

**Windkanalstudien zum Graupelwachstum
und Bestimmung von
Retentionskoeffizienten verschiedener
Spurengase
während der Bereifung**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik der
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

von

Nadine von Blohn
geboren in Kusel

Mainz, 17. Dezember 2014

D77 - Mainzer Dissertationen

Datum der mündlichen Prüfung: 22. Mai 2015

Zusammenfassung

Am vertikalen Windkanal der Johannes Gutenberg-Universität Mainz wurden physikalische und chemische Bereifungsexperimente durchgeführt. Dabei lagen die Umgebungstemperaturen bei allen Experimenten zwischen etwa -15 und -5 °C und der Flüssigwassergehalt erstreckte sich von $0,9$ bis etwa $1,6 \text{ g m}^{-3}$, typische Bedingungen für Mischphasenwolken in denen Bereifung stattfindet. Oberflächentemperaturmessungen an wachsenden hängenden Graupelpartikeln zeigten, dass während der Experimente trockene Wachstumsbedingungen herrschten.

Zunächst wurde das Graupelwachstum an in einer laminaren Strömung frei schwebenden Eispartikeln mit Anfangsradien zwischen 290 und $380 \mu\text{m}$, die mit flüssigen unterkühlten Wolkentröpfchen (mit Radien zwischen 6 und $20 \mu\text{m}$) bereift wurden, studiert. Ziel war es, den Kollektionskern aus der Massenzunahme des bereiften Eispartikels und dem mittleren Flüssigwassergehalt während des Wachstumsexperimentes zu bestimmen. Die ermittelten Werte für die Kollektionskerne der bereiften Eispartikel erstreckten sich von $0,9$ bis $2,3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ in Abhängigkeit ihres Kollektorimpulses (Masse \cdot Fallgeschwindigkeit des bereifenden Graupels), der zwischen $0,04$ und $0,10 \text{ g cm s}^{-1}$ lag. Bei den Experimenten zeigte sich, dass die hier gemessenen Kollektionskerne höher waren im Vergleich mit Kollektionskernen flüssiger Tropfen untereinander. Aus den aktuellen Ergebnissen dieser Arbeit und der vorhandenen Literaturwerte wurde ein empirischer Faktor entwickelt, der von dem Wolkentröpfchenradius abhängig ist und diesen Unterschied beschreibt. Für die untersuchten Größenbereiche von Kollektorpartikel und flüssigen Tröpfchen können die korrigierten Kollektionskernwerte in Wolkenmodelle für die entsprechenden Größen eingebunden werden.

Bei den chemischen Experimenten zu dieser Arbeit wurde die Spurenstoffaufnahme verschiedener atmosphärischer Spurengase (HNO_3 , HCl , H_2O_2 , NH_3 und SO_2) während der Bereifung untersucht. Diese Experimente mussten aus technischen Gründen mit hängenden Eispartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), dendritischen Eiskristallen (etwa 5 mm Länge) und Schneeflocken (etwa $10 - 15 \text{ mm}$ Durchmesser), die mit flüssigen Wolkenlösungströpfchen bereift wurden, durchgeführt werden. Die Konzentrationen der Lösung, aus der die Wolkentröpfchen mit Hilfe von Zweistoffdüsen erzeugt wurden, lagen zwischen 1 und 120 mg l^{-1} . Für die Experimente mit Ammoniak und Schwefeldioxid wurden Konzentrationen zwischen 1 und 22 mg l^{-1} verwendet. Das Schmelzwasser der bereiften hängenden Graupel und Schneeflocken wurden ionenchromatographisch analysiert und zusammen mit der bekannten Konzentration der bereifenden Wolkentröpfchen konnte der Retentionskoeffizient für jeden Spurenstoff bestimmt werden. Er gibt die Menge an Spurenstoff an, die bei der Phasenumwandlung von flüssig zu fest in die Eisphase übergeht. Salpetersäure und Salzsäure waren nahezu vollständig retiniert (Mittelwerte der gesamten Experimente entsprechend $99 \pm 8\%$ und $100 \pm 9\%$). Für Wasserstoffperoxid wurde ein mittlerer Retentionskoeffizient von $65 \pm 17\%$ bestimmt. Der mittlere Retentionskoeffizient von Ammoniak ergab sich unabhängig vom Flüssigwassergehalt zu $92 \pm 21\%$, während

sich für Schwefeldioxid $53 \pm 10\%$ für niedrige und $29 \pm 7\%$ für hohe Flüssigphasenkonzentrationen ergaben. Bei einigen der untersuchten Spurenstoffe wurde eine Temperaturabhängigkeit beobachtet und wenn möglich durch Parametrisierungen beschrieben.

Abstract

Physical and chemical riming experiments were performed at the vertical wind tunnel facility of the Johannes Gutenberg University in Mainz. The ambient temperatures during the experiments were between -15 and -5°C with cloud liquid water contents lying between 0.9 and 1.6 gm^{-3} during all experiments. These conditions are typical for mixed-phase clouds where riming takes place. Surface temperature measurements of growing ice particles in the experimental section of the wind tunnel indicated that a dry growth regime prevailed during all experiments presented in this thesis.

At first the collision coalescence growth of single spherical ice particles having initial radii between 290 and $380\text{ }\mu\text{m}$ were studied while they were freely floated in a laminar flow containing a cloud of supercooled droplets with radii between 6 and $20\text{ }\mu\text{m}$. The aim of the experiments was to determine the collection kernel from the mass increase of the rimed graupel and the mean cloud liquid water content during the growth experiments. The determined collection kernels attained values between 0.9 and $2.3\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ depending on their collector momentums (mass * fall velocity of the riming graupel) which had values between 0.04 and 0.10 g cm s^{-1} . It was found that the collection kernels of ice particles determined in this study were higher than the collection kernels of liquid drops having the same momentum. To correct for this discrepancy, an empirical factor depending on the cloud droplet radii was obtained from the present results of this thesis as well as from literature data on earlier experiments. For the investigated size ranges of ice particles and droplets, these corrected collection kernels of ice particles could be incorporated in cloud models for the corresponding size ranges.

In the second part of this study retention coefficients of different atmospheric trace gases (nitric acid, hydrochloric acid, hydrogen peroxide, ammonia and sulfur dioxide) during riming were experimentally determined. In order to increase the collected rime mass which facilitated chemical analysis, these experiments were carried out with ice particle collectors (diameter of about 8 mm) captively floating at typical graupel terminal velocities and snowflakes (diameter between 10 mm and 15 mm) on a coarse meshed net. The trace species were present in the supercooled liquid droplets in concentrations from 1 to 120 mg l^{-1} . For the experiments with ammonia and sulfur dioxide the concentrations were between 1 and 22 mg l^{-1} . The melt water of the tethered graupel and snowflakes after riming was analysed by ion chromatography and the trace species concentration in the ice phase was determined. Together with the known liquid phase concentration the retention coefficients were calculated in terms of the amount of the species which remained in the ice phase after freezing. It was found that the highly soluble trace gases, nitric and hydrochloric acid, were retained nearly completely ($99 \pm 8\%$ and $100 \pm 9\%$, respectively) while for hydrogen peroxide a retention of $65 \pm 17\%$ was measured. For ammonia an average retention of $92 \pm 21\%$ was determined independently of liquid phase concentration while mean values for sulfur dioxide were $53 \pm 10\%$ at low liquid phase concentrations and $29 \pm 7\%$ at high liquid phase concentrations. Parameterizations derived from different experimental cases describe the retention coefficients as a function of temperature.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	v
1. Einleitung	1
1.1. Motivation	2
1.2. Bisherige Literaturergebnisse	4
1.2.1. Wachstum von Graupel	4
1.2.2. Retention von Spurenstoffen	5
1.3. Ziele und Inhalte dieser Arbeit	8
2. Theoretische Grundlagen	11
2.1. Physikalische Prozesse in Wolken	11
2.2. Graupelwachstum	15
2.2.1. Kollisionen zwischen einem sphärischen Kollektorpartikel und Wolkentröpfchen	15
2.2.2. Theoretische Berechnung des Kollektionskerns	16
2.3. Auswaschung von Spurengasen aus der Atmosphäre	18
2.3.1. Definitionen wichtiger Grundgrößen	21
2.3.2. Chemische Eigenschaften der untersuchten Spurengase	25
3. Verwendete Apparatur und Instrumente	33
3.1. Der vertikale Windkanal	33
3.2. CSASP - Bestimmung des Tropfenspektrums	37
3.3. Temperaturmessung mit Thermographie	39
3.4. Begehbare Kältekammer	39
3.5. Ionenchromatographie	40
3.5.1. Datenanalyse mit Chromeleon	44
3.5.2. Verwendete Ionenchromatographen	45
3.6. Bestimmung der H ₂ O ₂ -Konzentration	47

4. Experimente zum Graupelwachstum	49
4.1. Bestimmung des Wolkentropfenspektrums	49
4.2. Ermittlung der Wachstumsumgebung während der Experimente	51
4.3. Versuchsablauf	53
4.4. Bestimmung des Kollektionskerns	56
4.4.1. Massenzunahme des Eispartikels	57
4.4.2. Messung des Flüssigwassergehaltes	58
4.4.3. Bestimmung des Kollektorimpulses	59
4.5. Darstellung der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur	60
4.6. Tomographische Untersuchung einzelner Graupelkörner	70
4.6.1. Durchführung der Tomographie-Experimente	70
4.6.2. Ergebnisse der Graupel-Tomographie	70
5. Experimente zur Bestimmung der Retention	73
5.1. Versuchsablauf	73
5.1.1. Bereifen von Eispartikeln bzw. Graupelbereifung	75
5.1.2. Bereifen von Schneeflocken	76
5.1.3. Flüssigphasenkonzentrationen der Spurenstoffe	78
5.2. Chemische Analysen und Berechnungen	81
5.2.1. Berechnung des Retentionskoeffizienten bei der Bereifung von Eispartikeln und Schneeflocken	82
5.2.2. Der Effekt der Desorption vor der Bereifung	85
5.2.3. Schwefeldioxid und der Effekt der Schwefel-Oxidation	88
5.3. Darstellung der Ergebnisse der Retentionsexperimente	89
5.3.1. Retentionsergebnisse für Salpetersäure (HNO_3)	89
5.3.2. Retentionsergebnisse für Salzsäure (HCl)	91
5.3.3. Retentionsergebnisse für Wasserstoffperoxid (H_2O_2)	93
5.3.4. Retentionsergebnisse für Ammoniak (NH_3)	96
5.3.5. Retentionsergebnisse für Schwefeldioxid (SO_2)	100
5.4. Diskussion und Vergleiche mit Literaturwerten	103
6. Zusammenfassung aller Experimente und Ausblick	115
6.1. Zentrale Ergebnisse dieser Arbeit	116
6.1.1. Physikalische Experimente	116
6.1.2. Chemische Experimente	116
6.2. Diskussion der experimentellen Konzeption und Ausblick	119
A. Anhang	123
A.1. Berechnung der Messfehler	123
A.1.1. Fehler bei der Bestimmung der Temperatur	123
A.1.2. Fehler bei der Bestimmung der Geschwindigkeit	124
A.1.3. Fehler bei der Bestimmung der Anfangsmasse des Graupels	124
A.1.4. Fehler bei der Bestimmung der Endmasse des Graupels	126

A.1.5. Fehler bei der Bestimmung des Flüssigwassergehalts	127
A.1.6. Fehler bei der Bestimmung des Kollektionskerns	127
A.1.7. Fehler bei der Bestimmung des Kollektorimpulses	128
A.1.8. Fehler bei der Analyse mit dem IC	128
A.1.9. Fehler bei der Bestimmung des Verdampfungskorrekturfaktors	130
A.1.10. Fehler bei der Bestimmung des Retentionskoeffizienten	130
A.2. Messbeispiel zur Bestimmung des Retentionskoeffizienten inklusive Fehler	131
A.3. Symbolverzeichnis	134
A.4. Verwendete Messgeräte und Materialien	143
B. Daten der Experimente	145
B.1. Graupelwachstumsexperimente	145
B.2. Retentionsexperimente	146
C. Publikationen aus der vorliegenden Arbeit	157
Abbildungsverzeichnis	159
Tabellenverzeichnis	163
Literaturverzeichnis	165

Einleitung

Unsere Erdatmosphäre bildet ein sehr komplexes System aus Gasen, Aerosolpartikeln und Wasser in verschiedenen Phasen. Dabei versteht man unter Aerosolpartikeln die in einem Gas suspendierten meist festen Partikel, wie beispielsweise Staub, Rauch und Meersalz. Im Wesentlichen besteht die Luft, die wir atmen, aus ca. 78% Stickstoff, ca. 21% Sauerstoff und ca. 1% Argon, hinzu kommen noch einige Edelgase, wie z.B. Neon und Helium, deren Konzentrationen im *ppm*-Bereich liegen. Neben diesen permanenten Bestandteilen unserer Atmosphäre gibt es eine Reihe von Spurengasen, deren Konzentrationen (in der Regel im *ppb* bis *ppm*-Bereich) und Lebensdauern starken zeitlichen und räumlichen Schwankungen unterworfen sind (Roedel, 2011). Wasserdampf ist eines der bedeutungsvollsten atmosphärischen Spurengase für Strahlungsbilanz und hydrologische Zyklen. Dank der thermodynamischen Gegebenheiten auf unserem Planeten kann Wasser in allen drei Aggregatzuständen in unserer Atmosphäre vorkommen.

Wolken haben einen großen Einfluss auf physikalische Prozesse und die Chemie in der Troposphäre. Sie transportieren Luft und Hydrometeore mit darin enthaltenen Spurengasen und stellen Oberflächen für die GPC (gas-to-particle conversion) und Reaktionen bereit. Außerdem haben sie Auswirkungen auf chemische Reaktionsraten, die auf Streuung und Absorption von Licht durch Hydrometeore in Wolken beruhen. Vor allem Gewitterwolken spielen eine wichtige Rolle, da sie komplexe konvektive Muster aufweisen und viele unterschiedliche Typen von Hydrometeoriten verschiedener Größe beinhalten. Aufgrund ihrer Dynamik, Mikrophysik und Chemie nehmen sie Einfluss auf chemische Konzentrationen und Verteilungen von Spurenstoffen in der Troposphäre und stellen eine Quelle für die Belastung des Ökosystems am Erdboden dar (Stuart, 2002).

1.1. Motivation

Niederschlag wird in troposphärischen Mischphasenwolken, in denen Eispartikel und unterkühlte Wolkenröpfchen gleichzeitig präsent sind, vorwiegend über die Eisphase ausgelöst. Eispartikel wachsen auf Kosten von flüssigen Wolkenröpfchen in den Wolken auf niederschlagsfähige Größen an. Dies geschieht zum einen über den Bergeron-Findeisen-Prozess, der auf *Diffusion von Wasserdampf* beruht. Der andere, wesentlich wichtigere Prozess, der für das Wachstum von Wolkenröpfchen verantwortlich ist, ist die *Bereifung*. Bei der für diese Arbeit wichtigen Bereifung sammeln Eispartikel flüssige unterkühlte Wolkenröpfchen auf, die dann an dem sogenannten Kollektor-Eispartikel festfrieren. Dieser Prozess ist besonders effizient, so dass sich auf diese Weise Graupel und große Hagelsteine bilden können. Im Theoriekapitel 2 wird genauer auf diese Prozesse in Wolken eingegangen.

Da die Eisphase immer noch nicht genau verstanden und in Wolkenmodellen nur mit Annahmen von flüssigen Bedingungen eingebaut wird, ist die Kenntnis von Wachstumsraten von Eispartikeln von immenser Wichtigkeit, um realistische Resultate zu erhalten. Diese experimentellen Daten sind vor allem bedeutende Parameter für Wolkenmodelle, die Niederschlag und Strahlungseffekte simulieren.

Ein weiterer Bereich der immer noch nicht verstandenen Prozesse in Wolken, umfasst die wechselseitige Beeinflussung von Hydrometeoren in der Eisphase (wie Eis-/Schneekristalle, Graupel und Hagel), im Folgenden Eis-Hydrometeore genannt, mit Chemikalien. Die Eisphase einer Mischphasenwolke weist eine sehr große Variation an Größen, Formen und Strukturen der eben genannten Kategorien auf. Chemische Interaktionen mit Eis-Hydrometeoren beinhalten Transfers zwischen Gas- und Eisphase, wie z.B. Adsorption/Desorption, Retention, Oberflächenreaktionen und Reaktionen mit dem gesamten Hydrometeor. Solche Eis-Hydrometeore stellen Oberflächen zur chemischen Phasenumwandlung und Reaktionen zur Verfügung und unterstützen den chemischen Transport von Stoffen von der Troposphäre zum Erdboden durch Auswaschung und Niederschlag.

In Modellstudien werden die Interaktionen mit flüchtigen Chemikalien und Eis-Hydrometeoren immer noch oft ignoriert oder sehr stark vereinfacht angenommen. Modellsimulationen, die eingeschränkte Interaktionen zwischen flüchtigen Chemikalien und Eis-Hydrometeoren untersuchten haben gezeigt, dass ein erheblicher Einfluss auf die Verteilung und Deposition von chemischen Spurenstoffen existiert (Stuart, 2002).

Um die ablaufenden chemischen Prozesse in einer Wolke zu untersuchen und zu simulieren, ist es wichtig zu verstehen, wie sich Hydrometeore in einer Wolke verhalten, d.h. wie sie untereinander und mit Chemikalien in der Wolke reagieren.

Einer der wichtigsten Vorgänge in einer Mischphasenwolke ist die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Bereifung. Dabei können wasserlösliche Spurengase, die in der Atmosphäre in der flüssigen Phase präsent sind, durch die sogenannte Retention beim Übergang von der flüssigen Phase in die Eisphase in dem Eis verbleiben. Dieser

Prozess wird durch den Retentionskoeffizienten charakterisiert, der die Menge des Spurenstoffes beschreibt, die während der Bereifung in die Eisphase übergeht. Er ist unter anderem abhängig von der Art des gelösten Spurenstoffes. Die Kenntnis dieser unterschiedlichen Retentionskoeffizienten ist bedeutend, um sie beispielsweise in Chemietransportmodelle zu integrieren und so realitätsnahe Ergebnisse zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit ist aufgeteilt in einen physikalischen Teil, in dem das Graupelwachstum untersucht wurde, und einen chemischen Teil, in dem die Retentionskoeffizienten unterschiedlicher Spurengase bestimmt wurden.

Die Experimente zu dieser Arbeit sollten unter Bedingungen durchgeführt werden, annähernd wie sie auch in der realen Atmosphäre herrschen. Deswegen wurden Eispartikel im Mainzer vertikalen Windkanal frei ausgeschwebt. Stromaufwärts wurde eine Wolke aus flüssigen kleinen Wolkentröpfchen generiert, die sich mit dem Luftstrom bewegten. Beim Aufprall der Tröpfchen auf dem in der Experimentierstrecke des Windkanals frei ausgeschwebten Eispartikel froren sie fest. Auf diese Weise wuchs das Eispartikel durch Bereifung an. Um dieses Graupelwachstum zu beschreiben wurde der sog. Kollektionskern, ein für die Modellierung kritischer Parameter, experimentell bestimmt.

Außerdem wurden während der Graupelwachstumsexperimente zu der vorliegenden Arbeit gewachsene Graupel eingefangen und am Paul Scherrer Institut in Villigen (PSI) tomographisch untersucht.

Bei den chemischen Experimenten war es aus technischen Gründen nicht möglich, frei ausgeschwebte Partikel zu untersuchen, so wurden diese Experimente an frei hängenden und mit der Fallgeschwindigkeit angeströmten Eispartikeln und Schneeflocken durchgeführt. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass die Größe des Ventilationkoeffizienten während des Bereifungsprozesses realitätsnah war. Aus diesen Experimenten und der nachfolgenden Analyse des Schmelzwassers der bereiften Proben wurden präzisere Werte für die Retentionskoeffizienten erwartet, als sie in der Literatur zu finden sind. Die in der Kanalströmung hängenden Eispartikel und Schneeflocken wuchsen durch Bereifung an, d.h. durch das Einsammeln von unterkühlten Wolkentröpfchen, die gelöste Spurengase enthielten, mit Radien zwischen 10 und 20 μm . In der vorliegenden Arbeit wurden Salpetersäure (HNO_3), Salzsäure (HCl), Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Ammoniak (NH_3) und Schwefeldioxid (SO_2) als Spurenstoffe untersucht. Für sehr gut lösliche Spurengase wie HNO_3 und HCl , die als erstes untersucht wurden, wurden Retentionskoeffizienten in der Nähe von 100% erwartet. Auf diese Weise konnten Resultate aus früheren Arbeiten bestätigt, die experimentelle Verifikation für diese Untersuchungen getestet und Fehler analysiert werden. Danach wurde H_2O_2 untersucht, für das in der Literatur sehr abweichende Werte für Retentionskoeffizienten existieren. Darauf folgend wurden zusätzlich NH_3 und SO_2 im Rahmen von zwei Diplomarbeiten studiert (Details siehe Nölscher (2009) und Jost (2012)).

Diese Arbeit liefert somit einen für die Bereifung der Eispartikel wichtigen Wert für den Kollektionskern und einen Vergrößerungsfaktor, der die Erhöhung des Kollekti-

onskerns von Eisparkeln im Vergleich zum Kollektionskern rein flüssiger Kollektoren in Abhängigkeit der bereifenden Wolkentröpfchenradien beschreibt. Mit Hilfe von Thermographie- und Thomographie-Experimenten wurde untersucht unter welchen Wachstumsbedingungen die am Windkanal durchgeführten Versuche stattfanden. Außerdem werden die unterschiedlichen Retentionskoeffizienten der untersuchten Spurenstoffe (HNO_3 , HCl , H_2O_2 , NH_3 und SO_2) vorgestellt, deren Kenntnis wichtig ist, um die Eisphase in Wolkenchemiemodellen zu berücksichtigen.

1.2. Bisherige Literaturergebnisse

Um einen kleinen Überblick zum Thema Bereifung zu geben, werden im Folgenden die bisherigen Literaturergebnisse zusammengefasst. Hierzu wird zunächst auf das Graupelwachstum und somit den Kollektionskern eingegangen. Danach werden Literaturbeiträge über Retentionskoeffizienten der hier untersuchten Spurenstoffe vorgestellt. Eine ausführliche Diskussion mit direktem Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse ist in den jeweiligen Abschnitten 4.5 und 5.4 zu finden.

1.2.1. Wachstum von Graupel

Um Graupelwachstum und Niederschlagsraten abschätzen zu können ist es wichtig, den sogenannten Kollektionskern von Eisparkeln und bereifenden flüssigen Wolkentröpfchen zu kennen (Khain et al., 1999).

Die einzigen in der Literatur existierenden Experimente, um Kollektionskerne von frei schwebenden Graupeln zu bestimmen, wurden von Pflaum und Pruppacher (1979) durchgeführt. Experimentelle Untersuchungen zum Wachstum von konischen Graupeln wurden von Cober und List (1993) unternommen. Aus Mangel an ausreichenden experimentellen Daten wird in den meisten Wolkenmodellen angenommen, dass die Kollisionseffizienzen von flüssigen Wolkentröpfchen und Eisparkeln die gleichen Werte besitzen wie Kollisions- und Koaleszenzeffizienzen von flüssigen Tropfen untereinander (siehe z.B. Khain und Sednev (1996), Khain et al. (1999) und Simmel und Wurzler (2006)). In einem neueren Artikel von Saleeby und Cotton (2008) wurden die Graupelwachstumseffizienzen von Cober und List (1993) verwendet.

