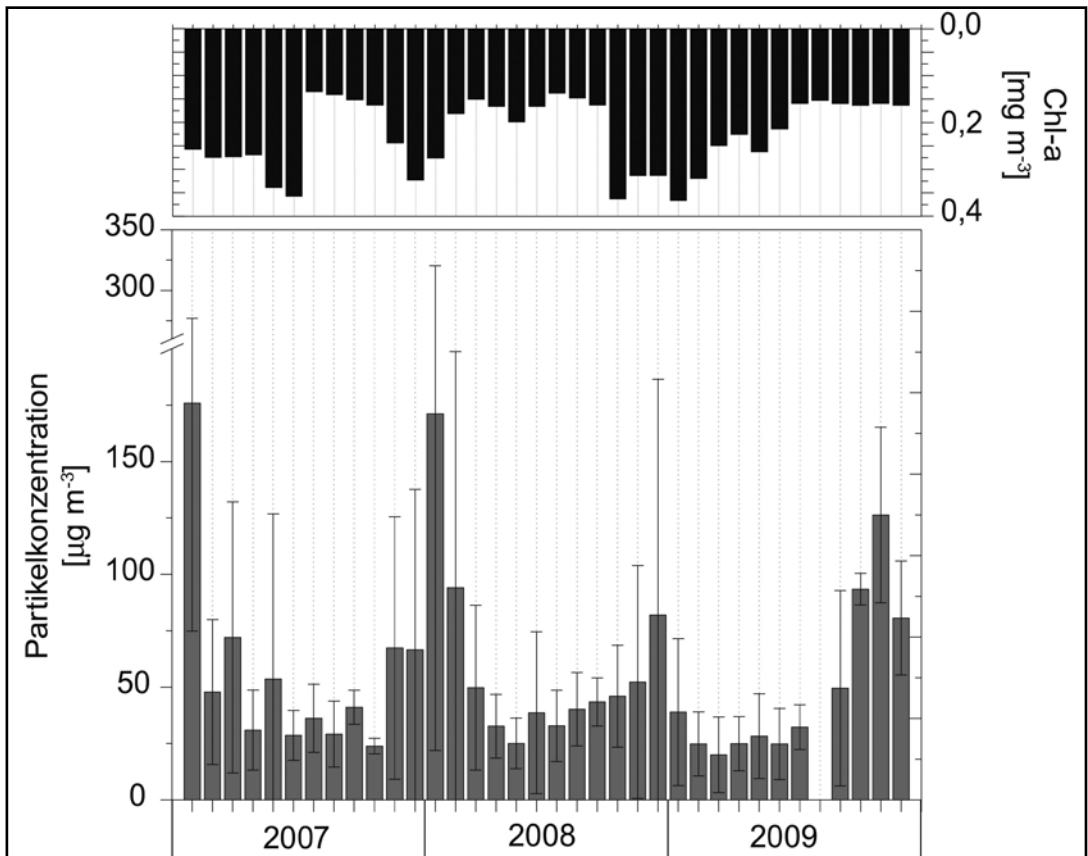


Abb. 1.6-5: Monatsmittel der gemessenen Partikelkonzentrationen von PM10 Aerosolproben (Partikel $<10\mu\text{m}$) gesammelt an der atmosphärischen Station (graue Balken) und der Chloophyll-a (Chl-a) Konzentrationen um die Kapverdischen Inseln ($12.5\ 20.5^\circ\text{N} / 20.5\ 28.5^\circ\text{W}$) ermittelt anhand von Satellitendaten (schwarze Balken) (MODIS-Aqua und SeaWiFS; Nasa Giovanni).

dene photochemische Prozesse umgewandelt werden. Die Staubdeposition stellt daher eine wesentliche Quelle für den Mikronährstoff Eisen in der marinen Umwelt dar. Jährlich werden rund 15,5 Tg Eisen in den Ozean eingetragen, von denen nur etwa 0,15 Tg löslich vorliegen. Durch den Eiseneintrag kann die Primärproduktion erhöht werden, da Eisen ein für die Stickstoff-Fixierung limitierender Faktor für das Phytoplankton ist. Eine mögliche Einflussnahme der Deposition auf die marine Bioproduktion um die Kapverdischen Inseln kann aus der Abb. 1.6-5 abgeleitet werden. Während der Jahreswechsel 2007/08 und 2008/09 wurde vermehrt Staub in den Wasserkörper eingetragen, gleichzeitig erhöhte sich die Algenkonzentration im Oberflächenwasser, was erhöhte Chlorophyll-a-Konzentrationen belegen. Man muss darauf hinweisen, dass andere Faktoren wie der regionale Auftrieb von Tiefenwasser ebenfalls Einfluss auf die Produktivität gehabt haben könnten.