Die Dichte von Graupelparkeln unterscheidet sich von der Dichte flüssiger Tröpfchen gleicher Größe oder Masse. Hinzu kommt, dass die Hafteffizienzen (“sticking efficiencies“) für Kollisionen von Eisparkeln mit Tropfen und für Kollisionen von Tropfen untereinander, unterschiedlich sind. Außerdem variieren die Graupeldichten sehr stark von 0,05 bis $0,9 \text{ g cm}^{-3}$ (siehe Braham (1963), Zikmunda und Vali (1972), Locatelli und Hobbs (1974)), was an den unterschiedlichen Packungsdichten der gefrorenen Wolkentröpfchen auf den Eisparkeln liegt. Die Dichte der Graupelkörner ist von der Anzahl der eingeschlossenen Luftblasen abhängig und deswegen auch von

dem Wachstumsregime, d.h. ob trockenes oder feuchtes Wachstum vorliegt. Messungen von Carras und Macklin (1975) über die Anzahl und Größenverteilung von Luftblasen in Graupeln und Hagelkörnern zeigen, dass es während des trockenen Graupelwachstums, wenn die Wolkentröpfchen direkt bei der Kollision mit der Eisoberfläche festfrieren, viele aber kleinere Lufteinschlüsse gibt. Im Gegensatz dazu kommen beim feuchten Graupelwachstum weniger, aber größere Luftblasen vor. Eine Abschätzung der Gesamtmenge von Lufteinschlüssen pro Eisvolumen zeigt, dass im Allgemeinen während des feuchten Wachstums weniger Luft eingeschlossen wird als bei trockenem Wachstum. Aus diesem Grund ist auch die Dichte von Graupeln und Hagelkörnern bei feuchtem Wachstum größer als bei einer trockenem Wachstumsumgebung. Bei der Bereifung von kleinen Wolkentröpfchen auf einem Kollektoreispartikel wird latente Wärme frei die bewirkt, dass die Oberflächentemperatur des Eispartikels ansteigt. Bleibt die Oberflächentemperatur deutlich unter 0°C , so dass die Wolkentröpfchen direkt nach Kontakt festfrieren spricht man von einer trockenen Wachstumsumgebung. Feuchtes Wachstum liegt vor, wenn die Oberflächentemperatur des Kollektors um die 0°C erreicht und die Wolkentröpfchen nach Aufprall zunächst noch in der flüssigen Phase bleiben und nicht sofort festfrieren.

Die Messungen von Pflaum und Pruppacher (1979) zur Bestimmung der Kollektionskerne von bereiften Graupelpartikeln wurden mit theoretisch berechneten Kollektionskernen von kollidierenden Tropfen, mit den gleichen Tropfengrößen und gleichem Impuls des Kollektortropfen, verglichen. Die Ergebnisse zeigten, dass es keine großen Unterschiede bei den untersuchten Tropfengrößen gab, z.B. für Kollektoreispartikel mit Radien von $150\ \mu\text{m}$ und $300\ \mu\text{m}$ und für kollidierende flüssige Wolkentröpfchen mit Radien entsprechend $10\ \mu\text{m}$ und $6\ \mu\text{m}$. Deswegen scheint es legitim zu sein, in diesen Größenbereichen Kollektionskerne von flüssigen Tropfen für Wolkenmodelle zu benutzen, wobei diese Anwendung für andere Tropfengrößen noch untersucht werden müsste. Es könnte jedoch durchaus der Fall sein, dass bei größeren Wolkentröpfchen, die mit dem Graupel kollidieren, die Kollektionskerne von flüssigen und festen Kollektor-Hydrometeoren unterschiedlich sind. In diesem Fall würde die Verwendung der flüssigen Kollektionskerne in Wolkenmodellen die Ergebnisse verfälschen.

1.2.2. Retention von Spurenstoffen

Mit Retention bezeichnet man den Vorgang, bei dem nur ein Teil eines in den flüssigen Tröpfchen gelösten Spurenstoffes während der Bereifung, d.h. während des Festfrierens eines flüssigen Wolkentröpfchens an einem Eispartikel, von der flüssigen in die feste Phase übergeht. Der Rest wird wieder in die Gasphase entlassen. Somit beeinflusst die Retention die Aufteilung der Spurenstoffe in den unterschiedlichen Phasen, Auswaschung, Lebenszeit und ihren Weg durch die Atmosphäre. Mit diesem Mechanismus greifen die Wolken fundamental in den Spurenstoffhaushalt der Atmosphäre ein. Als Beispiel ist H_2O_2 zu nennen, das vornehmlich in der unteren und mittleren Troposphäre produziert wird. Modellstudien zeigen jedoch, dass es auch in der Lage ist, die obere Troposphäre zu erreichen, wenn es während des

Gefrierprozesses in größeren Höhen wieder freigelassen wird (Mari et al., 2000). Der HO_x Haushalt wird somit maßgeblich durch eine vollständige Auswaschung von H_2O_2 in hochreichenden konvektiven Wolken, wegen der guten Löslichkeit, oder durch teilweise Entlassung in die Gasphase während der Eisbildung beeinflusst (z.B. Prather und Jacob (1997)). Modellsimulationen zeigten, dass Retentionskoeffizienten von sehr löslichen Spurengasen für die Auswaschung und Wiederverteilung in der oberen Troposphäre entscheidend sind (Salzmann et al., 2007).

Feldmessungen zeigten, dass größere Mengen von Spurenstoffen in bereiften Schneeproben vorkamen als in nicht bereiften. Dies unterstreicht die Bedeutung der Bereifung für die Chemie in Mischphasenwolken (siehe z.B. Borys et al. (1988), Collett et al. (1991), Harimaya und Nakai (1999)). Laboruntersuchungen unterstützen diese Schlussfolgerung, da Spurengase wie SO_2 , HNO_3 , HCl und NH_3 von Eiskristallen in geringeren Mengen aufgenommen werden als von Wassertropfen (z.B. Mitra et al. (1990), Diehl et al. (1995), Diehl et al. (1998), Hoog et al. (2007)). Daraus lässt sich folgern, dass die Bereifung möglicherweise der dominierende Prozess ist, um diese Spurengase in der Eisphase einzuschließen.

Der Retentionskoeffizient wird zum Einen von physikalischen Faktoren, wie Tröpfchengröße, Flüssigwassergehalt, Temperatur und Ventilation beeinflusst. Zum Anderen ist er abhängig von chemischen Charakteristiken der Spurengase, wie Löslichkeit und Dissoziation (Stuart und Jacobson, 2003, 2004). Sie weisen darauf hin, dass die dimensionslose effektive Henry-Konstante

$$H^* = \beta K_H \mathcal{R} T \quad (1.1)$$

ein maßgeblicher Faktor ist. In Gleichung 1.1 stellt \mathcal{R} die universelle Gaskonstante (in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T die Temperatur (in K) und K_H die Henry-Konstante (in Matm^{-1}) für die Aufteilung der Spurenstoffe in Wasser und Gasphase ohne Berücksichtigung der Dissoziation dar. Der Verstärkungsfaktor β (oder auch Dissoziationsfaktor) beschreibt die Dissoziation und gibt die Gesamtmenge des gelösten Stoffes in der flüssigen Phase an. Eine größere effektive Henry-Konstante für die Lösung eines Stoffes impliziert eine proportional geringere effektive Umkehrreaktionsrate, was einen langsameren Ausstoß des gelösten Stoffes aus der Flüssigphase bedeutet. In Stuart und Jacobson (2003) wird gezeigt, wie die Retention von dem Verhältnis zwischen der Ausstoßzeit-Konstanten τ_{exp} (die charakteristische Zeit, die der gelöste Stoff braucht, um aus dem Tropfen zu entweichen) und der Gefrierzeit-Konstanten τ_{frz} (die charakteristische Gefrierzeit für den Tropfen) abhängt. Die explizite Darstellung der Henry-Konstanten und die Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der effektiven Henry-Konstanten ist in Stuart und Jacobson (2003) zu finden und in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 2.3 genauer erklärt.

Basierend auf einem theoretischen Modell folgerten Stuart und Jacobson (2003, 2004), dass eine Retention von fast 100% bei Stoffen mit hohen effektiven Henry-Konstanten zu erwarten ist, wie z.B. bei HCl ($H_{\text{HCl}}^* = 4,4 \cdot 10^{15}$ bei $pH = 4$ und $T = 0^\circ\text{C}$) und

HNO_3 ($H_{\text{HNO}_3}^* = 1 \cdot 10^{13}$ bei $pH = 4$ und $T = 0^\circ\text{C}$). Stark lösliche Gase, wie HNO_3 und HCl , sind also fast vollständig im Wasser dissoziiert, so dass Ionen es kaum schaffen die flüssige Phase zu verlassen. Dies führt zu einer hohen Retention dieser Gase. Im Vergleich dazu sind die schwächer löslichen Gase NH_3 oder SO_2 nicht so stark im Wasser dissoziiert, während H_2O_2 zum Beispiel nicht dissoziiert sondern nur in Wasser gelöst ist. Für diese drei genannten Spurengase würde man eher eine niedrige Retention während der Bereifung erwarten. So fallen für Stoffe mit einer geringeren effektiven Henry-Konstante (z.B. H_2O_2 , NH_3 und SO_2) andere Faktoren, wie Flüssigwassergehalt und Ventilation, ins Gewicht.

Die hier als Beispiele genannten Spurenstoffe wurden auch in früheren Laboruntersuchungen studiert, die jedoch zu großen Diskrepanzen führten. Zum Beispiel haben Iribarne et al. (1983) eine Retention von 25% für SO_2 gemessen, während Lamb und Blumenstein (1987) lediglich eine Retention von 3 – 14% bestimmten. Später fanden Iribarne et al. (1990) sogar für SO_2 einen größeren Retentionskoeffizienten von 60%. Nach Stuart und Jacobson (2003, 2004) müsste die Retention von SO_2 geringer sein als die der anderen genannten Spurengase, da es mit $H_{\text{SO}_2}^* = 1,8 \cdot 10^4$ die kleinste effektive Henry-Konstante aufweist.

Im Falle von H_2O_2 bestimmten Iribarne und Pyshnov (1990) einen Retentionskoeffizienten von 100%, wohingegen Snider et al. (1992) eine Retention von 25% und Snider und Huang (1998) von 5% erhielten. Die von den Autoren angegebenen Ungenauigkeiten für die Messungen lagen unter 10% der Absolutwerte. Demnach könnten die sehr großen Abweichungen der Retentionskoeffizienten auf die Unterschiede bei den stellenweise nicht sehr realitätsnahen experimentellen Bedingungen zurückzuführen sein. Manche Untersuchungen wurden in Wolkenkammern mit Impaktorzyklindern oder rotierenden Stangen als Bereifungsobjekte durchgeführt. Bei anderen Experimenten wurden flache Kollektor-Oberflächen benutzt. In manchen Fällen wurde auch die bereifte Oberfläche ventiliert, d.h. mit Luft angeströmt, um die reale Ventilation eines Graupels zu simulieren.

Ammoniak ist durch eine gute Wasserlöslichkeit charakterisiert (Henry-Konstante $K_{H,\text{NH}_3} = 221,4 \text{Matm}^{-1}$ bei 0°C , siehe Edwards et al. (1978)) und deswegen ein Hauptvertreter der Basen in der Atmosphäre. Aus diesem Grund wird angenommen, dass NH_3 im Säure-Base-Haushalt von Wolken- und Regenwasser eine wesentliche Rolle spielt (Warneck, 2000). Es wird von flüssigen Wolkentropfen effizient aufgenommen (siehe Hannemann et al. (1995, 1996)) jedoch nur in kleinen Mengen von Eiskristallen (Hoog et al., 2007). Aus diesem Grund kann man für die Auswaschung von ammoniakhaltigen unterkühlten Wolkentropfen aus der Atmosphäre die Bereifung als möglichen dominierenden Prozess bezeichnen. Für eine quantitative Abschätzung ist das Wissen über die Retention von NH_3 in Eis während der Bereifung von wesentlicher Bedeutung. Nach Stuart und Jacobson (2003, 2004) müsste der Retentionskoeffizient von NH_3 (mit einer effektiven Henry-Konstante von $H_{\text{NH}_3}^* = 1,7 \cdot 10^9$) zwischen den Werten von 0,64 für H_2O_2 ($H_{\text{H}_2\text{O}_2}^* = 1,5 \cdot 10^7$) und 0,99 für HNO_3 ($H_{\text{HNO}_3}^* = 1,0 \cdot 10^{13}$) liegen.

In ihren Modellsimulationen und Vergleichen mit Literaturwerten kam Stuart (2002) in ihrer Dissertation zu folgenden wesentlichen Schlussfolgerungen:

- 1) Die Retention ist chemikalienspezifisch, da sie sehr von der effektiven Henry-Konstante abhängt (Chemikalien mit hohen effektiven Henry-Konstanten, wie HNO_3 , werden vollständig retiniert unter allen Bereifungsbedingungen). Mit kleiner werdender Henry-Konstanten verringert sich auch die Retention.
- 2) Für Chemikalien, die eine so geringe effektive Henry-Konstante aufweisen, dass ein messbarer Verlust während des Gefriervorgangs entsteht (wie z.B. SO_2 oder H_2O_2), ist die Retention größer, wenn sich direkt nach dem adiabatischen Gefrieren eine Eishülle bildet, als wenn sich keine Hülle ausbildet. Entsteht eine nicht geschlossene Eishülle oder Risse in der Eishülle, könnte die Retention deutlich erhöht sein. Dies gilt für Fälle ohne Bereifung.
- 3) Für Chemikalien, die maßgeblich in Wasser dissoziieren (wie z.B. SO_2 und NH_3), hängt die Retention sehr vom pH-Wert ab. Diese Abhängigkeit ist ebenfalls chemikalienspezifisch, da beispielsweise SO_2 mehr bei einem hohen pH-Wert retiniert wird, während NH_3 bei hohem pH-Wert eher verloren geht.
- 4) Für Chemikalien mit geringen effektiven Henry-Konstanten, mit messbaren Verlusten während des Gefriervorgangs, ist es sehr wahrscheinlich, dass Temperaturschwankungen, Tropfengröße und Fallgeschwindigkeit des Hydrometeors einen maßgeblichen Einfluss auf die Retention nehmen. Die Retention ist jedoch nicht sehr druckabhängig.
- 5) Die Retention nimmt mit sinkender Temperatur zu. Ihre Variation mit der Geschwindigkeit des Hydrometeors und Tropfengröße ist abhängig von dem limitierenden Massentransfer des gelösten Stoffes.

1.3. Ziele und Inhalte dieser Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, das Graupelwachstum unter weitgehend realen Bedingungen während der Bereifung durch kleine Wolkentröpfchen zu untersuchen. Die einzigen vergleichbaren Messungen wurden von Pflaum und Pruppacher (1979) für etwas kleinere Wolkentröpfchengrößen, 6 und 10 μm Radius, durchgeführt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden mit diesen verglichen und in die Ergebnisse von Cober und List (1993) eingebunden. Außerdem wurden Vergleiche mit neuen Messungen des Kollektionskerns mit kleinen hängenden Graupeln durchgeführt Mahnke (2014).

Zur Bestimmung der Oberflächentemperatur einer bereiften Eisoberfläche wurden Experimente mit einem Infrarot-Thermographen durchgeführt. Auf diese Weise sollte untersucht werden in welcher Wachstums Umgebung die Experimente stattfanden, d.h. trockenes oder feuchtes Wachstum.

Im chemischen Teil dieser Arbeit wurden Retentionskoeffizienten von den unterschiedlichen Spurengasen Salpetersäure, Salzsäure, Wasserstoffperoxid, Ammoniak und Schwefeldioxid untersucht.

In dem folgenden Kapitel 2 wird zunächst kurz auf die physikalischen Prozesse zur Niederschlagsbildung in Wolken eingegangen. Danach wird das Graupelwachstum mit den dazugehörigen Parametern diskutiert, besonders mit Bezug auf die Messungen. Im Anschluss wird die Chemie der Spurengase in der Atmosphäre behandelt und wichtige Grundgrößen definiert. Darauf folgt eine Besprechung der jeweiligen chemischen Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Spurengase. Kapitel 3 befasst sich mit der bei der Durchführung der Experimente verwendeten Apparatur und Instrumenten. Es werden unter anderem der vertikale Windkanal, die Temperaturmessung der Eisoberfläche und die HPLC-Analysemethoden vorgestellt. Die physikalischen Experimente zum Graupelwachstum sind in Kapitel 4 zusammengefasst. Zunächst wird der Versuchsablauf vorgestellt und die Methoden zur Messung und Berechnung des Kollektionskerns und des Kollektorimpulses erklärt. Die Ergebnisse der Experimente werden im Anschluss dargestellt und mit der Literatur verglichen. Um etwas mehr über die großen Variationen in den Graupeldichten zu erfahren wurden einzelne Graupelkörner tomographisch untersucht. Im Anschluss wird kurz darauf eingegangen bevor die Ergebnisse der Wachstumsexperimente schließlich zusammengefasst werden.

Die chemischen Experimente zur Bestimmung der Retentionskoeffizienten verschiedener Spurengase werden in Kapitel 5 vorgestellt. Es wird zunächst der Versuchsablauf und danach die chemischen Analysen mit Berechnungen allgemein erklärt. Darauf folgend werden die Ergebnisse für jeden Spurenstoff einzeln dargestellt und diskutiert. Am Ende dieses Kapitels werden die Ergebnisse im Überblick zusammengestellt und mit der Literatur verglichen.

In Kapitel 6 werden alle essentiellen Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten physikalischen und chemischen Experimente herausgestellt, die experimentelle Konzeption diskutiert und ein kurzer Ausblick gegeben.

Im Anhang A ist neben der Berechnung der Messfehler eine Beispielrechnung zur Bestimmung des Retentionskoeffizienten zu finden. Die einzelnen Ergebnisse der Experimente sind in Anhang B tabellarisch aufgelistet.

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel 2 werden theoretische Grundlagen behandelt, die den Hintergrund der Messungen und der zu untersuchenden Variablen bilden. Da die in dieser Arbeit untersuchten Mechanismen in Mischphasenwolken eine große Rolle spielen, werden zunächst die relevanten physikalischen und chemischen Prozesse allgemein geschildert. Danach wird genauer auf das Graupelwachstum und die Berechnung des Kollektionskerns eingegangen und darauffolgend die Chemie der untersuchten Spurengase in Zusammenhang mit den Retentionskoeffizienten der unterschiedlichen Spurenstoffe beschrieben.

2.1. Physikalische Prozesse in Wolken

In der Atmosphäre treten Wolken in diversen Formen, variierenden Höhen und unterschiedlichen Temperaturbereichen auf. Sie lassen sich grundsätzlich in drei Arten einteilen:

- Warme Wolken, in denen nur flüssige Wolkenröpfchen vorhanden sind.
- Eiswolken, in denen lediglich Eispartikel existieren.
- Mischphasenwolken, in denen sowohl flüssige Tropfen als auch Eispartikel zur gleichen Zeit im gleichen Luftvolumen koexistieren.

Damit sich in der Atmosphäre Wolken überhaupt bilden können, muss zunächst eine Grundvoraussetzung erfüllt sein. Es muss eine Mindestübersättigung des atmosphärischen Wasserdampfes herrschen, so dass eine Kondensation zu kleinen Wassertropfen oder kleinen Eispartikeln stattfinden kann. Eine solche Übersättigung kann auf unterschiedliche Weisen erreicht werden: durch Zufuhr von zusätzlichem Wasserdampf oder durch Abkühlung bei gleichbleibendem Wassergehalt der Luft (isobare oder adiabatische Abkühlung (Roedel, 2011)).

Wenn Übersättigung erreicht ist, kann Kondensation stattfinden. Dabei unterscheidet man grundsätzlich zwischen zwei Arten von Kondensation bzw. Nukleation:

- **Homogene Nukleation oder Kondensation**

In einem rein gasförmigen Medium treffen Dampfmoleküle zusammen und bilden ein Tröpfchen (statistisches Zusammentreffen). Dieser Prozess ist in der realen Atmosphäre kaum möglich, da hierzu sehr hohe Übersättigungen bis zu mehreren hundert Prozent erforderlich sind.

- **Heterogene Nukleation oder Kondensation**

Es sind Partikel, sog. Kondensationskerne, vorhanden, so dass hier Übersättigungen von wenigen zehntel Prozent ausreichen, um kleine Tröpfchen zu bilden. Der Kondensationskern stellt schon einen Anfangsradius für das sich bildende Wolkentröpfchen bereit und wird durch die polare Eigenschaft der Wassermoleküle direkt mit einer Wasserhaut benetzt.

Durch Kondensation wachsen die Wolkentröpfchen auf Radien in der Größenordnung von $10\mu m$ an. Typische Tropfenanzahlkonzentrationen, bei der in der realen Atmosphäre am häufigsten auftretenden heterogenen Kondensation liegen, bis auf einige Ausnahmen, bei wenigen hundert Tropfen pro cm^3 (Roedel, 2011).

Ein weiteres Wachstum auf größere, niederschlagsfähige Tropfen kann jedoch nicht von der Kondensation von Flüssigwasser allein bewirkt werden, da dieser Prozess zu langsam abläuft. Die Zeit spielt bei der Niederschlagsbildung eine große Rolle, da die Tropfen auf niederschlagsfähige Größen von einigen Zehntel mm und einigen mm Durchmesser anwachsen müssen bevor sie durch die Dynamik der Wolkenturbulenz und Einmischung trockener Luft bedingt wieder verdampfen. Bei der Bildung von Wolkentröpfchen nimmt die für die heterogene Kondensation benötigte Übersättigung in der Umgebungsluft wieder ab. Lediglich Tropfen, die groß genug angewachsen sind, können die Strecke von der Wolke bis zur Erdoberfläche überstehen.

Die beiden wichtigsten Prozesse für die Niederschlagsbildung sind dabei:

- die **Koaleszenz flüssiger Tropfen**, d.h. die größeren Tropfen in einer Wolke, die eine größere Fallgeschwindigkeit besitzen, sammeln auf ihrem Weg nach unten kleinere Tröpfchen mit einer geringeren Fallgeschwindigkeit auf und wachsen somit weiter an (Koagulation kleiner Tropfen zu größeren Tropfen). Im Allgemeinen läuft dieser Prozess nicht sehr schnell ab, vor allem die Anfangsphase ist sehr langsam. Lediglich bei großer Mächtigkeit der Wolken mit heftigen konvektiven Aufwinden, wie z.B. in tropischen Gewitterstürmen, kann die Flüssigwasserkoaleszenz zu großtropfigen, sehr ergiebigen Niederschlagsformen führen. In den mittleren Breiten führt dieser Prozess eher zu kleintropfigen und wenig ergiebigem Regen. In diesen Fällen gewinnt der folgende Prozess an Bedeutung.
- die **Eisphase** ist vor allem in höheren Breiten ein Initiator eines effektiven Prozesses. Im Folgenden wird näher darauf eingegangen.

Niederschlagsbildung über die Eisphase

Analog zu der heterogenen Kondensation sind auch bei der Bildung von Eispartikeln sog. Eiskeime notwendig, die als Oberflächen dienen, an denen sich Eiskristalle bilden und wachsen können. Völlig keimfreies Wasser kann bis zu einer Temperatur von -40°C unterkühlt werden, ohne zu gefrieren. Ähnlich wie bei den Kondensationskernen muss ein Partikel einige Bedingungen erfüllen, um als Eiskeim wirken zu können (wie z.B. eine gewisse Mindestanfangsgröße und chemisch-kristallographische Eigenschaften). Außerdem ist die Fähigkeit Eiskeime bilden zu können temperaturabhängig (Roedel, 2011). Aus diesen Gründen eignen sich nur wenige Partikel als Eiskeime, so sind Wolken-Kondensationskerne oftmals sogar ungeeignete Eiskeime.

Der Prozess, der effektiv Niederschlag in den mittleren Breiten begünstigt, ist der **Bergeron-Findeisen-Prozess**. Er beschreibt Eiskristallwachstum, das abhängig von der Koexistenz von Wasserdampf, unterkühlten Wolkentröpfchen und Eispartikeln bzw. Eiskristallen ist. Er basiert auf der Eigenschaft von Wasser, dass der Sättigungsdampfdruck über Eis geringer ist als über flüssigen unterkühlten Wolkentröpfchen. Eine Erklärung hierfür ist, dass Eispartikel eine feste Struktur haben, d.h. die einzelnen Wassermoleküle werden fester zusammengehalten als die Moleküle im flüssigen Tröpfchen. So ist es einfacher für die Wassermoleküle von dem flüssigen Tropfen zu entkommen als von der Eisoberfläche. Wenn also Luft gesättigt ist hinsichtlich flüssiger Tropfen (100% relative Feuchte), ist sie übersättigt hinsichtlich der Eispartikel (relative Feuchte $> 100\%$) (Lutgens und Tarbuck, 2010).

Betrachtet man eine Mischphasenwolke (bei Temperaturen von $< -10^{\circ}\text{C}$) sind Eispartikel von vielen tausend unterkühlten Wolkentröpfchen umgeben. Da die Luft ursprünglich gesättigt bezüglich Wasser war ist sie hinsichtlich Eis übersättigt. Aus diesem Grund sammeln die Eispartikel viel mehr Wasserdampfmoleküle auf, als sie durch Sublimation verlieren. Irgendwann ist der Wasserdampfgehalt so, dass noch Übersättigung über Eis, aber schon Untersättigung für Flüssigwasser besteht. Dann verdampfen die flüssigen Tropfen, während die Eispartikel oder Eiskristalle anwachsen.

Dieser Prozess ist genügend schnell, um Eispartikel und Eiskristalle in einer Wolke zu bilden. In manchen Fällen kommt es vor, dass ein Tröpfchen während des Gefrierprozesses auseinanderbricht in ein oder mehrere Eispartikel, die ebenfalls als Eiskeime wirken und wachsen können. Es ist auch möglich, dass beim Aufprall zweier Eispartikel mehrere Eispartikel entstehen. Die soeben erwähnten Prozesse sind sogenannte Sekundärprozesse zur Eiskeimbildung. Darauf wird jedoch im weiteren nicht genauer eingegangen.

Einmal gebildet können Eispartikel, wie analog zu der schon besprochenen Koaleszenz flüssiger Tropfen, unterkühlte Wolkentröpfchen aufsammeln, die direkt an der Eisoberfläche festfrieren und somit ein Wachstum des Eispartikels oder Kristalls bewirken. Dieser in Abbildung 2.1 schematisch dargestellte Vorgang wird **Bereifung** oder auch Akkretion genannt.

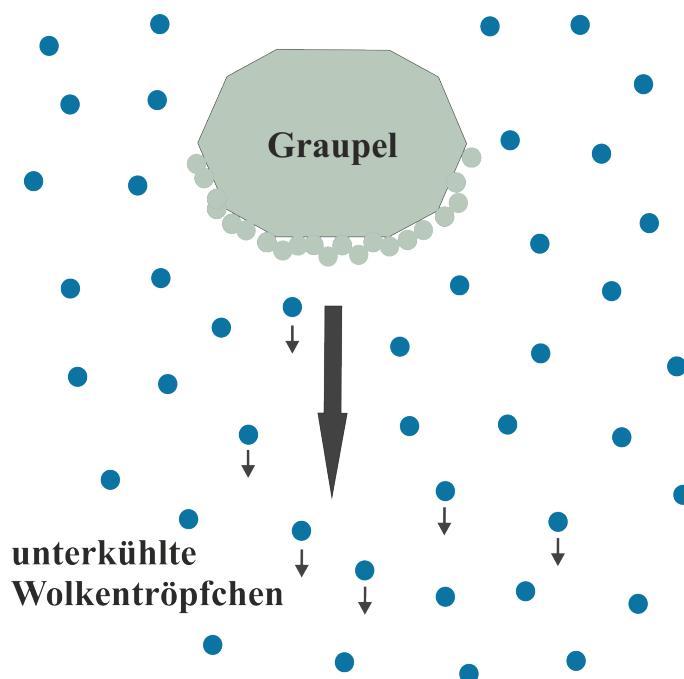


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Bereifung. Blaue Punkte: unterkühlte Wolkentröpfchen; hellgraue Punkte: die bei der Kollision mit dem Eispartikel bzw. Graupel angefrorenen Tröpfchen.

Im Allgemeinen ist die, auch für die vorliegende Arbeit wichtige, Bereifung ein sehr effektiver Prozess, sobald das Kollektor-Eispartikel eine gewisse Größe (von etwa $100\mu\text{m}$) erreicht hat. Der bevorzugte Temperaturbereich für die Bereifung in der realen Atmosphäre erstreckt sich von -15°C bis -8°C (Pruppacher und Klett, 2010). In diesem Temperaturbereich können hinreichend viele und große Eispartikel entstehen und sehr viele flüssige Wolkentröpfchen anwesend sein. In dem folgenden Abschnitt 2.2 wird genauer auf die Effizienzen und das aus der Bereifung resultierende Graupelwachstum eingegangen.

Des Weiteren gilt die Bereifung als der wichtigste Prozess zur Schadstoffauswaschung aus der Atmosphäre, da sich in den unterkühlten Wolkentröpfchen Spurenstoffe anlagern können (Borrmann, 2014). Durch die Graupel und Schneebildung sind große Oberflächen für die Spurenstoffaufnahme verfügbar und, da Schneeflocken eine sehr langsame Fallgeschwindigkeit besitzen, lange Expositionszeiten möglich. Daraus resultiert eine hohe Effizienz für die Spurenstoffaufnahme während der Bereifung. In Abschnitt 2.3 werden die chemischen Eigenschaften der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Spurenstoffe behandelt.

In einer Wolke ist es auch möglich, dass Eispartikel oder Eiskristalle andere Eispartikel einfangen und dann zusammenbleiben. Dieser Prozess wird Aggregation genannt

und kann unter Umständen zu großen Schneeflocken führen. Jedoch lassen sich über die Effizienzen nur schwer quantitative Aussagen treffen (Pruppacher und Klett, 2010).

2.2. Graupelwachstum

Im Folgenden werden die Berechnung des für das Graupelwachstum wichtigen Kollektionskerns erklärt und die unterschiedlichen Effizienzen während der Bereifung definiert.

2.2.1. Kollisionen zwischen einem sphärischen Kollektorpartikel und Wolkentröpfchen

Um zu bestimmen mit welcher Effizienz Wolkentröpfchen oder auch Eispartikel kollidieren werden vereinfachte Annahmen gemacht (Pruppacher und Klett, 2010). So erhält man ein einfaches physikalisches Modell, das sich auf zwei feste Kugeln reduziert, mit einer anfänglich großen vertikalen Trennung, die mit ihrer Gravitationskraft durch eine ruhige Umgebung fallen. Eine wichtige Größe, die bestimmt werden muss, ist der effektive Querschnitt bei einer Kollision zwischen zwei fallenden Kugeln mit unterschiedlichen Radien (siehe Abbildung 2.2). Daher ist es das Ziel y_c zu finden, die anfängliche Verschiebung des Zentrums der unteren kleineren Kugel mit Radius r_2 aus der vertikalen Mittelachse der oberen größeren Kollektor-Kugel mit Radius r_1 , so dass eine streifende Trajektorie entsteht. Demnach ist die *lineare Kollisions-Effizienz* (y_c/r_1) ein einfaches dimensionsloses Maß für das Stattfinden einer Kollision.

Die *Kollisions-Effizienz* E_{coll} ist definiert als das Verhältnis des eigentlichen Kollisionsquerschnittes (πy_c^2) zum geometrischen Querschnitt ($\pi(r_1 + r_2)^2$). Dies ergibt sich zu

$$E_{coll} = \frac{y_c^2}{(r_1 + r_2)^2} \quad (2.1)$$

Führt man das Größenverhältnis $p = r_2/r_1$ ein, so ergibt sich die einfache Beziehung (gültig für eine Strömung um eine Kugel mit einer Reynoldszahl $N_{Re} < 300$)

$$\frac{y_c}{r_1} = (1 + p) \cdot E^{1/2} \quad (2.2)$$

Eine weitere für das Graupelwachstum essenzielle Größe ist der sogenannte Kollektionskern, der im Folgenden definiert wird.

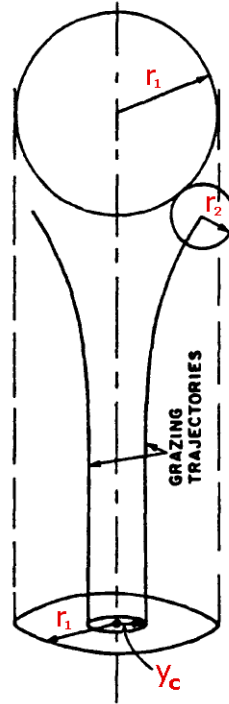


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der hydrodynamischen Wechselwirkung zweier Kugeln unterschiedlicher Größe. Dabei ist y_c die kritische horizontale Verschiebung für eine die größere Kugel streifende Trajektorie der kleineren Kugel (Grafik aus Pruppacher und Klett (2010) mit Änderungen).

2.2.2. Theoretische Berechnung des Kollektionskerns

Der Kollektionskern beschreibt das Volumen eines Kollektorpartikels in einem Luftstrom, welches pro Zeiteinheit durchflogen wird. Seine Definition ist in Gleichung 2.3 gegeben durch (Pruppacher und Klett, 2010)

$$K(r_1, r_2) = E \cdot \pi \cdot (r_1 + r_2)^2 \cdot |v_1 - v_2| \quad (2.3)$$

Dabei sind r_1 und r_2 je die Radien des Kollektors und des kollidierenden Tröpfchens. Außerdem stellen v_1 und v_2 die entsprechenden Endfallgeschwindigkeiten dar. In Gleichung 2.3 ist E die *Kollektions-Effizienz*, die gegeben ist durch $E = E_{coll} \cdot E_{coal}$, wobei E_{coll} die Kollisions- und E_{coal} die Koaleszenz-Effizienz beschreiben.

Die Koaleszenz-Effizienz stellt den dimensionslosen Anteil der Kollisionspartner dar, die nach der Kollision zusammen bleiben. Für die Koaleszenz-Effizienz wird der Wert gleich 1 gesetzt, da nach Beard und Ochs (1984) die Koaleszenz-Effizienzen in den relevanten Größenbereichen von flüssigen Tropfen zwischen 0,9 und 1 liegen. Außerdem wird angenommen, dass bei einer Kollision eines flüssigen unterkühlten

Wolkentröpfchens mit einem Eispartikel das Tröpfchen sofort an der Eisoberfläche festfriert. Demzufolge ist die Kollisionseffizienz der einzige kontrollierende Faktor für die Kollektionsrate und hängt stark von den Größen der kollidierenden Partikel bzw. Tropfen ab.

Für Kollisions-Effizienzen zwischen flüssigen Tropfen existieren Werte aus Laborexperimenten und Modellrechnungen (zu finden bei Hall (1980), Beard und Ochs (1984) und Vohl et al. (2007)). In der Literatur gibt es Berichte über Kollisions-Effizienzen für ursprüngliche Eiskristalle mit unterkühlten flüssigen Tröpfchen (Wang und Ji, 2000). Jedoch sind noch keine Werte für Effizienzen bei Interaktionen zwischen sphärischen Kollektoreispartikeln, mit durch die Bereifung verursachten unterschiedlichen Dichten, und flüssigen Tropfen zugänglich. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Kollektionskernwerte gemessen und mit entsprechenden Werten von flüssigen Tropfen verglichen.

In den Berechnungen wurde für r_1 ein typischer Anfangsradius des gefrorenen Kollektortropfen von $350\mu m$ verwendet. Der Radius r_2 wurde als $13\mu m$ eingesetzt, dem gemessenen mittleren Radius der Tröpfchenwolke der kollidierenden Tropfen im Windkanal. Aus Vohl et al. (2007) wurden die Kollisions-Effizienzen für die entsprechenden Kollektoren und Größenverhältnisse p (Verhältnisse von durchschnittlichem Tröpfchenradius zum Radius des Kollektors) gewonnen.

Nach dem in Pruppacher und Klett (2010) beschriebenen kontinuierlichen Wachstumsmodell kann die Wachstumsrate des Kollektortropfens $\frac{dm_1}{dt}$ beschrieben werden als

$$\frac{dm_1}{dt} = E \cdot \pi \cdot (r_1 + r_2)^2 \cdot |v_1 - v_2| \cdot LWC \quad (2.4)$$

Setzt man den Kollektionskern K aus Gleichung 2.3 in 2.4 ein, erhält man eine andere Formulierung für den Kernel

$$K = \frac{\frac{dm_1}{dt}}{LWC} \quad (2.5)$$

Die in dieser Arbeit nach Gleichung 2.5 experimentell bestimmten Werte für Kollektionskerne wurden als Funktionen des Produktes aus Masse und Geschwindigkeit des Graupels, im Folgenden als **Kollektorimpuls** (in $g\ cm\ s^{-1}$) bezeichnet, dargestellt. Nach Pflaum und Pruppacher (1979) ist der Kollektorimpuls der beste Parameter zur Beschreibung von Kollektionskernen von Graupeln. Es handelt sich dabei um eine Kombination aus den Parametern, welche die Graupelpartikel und ihre starken Schwankungen in Form und Dichte am besten charakterisieren.

2.3. Auswaschung von Spurengasen aus der Atmosphäre

Der Begriff Spurengase beinhaltet alle gasförmigen Komponenten in unserer Atmosphäre, die aufgrund ihrer geringen Konzentrationen nicht die Hauptbestandteile der Luft (N_2 , O_2 , H_2O und CO_2) beeinflussen. Da diese Hauptbestandteile chemisch eher träge sind, wird die Atmosphärenchemie zum größten Teil von Spurengasen betrieben (Warneck und Williams, 2012).

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über einige wichtige Spurengase der Troposphäre mit ungefährender Verweildauer, molaren Mischungsverhältnissen, globaler Verteilung, Quellen und Senken.

Spurengas Lebensdauer	Verteilung Mischungsverh.	wichtigste Quellen (+) und Senken (-) (<i>Tg/Jahr</i>)
H_2 (2 Jahre)	gleichmäßig $0,5 \text{ ppm}$	CH_4 Oxidation(+20), Oxidation natürlicher VOC (+18), Biomassenverbrennung (+20), fossile Brennstoffe (+15), Reaktionen mit OH (-16), Aufnahme durch Erdboden (-75)
CH_4 (8,5 Jahre)	gleichmäßig $1,9 \text{ ppm}$	Reisfelder (+75), Sumpf/Moore (+120), Massentierhaltung (+100), Biomassenverbrennung (+50), fossile Quellen (+90), Reaktionen mit OH (-430), Stratosphäre (-40), Aufnahme durch Erdboden (-30)
CO (2 Min.)	150 ppb (NH) 50 ppb (SH)	anthropogen (+450), Biomassenverbrennung (+700), CH_4 Oxidation(+600), Oxidation natürlicher VOC (+800), Reaktionen mit OH (-2000), Stratosphäre (-100), Aufnahme durch Erdboden (-300)
O_3 (2 Min.)	$10 - 100 \text{ ppbv}$ Äquator < Pole	Zufluss aus Stratosphäre (+600), photochemische Produktion (+4000) und Verlust (-3700), trockene Deposition (-800)
N_2O (110 Jahre)	gleichmäßig $0,34 \text{ ppm}$	Emissionen vom Erdboden (+10), Emissionen von Ozeanen (+6), anthropogen (+9), Stratosphäre (-19)
NO_x (2 Tage)	30 ppt (M) $0,3 - 5 \text{ ppb}$ (C)	fossile Brennstoffe (+21), Biomassenverbrennung (+8), Emissionen vom Erdboden (+7), Blitze (+5), Verlust durch Oxidation von NO_2 zu HNO_3
HNO_3 (6 Tage)	70 ppt (M) $0,1 - 2 \text{ ppb}$ (C) $50 - 130 \text{ ppt}$ (FT)	Oxidation von NO_2 (+43), Trockendeposition (-16), Anlagerung an Aerosolpartikel und darauffolgende Nassdeposition (-27)

NH ₃ (~3 Tage)	50 – 90 ppt (M) 5 ppb (C)	Tierhaltung (+22), Emissionen von Ozeanen (+7), Vegetation (+6), Düngemittel (+6), Trockendeposition (-15), Umwandlung zu NH ₄ ⁺ Aerosolpartikel und folgende Nassdeposition (-30)
HCN (5 Min.)	0,25 ppb (M)	Biomassenverbrennung (+1,6), Aufnahme von Ozeanen (-2)
CH ₃ CN (7 Min.)	50 – 150 ppt (M)	Biomassenverbrennung (+1,2), Reaktionen mit OH (-0,3), Aufnahme von Ozeanen (-1,2)
H ₂ S (3 Tage)	5 – 30 ppt (M) 50 – 100 ppt (C)	anthropogen (+3,3), Emissionen vom Erdboden (+0,5), Vegetation (+1), vulkanisch (+1), Hauptsenke ist Reaktion mit OH
CH ₃ SCH ₃ (DMS) (2 Tage)	20 – 150 ppt	Emissionen von Ozeanen (+50), Erdboden und Vegetation (+1), Hauptsenke ist Reaktion mit OH und NO ₃
CS ₂ (7 Tage)	< 30 ppt (M) 35 – 190 ppt (C)	Emissionen von Ozeanen (+0,4), anthropogen (+0,6), Hauptsenke ist Reaktion mit OH
SO ₂ (4 Tage)	20 – 90 ppt (M) 0,1 – 2 ppb (C)	fossile Brennstoffe (+150), vulkanisch (+16), Oxidation von DMS (+40), Trockendeposition (-75), Umwandlung zu SO ₂ ²⁻ und Nassdeposition (-120)

Tabelle 2.1.: Einige wichtige Spurengase unserer Troposphäre mit ungefährender Verweildauer, molaren Mischungsverhältnissen, globaler Verteilung, Quellen (+) und Senken (-). (Abkürzungen: ppm $\equiv \mu\text{mol mol}^{-1}$, ppb $\equiv \text{nmol mol}^{-1}$, (M) marin, (C) ländlich kontinental, (FT) freie Troposphäre; Mischungsverhältnisse in städtischen Regionen sind generell größer als in anderen Regionen. Werte aus Warneck und Williams (2012)).

In Abschnitt 2.2 wurde bereits beschrieben, dass in der Luft eine große Variation von festen Partikeln und Tröpfchen vorhanden ist. Von diesen wirken manche als Wolkenkondensationskerne oder Eiskeime und können so in Wolkenströpfchen, Regentropfen und Eiskristalle eingebunden werden. Dieser Prozess wird in der Regel als Auswaschung durch Nukleation (“nucleation scavenging“) bezeichnet (Pruppacher und Klett, 2010).

Da die meisten Spurengase wasserlöslich sind, tragen diese maßgeblich zur chemischen Belastung in Wolken- und Regenwasser bei. Diese Aufnahme von Gasen in Wolken und Regenwasser wird im Allgemeinen als Gasauswaschung (“gas scavenging“) bezeichnet. Gase, die besonders zu dieser Auswaschung beitragen, sind chemisch reaktive Spurengase (wie CO₂, SO₂, NO₂, NH₃, HNO₃, HCl, H₂O₂, O₃), organische Säuren (z.B. Ameisensäure HCOOH und Essigsäure CH₃COOH) und Aldehyde (z.B. Formaldehyd HCHO), sowie Radikale (z.B. OH, HO₂, NO₃, NO und Cl). Die Was-

serlöslichkeit der Spurengase erstreckt sich von sehr gering, z.B. für O_2 , N_2 , CO und CS_2 , bis zu sehr hoch, wie z.B. für NH_3 , HNO_3 und HCl .

Die Aufnahme eines Gases in einen Wassertropfen oder Eiskristall läuft größtenteils in zwei Stufen ab (Pruppacher und Klett, 2010):

Während der *ersten Stufe* diffundiert das Gas durch die Luft zu der Oberfläche des Hydrometeors. Hier gelten die Gesetze der molekularen und konvektiven Diffusion. Während der *zweiten Stufe* dringt das Spurengas in den Hydrometeor ein. Falls es sich bei dem Hydrometeor um ein flüssiges Tröpfchen handelt, werden die Gasmoleküle gelöst, indem sie sich mit Wassermolekülen umgeben. Gase wie H_2 , He , Ne , Ar , Kr , Xe , N_2 , O_2 und O_3 lösen sich molekular im Wasser, während Spurengase wie SO_2 und NH_3 nach dem Lösen in Wasser in Ionen dissoziieren. Einmal in dem Tropfen, diffundieren die gelösten Moleküle und Ionen durch ihn hindurch. Diese Diffusion wird maßgeblich durch die laminare oder turbulente Zirkulation in dem Tropfen beeinflusst.

Die Auswaschung durch Impaktion (“impaction scavenging“) ist ein weiterer wichtiger Prozess, bei dem Aerosolpartikel durch Kollisionen mit Wolkentröpfchen, Regentropfen und Eisparkeln letztendlich aus der Atmosphäre entfernt werden. Dieser Mechanismus beinhaltet auch die hier untersuchte Bereifung von Eisparkeln und Schneekristallen. Während des Vorgangs der Bereifung sind oft wasserlösliche Spurengase in flüssiger Phase präsent, die beim Übergang von der flüssigen in die Eisphase aus der Atmosphäre ausgewaschen werden können. Dieser Prozess wird durch den Retentionskoeffizienten der Spurenstoffe charakterisiert. Er gibt an, wie viel Spurenstoff bei diesem Phasenübergang im Eis verbleibt. So beeinflusst die Retention auch die Verfügbarkeit von Spurenstoffen in der Gas- und Flüssigphase und ihre Verteilung in der Troposphäre (z.B. Wang und Chang (1993), Barth et al. (2001), Salzmänn et al. (2007)).

Auf der einen Seite ist die Retention abhängig von chemischen Eigenschaften wie Löslichkeit und Dissoziation. Auf der anderen Seite wird sie von physikalischen Faktoren wie Tropfengröße, Flüssigwassergehalt, Temperatur und Ventilation beeinflusst.

Im nächsten Abschnitt werden zunächst wichtige Grundgrößen, wie die Retention und Dissoziation, definiert und erklärt. Anschließend wird einzeln auf die chemischen Eigenschaften sowie Quellen und Senken der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Spurenstoffe eingegangen.

2.3.1. Definitionen wichtiger Grundgrößen

Sind flüssige Wolkentröpfchen und ein Spurengas gemeinsam präsent, bildet sich ein Lösungsgleichgewicht zwischen Gas in der Gasphase und gelöstem Gas im Wassertropfen aus. Dies ist abhängig von der Größe der Wassertropfen: je kleiner das Tröpfchen, desto schneller stellt sich ein Gleichgewicht ein.

Im Folgenden werden nun wichtige Größen erklärt und definiert, die bei der Spurenstoffaufnahme durch Bereifung eine wichtige Rolle spielen.