Schlussbetrachtung

Der Austausch zwischen den Ozeanen und der angrenzenden Atmosphäre ist ein Schlüsselprozess im globalen Klimasystem und umfasst sowohl die Emission als auch die Deposition von Spurengasen und Aerosolpartikeln. Durch eine enge Kopplung zur marinen Biochemie spiegeln sich klimatische Veränderungen in atmosphärenrelevanten Prozessen wider. In welchem Umfang sich eine Klimaveränderung auf die wechselseitigen Interaktionen auswirkt, sollte durch weitere detaillierte Prozessuntersuchungen, durch Feld- und

Labormessungen sowie prozessnahe Modellierungen bis hin zur Vorhersagbarkeit charakterisiert werden.

Literatur

ATKINSON M.J. & CUET P. (2008): Possible effects of ocean acidification on coral reef biogeochemistry: topics for research. *Marine Ecology-Progress Series*, 373, 249-256.

CALDEIRA K. & WICKETT M.E. (2003): Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425 (6956), 365-365.

FACCHINI M.C., DECESARI S., RINALDI M., CARBONE C., FINESSI E., MIRCEA M., FUZZI S., MORETTI F., TAGLIAVINI E., CEBURNIS D. & O'DOWD C.D. (2008): Important Source of Marine Secondary Organic Aerosol from Biogenic Amines. *Environmental Science & Technology*, 42 (24), 9116-9121.

FACCHINI M.C., RINALDI M., DECESARI S., CARBONE C., FINESSI E., MIRCEA M., FUZZI S., CEBURNIS D., FLANAGAN R., NILSSON E.D., DE LEEUW G., MARTINO M., WOELTJEN J. & O'DOWD C.D. (2008): Primary submicron marine aerosol dominated by insoluble organic colloids and aggregates. *Geophysical Research Letters*, 35 (17).

FINLAYSON-PITTS B.J. & PITTS J.N. (1986): *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John-Wiley & Sons, New York. 993-999.

FORSTER P., RAMASWAMY V., ARTAXO P., BERNTSEN T., BETTS R., FAHEY D.W., HAYWOOD J., LEAN J., LOWE D.C., MYHRE G., NGANGA J., PRINN R., RAGA G., SCHULZ M. & VAN DORLAND R. (2007): Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Forth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate*; Cambridge, United Kingdom

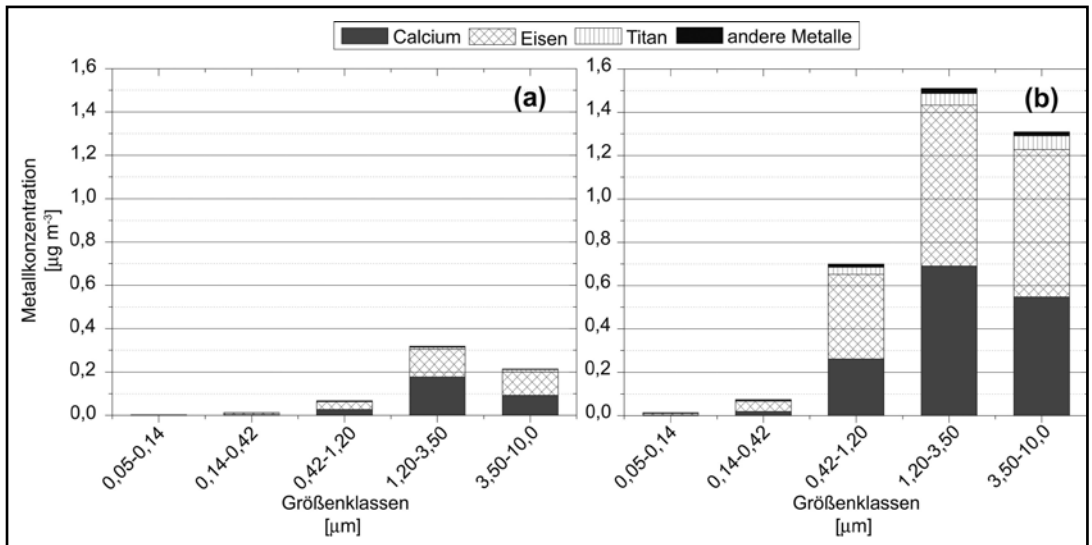


Abb. 1.6-6: Gemittelte Metalldichte als Funktion der Partikelgrößenklassen, gemessen in Proben mit (a) geringem Staubanteil und (b) hohem Staubanteil. Die Proben wurden in den Wintermonaten 2007 und 2008 an der CVAO gesammelt.