Henry-Konstante

Das sich zwischen Gas in der Gasphase und in Wasser gelöstem Gas ausbildende Gleichgewicht wird durch das *Gesetz von Henry* beschrieben (Pruppacher und Klett, 2010). Angenommen eine Gas-Spezies A bildet zwischen Gas- (im Folgenden mit dem Index g gekennzeichnet) und der Flüssigphase (Index aq) ein Lösungsgleichgewicht aus, so kann es beschrieben werden durch



wobei $(A)_{aq}$ das gelöste Gas darstellt. Das Gesetz von Henry beschreibt nun die experimentelle Beobachtung, dass die Konzentration des im Wasser gelösten Gases $[A]_{aq}$ (im Folgenden sind die Konzentrationen in eckigen Klammern angegeben) proportional zum Partialdruck p_A des Gases in der Gasphase ist

$$[A]_{aq} = K_H \cdot p_A \quad (2.7)$$

wobei K_H die Henry-Konstante in $Matm^{-1}$ darstellt und temperaturabhängig ist. Gleichung 2.7 ist nur gültig für Gase, die in Wasser nicht in Ionen dissoziieren. In diesen Fällen muss die Dissoziation der Gase in Form von Dissoziationskonstanten berücksichtigt werden. Außerdem ist die Beziehung nur gültig, wenn die Aufnahme des Gases zu einer niedrigen oder moderaten Konzentration des Gases in Wasser führt. Befinden sich auf der Oberfläche von Aerosolpartikeln eine hoch konzentrierte dünne Wasserschicht, muss die Aktivität des Gases in Wasser berücksichtigt werden (Pruppacher und Klett, 2010).

Dissoziationskonstante

Viele für die Wolkenchemie relevante Gase dissoziieren in ein oder mehreren Schritten zu Ionen, wobei ein Gleichgewicht zwischen den dissoziierten und nicht dissoziierten Stoffen angestrebt wird. Dieses Dissoziations-Gleichgewicht folgt dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage (Pruppacher und Klett, 2010). Man denkt sich z. B. ein Gas zweier Stoffe A und B, das entsprechend zu dem Gleichgewicht



in zwei andere Ionen C und D dissoziiert. Die Dissoziationskonstante für diese Reaktion kann folgendermaßen ausgedrückt werden

$$K_D = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.9)$$

wobei a , b , c und d die Anzahl der Moleküle bezeichnen, die in der Dissoziationsgleichung involviert sind. Wie die Henry-Konstante K_H ist auch die Dissoziationskonstante K_D temperaturabhängig.

Diese Abhängigkeit kann durch die van't Hoff'sche Gleichung beschrieben werden als

$$\frac{d \ln K_D}{dT} = \frac{\Delta H}{\mathcal{R}T} \quad (2.10)$$

wobei ΔH die Erhöhung der Enthalpie beschreibt, wenn die Reaktionsgleichung 2.8 von links nach rechts abläuft. Die universelle Gaskonstante ist durch \mathcal{R} , die Temperatur durch T und die Dissoziationskonstante durch K_D gegeben. Über einen kleinen Temperaturbereich kann ΔH als konstant und temperaturunabhängig angenommen werden, wonach man durch Integration von Gleichung 2.10 mit der Annahme von $T = 298 \text{ K}$ als Integrationsgrenze zu einer anderen Temperatur T zu folgender Beziehung gelangt

$$K_D = K_{D,298} \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_{298}}{\mathcal{R}} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.11)$$

Die Werte für $K_{D,298}$ und für ΔH_{298} sind in Standardtabellen in der Literatur aufgelistet (z. B. Pruppacher und Klett (2010)). Die Dissoziationskonstante K_D hat die Dimension mol l^{-1} und $\Delta H/\mathcal{R}$ die Dimension K .

Effektive Henry-Konstante

Für dissoziierende Gase muss eine modifizierte Henry-Konstante K_H^* eingeführt werden, die auch die Dissoziation berücksichtigt (Pruppacher und Klett, 2010)

$$K_H^* = K_H \cdot \left(1 + \frac{K_{D,1}}{[H^+]} + \frac{K_{D,1}K_{D,2}}{[H^+]^2} \right) \quad (2.12)$$

In Stuart und Jacobson (2003) wird eine dimensionslose Henry-Konstante H^* beschrieben, indem K_H^* mit der universellen Gaskonstanten \mathcal{R} und der Temperatur T multipliziert wird

$$H^* = K_H \cdot \left(1 + \frac{K_{D,1}}{[H^+]} + \frac{K_{D,1}K_{D,2}}{[H^+]^2} \right) \cdot \mathcal{R}T \quad (2.13)$$

wobei $K_{D,1}$ die erste und $K_{D,2}$ die zweite Dissoziationskonstante darstellen.

Retention

Die Retention wird mit Hilfe des Retentionskoeffizienten beschrieben. Dieser ist ein Maß für die Menge eines in einem Wolkentröpfchen gelösten Spurenstoffes, die beim Bereifen, also beim Übergang von der flüssigen in die Eisphase, im Eis zurückbleibt.

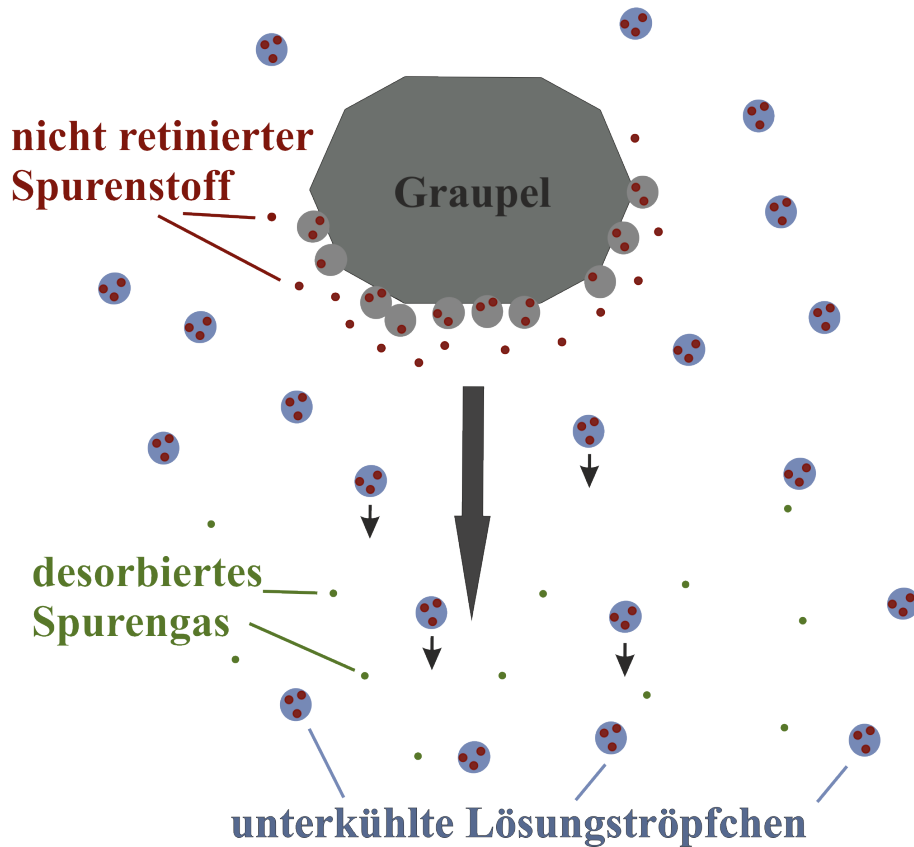


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Bereifung mit der Retention von Spurengasen. Größere blaue Punkte: unterkühlte Wolkenlösungströpfchen mit dem untersuchten Spurenstoff (rote Punkte); graue Punkte am Graupel: gefrorene unterkühlte Tröpfchen; rote Punkte außerhalb der gefrorenen Tröpfchen: nicht retiniertes Spurengas; grüne Punkte: desorbiertes Spurengas.

Formal wird der Retentionskoeffizient durch folgendes dimensionsloses Verhältnis beschrieben

$$R = \frac{[X]_{bereift}}{[X]_{ini}} \quad (2.14)$$

wobei $[X]_{bereift}$ die Konzentration eines Spurenstoffes X nach dem Bereifen im Eis und $[X]_{ini}$ die Konzentration des Spurenstoffes in dem Wolkentröpfchen bei der

Erzeugung beschreiben.

Der Retentionskoeffizient ist von der Löslichkeit und der Dissoziation des gelösten Spurenstoffes abhängig, demzufolge von der effektiven Henry-Konstanten. Eine schematische Darstellung der Bereifung ist in Abbildung 2.3 dargestellt, wobei die roten Punkte außerhalb der Wolkentropfchen nach dem Gefrieren am Graupel den bei der Bereifung nicht retinierten Spurenstoff kennzeichnen.

Desorption

Die Desorption, oder Gasdesorption, ist das Gegenteil der Absorption und bezeichnet im vorliegenden Fall die Verflüchtigung des gelösten Spurenstoffes aus dem Wolkenlösungströpfchen. Im Gegenteil zu der Retention geht es dabei nicht um den Gasverlust während des Phasenübergangs, sondern um das Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase des Wolkentropfchens und Umgebungsluft. Gelangt ein Wolkentropfen mit gelöstem Spurengas in eine Umgebung ohne Gas oder mit einer deutlich geringeren Konzentration als die Gleichgewichtskonzentration, desorbiert das gelöste Spurengas (Pruppacher und Klett, 2010).

Die Gasdesorption ist abhängig von der Löslichkeit des gelösten Spurengases, und somit auch von Temperatur und Druck. Ist das Spurengas beispielsweise stark dissoziiert, läuft die Desorption deutlich langsamer ab als der umgekehrte Vorgang, die Absorption. Für den Fall, dass das Spurengas im Wasser nicht dissoziiert ist, verläuft die Desorption deutlich schneller, nämlich mit einer ähnlichen Zeitkonstanten wie bei der Absorption (Hannemann et al., 1995). Aus diesen Gründen spielt bei der Desorption auch die effektive Henry-Konstante eine große Rolle, die wie schon beschrieben, die Dissoziation berücksichtigt. Somit ist die Desorption für unterschiedliche Spurengase verschieden. Bei NH_3 und SO_2 beispielsweise musste die Desorption berücksichtigt werden (siehe auch in den Diplomarbeiten von Nölscher (2009) und Jost (2012)). Für HNO_3 und HCl war die Desorption für die Zeit, die sich die Tröpfchen in dem Luftstrom des Windkanals befanden, vernachlässigbar.

Experimentell wurde der dimensionslose Desorptionskoeffizient aus folgendem Gleichgewicht bestimmt

$$D = \frac{[X]_{exp}}{[X]_{ini}} \quad (2.15)$$

wobei $[X]_{exp}$ die Konzentration des Spurenstoffes X in der Umgebung nach wenigen Sekunden und $[X]_{ini}$ die initiale Konzentration bei der Erzeugung des Wolkentropfchens bezeichnen.

2.3.2. Chemische Eigenschaften der untersuchten Spurengase

In diesem Abschnitt werden die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Spurenstoffe einzeln kurz charakterisiert und auch die jeweiligen Henry- und Dissoziationskonstanten aufgeführt.

Salpetersäure (HNO₃)

Salpetersäure ist eines der wichtigsten Oxidationsprodukte von NO_X (NO_X = NO + NO₂) in der Atmosphäre. Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit wird HNO₃ schnell an Oberflächen angelagert und in Wolken- oder Regentropfen absorbiert. Außerdem kann Salpetersäure in Anwesenheit von Ammoniak ein Ammoniumnitrat-Aerosol (NH₄NO₃) bilden (Seinfeld und Pandis, 2006).

Die Bildung von HNO₃ hängt vorwiegend von dem Vorhandensein von NO_X ab. Dominierende Quellen für NO_X sind vor allem Verbrennungsprozesse fossiler Brennstoffe (z.B. bei Verkehr und Industrie, etwa 33 Tg yr⁻¹) und elektrische Entladungen bei Blitzen, wobei aus den in der Luft vorhandenen N₂ und O₂ Molekülen und extremen Temperaturen NO gebildet wird. Der Beitrag zum NO-Haushalt aus Blitzen variiert sehr stark (mindestens 5 Tg yr⁻¹). Außerdem sind die Verbrennung von Biomasse (8 Tg yr⁻¹), sowie bakterielle Aktivitäten und Emissionen vom Erdboden (etwa 7 Tg yr⁻¹) als Quellen zu erwähnen (Seinfeld und Pandis, 2006).

Aufgrund der variierenden Quellstärken und Konzentrationen (in maritimen Gebieten 30 ppt und ländlich kontinentalen Regionen 0,3 bis 5 ppb) ist die erwartete mittlere atmosphärische Lebenszeit für gasförmiges NO_X etwa 2 Tage (Warneck und Williams, 2012).

Salpetersäure kann beispielsweise durch die Reaktion mit einem OH-Radikal und NO₂ wie folgt gebildet werden



Dabei stellt M einen Stoßpartner dar, der durch seine Energieaufnahme die Reaktion erst möglich macht. Die relativ schnell ablaufende Reaktion 2.16 tritt oft als Terminierung der Kettenreaktion von Methan CH₄ auf und ist nur zur Tageszeit relevant. Auf diese Weise dient sozusagen die Produktion von HNO₃ als Senke für NO₂.

Eine weitere Quelle für HNO₃ beinhaltet Reaktionen mit dem Nitratradikal NO₃ mit manchen organischen Stoffen. In der Gegenwart von NO₂ und O₃ wird das Nitrat-Radikal gebildet und ist mit N₂O₅ wie folgt im Gleichgewicht



Das gebildete NO_3 kann schnell mit unterschiedlichen organischen Verbindungen reagieren und Salpetersäure bilden. Im Falle von Alkanen und Aldehyden läuft die Reaktion wie folgt ab



In den beiden Reaktionsgleichungen 2.19 und 2.20 stellt R einen organischen Rest dar.

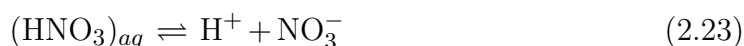
Bei der Hydrolyse des in den Reaktionsgleichungen 2.17 und 2.18 gebildeten Distickstoffpentoxids (N_2O_5) wird ebenfalls Salpetersäure gebildet (Seinfeld und Pandis, 2006)



Obwohl diese heterogene Reaktion relativ langsam und in der Nacht abläuft, wird sie ebenfalls als wichtige HNO_3 -Quelle angesehen.

Warneck und Williams (2012) zufolge ist das Mischungsverhältnis von Salpetersäure in der freien Troposphäre 50 - 130 *ppt*, in maritimen Gebieten 70 *ppt* und in ländlichen kontinentalen Regionen 0,1 - 2 *ppb*. Die bedeutsamsten Senken von HNO_3 ist mit 27 Tg yr^{-1} Nassdeposition, zu der auch der hier untersuchte Bereifungsprozess gehört und die Trockendeposition mit 16 Tg yr^{-1} . Salpetersäure hat eine Verweildauer in der Atmosphäre von etwa 6 Tagen.

Nach Pruppacher und Klett (2010) gelten für die Lösungs- und Dissoziationsgleichgewichte von HNO_3



Somit ergeben sich nach den Gleichungen 2.7 und 2.9 die Henry-Konstante und Dissoziationskonstante zu

$$K_{H,\text{HNO}_3} = \frac{[(\text{HNO}_3)_{aq}]}{p_{\text{HNO}_3}} \quad (2.24)$$

$$K_{D,\text{HNO}_3,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]}{[(\text{HNO}_3)_{aq}]} \quad (2.25)$$

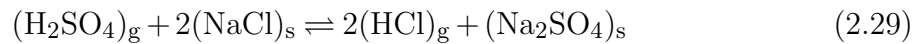
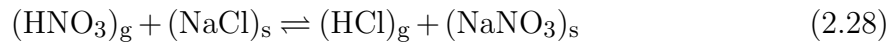
Aus der Kombination dieser Gleichungen ergeben sich folgende Konzentrationen für die teilnehmenden Reaktionspartner

$$[(\text{HNO}_3)_{aq}] = K_{H,\text{HNO}_3} \cdot p_{\text{HNO}_3} \quad (2.26)$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{K_{D,\text{HNO}_3,1} K_{H,\text{HNO}_3}}{[\text{H}^+]} \cdot p_{\text{HNO}_3} \quad (2.27)$$

Salzsäure (HCl)

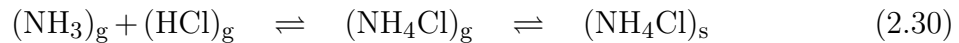
Die größte Quelle für HCl ist die direkte Verflüchtigung von Meersalzaerosolen, die mit Salpetersäure oder Schwefelsäure wie folgt reagieren (Seinfeld und Pandis, 2006)



Die Quellen für Salzsäure können nach Colls (2002) folgendermaßen angegeben werden: etwa $2,0 \text{ Tg yr}^{-1}$ Emissionen aus Vulkaneruptionen, $50,0 \text{ Tg yr}^{-1}$ aus Seesalz-Dechlorination, $4,6 \text{ Tg yr}^{-1}$ aus Verbrennung fossiler Brennstoffe, $2,5 \text{ Tg yr}^{-1}$ aus Biomasseverbrennung, $2,0 \text{ Tg yr}^{-1}$ aus Abfallverbrennung und $2,0 \text{ Tg yr}^{-1}$ Transport aus der Stratosphäre. So ergibt sich für HCl ein Gesamtfluss von $63,1 \text{ Tg yr}^{-1}$.

Seiner guten Wasserlöslichkeit in Regentropfen zufolge ist seine Verteilung in der Atmosphäre räumlich und zeitlich sehr variabel. So ist die Auswaschung aus der Atmosphäre in Regentropfen oder Eisparkeln eine bedeutende Senke für HCl (Colls, 2002). Typische HCl-Konzentrationen erstrecken sich bis einige hundert *ppt* in der marinen Grenzschicht (Messungen ergaben bis zu 600 ppt), mit etwas niedrigeren Werten über Land und in der freien Troposphäre (Warneck, 2000).

Wenn HCl-Moleküle mit NH_3 -Molekülen zusammenkommen, können sie miteinander reagieren und es stellt sich ein Gleichgewicht ein (Seinfeld und Pandis, 2006)



Auf diese Weise kann aus den beiden gasförmigen Reaktionspartnern ein Ammoniumchlorid-Aerosolpartikel gebildet werden.

In der oberen Stratosphäre spielt HCl als Hauptreservoir für Chlor eine große Rolle. Der Gradient des Mischungsverhältnisses ist positiv, was bedeutet, dass HCl nach unten in die Troposphäre transportiert wird. Zunächst ist der Transport polwärts gerichtet und HCl reichert sich in der unteren Stratosphäre an, bevor es in die Troposphäre eindringt. An der Stratopause wird das HCl Mischungsverhältnis auf etwa 3 ppb extrapoliert (Warneck, 2000).

Die Lösungs- und Dissoziationsgleichgewichte für HCl sind gegeben durch (Pruppacher und Klett, 2010)



Es ergeben sich somit nach den Gleichungen 2.7 und 2.9 die Henry-Konstante und Dissoziationskonstante zu

$$K_{H,\text{HCl}} = \frac{[(\text{HCl})_{aq}]}{p_{\text{HCl}}} \quad (2.33)$$

$$K_{D,\text{HCl},1} = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[(\text{HCl})_{aq}]} \quad (2.34)$$

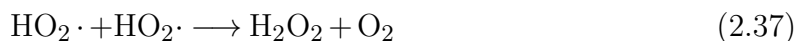
Daraus können die Konzentrationen der Reaktionspartner des Gleichgewichtes wie folgt formuliert werden

$$[(\text{HCl})_{aq}] = K_{H,\text{HCl}} \cdot p_{\text{HCl}} \quad (2.35)$$

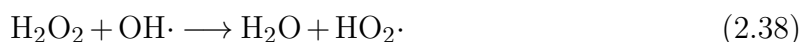
$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{D,\text{HCl},1} K_{H,\text{HCl}}}{[\text{H}^+]} \cdot p_{\text{HCl}} \quad (2.36)$$

Wasserstoffperoxid (H_2O_2)

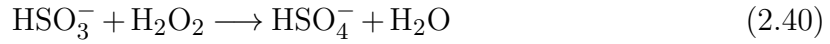
In der Atmosphäre gilt Wasserstoffperoxid als eines der wichtigsten Oxidationsmittel in Wolken, Nebel oder im Niederschlag. Die täglichen, saisonalen und Breitengrad abhängigen Variationen der H_2O_2 -Konzentrationen werden größtenteils durch photochemische Aktivität beeinflusst. So wurden höhere H_2O_2 -Konzentrationen im Sommer am Nachmittag und in südlichen Breiten gefunden (Seinfeld und Pandis, 2006). Gebildet wird H_2O_2 beispielsweise durch die Reaktion der bei der Kettenreaktion von Methan gebildeten HO_2 -Radikale



Die bedeutungsvollste Senke für H_2O_2 in der Gasphase sind die Reaktionen mit OH und seine Photolyse zu



Da H_2O_2 relativ gut wasserlöslich ist, spielt es eine große Rolle als Oxidant in der flüssigen Phase. Beispielsweise wird gelöstes SO_2 (S(IV)) zu Schwefelsäure (S(VI)) wie folgt oxidiert (Brasseur et al., 1999)



Der Bereich des H_2O_2 Mischungsverhältnisses wird in Seinfeld und Pandis (2006) als $< 0,2$ bis 37 ppb beschrieben, mit einem Mittelwert bei 2 bis 4 ppb . Typischerweise sind die H_2O_2 -Konzentrationen klein nahe der Erdoberfläche, sie nehmen mit der Höhe zu bis an die obere Grenzschicht, und nehmen dann wieder langsam mit zunehmender Höhe ab. Photochemische Modellrechnungen prognostizieren, dass der H_2O_2 -Gehalt abhängig davon ist, ob die Atmosphäre sich in einer hohen oder niedrigen NO_x -Stabilität befindet, entsprechend ob die Produktion von Radikalen größer oder geringer der NO_x -Emissionsrate ist. In einer niedrigeren NO_x -Stabilität werden mehr Radikale gebildet, die mit NO_x reagieren können, der Überschuss an Radikalen wird durch Reaktionen zwischen den Radikalen untereinander abgebaut, die wiederum als Quelle für Peroxide dienen (siehe Reaktionsgleichung 2.37).

Die Lösungs- und Dissoziationsgleichgewichte sind für H_2O_2 nach Pruppacher und Klett (2010) beschrieben durch



Daraus und nach Gleichung 2.7 ergibt sich die Henry-Konstante zu

$$K_{H,\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{[(\text{H}_2\text{O}_2)_{aq}]}{p_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (2.43)$$

und die Dissoziationskonstante von H_2O_2 nach Gleichung 2.9 zu

$$K_{D,\text{H}_2\text{O}_2,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}_2^-]}{[(\text{H}_2\text{O}_2)_{aq}]} \quad (2.44)$$

Ammoniak (NH_3)

Bei Ammoniak handelt sich um ein gut wasserlösliches Gas mit einer Verweildauer von etwa 3 Tagen in der Atmosphäre. Das Mischungsverhältnis ist räumlich und zeitlich sehr variabel, wobei sich typische Konzentrationen für maritime Regionen zwischen $50 - 90 \text{ ppt}$ und über kontinentalen Gebieten bei etwa 5 ppb bewegen. Quellen für Ammoniak sind hauptsächlich biologisch und resultieren aus der enzymatischen Zersetzung von Harnstoff und Exkrementen, z.B. bei der Tierhaltung (etwa 22 Tg yr^{-1}). Verluste aus Düngemittelproduktion und -verwendung (etwa 6 Tg yr^{-1}), Emissionen von Ozeanen (etwa 7 Tg yr^{-1}), sowie Vegetation (etwa 6 Tg yr^{-1}) sind ebenfalls

nennenswerte Faktoren (Warneck und Williams, 2012). Es spielen auch industrielle Aktivitäten eine Rolle bei der Ausstoßung von Ammoniak, wie Papierherstellung, Altpapierverarbeitung, Produktionsprozesse, Erdölaufbereitung und Verbrennung von Kohle und Öl (Brasseur et al., 1999).

Eine wichtige Senke ist mit 30 Tg yr^{-1} die Umwandlung von Ammoniak zu NH_4^+ und die folgende Nassdeposition (Warneck und Williams, 2012).

Eine Eigenschaft von Ammoniak ist, dass es kein Licht im photochemisch wirksamen UV-Bereich absorbiert. Ammoniak spielt in der Atmosphärenchemie eine besondere Rolle, da es als sehr gut lösliche Base zur Neutralisierung von säurehaltigen Wolken- und Regentropfen beitragen kann, indem Ammoniumnitrat gebildet wird (Finlayson-Pitts und Pitts, 1989, Hoog, 2008).

Die Lösungs- und Dissoziationsgleichgewichte für NH_3 können mit den Beziehungen ausgedrückt werden (Pruppacher und Klett, 2010)



Die Henry-Konstante ergibt sich aus der Gleichung 2.7 zu

$$K_{H,\text{NH}_3} = \frac{[(\text{NH}_3)_{aq}]}{p_{\text{NH}_3}} \quad (2.47)$$

und die Dissoziationskonstante von NH_3 zu

$$K_{D,\text{NH}_3,1} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[(\text{NH}_3)_{aq}]} \quad (2.48)$$

Somit ergibt sich die Konzentration für jede Spezies zu

$$[(\text{NH}_3)_{aq}] = K_{H,\text{NH}_3} \cdot p_{\text{NH}_3} \quad (2.49)$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_{D,\text{NH}_3,1}[(\text{NH}_3)_{aq}]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{H,\text{NH}_3} K_{D,\text{NH}_3,1} [\text{H}^+]}{k_w} \cdot p_{\text{NH}_3} \quad (2.50)$$

wobei $k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ ist.

Eine detaillierte Beschreibung der chemischen Eigenschaften von Ammoniak ist in der Diplomarbeit von Nölscher (2009) zu finden.

Schwefeldioxid (SO_2)

Schwefeldioxid gilt als der vorherrschende anthropogene schwefelhaltige Spurenstoff. Mischungsverhältnisse von SO_2 in kontinentaler Hintergrundluft erstrecken sich von 20 ppt bis 1 ppb , in der marinen Grenzschicht bewegen sich die Werte zwischen 20 und

50 *ppt*. SO₂-Mischungsverhältnisse von städtischen Regionen können Werte von mehreren hundert *ppb* erreichen (Seinfeld und Pandis, 2006). Anthropogene Quellen von Schwefeldioxid aus Verbrennung fossiler Brennstoffe repräsentieren mit 150 *Tg yr*⁻¹ den größten Beitrag zum globalen Schwefel-Budget. Die Oxidation von DMS produziert 40 *Tg yr*⁻¹ und etwa 16 *Tg yr*⁻¹ von SO₂ sind vulkanischen Ursprungs. Senken für Schwefeldioxid sind mit 120 *Tg yr*⁻¹ die Umwandlung von SO₂ zu SO₃²⁻ und darauffolgende Nassdeposition und mit 75 *Tg yr*⁻¹ die Trockendeposition (Warneck und Williams, 2012).

Die Lösungs- und Dissoziationsgleichgewichte von Schwefeldioxid können wie folgt ausgedrückt werden



Die Henry-Konstante ergibt sich zu

$$K_{H,\text{SO}_2} = \frac{[(\text{SO}_2)_{aq}]}{p_{\text{SO}_2}} \quad (2.54)$$

und die beiden Dissoziationskonstanten von SO₂ sind

$$K_{D,\text{SO}_2,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[(\text{SO}_2)_{aq}]} \quad (2.55)$$

$$K_{D,\text{SO}_2,2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \quad (2.56)$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die Konzentrationen der einzelnen Komponenten der Gleichgewichte zu (Pruppacher und Klett, 2010)

$$[(\text{SO}_2)_{aq}] = K_{H,\text{SO}_2} \cdot p_{\text{SO}_2} \quad (2.57)$$

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_{D,\text{SO}_2,1}[(\text{SO}_2)_{aq}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{D,\text{SO}_2,1}K_{H,\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]} \cdot p_{\text{SO}_2} \quad (2.58)$$

$$[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{D,\text{SO}_2,2}[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{D,\text{SO}_2,1}K_{D,\text{SO}_2,2}K_{H,\text{SO}_2}}{[\text{H}^+]^2} \cdot p_{\text{SO}_2} \quad (2.59)$$

In der Diplomarbeit von Jost (2012) ist eine ausführlichere Beschreibung der chemischen Eigenschaften von Schwefeldioxid zu finden.

Verwendete Apparatur und Instrumente

Die Bereifungs-Experimente zu dieser Arbeit wurden am vertikalen Windkanal an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt. Hier können verschiedene Hydrometeore, wie Tropfen, Eispartikel, Eiskristalle, Schneeflocken und Hagel, von Mikrometergröße bis zu einigen Zentimetern Durchmesser, frei ausgeschwebt werden. Auf diese Weise können atmosphärische Bedingungen weitestgehend realitätsnah simuliert und untersucht werden. In diesem Kapitel wird zunächst auf den vertikalen Windkanal und anschließend auf einzelne Instrumente und Apparaturen, die bei der Durchführung der Experimente verwendet wurden, genauer eingegangen.

3.1. Der vertikale Windkanal

Bei dem vertikalen Windkanal des Instituts für Physik der Atmosphäre der Johannes Gutenberg-Universität Mainz handelt es sich um einen Kanal vom Z-Typus. Er trägt diese Bezeichnung, da im “unteren“ horizontalen Anlagenteil Außenluft angesaugt wird, die nach Durchlauf der vertikalen Experimentiersektion des Kanals im “oberen“ horizontalen Anlagenteil wieder ins Freie gelangt. Eine ausführliche Beschreibung und Zusammenstellung aller an dieser Anlage durchgeführten Experimente sind in Diehl et al. (2011) zu finden.

Mit Hilfe des vertikalen Windkanals ist es möglich einzelne Ereignisse ohne Wandeffekte zu untersuchen. Dabei können folgende Bedingungen kontrolliert werden:

- Temperaturen zwischen -30°C und 30°C
- Taupunkte von -40°C bis zur Sättigung bei Umgebungstemperatur
- Windgeschwindigkeiten von 10 cm s^{-1} bis hin zu 40 m s^{-1}

- Turbulenzgrad für die gesamte Windgeschwindigkeitsspanne von weniger als 0,5% (Vohl, 1989)

Die Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage. Der Mainzer vertikale Windkanal besteht aus drei unterschiedlichen Bereichen, die im folgenden aufgelistet und genauer erklärt werden:

- Klimaanlage im unteren horizontalen Anlagenteil
- Strömungsformgebung und Experimentierstrecke im vertikalen Anlagenteil
- Strömungsantrieb im oberen Anlagenteil

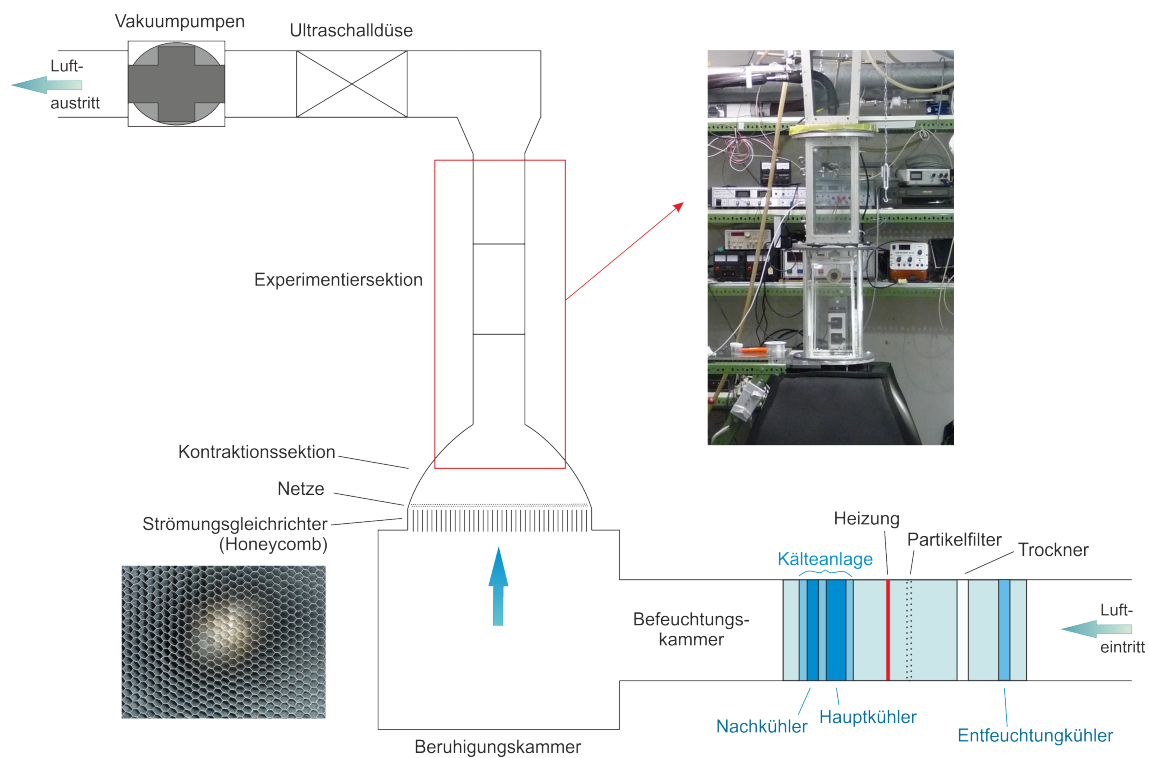


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des vertikalen Windkanals mit Fotos von der Experimentiersektion und dem Strömungsgleichrichter (Honeycomb).

Im Falle des vertikalen Windkanals in Mainz wird die Luft im **oberen Anlagenteil für den Strömungsantrieb** angesaugt. Dies geschieht durch zwei Vakuumpumpen, die einzeln oder auch parallel betrieben werden können, je nach benötigter Windgeschwindigkeit zum Ausschweben des zu untersuchenden Hydrometeors. Des Weiteren kann der Kanal mit einem Gebläse, das in zwei Stufen betrieben werden kann,

getrocknet oder vorgekühlt werden. Zum Ausschweben von Tropfen oder Eispartikeln ist es nötig mit den Vakuumpumpen zu arbeiten, da hier eine sehr schnelle *Geschwindigkeitsregelung* möglich ist. Diese Geschwindigkeitskontrolle wird realisiert durch zwei parallel geschaltete Schallventile im oberen Teil der Windkanalanlage zur Grob- und Feineinstellung der Strömungsgeschwindigkeit. Bei den Experimenten zu dieser Arbeit wurde nur das Regelventil zur Grobeinstellung benutzt. Durch die Vakuumpumpen wird zwischen Ventilausgang und -Eingang ein Druckgefälle von 1:2 erzeugt. Der Name "Schallventil" ist darauf zurückzuführen, dass der Luftstrom in der engsten Stelle des Ventils immer Schallgeschwindigkeit erreicht. Über die geregelte Luftmasse in dem Schallventil kann so eine direkte, empfindliche und instantan im gesamten Kanal wirksame Variation der Windgeschwindigkeit stromaufwärts im Kanal erfolgen. Die Schallventile werden durch Schrittmotoren betrieben, mit denen die Stellung des Ventils und somit die Strömungsgeschwindigkeit geregelt werden kann. Diese Schrittmotoren befinden sich neben der Experimentierstrecke und werden von dem Experimentator manuell geregelt, während die einzelnen ausgeschwebten Hydrometeore beobachtet werden. Nur durch diese schnelle Strömungsregelung in Schallgeschwindigkeit ist ein Ausschweben und Untersuchen einzelner Hydrometeore möglich, da auf Änderungen im Fallverhalten direkt reagiert und ein Verlust verhindert werden kann.

Nachdem die Luft durch die Vakuumpumpen angesaugt wurde und die einzelnen Teile des Windkanals durchströmt hat wird sie über ein Entlüftungsrohr ins Freie gelenkt.

Der Eintritt der angesaugten Luft in den Windkanal erfolgt durch den Trockner im **Klimaanlagenteil im unteren horizontalen Anlagenteil**. Hier wird sie zunächst von dem Entfeuchtungskühler auf eine Temperatur von etwa $+2^{\circ}\text{C}$ herunter gekühlt, um die Luftfeuchtigkeit zu reduzieren, da das in der Luft enthaltene Wasser heraus kondensiert wird. Mit Hilfe eines Trockners, bestehend aus Molekularsieben, wird die Luft noch weiter getrocknet, um ihren Taupunkt auf sehr geringe Temperaturen bis zu -40°C zu senken. Da der Trockner auf die Dauer belastet wird, indem er immer mehr Wasser aufnimmt, steigt der Taupunkt mit der Zeit langsam an. Spätestens wenn die Experimentiertemperatur erreicht wird, muss der Trockner regeneriert werden, d.h. das in den Molekularsieben befindliche Wasser muss mit Hilfe einer Luftheizung mit Gebläse wieder entfernt werden. Trockner und Entfeuchtungskühler bilden die *Trockneranlage* des vertikalen Windkanals. Falls in der Luft noch Partikel vorhanden sind, werden diese nun durch zwei Partikelfilter entfernt.

Hier angekommen wird die Luft durch einen Haupt- und Nachkühler auf die gewünschte Temperatur herunter gekühlt. Diese beiden Kühler bilden mit dem Entfeuchtungskühler am Kanaleingang die *Kälteanlage* des Kanals. Dabei handelt es sich um eine Kompressionskälteanlage mit einer Kühlsole aus Reinhartin (eine farb- und geruchlose, ungiftige, weder ätzende noch brennbare Flüssigkeit), ein Kälte-träger auf Chloridbasis, mit Zusatz von Inhibitoren und Pufferstoffen, so dass ein weitestgehender Schutz gegen Korrosion gegeben ist. Der Hauptkühler senkt die Temperatur der einströmenden Luft auf bis zu -30°C ab, wobei der Nachkühler zur

Temperaturstabilisierung dient.

Nachdem die Temperatur der Luft im Kanal abgekühlt ist, gelangt sie in die Befeuchtungskammer, wo die vorher getrocknete Luft wieder gezielt befeuchtet und mit Spurengasen oder Aerosolpartikeln gemischt werden kann. Für die Experimente zu dieser Arbeit wurden zwei Zerstäuberdüsen an den Kanal angebracht, die eine Wolke aus flüssigen Tröpfchen in den Kanal in den Luftstrom sprühten. Im Falle der chemischen Experimente zur Bestimmung der Retentionskoeffizienten wurden in die Lösung für die Tröpfchenwolke die zu untersuchenden Spurenstoffe beigemischt. Außerdem wurden für manche Versuche Vernebler bzw. ein Dampfreiniger an die Kanalwand angeschlossen, um die Kanalluft bei Bedarf zu befeuchten. Der Befeuchtungskammer schließt sich die Beruhigungskammer an, in der eine geringe Windgeschwindigkeit und geringere Turbulenz herrschen. Sie bildet das Ende des unteren horizontalen Anlagenteils und ist der Übergang zum vertikalen Teil des Windkanals.

Die angesaugte Luft durchströmt nun die **Strömungsformgebung und Experimentierstrecke im vertikalen Anlagenteil**. Der *Strömungsformgebungsteil* besteht aus Strömungsgleichrichter, Netzen und Kontraktionssektion. Zunächst wird der Luftstrom durch den Gleichrichter, dem sogenannten Honeycomb, bestehend aus hexagonalen Wabenzellen, laminarisiert. Die Wabenzellen haben einen Durchmesser von $0,64\text{ cm}$ bei einer Länge von 20 cm (siehe Abbildung 3.1), außerdem weist der Gleichrichter eine Reynolds-Zahl von 417 auf. Bei den Kälteexperimenten mit Bereifung wurden Zerstäuberdüsen benutzt, um eine Tröpfchenwolke in der Befeuchtungskammer zu erzeugen, die sich mit dem Luftstrom bewegte. Dabei wurden jedoch auch die Unterseiten der Gleichrichterwaben bereift, sodass dies zu einer Störung des laminaren Luftstroms führte und das Ausschweben der Eispartikel in der Experimentiersektion erschwerte. Mit zunehmender Experimentierzeit wurde auch die Bereifung an den Waben stärker, so dass ab einem bestimmten Zeitpunkt kein Ausschweben mehr möglich war.

Dem Strömungsgleichrichter schließen sich mehrere Netze bestehend aus Edelstahl-drähten an, die den Luftstrom noch mehr laminarisieren. Für die Bereifungsexperimente dieser Arbeit musste jedoch auf die Verwendung der Netze verzichtet werden, da diese bei Anströmung einer unterkühlten Tröpfchenwolke direkt zugefroren wären. Nach den Netzen passiert der Luftstrom die Kontraktionssektion, mit deren Hilfe der Kanal auf den Querschnitt der Experimentiersektion verjüngt wird. Die Düse formt die Strömung so, dass in der Mitte des horizontalen Querschnitts ein Minimum der Strömungsgeschwindigkeit erzeugt wird, wodurch Hydrometeore längere Zeit ausgeschwebt werden können, da sie in dem Minimum weg von den Wänden geleitet werden.

Es gibt drei unterschiedliche Kontraktionssektionen mit dazugehörigen Experimentiersektionen, die verschiedene Querschnitte besitzen. Sie können je nach benötigten Windgeschwindigkeiten und Konditionen in den Kanal eingebaut werden. Standardmäßig ist die mittelgroße Sektion eingebaut und in Gebrauch.

Ein Foto der bei den Experimenten zu dieser Arbeit verwendeten *Experimentier-*

sektion ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Sie besteht aus drei Teilen, die miteinander verschraubt sind. Der untere Teil, gleich nach der Düse, ist die eigentliche Beobachtungssektion. Hier können durch kleine Öffnungen verschiedene Sensoren in den Luftstrom installiert und die auszuschwebenden Tröpfchen und Eisteilchen in die Strömung gebracht werden.

Im oberen Teil der Experimentiersektion wurde ein Heizschlauch im Luftstrom montiert mit einem isokinetischen Einlass (siehe Foto der Experimentiersektion in Abbildung 3.1 oben). Der Heizschlauch wurde mit einem Taupunktspiegel der Firma MBW Electronics verbunden, der die Luftfeuchte der isokinetisch eingesaugten und beheizten Luft bestimmte. Diese Vorrichtung zur *Messung des Flüssigwassergehaltes der Kanalluft* wird in 4.4.2 genauer beschrieben.

Die Datenaufnahme erfolgte mit einem Labview-Programm, das während der Experimente zu dieser Arbeit entwickelt wurde, um die Lufttemperatur, die Windgeschwindigkeit in der Experimentierstrecke und den Taupunkt fortlaufend aufzuzeichnen. Der Flüssigwassergehalt wurde von dem Programm ebenfalls kontinuierlich berechnet.

3.2. CSASP - Bestimmung des Tropfenspektrums

Vor dem Beginn der Experimente zum Graupelwachstum, musste die Größenverteilung der Wolkentröpfchen in der Experimentiersektion bestimmt werden. Hierzu wurde ein älteres Modell eines CSASP (Classical Scattering Aerosol Spectrometer Probe) verwendet. Die CSASPE (Classical Scattering Aerosol Spectrometer Probe Electronics) Elektronik ist in zwei Gehäusen eingebaut, die einander gegenüber um eine speziell dafür konstruierte Windkanalsektion ausgerichtet sind. Es werden analoge Signale von einem Classical Scattering Aerosol Spectrometer Sensor in digitale Ausgangssignale umgewandelt. In Abbildung 3.2 ist ein Foto und der Einbau der Komponenten des CSASP dargestellt.

Auf der einen Seite der Sektion ist ein He-Ne Laser der Klasse 3 mit 5 mW und $632,8\text{ nm}$ Wellenlänge montiert, der in die quadratische Probesektion durch optische Fenster gerichtet ist. Ihm gegenüber, auf der anderen Seite des Windkanals ist der CSASP-Sensor eingebaut. Er kann Partikel zwischen $0,5\text{ }\mu\text{m}$ und $47,0\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser durch Streulichtmessung detektieren und ihre Größe in 15 Kanälen klassifizieren. Partikel bzw. im vorliegenden Fall Wolkentröpfchen, die im Windkanal den Laserstrahl passieren, streuen Licht in die entsprechende Optik. Dieses am Partikel gestreute Licht ist direkt eine Funktion der Partikelgröße und wird von der Objektebene zum Photodetektor Modul (Scattering Photodetector Module PMS 410D) weitergeleitet. Dieses beinhaltet duale Photodiodendetektoren und zwei Vorverstärker. Diese Verstärker liefern Signale, die eine Unterscheidung ermöglichen, ob sich ein Partikel wirklich im Probavolumen befindet oder verworfen wird, wenn dies nicht der Fall ist. Des Weiteren befindet sich ein Referenzphotodetektor (Reference Photodetector Module PMS 425A), der aus einer Photodiode und einem Verstärker

konstruiert ist, im CSASP-Sensor. Dieser liefert ein Referenzsignal proportional zu der Laserintensität (PMS, 1986). Es handelt sich um ein älteres, mit analoger Elektronik funktionierendes Gerät, das aber gut kalibriert wurde und zuverlässig stabil arbeitete.

Die Kalibrierung und die korrekte Ausrichtung des Gerätes wurde mit Puder bestehend aus Glaskugeln bestimmter Größe überprüft. Außerdem wurde eine Überprüfung mit monodispersen Tröpfchen mit $25\ \mu\text{m}$ Durchmesser aus einem Tropfengenerator und für die kleinen Tropfen aus einem Vernebler durchgeführt.

In Abbildung 4.1 sind zwei mit diesem Gerät gemessene Tropfenspektren dargestellt.

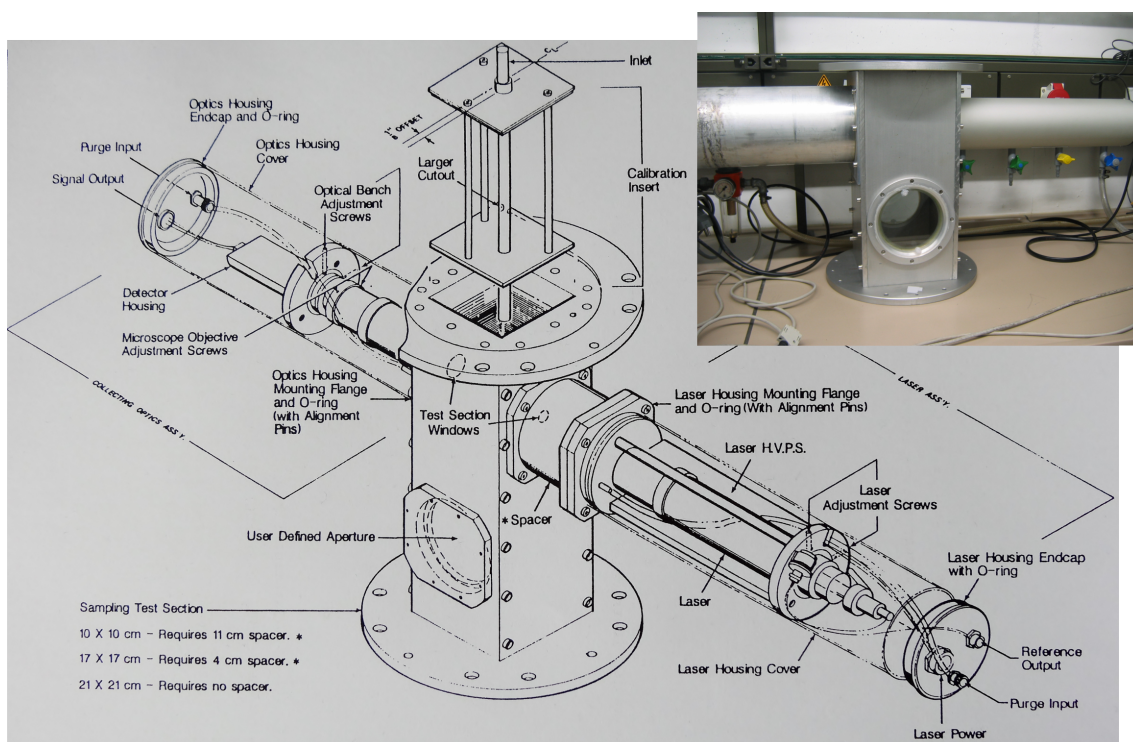


Abbildung 3.2.: Aufbau der Spezialsektion für den Windkanal mit dem CSASP (Schemabild aus PMS (1986)).