- and New York, NY, USA.
- GONG S.L., BARRIE L.A. & LAZARE M. (2002): Canadian Aerosol Module (CAM): A size-segregated simulation of atmospheric aerosol processes for climate and air quality models - 2. Global sea-salt aerosol and its budgets. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107 (D24), 13-1 - 13-14.
- HERRMANN H., MAJDIK Z., ERVENS B. & WEISE D. (2003): Halogen production from aqueous tropospheric particles. *Chemosphere*, 52 (2), 485-502.
- HOPKINS F.E., TURNER S.M., NIGHTINGALE P.D., STEINKE M., BAKKER D. & LISS P.S. (2010): Ocean acidification and marine trace gas emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107 (2), 760-765.
- JICKELS T.D., AN Z.S., ANDERSEN K.K., BAKER A.R., BERGAMETTI G., BROOKS N., CAO J.J., BOYD P.W., DUCE R.A., HUNTER K.A., KAWAHATA H., KUBILAY N., LAROCHE J., LISS P.S., MAHOWALD N., PROSPERO J.M., RIDGWELL A.J., TEGEN I. & TORRES R. (2005): Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science*, 308 (5718), 67-71.
- KAWAMURA K. & GAGOSIAN R.B. (1987): Implications of Omega-Oxocarboxylic Acids in the Remote Marine Atmosphere for Photooxidation of Unsaturated Fatty-Acids. *Nature*, 325 (6102), 330-332.
- KURTÉN T., LOUKONEN V., VEHKAMAKI H. & KULMALA M. (2008): Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 (14), 4095-4103.
- LECK C. & BIGG E.K. (2005): Biogenic particles in the surface microlayer and overlying atmosphere in the central Arctic Ocean during summer. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 57 (4), 305-316.
- LEWIS E.R. & SCHWARTZ S.E. (2004): Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements, and Models. *Geophysical Monograph 152*. American Geophysical Union, Washington DC, pp.
- MÖLLER D. (2003): *Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht*. Walter de Gruyter, Berlin. 66 pp.
- MÜLLER C., IINUMA Y., KARSTENSEN J., VAN PINXTEREN D., LEHMANN S., GNAUK T. & HERRMANN H. (2009): Seasonal variation of aliphatic amines in marine sub-micrometer particles at the Cape Verde islands. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (24), 9587-9597.
- MÜLLER K., LEHMANN S., VAN PINXTEREN D., GNAUK T., NIEDERMEIER N., WIEDENSOHLER A. & HERRMANN H. (2010): Particle characterization at the Cape Verde atmospheric observatory during the 2007 RHaMBLe intensive. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (6), 2709-2721.
- 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.
- ORR J.C., FABRY V.J., AUMONT O., BOPP L., DONEY S.C., FEELY R.A., GNANADESIKAN A., GRUBER N., ISHIDA A., JOOS F., KEY R.M., LINDSAY K., MAIER-REIMER E., MATEAR R., MONFRAY P., MOUCHET A., NAJJAR R.G., PLATTNER G.K., RODGERS K.B., SABINE C.L., SARMIENTO J.L., SCHLITZER R., SLATER R.D., TOTTERDELL I.J., WEIRIG M.F., YAMANAKA Y. & YOOL A. (2005): Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, 437 (7059), 681-686.
- RIEBESELL U., ZONDERVAN I., ROST B., TORTELL P.D., ZEEBE R.E. & MOREL F.M.M. (2000): Reduced calcification of marine plankton in response to increased atmospheric CO₂. *Nature*, 407 (6802), 364-367.
- SCHEPANSKI K., TEGEN I. & MACKE A. (2009): Saharan dust transport and deposition towards the tropical northern Atlantic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (4), 1173-1189.
- SIPILA M., BERNDT T., PETAJA T., BRUS D., VANHANEN J., STRATMANN F., PATOKOSKI J., MAULDIN R.L., HYVARINEN A.P., LIHAVAINEN H. & KULMALA M. (2010): The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science*, 327 (5970), 1243-1246.
- TURLEY C. (2008): Impacts of changing ocean chemistry in a high-CO₂ world. *Mineralogical Magazine*, 72 (1), 359-362.
- YU F.Q. (2006): Effect of ammonia on new particle formation: A kinetic H₂SO₄-H₂O-NH₃ nucleation model constrained by laboratory measurements. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111 (D1).
- ZHANG R.Y., SUH I., ZHAO J., ZHANG D., FORTNER E.C., TIE X.X., MOLINA L.T. & MOLINA M.J. (2004): Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids. *Science*, 304 (5676), 1487-1490.
- ZHUANG G.S., YI Z., DUCE R.A. & BROWN P.R. (1992): Link between Iron and Sulfur Cycles Suggested by Detection of Fe(II) in Remote Marine Aerosols. *Nature*, 355 (6360), 537-539.

Dr. Conny Müller

Dr. K. Wadinga Fomba

Prof. Dr. Hartmut Herrmann

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung

Permoserstr. 15 - 04318 Leipzig

herrmann@tropos.de