3.3. Temperaturmessung mit Thermographie

Die Temperaturmessung einer bereiften Eisoberfläche eines hängenden Eispartikels wurde mit einem Infrarot-Thermographen der Firma NEC Instruments (Thermo tracer TH7102) durchgeführt, mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ bei unterschiedlichen Temperaturen und Flüssigwassergehalten (ebs, 2004). Diese Messungen wurden vorgenommen, um die Wachstumsbedingungen während der Bereifung der Graupel zu bestimmen.

Bei dem verwendeten Thermographen handelt es sich um ein berührungsloses und hochempfindliches Infrarot-Strahlungsmessgerät. Die von dem Messobjekt ausgehende Infrarotstrahlung wird in dem „Focal Plain Array“-Detektor in ein elektrisches Signal umgewandelt. Das analoge Temperatursignal wird verstärkt, in ein digitales umgewandelt und als ein farbiges oder schwarzweißes Wärmebild dargestellt. Die detektierte Infrarotstrahlung umfasst einen Wellenlängenbereich von 0,78 bis $1000\ \mu\text{m}$. Wegen der sehr schnellen und zufälligen Bewegungen der Eispartikel während der Bereifung war es leider nicht möglich, die Experimente an frei ausschwebenden Graupelpartikeln durchzuführen. Obwohl der Thermograph eine große Schärfentiefe besitzt, konnten die bereifenden Eispartikel nur für eine sehr kurze Zeit im Fokus gehalten werden. Außerdem nahm die Fläche der kleinen Graupelpartikel nur einige wenige Pixel im Bild des Thermographen ein. So mussten die Oberflächentemperaturmessungen an einem bereifenden Eispartikel von wenigen mm Durchmesser durchgeführt werden, der an einem Nylonfaden in der Experimentierstrecke aufgehängt wurde (siehe Abschnitt 4.2). Es wurde zur gleichen Zeit ein Pt-100 Temperatursensor ebenfalls in dem Luftstrom positioniert und bereift, um eine direkte Temperaturkalibrierung vorzunehmen.

3.4. Begehbare Kältekammer

Die begehbare Kältekammer wurde vorwiegend zur Vor- und Nachbereitung der Proben für die Retentionsexperimente benutzt. Sie besteht aus zwei separaten Kammern, der sog. $4\ \text{m}^3$ großen Vorkammer und einer etwa $8\ \text{m}^3$ großen Hauptkammer. Die Kammern können unabhängig voneinander, auf $\pm 2^\circ\text{C}$ genau, eingestellt werden. Es ist möglich die Hauptkammer bis zu -40°C abzukühlen. Die Einstellungen für die Experimente zu dieser Arbeit lagen bei etwa -20°C in der Hauptkammer und -5°C in der Vorkammer, die als Schleuse für die Hauptkammer dient. In der Hauptkammer wurden die hängenden Graupel und die Schneeflocken für die Retentionsexperimente hergestellt. In der Vorkammer wurden die Eiskristalle vor und nach dem Bereifen gewogen, die Schneekristalle vorbereitet und nach der Bereifung das Material in den Probebehälter gesammelt und ebenfalls gewogen. Die Versuchsvorbereitung für die Retentionsexperimente wird in Abschnitt 5.1 detailliert beschrieben.

3.5. Ionenchromatographie

Bei den Experimenten zu dieser Arbeit zur Bestimmung der Retentionskoeffizienten wurde das Schmelzwasser der bereiften Proben ionenchromatographisch untersucht. Die Ionenchromatographie ist ein Teil der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC - High Performance Liquid Chromatography) und basiert auf drei unterschiedlichen Trennmechanismen (Weiß, 1985):

- **Ionenaustausch-Chromatographie** (HPIC - High Performance Ion Chromatography)
Dieser Ionenaustauschprozess zwischen einer mobilen und stationären Phase kann für die Trennung von anorganischen und organischen Anionen und Kationen benutzt werden.
- **Ionenausschluß-Chromatographie** (HPICE - High Performance Ion Chromatography Exclusion)
Dieses Trennverfahren wird durch den Donnan-Ausschluss, sterischen Ausschluß und die Adsorption erreicht und dient vor allem zur Trennung organischer Säuren geringer Säurenstärke.
- **Ionenpaar-Chromatographie** (MPIC - Mobile Phase Ion Chromatography)
In diesem Trennprozess ist die Adsorption dominierend und wird vorwiegend zur Trennung von Metallkomplexen sowie oberflächenaktiven Anionen und Kationen eingesetzt. Die Selektivität der Trennsäule wird durch die mobile Phase bestimmt.

Die chemische Analyse bei den Retentionsexperimenten zu der vorliegenden Arbeit wurde mit der Ionenaustausch-Chromatographie (HPIC) durchgeführt. Im Folgenden wird die prinzipielle Funktionsweise der Ionen-Chromatographie erklärt, auf die wichtigsten Komponenten eingegangen und die verwendeten Geräte beschrieben.

In Abbildung 3.3 ist die Funktionsweise eines ionenchromatographischen Systems dargestellt:

1. Eluentzufuhr

Bei einem Ionenchromatographen stellt der Eluent die mobile Phase dar. Mit Hilfe dieser Flüssigkeit werden die Ionen in der Probe getrennt und durch das chromatographische System transportiert. In dem benutzten System blieben die Eluentzusammensetzungen (Einzelheiten dazu in Abschnitt 3.5.2) und Konzentrationen während der Analyse konstant. Eine Pumpe, in der Regel eine Doppelkolbenpumpe, befördert die mobile Phase durch den Ionenchromatographen.

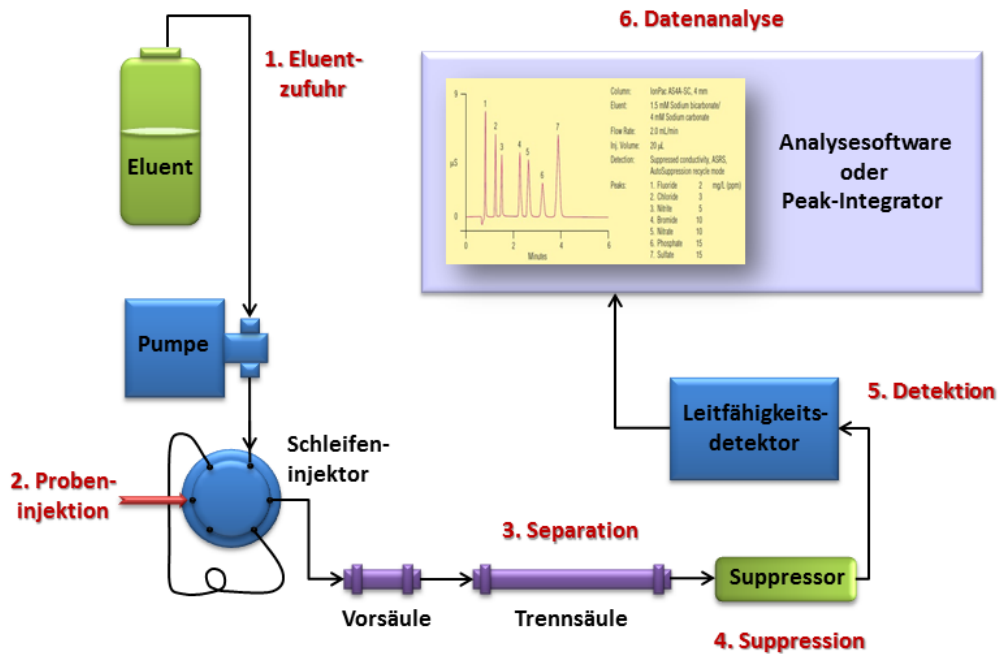


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung eines Ionenchromatographen mit Beispielchromatogramm (Dionex, 1999).

2. Probeninjektion

Die Probe wird mit Hilfe eines Schleifeninjektors in das chromatographische System gebracht. Dieser besteht aus einem Dreiwegeventil, bei dem zwei Ausgänge über eine Probeschleife verbunden sind. Die Probeschleife wird mit einer Spritze manuell gefüllt und nach Umschalten des Ventils wird die Probe in der Schleife mit dem Eluenten zusammen zu den Säulen transportiert, in denen die Separation stattfindet.

3. Separation

Zunächst durchströmt die zu analysierende Probe mit dem Eluenten die Vorsäule, die eventuelle Verunreinigungen filtert, die der eigentlichen Trennsäule schaden könnten. Die Säulen sind Röhren, gepackt mit chemisch inerten Polymerharzen. Wenn der Eluent mit der Probe durch die Trennsäule gepumpt

wird, werden die in der Probe enthaltenen zu analysierenden Ionen getrennt. Im Falle des hier benutzten Ionenaustauschsystems geschieht dies unter der Voraussetzung, dass sich die unterschiedlichen Probe-Ionen unterschiedlich schnell durch die Trennsäule bewegen. Dies hängt von den Interaktionen der Ionen an den Ionenaustausch-Stellen in der Säule ab. Welche Säulen bei den vorliegenden Experimenten benutzt wurden, wird in Abschnitt 3.5.2 erläutert.

4. **Suppression**

Nachdem der Eluent mit der Probe die Trennsäule passiert hat, gelangt er zu dem Suppressor, der die hohe Leitfähigkeit des Eluents unterdrückt, während er die Erkennung der zu analysierenden Ionen selektiv erhöht. Die Zusammensetzung des Suppressors und die Konzentrationen werden in Abschnitt 3.5.2 beschrieben.

5. **Detektion**

Der Leitfähigkeitsdetektor misst die elektrische Leitfähigkeit der Ionen in der Probe und produziert ein Signal basierend auf den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Analyte. Der Detektor übermittelt die Signale dem Datenanalyse-System.

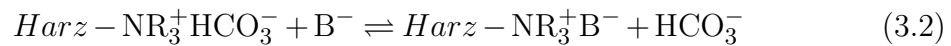
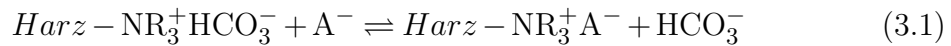
6. **Datenanalyse**

Das Datenanalyzesystem identifiziert die Ionen basierend auf ihren Retentionszeiten und quantifiziert jedes Analyt, indem die Peakfläche integriert oder Peakhöhe gemessen wird. Die Daten werden quantifiziert, indem die Probenpeaks im Chromatogramm mit Standardpeaks aus Standardlösungen verglichen werden. Wie diese Kalibration vorgenommen wird, wird in Abschnitt 3.5.1 genauer erläutert. Die Resultate werden in einem Chromatogramm wiedergegeben und die Konzentrationen der Analyt-Ionen tabellarisiert. Mit einem einfachen Integrator werden die Peakflächen aufgelistet und die Kalibration muss manuell durchgeführt werden (Eine detaillierte Beschreibung ist in Hoog (2008) zu finden). Mit einer Analysesoftware, wie im Falle der vorliegenden Arbeit Chromeleon (von der Firma Thermo Fisher Scientific Inc.), werden die Endkonzentrationen automatisch berechnet und tabellarisiert (siehe Abschnitt 3.5.1).

Wie schon erwähnt findet bei der hier verwendeten Ionenaustausch-Chromatographie der eigentliche Ionenaustausch in dem Kernstück des Chromatographen statt, in der Trennsäule. In ihr befindet sich Harz, das eine funktionelle Gruppe mit einer fixierten Ladung trägt (Weiß, 1985). Das entsprechende Gegenion ist in der Nähe dieser funktionellen Gruppe lokalisiert. So ist die Gruppe nach außen elektrisch neutral. Wenn das Probeion in die Trennsäule gelangt, wird das Gegenion der Austauschfunktion gegen das Probeion ausgetauscht. Das Probeion wird an der fixierten stationären Ladung für eine kurze Zeit zurückgehalten. Wegen der Unterschiede in den Affinitäten zur stationären Phase können die verschiedenen Ionen einer Probe

getrennt werden, was folgendes Beispiel zeigen soll.

Wenn eine Anionenaustauschsäule von einer Ladung durchströmt wird, die das Anion HCO_3^- besitzt, befindet sich die am Harz gebundene Austauschfunktion NR_3^+ , ausschließlich in der Hydrogencarbonatform. Will man eine Probe analysieren mit den Anionen A^- und B^- , injiziert man sie in den Chromatographen. Die Probeionen werden nun in der Säule durch die Gleichgewichtsprozesse in Gleichungen 3.1 und 3.2 gegen Hydrogencarbonat ausgetauscht:



Die unterschiedlichen Affinitäten zur stationären Phase bestimmen die Trennung der Anionen der Probe. Dieses Gleichgewicht wird durch den sogenannten Selektivitätskoeffizienten K_S folgendermaßen charakterisiert:

$$K_S = \frac{[\text{X}^-]_s [\text{HCO}_3^-]_m}{[\text{HCO}_3^-]_s [\text{X}^-]_m} \quad (3.3)$$

wobei $[\text{X}^-]_{m,s}$ die Konzentration des Probeions in der mobilen (index m) bzw. stationären (index s) Phase darstellt. Die Hydrogencarbonat-Konzentration in der mobilen bzw. stationären Phase ist als $[\text{HCO}_3^-]_{m,s}$ angegeben (Weiß, 1985).

Die Zeit, die nach Injektion der Probe bis zur Elution des Peakmaximums vergangen ist, wird als *Bruttoretentionszeit* t_{Brutto} bezeichnet. Die *Totzeit* t_{tot} ist Zeit, die die Probe benötigt, um durch die Trennsäule zu fließen, ohne von der stationären Phase beeinflusst zu werden. Aus der Differenz der beiden Zeiten ergibt sich die *Nettoretentionszeit* t demnach zu

$$t = t_{\text{Brutto}} - t_{\text{tot}} \quad (3.4)$$

Die ideale Form eines chromatographischen Signals, die einer *Gaußkurve*, wird in der Realität nur selten erreicht. Hier spielt der *Tailing-Faktor* *Tail* (Gleichung 3.5) eine große Rolle, der durch einen stärkeren Peakanstieg und einen schwächeren Peakabfall gekennzeichnet ist.

$$\text{Tail} = \left| \frac{b}{a} \right| \quad (3.5)$$

Im umgekehrten Falle, also flacherem Anstieg des Peaks spricht man von *Fronting*. In Abbildung 3.4 sind alle drei Fälle zur Verdeutlichung abgebildet.

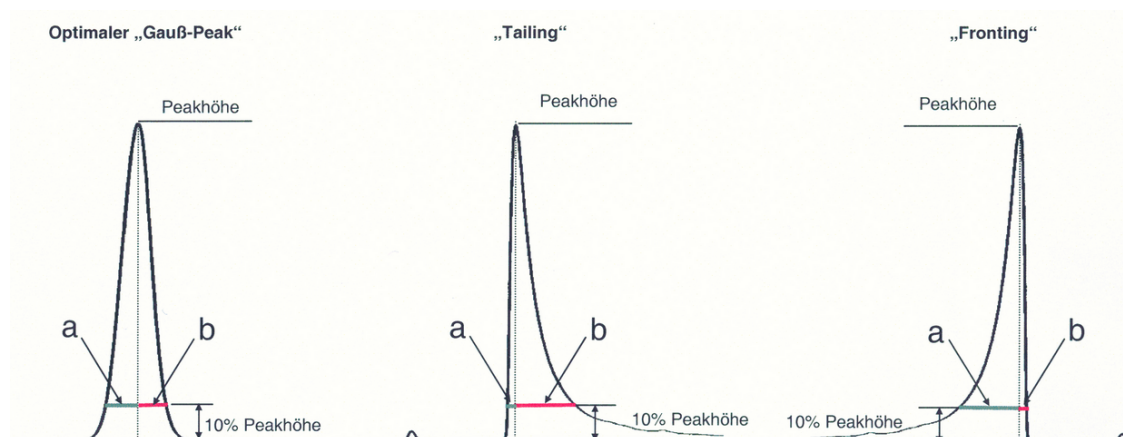


Abbildung 3.4.: Darstellung einer idealen Gaußkurve, Tailing- und Fronting-Faktor (Quelle: <http://de.wikipedia.org/wiki/Chromatographie>)

In Hoog (2008) ist eine ausführliche Diskussion und Korrekturberechnung für den Tailingfaktor und im besonderen von sich überlappenden Peaks zu finden. Dort musste die ganze Kalibration und Korrekturen noch manuell durchgeführt werden, da lediglich mit einem Analysator mit Drucker gearbeitet wurde, der nur die Peakflächen integrierte.

In der vorliegenden Arbeit waren die Analysepeaks gut getrennt und annähernd symmetrisch. Bis auf die ersten Experimente mit HNO_3 und HCl wurde mit einer Analysesoftware gearbeitet, die in dem folgenden Abschnitt genauer erläutert wird.

3.5.1. Datenanalyse mit Chromeleon

Wie in Abschnitt 3.5 und in Abbildung 3.3 unter Punkt 6 schon beschrieben, werden die Daten nach dem Durchlauf im Ionenchromatographen einer Analysesoftware, im vorliegenden Fall Chromeleon (der Firma Thermo Fisher Scientific Inc.) bzw. zu Beginn der Experimente einem Integrator von Shimadzu, übermittelt. Hier werden die unterschiedlichen Stoffe anhand ihrer Retentionszeiten identifiziert, die Flächen der Signalpeaks integriert und deren Höhe gemessen. Auf die Konzentrationen der analysierten Substanzen konnte man durch eine Kalibration schließen, die an jedem Analysetag neu durchgeführt wurde.

Um eine Kalibration durchzuführen musste man, bevor und nachdem die Proben im Ionenchromatographen analysiert wurden, Kalibrations-Standards mit bekannten Stoffkonzentrationen einspritzen und analysieren. Es wurden in der Regel drei unterschiedliche Konzentrationen, die um einen erwarteten Wert der Probenanalyse lagen, zuerst analysiert. In Abbildung 3.5 ist ein Beispiel für ein Anionen-Chromatogramm einer Standardlösung von 2 ppm NO_3^- und 4 ppm SO_4^{2-} dargestellt. Der starke Abfall

der Leitfähigkeit zu Beginn des Chromatogramms wird durch das Reinstwasser in der eingespritzten Lösung verursacht. Danach folgt der Nitratpeak und als Letztes der Sulfatpeak.

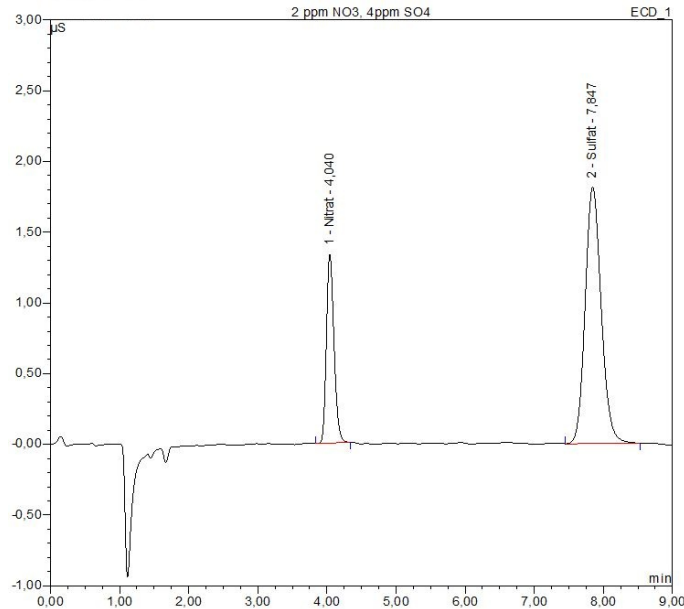


Abbildung 3.5.: Beispiel für eine Analyse einer Standardlösung von 2 ppm NO_3^- und 4 ppm SO_4^{2-} zur Kalibration von Nitrat und Sulfat. Aufgetragen ist die Leitfähigkeit in μS als Funktion der Retentionszeit (erstellt mit Chromeleon).

Die Analysesoftware Chromeleon integriert die Peakflächen der bekannten Standards und erstellt eine Kalibrationsgerade, die dazu benutzt wird, die gemessenen Stoffkonzentrationen der Proben zu bestimmen. In Abbildung 3.6 ist eine Kalibrationsgerade von Sulfat zu sehen, die aus fünf unterschiedlichen Standards erstellt wurde. Wie vorher schon erwähnt benutzt man in der Regel, wie auch bei den Analysen zu der vorliegenden Arbeit, zwei bis drei unterschiedliche Standardkonzentrationen um eine Kalibrationsgerade zu erstellen. Die Analysewerte der Proben sollte ungefähr zwischen den tiefsten und höchsten Werten der Standards liegen.

3.5.2. Verwendete Ionenchromatographen

In den Experimenten zur Bestimmung der Retentionskoeffizienten unterschiedlicher Spurenstoffe und Markierungsstoffe (sogenannte Tracer deren Funktion in Abschnitt 5.1 genauer erläutert wird) wurden unterschiedliche Chromatographen zur Analyse eingesetzt. So wurde zur Analyse von HNO_3 , HCl , bei einem Teil der

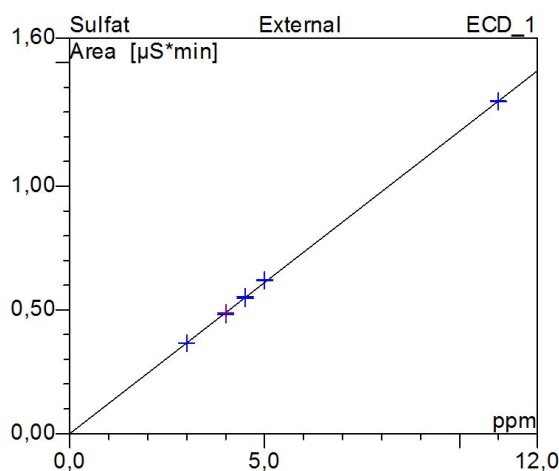


Abbildung 3.6.: Beispiel für eine Kalibrationsgerade für Sulfat mit 3 ppm, 4 ppm, 4,5 ppm, 5 ppm und 11 ppm Standardlösungen. Aufgetragen ist die Leitfähigkeit in μS gegen die Konzentrationen in ppm (erstellt mit Chromeleon).

H_2O_2 -Experimente und für die Analyse der entsprechenden Tracer (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} und NO_3^-) ein älteres Modell eines Anionenchromatographen (DX2000i) der Firma DIONEX benutzt. Später bei dem zweiten Teil der H_2O_2 - und danach für die SO_2 -Experimente wurde ein neueres Modell (DIONEX ICS-1000, siehe Benutzerhandbuch Dionex (2005)) verwendet. Für die Analyse der Anionen kam die Trennsäule (IonPac AS4A-SC Anion-Exchange Column $4 \times 250mm$) mit der entsprechenden Vorsäule (IonPac AG4A Guard Column) zum Einsatz. Dabei wurde ein Eluent bestehend aus einer Lösung aus Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ und ein Suppressor aus einer Schwefelsäurelösung (H_2SO_4) benutzt. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten wurden je nach Anwendung geringfügig variiert. Eine typische Zusammensetzung wäre zum Beispiel für den Eluenten $2mM Na_2CO_3 / 1,7mM NaHCO_3$ und für den Suppressor $25mN H_2SO_4$.

Im Falle von Ammoniak und dem Tracer Kalium musste mit einer anderen Säule gearbeitet werden, da es sich hierbei um Kationen handelte. So wurde eine Kationen-Trennsäule (IonPac CS12 Cation-Exchange Column) mit der entsprechenden Vorsäule (IonPac CG12 Cation-Guard Column) eingesetzt. Als Eluent wurde eine Methansulfonsäure (z.B. $20mN MSA$) und als Suppressor eine Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (z.B. $100mN$) benötigt. Auch hier wurden die einzelnen Konzentrationen geringfügig variiert.

Da an jedem Analysetag eine neue Kalibration durchgeführt wurde, hatten kleine Konzentrationsänderungen der Eluenten und Suppressoren keinen Einfluss auf die Analyseergebnisse.

3.6. Bestimmung der H_2O_2 -Konzentration

Die Messung von H_2O_2 wurde mit einem Leihgabegerät der Arbeitsgruppe von G. K. Moortgat des Max-Planck-Institutes für Chemie in Mainz durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein HPLC-Geräten, das in der Vergangenheit zur separaten Bestimmung von H_2O_2 und organischen Peroxiden benutzt wurde (Sauer et al., 1997). Im Allgemeinen besteht ein HPLC-Gerät aus 3 Teilen:

1. der flüssigkeitschromatographischen Trennung von H_2O_2 und den organischen Peroxiden,
2. der Nachsäulen-Derivatisierung durch die Peroxidase,
3. der Fluoreszenzdetektion der in der Derivatisierung gebildeten PES-Dimere.

Für die vorliegende Arbeit wurde dieses Gerät verwendet, um die H_2O_2 Konzentrationen der Schmelzwasserproben quantitativ zu bestimmen. Die Funktionsweise des verwendeten H_2O_2 -Analysegerätes ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Ähnlich wie bei der Ionenchromatographie wird als mobile Phase ein Eluent verwendet. Dieser bestand aus einer mit KH_2PO_4 (mit einer Konzentration von $C_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 10 \text{ mmol l}^{-1}$) gepufferten basischen Lösung, die eine p-Hydroxyphenylelessigsäure (PES) enthielt ($C_{\text{PES}} = 5 \text{ mmol l}^{-1}$) und die als Wasserstoff-Donator fungierte. Der Lösung wurde Natriumhydroxid mit einer Konzentration von etwa $C_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol l}^{-1}$ beige-mischt, um einen pH-Wert zwischen 10 und 11 zu erhalten. Außerdem wurde eine Enzymlösung mit Meerrettich-Peroxidase, die zusammen mit der PES als Katalysator diente, benötigt. Bei der Reaktion mit der Peroxidase wird das Dimer der PES gebildet, das eine starke Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von 301 nm und einer Emissionswellenlänge von 414 nm (Sauer et al., 1997) im Fluoreszenzdetektor aufweist. Die Eluent-Lösungen wurden durch einen Entgaser von gelöstem, bei der Analyse störenden Sauerstoff befreit. Die beiden Lösungen wurden mittels zweier HPLC-Pumpen durch das System befördert. Pulsationsdämpfer bewirkten eine Dämpfung von eventuellen Pulsationen und gewährleisteten eine gleichbleibende Fließgeschwindigkeit und Fördermenge. Bevor sie in die Reaktionsspirale gelangten wurden die beiden Lösungen im Verhältnis 1:1 zusammengeführt. Die Schmelzwasserproben wurden manuell in eine Injektionsschleife in das System eingespritzt und mit dem Eluenten weitergeleitet. Da bei den Experimenten zur vorliegenden Arbeit lediglich eine quantitative H_2O_2 -Analyse benötigt wurde und nicht noch mehrere Substanzen getrennt werden mussten, wurde keine Trennsäule gebraucht. Der Eluent und die Enzymlösung wurden gemischt, bevor sie zu der etwa 20 m langen, auf ca. 42°C temperierten Reaktionsspirale gelangten. Die Analyse erfolgte mit Hilfe eines Fluoreszenzdetektors.

Der pH-Wert in den Analysen lag zwischen 8,5 und 9,5. Diese pH-Wertspanne lässt sich sehr gut detektieren. Die PES hebt den pH-Wert auf 11, bei der die gebildeten

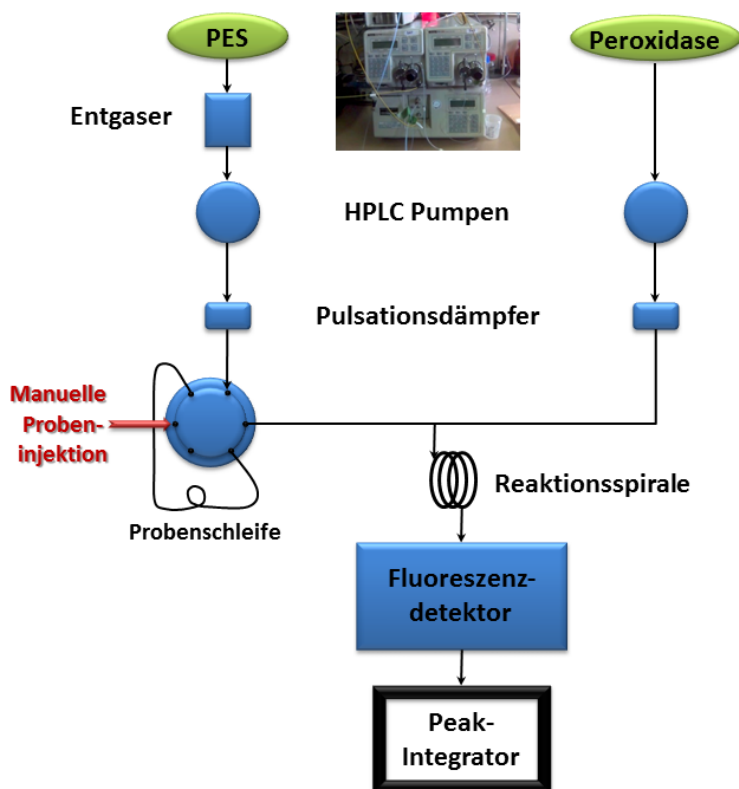


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung des verwendeten H₂O₂-Analysegerätes.

PES-Dimere auch die stärkste Fluoreszenz zeigen, während die Reaktion der Peroxidase mit der PES bei einem pH-Wert von 7 die maximale Reaktionsgeschwindigkeit aufweist.

Es wurden, wie auch bei der Ionenchromatographie, täglich Kalibrationen mit unterschiedlichen Standardlösungen durchgeführt und somit stets eine aktuelle Kalibrationsgerade erstellt.

Experimente zum Graupelwachstum

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Experimente zur Messung des Graupelwachstums und der Bestimmung des Kollektionskerns durchgeführt. In diesem Kapitel wird zunächst auf die Vorbereitungen zu den Experimenten, wie die Bestimmung des Wolkentropfenspektrums mit einem Spektrometer und der Wachstums Umgebung durch Thermographie eingegangen. Darauf wird der Versuchsablauf erklärt sowie die Auswertung vorgestellt und die Messergebnisse mit Literaturwerten verglichen.

4.1. Bestimmung des Wolkentropfenspektrums

Die Tröpfchenwolke für die Bereifung der Graupel und Schneeflocken wurde von Zweistoffdüsen der Firma Spraying Systems erzeugt. Vor dem Beginn der Messungen zum Graupelwachstum wurde zunächst das Tröpfchenspektrum in der Experimentierstrecke des Windkanals untersucht. Dies wurde mit einem Classical Scattering Aerosol Spectrometer Probe (CSASP) der Firma “Particle Measuring Systems“ (PMS) durchgeführt, das in einer speziellen Sektion am Windkanal montiert wurde (siehe Abschnitt 3.2, Abbildung 3.2). Das Gerät konnte aus Platzgründen nicht permanent während der eigentlichen Graupelwachstumsexperimente installiert bleiben. Der Kanal wurde auf etwa -10°C gekühlt, die Zweistoffdüsen wurden angeschaltet, so dass man durch den Laser die Tröpfchenwolke gut erkennen konnte. Die Windgeschwindigkeit im Kanal wurde auf etwa 3ms^{-1} eingestellt und die Messung mit dem Spektrometer gestartet. Es wurden unterschiedliche Zweistoffdüsen und Vernebler getestet. Die detektierten Tropfen wurden in Kanälen gezählt mit Tropfendurchmessern zwischen 4 und $48\mu\text{m}$ mit einem sehr starken Anstieg bei den kleineren Tropfen und einem Abflachen zu größeren Durchmessern hin.

Die gemessene Größenverteilung wurde bezüglich Wassergehalt gewichtet. Nach Pruppacher und Klett (2010) wird der gesamte Flüssigwassergehalt \overline{LWC} (in gm^{-3})

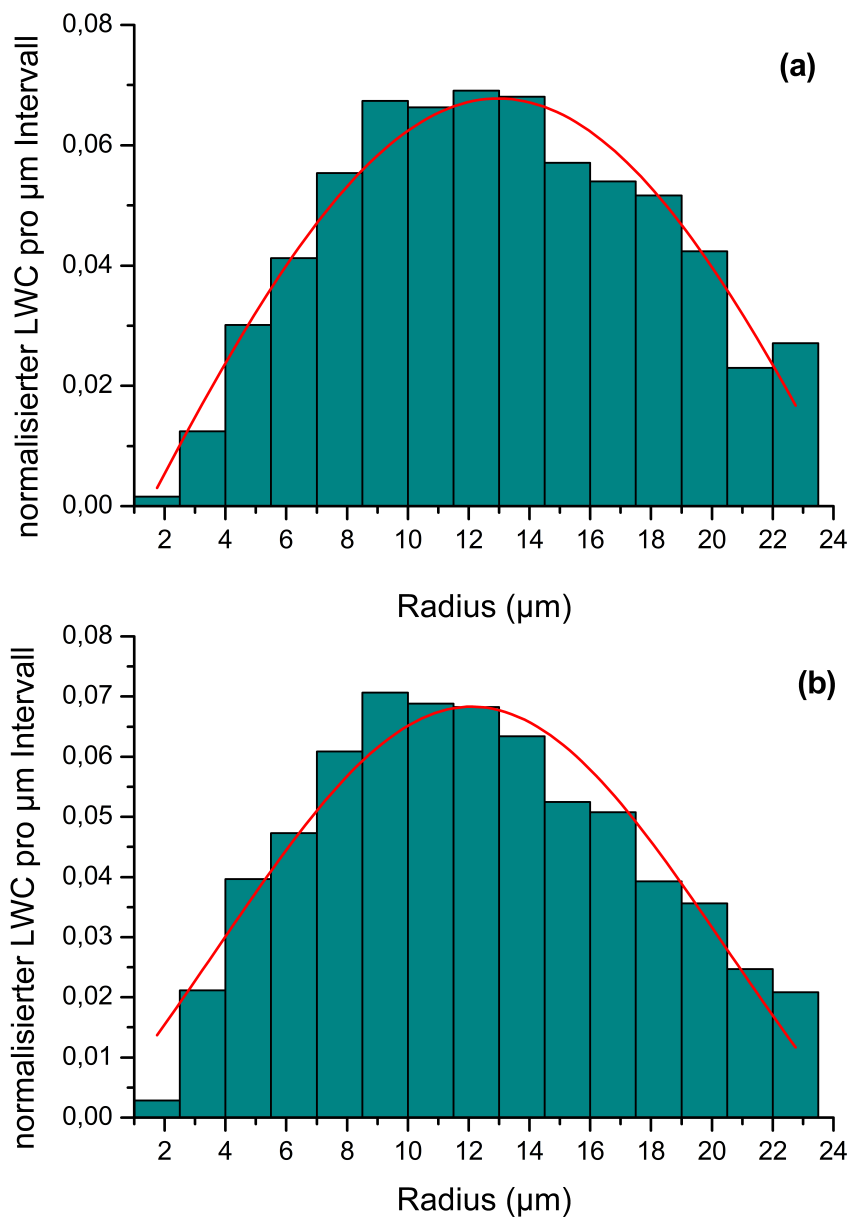


Abbildung 4.1.: Beispiele für mit dem CSASP gemessene, massengewichtete Tropfenspektren. Aufgetragen sind der normalisierte Flüssigwassergehalt (LWC) pro μm -Intervall gegen die Größenkanäle für (a) zwei und (b) vier Zerstäuberdüsen. Rot eingezeichnet sind die Anpassungskurven nach Gauss zu den gewichteten Werten.

einer Wolke definiert als

$$\overline{LWC} = 10^6 \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \rho_W \int_0^\infty r^3 n(r) dr \quad (4.1)$$

mit der Dichte von Wasser ρ_W ($g\,cm^{-3}$), dem Radius r in cm und der Tröpfchengrößenverteilung $n(r)$. Der gesamte Flüssigwassergehalt ist somit das Integral über das ganze Spektrum. Um den Flüssigwassergehalt der jeweiligen Tropfengrößenkanälen zu erhalten wurde $r^3 n(r)$ berechnet und normalisiert, indem durch den gesamten Flüssigwassergehalt (Summe über alle Kanäle) dividiert wurde. In Abbildung 4.1 sind zwei typische gemessene und massengewichtete Tropfenspektren dargestellt für zwei und für vier Zerstäuberdüsen. Man kann erkennen, dass die Maxima der beiden Anpassungskurven bei etwa 12 bis 13 μm liegen und die 4 Kanäle mit dem meisten Flüssigwasserbeitrag zwischen 9 und 14 μm Radius zu finden sind.

4.2. Ermittlung der Wachstums Umgebung während der Experimente

Die Wachstums Umgebung, oder auch das Wachstumsregime, während der Bereifung ist abhängig von der Oberflächentemperatur des Graupels. Die Temperatur auf der Graupeloberfläche ist etwas größer als die Umgebungstemperatur, da latente Wärme frei wird, wenn die Wolkentröpfchen während der Bereifung auf der Eisoberfläche festfrieren. Solange diese latente Wärme in die Umgebung abtransportiert werden kann, bleibt die Oberflächentemperatur des Graupels deutlich unter $0^\circ C$. In diesem Fall frieren die bereifenden Wolkentröpfchen direkt nach der Kollision auf der Graupeloberfläche fest und der Graupel wächst in einem trockenen Wachstumsregime (dry growth regime).

Wenn hingegen die Oberflächentemperatur des Graupels durch die freigesetzte latente Wärme so zunimmt, dass sie nicht mehr schnell genug in die Umgebung abtransportiert werden kann, steigt die Graupeloberflächentemperatur in die Nähe von $0^\circ C$. Folglich frieren die bereifenden flüssigen Wolkentröpfchen nicht mehr direkt nach der Kollision auf der Eisoberfläche des Graupels fest, sondern bleiben zunächst in der flüssigen Phase, bevor sie zu einem späteren Zeitpunkt möglicherweise auf der Oberfläche gefrieren. In diesem Zusammenhang spricht man von einem feuchten Wachstumsregime (wet growth regime). Der hier beschriebene Prozess hängt stark vom Wärmetransport von der Graupeloberfläche zur Umgebung ab (Pruppacher und Klett, 2010).

Zur Bestimmung der Wachstums Umgebung wurden Eispartikel mit Radien von etwa $1mm$ an einem dünnen Nylonfaden aufgehängt und mit ihren Fallgeschwindigkeiten angeströmt. Auf diese Weise konnten sich die Eispartikel relativ frei bewegen, jedoch nicht verloren gehen. Über den Nylonfaden gab es nur eine sehr geringe

Wärmeableitung, so dass die Beeinflussung der Oberflächentemperatur der bereiften Eispartikel durch die Aufhängung vernachlässigbar war.

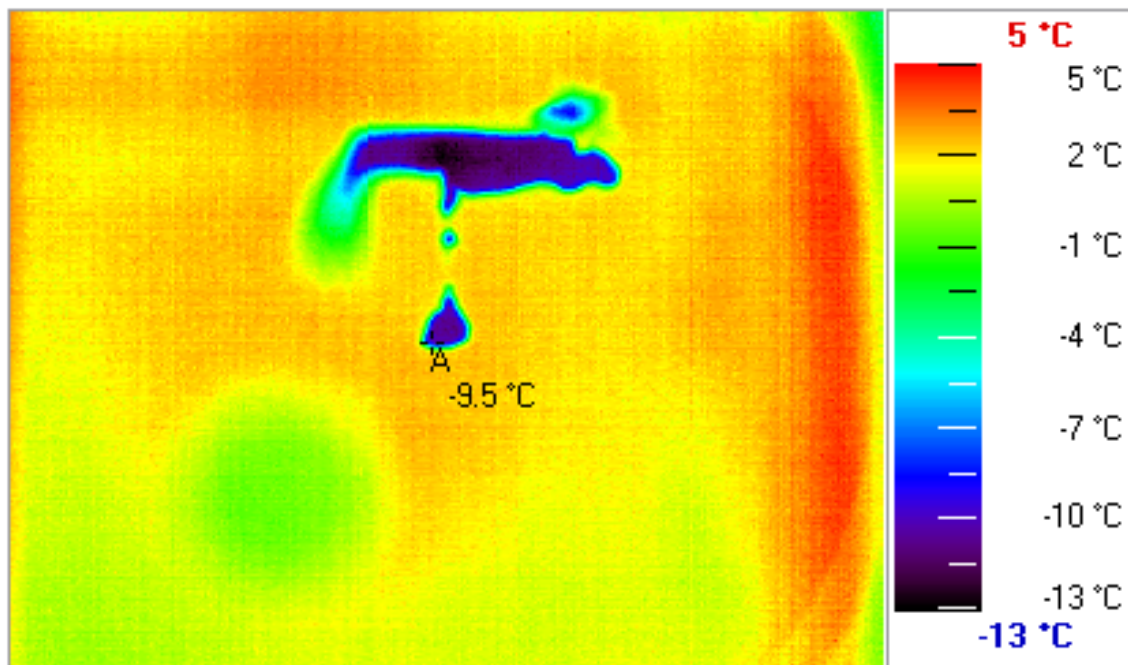


Abbildung 4.2.: Thermographiebild für einen bereiften hängenden Graupel. Das Kreuz markiert die Stelle an der die Temperatur an der Oberfläche gemessen wurde, in diesem Fall $-9,5\text{ °C}$.

Ein Thermograph wurde an der Experimentierstrecke des Windkanals hinter einem doppelwandigen Fenster aus Polyethylenfolie installiert, um Kondensation zu vermeiden. Diese Folie besitzt eine relativ hohe Transmission bei infraroten Wellenlängen. Die an dem Nylonfaden hängenden Eispartikel wurden für 3 Minuten bereift, während die Temperatur der bereifenden Oberfläche aufgenommen wurde (siehe in Abbildung 4.2).

Dieser Vorgang wurde bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen von 0 bis -15 °C und bei je zwei unterschiedlichen Flüssigwassergehalten (LWC), nämlich bei etwa 1 und $1,9\text{ gm}^{-3}$, durchgeführt. Gleichzeitig zu der Bereifung der Eispartikel wurde auch ein Pt-100 Temperatursensor bereift und die Temperatur (T_∞) notiert. So konnte zu jeder Zeit überprüft werden, ob der Thermograph auch die korrekte Temperatur anzeigte.

In Tabelle 4.1 sind die mit dem Thermographen gemessenen Oberflächentemperaturen der Eispartikel T_s in $^{\circ}\text{C}$ vor der Bereifung und die erreichte Oberflächentemperatur T_e in $^{\circ}\text{C}$ nach etwa 3 min Bereifung, die Temperaturdifferenz ΔT und die mit einem nicht bereiften Pt-100 Sensor gemessene Umgebungstemperatur T_∞ bei zwei unterschiedlichen Flüssigwassergehalten LWC aufgelistet. Der Messfehler bei den

LWC (gm^{-3})	T_{∞} ($^{\circ}C$)	T_s ($^{\circ}C$)	T_e ($^{\circ}C$)	ΔT ($^{\circ}C$)
1,0	$-15,6 \pm 0,25$	$-15,6 \pm 1$	$-13,6 \pm 1$	2,0
1,0	$-12,5 \pm 0,25$	$-12,3 \pm 1$	$-9,0 \pm 1$	3,3
1,0	$-7,6 \pm 0,25$	$-7,6 \pm 1$	$-5,7 \pm 1$	1,9
1,0	$-3,4 \pm 0,25$	$-3,3 \pm 1$	$-1,2 \pm 1$	2,1
1,9	$-12,7 \pm 0,25$	$-12,4 \pm 1$	$-7,7 \pm 1$	4,7
1,9	$-7,3 \pm 0,25$	$-7,7 \pm 1$	$-4,9 \pm 1$	2,8
1,9	$-4,8 \pm 0,25$	$-4,3 \pm 1$	$-1,3 \pm 1$	2,9
1,9	$-2,6 \pm 0,25$	$-3,0 \pm 1$	$-0,3 \pm 1$	2,7

Tabelle 4.1.: Änderung der Oberflächentemperatur T_s vor der Bereifung zu T_e nach 3min Bereifung, mit den Umgebungstemperaturen T_{∞} und dem Flüssigwassergehalt LWC (Genauigkeit von etwa $\pm 15\%$).

Infrarot-Temperaturmessungen betrug $\pm 1^{\circ}C$. Jeder Tabellenwert besteht aus 3 bis 7 Einzelmessungen, die gemittelt wurden.

Die Zunahme der Oberflächentemperatur während des Bereifens beträgt etwa $3^{\circ}C$ bei höheren Flüssigwassergehalten und etwa $2^{\circ}C$ bei niedrigerem LWC. Die bereifte Oberfläche sah bei tieferen Temperaturen milchig aus, bei höheren Temperaturen über $-4^{\circ}C$ wurde sie mehr und mehr transparent, was auf die Präsenz von flüssigem Wasser hindeutet. Somit findet das Bereifen nur dann im feuchten Wachstumsregime statt, wenn die Umgebungstemperatur höher liegt als -4 bis $-3^{\circ}C$.

Demzufolge sind bei den typischen Bedingungen für Graupelentstehung und Graupelwachstum (bei Temperaturen zwischen -15 und $-5^{\circ}C$ und LWC von $\leq 2 gm^{-3}$) trockene Wachstumsbedingungen zu erwarten. Eine Möglichkeit für feuchtes Graupelwachstum wäre ein sehr hoher Flüssigwassergehalt, z.B. Bereifen mit sehr großen Tropfen, wie es bei der Entstehung von Hagel der Fall ist.

Daraus folgt auch, dass die Experimente zu dieser Arbeit bei trockenen Graupelwachstumsbedingungen durchgeführt wurden. Dies bestätigen ebenfalls tomographische Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit mit im Windkanal bereiften Einzelgraupel durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 4.6).

4.3. Versuchsablauf

Um den Versuchsablauf zu veranschaulichen ist in Abbildung 4.3 der für die Graupelwachstumsversuche modifizierte Kanal dargestellt. Aus einer Spritze (Abb. 4.3 (a)) wurden Reinstwassertropfchen mit Silberjodid als Eiskeim durch eine Kanüle in die Experimentierstrecke des Windkanals injiziert. Es konnte ein Tröpfchen manuell im Luftstrom ausgeschwebt werden, indem es mit seiner Fallgeschwindigkeit (um etwa $3 ms^{-1}$) angeströmt wurde. Durch die kalte Umgebungstemperatur gefroren die Wassertropfchen, aufgrund der Anwesenheit des Eiskeims relativ schnell zu Eisteilchen

(Pruppacher und Klett, 2010). Eins davon wurde mit dem Luftstrom aufgefangen und weiter ausgeschwebt.

Während den Experimenten zu dieser Arbeit wurden so einzelne Eispartikel mit Anfangsradien von 290 bis 380 μm frei ausgeschwebt und als Anfangseisteilchen für die wachsenden Graupel genommen. Stromaufwärts in der Befeuchtungskammer wurde eine Tröpfchenwolke in der Regel von zwei Zweistoffzerstäuberdüsen der Firma Spraying Systems erzeugt (Abb. 4.3 (b)). Diese Zerstäuberdüsen wurden von außen an die Wände der Kammer angebracht, um ein Einfrieren der Zerstäuberdüsen spitzen zu vermeiden. Mit einem elektrischen Schalter (Abb. 4.3 (b1)) konnten die Zerstäuberdüsen von der Experimentiersektion aus ein- und ausgeschaltet werden.

Es war sehr schwierig, die bereifenden Eispartikel auszuschweben, da durch die unregelmäßigen Kollisionen mit den kleinen Wolkenröpfchen und die bei dem Anfrieren frei werdende latente Wärme immer wieder schnelle unerwartete Richtungsänderungen der bereifenden Eispartikel stattfanden. So konnten nur Wachstumszeiten von bis zu 90 s untersucht werden. Während dieser Zeit war das bereifende Eispartikel immer frei ausgeschwebt und der Wolke von flüssigen unterkühlten Tröpfchen ausgesetzt. Es wurde eine spezielle minimal konvergente Sektion (Abb. 4.3 (c)) als Experimentiersektion benutzt, die die Eigenschaft hatte, dass in ihr die ausgeschwebten Eispartikel in das Zentrum der Sektion tendieren. Durch diese Konvergenz erfuhr das Partikel allerdings beim Fallen auch eine größere Beschleunigung nach unten, was beim manuellen Ausschweben durch schnelleres Reagieren kompensiert werden musste.

Nach der Wachstumszeit wurde der bereifte Graupel aus der Experimentierstrecke des Windkanals entnommen, indem eine Ansaugvorrichtung manuell betätigt wurde. Diese, im Folgenden als Graupelsammelbox (Abb. 4.3 (d)) bezeichnet, war mit einer der großen Vakuumpumpen des Windkanals verbunden, die mit einem Kugelventil (Abb. 4.3 (d1)) manuell zugeschaltet werden konnte. Diese Anordnung wurde im Rahmen dieser Arbeit für den Windkanal entwickelt, um den bereiften Graupel kontaktfrei aus der Experimentierstrecke zu extrahieren.

Nach dem Ansaugen landeten die bereiften Hydrometeore in einer Schale am Boden der Graupelsammelbox ($15,5 \times 7,5\text{cm}$) gefüllt mit zwei unmischbaren Flüssigkeiten aus viskosem Paraffinöl, mit einer Dichte kleiner als die von Wasser, und 1,1,2-Trichlortrifluorethan, das eine größere Dichte als Wasser besitzt. Der Vorteil war, dass sich zwischen diesen beiden Flüssigkeiten ein Gradient ausbildete, in dem der Graupel "gefangen" gehalten werden konnte. Nach kurzer Zeit schmolz der Graupel wieder zu einem flüssigen, kugelförmigen Wassertropfen. Mit Hilfe eines Mikroskops wurde der Durchmesser des "gefangenen" Tropfens gemessen und so sein Volumen und seine Masse berechnet (siehe Abschnitt 4.4).

In der Sektion oberhalb der Experimentiersektion war ein beheiztes Einlassrohr (Abb. 4.3 (e2)) montiert, das durch die Sektionswand in ein Heizrohr (Abb. 4.3 (e)) führte. Durch die Kopplung eines Massendurchflussreglers (Abb. 4.3 (g)) mit dem Schallventil des Windkanals wurde eine isokinetische Probenahme der Kanalluft möglich. Mit Hilfe des Tropfenabscheiders (Abb. 4.3 (e1)) konnten die Wolkentropfen

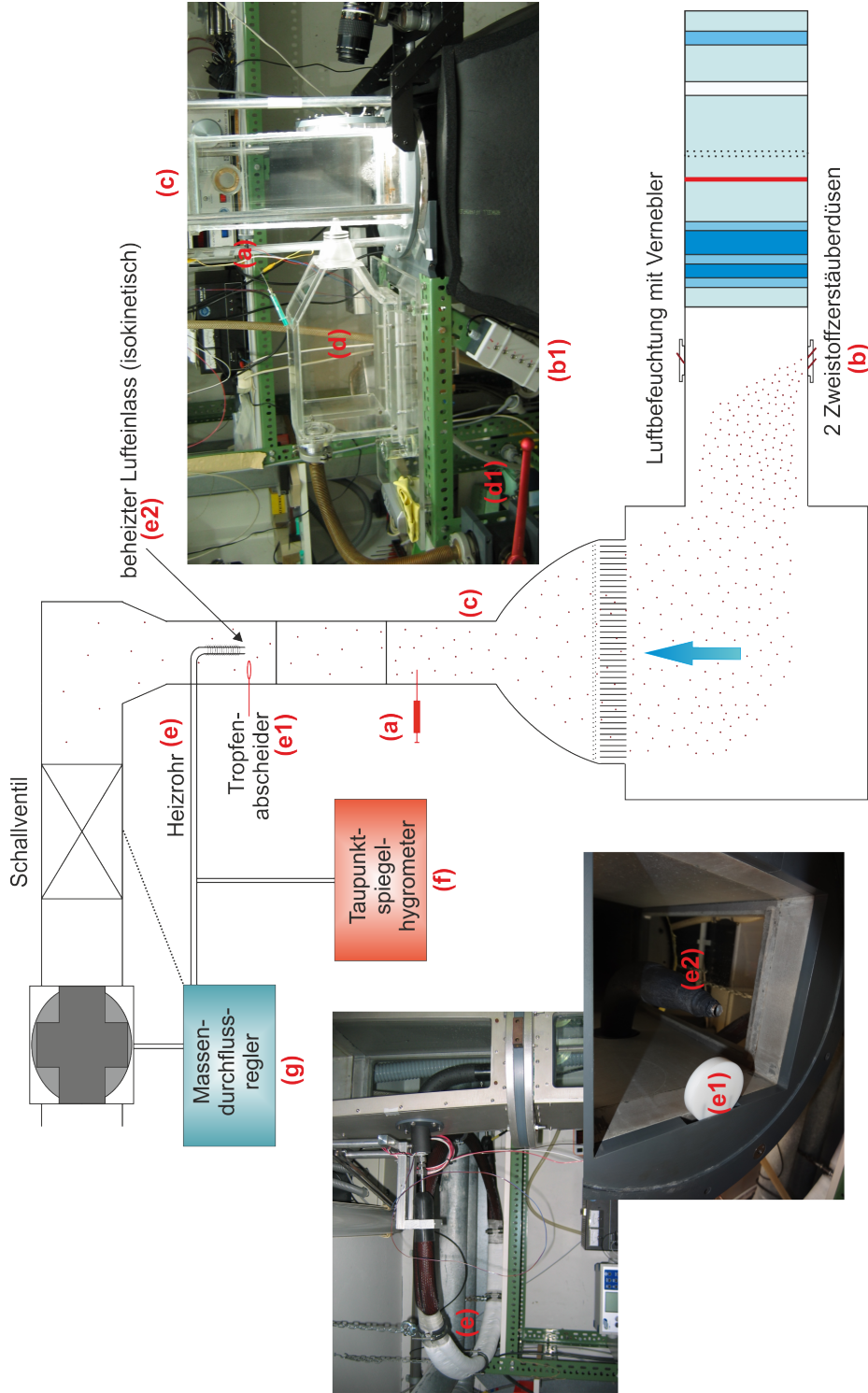


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung des für die Graupelwachstumsexperimente modifizierten Windkanals, mit der Injektionsspritze (a), den Zerstäuberdüsen (b) mit Schalter (b1), der konvergenten Plexiglassektion (c), der in der vorliegenden Arbeit entwickelte Graupelsammelbox (d), dem Heizrohr (e) mit Kugelventil (d1), dem verschiebbaren Tropfenabscheider (e1), dem beheizten Lufteinlass (e2), dem Taupunkthygrometer (f) und dem Massendurchflussregler (g), der die isokinetischen Probensammlung ermöglicht.

in der Tröpfchenwolke abgeschieden werden, so dass sie nicht in das Einlassrohr des Heizschlauches gelangen konnten. Wie in Abschnitt 3.1 schon erwähnt, wurde ein Labview-Programm entwickelt, das eine permanente Datenaufnahme von Lufttemperatur, Windgeschwindigkeit und Taupunkt (gemessen mit dem Taupunktspiegel-Hygrometer (Abb. 4.3 (f))) in der Experimentierstrecke ermöglichte. Außerdem wurde in dem Programm direkt der Flüssigwassergehalt während des Ausschwebevorgangs berechnet und aufgezeichnet. Die Methode zur Bestimmung des Flüssigwassergehaltes der Tröpfchenwolke in der Kanalluft wird in Abschnitt 4.4.2 detailliert erklärt.

4.4. Bestimmung des Kollektionskerns

Es ist bekannt, dass in natürlichen Mischphasenwolken Wachstum von Eiskristallen durch Bereifung in dem Temperaturintervall zwischen -15 und -5 °C stattfindet. Hinzu kommen typische Flüssigwassergehalte zwischen 1 und $1,5 \text{ g m}^{-3}$ (Pruppacher und Klett, 2010). Aus diesem Grund wurden die Experimente zu dieser Arbeit unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Die Umgebungstemperatur und der Taupunkt wurden während der Experimente kontinuierlich gespeichert. Im Folgenden sind Größenbeispiele für bereifte Graupel aufgeführt:

- Ein Beispiel für den Radius eines Kollektortropfens vor dem Bereifen war $339 \mu\text{m}$, nach der Bereifung und Schmelzen des Graupels ergab sich ein Radius von beispielsweise $422 \mu\text{m}$.
- Der Radius des kleinsten Tropfens betrug $292 \mu\text{m}$, dieser ist bis zu $369 \mu\text{m}$ gewachsen.
- Der größte Tropfen startete mit einem Radius von $373 \mu\text{m}$ und wuchs bis zu einem Radius von $432 \mu\text{m}$.

Der experimentell bestimmte Kollektionskern K in $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (siehe auch Gleichungen 2.3 und 2.5) wurde aus dem Verhältnis der mittleren Massenzunahme $\overline{dm/dt}$ zu dem mittleren Flüssigwassergehalt \overline{LWC} berechnet (Pflaum und Pruppacher, 1979)

$$K = \frac{\overline{dm/dt}}{\overline{LWC}} = \frac{\overline{(m_{\text{end}} - m_{\text{ini}}) / dt}}{\overline{LWC}} \quad (4.2)$$

Da die gemessenen Parameter der Gleichung fehlerbehaftet sind, wird der Fehler des Kollektionskerns mittels einer Gauß'schen Fehlerfortpflanzung berechnet (siehe Anhang A.1). Im Folgenden wird nun die Bestimmung der einzelnen Komponenten der in Gleichung 4.2 enthaltenen Größen genauer behandelt.

4.4.1. Massenzunahme des Eispartikels

Die Massenzunahme des bereiften Eispartikels im Zähler der Gleichung 4.2 wurde berechnet aus der Differenz der Masse des Graupels nach der Bereifung und der Anfangsmasse des flüssigen Kollektortropfens.

Bestimmung der Anfangsmasse m_{ini} des Eispartikels

Zur Berechnung der Anfangsmasse des noch flüssigen ausgeschwebten Tröpfchens vor dem Gefrieren und Bereifen, wird der Tropfenradius benötigt. Er lässt sich, für die bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit geltenden Bedingungen, aus der Endfallgeschwindigkeit des Tropfens nach der Parametrisierung von Beard bestimmen (Pruppacher und Klett, 2010). Die Endfallgeschwindigkeit v_{anz} des Tropfens ist die mit einem Labview-Programm zur Datenaufnahme aufgezeichnete und angezeigte Geschwindigkeit, die am Schrittmotor des Kanals manuell geregelt wird. Da die Experimente jedoch bei negativen Temperaturen durchgeführt wurden, weicht die angezeigte und aufgezeichnete Geschwindigkeit leicht von der reell in der Experimentierstrecke des Kanals herrschenden Windgeschwindigkeit v ab. Aus diesem Grund wird eine Korrektur an der Geschwindigkeit v_{anz} durchgeführt (von Blohn, 2003)

$$v = \frac{\rho_{20} \cdot \sqrt{T_{20}}}{\rho_1 \cdot \sqrt{T_2}} \cdot v_{anz} \quad (4.3)$$

Dabei ist ρ_{20} die Dichte trockener Luft bei 20°C , $T_{20} = 293,15\text{K}$, ρ_1 die Dichte trockener Luft bei der Temperatur in der Experimentierstrecke und T_2 die Temperatur am Schallventil.

Die reelle Endfallgeschwindigkeit v und der Tropfenradius r stehen nach Pruppacher und Klett (2010) in folgender Beziehung:

$$v = \frac{\eta_a N_{Re}}{2\rho_{am}r} \quad (4.4)$$

Dabei stellen η_a die dynamische Viskosität in μpoise und ρ_{am} die Dichte feuchter Luft in kgm^{-3} dar. Die Bestimmung der Reynoldszahl N_{Re} ist etwas aufwendiger, da man eine empirische Parametrisierung nach Beard (1976) anwenden muss, in der die Bestzahl enthalten ist, die wiederum von dem Tropfenradius in der dritten Potenz abhängt. Eine direkte algebraische Berechnung des Fehlers für die Tropfengröße und somit die Masse des Tropfens ist sehr aufwendig. Trägt man allerdings die Endfallgeschwindigkeit der Tropfen gegen den Tropfenradius auf kann man in dem Größenbereich, der bei den Experimenten zu dieser Arbeit untersucht wurde, einen linearen Zusammenhang erkennen. Es lässt sich eine Regressionsgerade anpassen, aus der sich der Fehler bestimmen lässt. Diese Methode ist für den relevanten Größenbereich hinreichend genau genug. Die Fehlerrechnung ist im Anhang A.1.3 zu finden.

Bestimmung der Endmasse m_{end} nach dem Bereifen

Nach der Bereifungszeit in der Experimentierstrecke wurde, wie schon in 4.3 beschrieben, der Graupel mittels einer Ansaugvorrichtung aus der Kanalsektion extrahiert und in eine Schale mit zwei Flüssigkeiten gesaugt. Dort schmolz der zwischen den unmischbaren Flüssigkeiten gefangen gehaltene Graupel und der wieder flüssige Tropfen wurde mit einem Mikroskop ausgemessen. In dem Okular des Mikroskops befand sich eine Skala, die mit einer Referenz-Skala von Leitz kalibriert wurde und mit der man direkt den Durchmesser des wieder flüssigen Tropfens ablesen konnte. Über den Radius des geschmolzenen Graupels konnte man das Volumen ausrechnen und mit Hilfe der Wasserdichte seine Masse bestimmen.

Die genaue Berechnung des Fehlers für die Endmassebestimmung ist im Anhang A.1.4 zu finden.

4.4.2. Messung des Flüssigwassergehaltes

Der Flüssigwassergehalt der Tröpfchenwolke wurde mit Hilfe der im Windkanal herrschenden aktuellen Temperatur und des Taupunkts der Kanalluft bestimmt. Mit Hilfe eines für die vorliegende Arbeit angefertigten beheizten Einlasses (Abb. 4.3 (e2) im Foto links unten) wurde die Kanalluft isokinetisch in ein Heizrohr (Abb. 4.3 (e) im Foto links) gesaugt. Eine isokinetische Probenahme wurde dadurch erreicht, dass ein Massendurchflussregler (Abb. 4.3 (g)) mit dem Schrittmotor des Kanals gekoppelt wurde und sich so der Durchfluss durch das Heizrohr (Abb. 4.3 (e)) in Abhängigkeit der Geschwindigkeitseinstellung des Windkanals veränderte. Durch das Heizrohr wurden die in der Kanalluft enthaltenen Wolkentropfen verdampft. Der Taupunkt dieser beheizten Luft wurde von einem fortlaufend messenden Taupunktspiegel (Abb. 4.3 (f)) aufgenommen.

Während einer Graupelwachstumsmessung wurde zunächst der Tropfenabscheider (Abb. 4.3 (e1) im Foto links unten) vor dem Einlass des Probenahmerohrs positioniert, so dass die Tröpfchen der Wolke abgeschirmt und nur die tropfenfreien Umgebungsluft in das Heizrohr gesaugt wurde. Von dieser tropfenfreien Luft wurde der Taupunkt in der Kanalluft bestimmt, zur Kontrolle ob die Kanalluft während der Anwesenheit der Tropfenwolke vollständig gesättigt ist. Um den Flüssigwassergehalt in der Kanalluft zu bestimmen wurde der Tropfenabscheider vor dem Einlass des Heizrohres entfernt und die Luft mit der Tröpfchenwolke in das Probenahmerohr gesaugt, die Tröpfchen wurden im Heizrohr verdampft und auch dieser Taupunkt wurde gemessen. Aus den beiden unterschiedlichen Taupunkt-Temperaturen (Taupunkt der Luft mit verdampften Tröpfchen und Taupunkt der Luft mit abgeschiedenen Tröpfchen) wurde je die absolute Feuchte berechnet. Der Gehalt des Flüssigwassers (LWC) ergibt sich aus der Differenz der absoluten Feuchten der trockenen Umgebungsluft und der Luft mit den verdampften Wolkentropfen.

Es wurde zur Kontrolle nach jedem gesammelten Graupel die eben beschriebene Flüssigwassergehalt-Messung durchgeführt (bei gleichbleibender Temperatur und

mit konstanter Geschwindigkeit). Mit der hier erklärten Methode war es jedoch nicht möglich eine kontinuierliche Flüssigwassergehaltsbestimmung durchzuführen. Deswegen wurde der LWC während der Bereifung der Graupel auf andere Weise bestimmt.

In dem Programm für die kontinuierlichen Datenaufnahme wurde angenommen, dass in der Kanalluft während der Bereifung Sättigung herrscht. So kann man statt dem Taupunkt der Luft ohne Wolkentröpfchen, die in dem Heizrohr verdampft werden, für die LWC -Berechnung die eigentliche Kanaltemperatur verwenden. Somit berechnet sich der mittlere Flüssigwassergehalt (\overline{LWC}) aus der Differenz der beiden absoluten Feuchten wie folgt:

$$\overline{LWC} = \frac{\epsilon \cdot p_{sat}}{T_D \cdot \mathcal{R}_i} - \frac{\epsilon \cdot p_{sat}}{T \cdot \mathcal{R}_i} \quad (4.5)$$

Dabei ist $\epsilon = 0,622$ das Verhältnis der Molmassen von Wasserdampf und Luft, p_{sat} der Sättigungsdampfdruck von Wasser in hPa (berechnet nach der Parametrisierung von Sonntag (1994)), \mathcal{R}_i die individuelle Gaskonstante trockener Luft in $Jkg^{-1}K^{-1}$, T_D in K der Taupunkt der trockenen, abgeschiedenen Luft ohne Tropfen und T in K die aktuelle Kanaltemperatur.

Die Werte der gemessenen Flüssigwassergehalte erstreckten sich von 0,9 bis $1,6gm^{-3}$, die Messfehler lagen bei etwa 10%, resultierend aus der Ungenauigkeit des Taupunktspiegels und des Durchflussreglers (Abb. 4.3 (g)). Eine Beschreibung der Fehlerbestimmung für den Flüssigwassergehalt ist in A.1.5 zu finden.

4.4.3. Bestimmung des Kollektorimpulses

Wie in Abschnitt 2.2.2 schon kurz erwähnt wird der Kollektionskern am Besten als Funktion des Kollektorimpulses M beschreiben. Dieser errechnet sich aus

$$M = m_{end} \cdot v_{gr} \quad (4.6)$$

Es handelt sich dabei um das Produkt der Fallgeschwindigkeit des gewachsenen Graupels v_{gr} (in $cm s^{-1}$) und der Endmasse m_{end} (in g) nach dem Einsammeln des Graupels. Die Fehlerrechnung des Kollektorimpulses ist im Anhang unter A.1.7 zu finden.

4.5. Darstellung der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Die Ergebnisse für die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Kollektionskerne sind in Abbildung 4.4 in Abhängigkeit des Kollektorimpulses als rote Punkte dargestellt. Die einzelnen Messergebnisse sind im Anhang B in Tabelle B.1 aufgelistet. Die gemessenen Werte für die Kollektionskerne lagen zwischen $0,9$ und $2,3 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ mit einem Mittelwert bei $1,4 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Für den Kollektorimpuls wurde ein Mittelwert von $0,06 \text{ g cm s}^{-1}$ bestimmt.

Mit den gemessenen Daten wurde eine Korrekturrechnung durchgeführt, um den Beitrag des diffusiven Graupelwachstums zu bestimmen und in den Ergebnissen zu berücksichtigen. Dieser Beitrag lag in der Größenordnung von 1% oder weniger. Die Fehler bei den Messungen des Kollektionskerns lagen bei etwa 25%, wenn man die Fehler aus der Flüssigwassergehaltbestimmung und der Graupelwachstumsbestimmung berücksichtigt. Die Fehler bei der Bestimmung des Kollektorimpulses wurden zu maximal 15% bestimmt, resultierend aus Größen und Geschwindigkeitsmessungen. Die Fehlerrechnung für alle relevanten Messgrößen ist im Anhang A.1 beschrieben.

Außerdem sind in Abbildung 4.4 zum Vergleich die Messwerte von Pflaum und Pruppacher (1979) für kleinere Kollektorimpulse und kleinere Tropfengrößen (6 und $10 \mu\text{m}$) eingetragen. Auf der Basis von theoretischen Berechnungen für Kollisionen von flüssigen Tropfen untereinander von Beard und Grover (1974) erstellten Pflaum und Pruppacher (1979) Parametrisierungen für Kollisionen eines flüssigen Kollektors mit Wolkenröpfchen mit $6 \mu\text{m}$ Radius (K_{liq6}) und $10 \mu\text{m}$ Radius (K_{liq10} , schwarze Linie in Abbildung 4.4). Diese beschreiben die Beziehung zwischen dem Kollektionskern und dem Kollektorimpuls ($\text{Masse} \cdot \text{Fallgeschwindigkeit}$) folgendermaßen:

$$K_{liq6} = 7,98(m \cdot v)^{0,768} \quad (4.7)$$

$$K_{liq10} = 9,13(m \cdot v)^{0,738} \quad (4.8)$$

In den Gleichungen 4.7 und 4.8 stellen m die Masse in g und v die Fallgeschwindigkeit in cm s^{-1} der Kollektorpartikel dar. Der Kollektionskern hat die Dimension $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Beard und Grover (1974) und Pflaum und Pruppacher (1979) zufolge zeigt der Kollektionskern ein exponentielles Verhalten (linear auf einer logarithmischen Skala) zu dem Kollektorimpuls ($m \cdot v$), ist jedoch unabhängig von Umgebungstemperatur, Flüssigwassergehalt und Wachstumszeit.

Pflaum und Pruppacher (1979) verglichen ihre experimentell bestimmten Kollektionskernwerte für Graupel mit den theoretischen Parametrisierungen (Gleichungen 4.7,4.8 siehe blaue und schwarze Linie in Abbildung 4.4) für flüssige Tropfen untereinander und stellten eine gute Übereinstimmung fest.

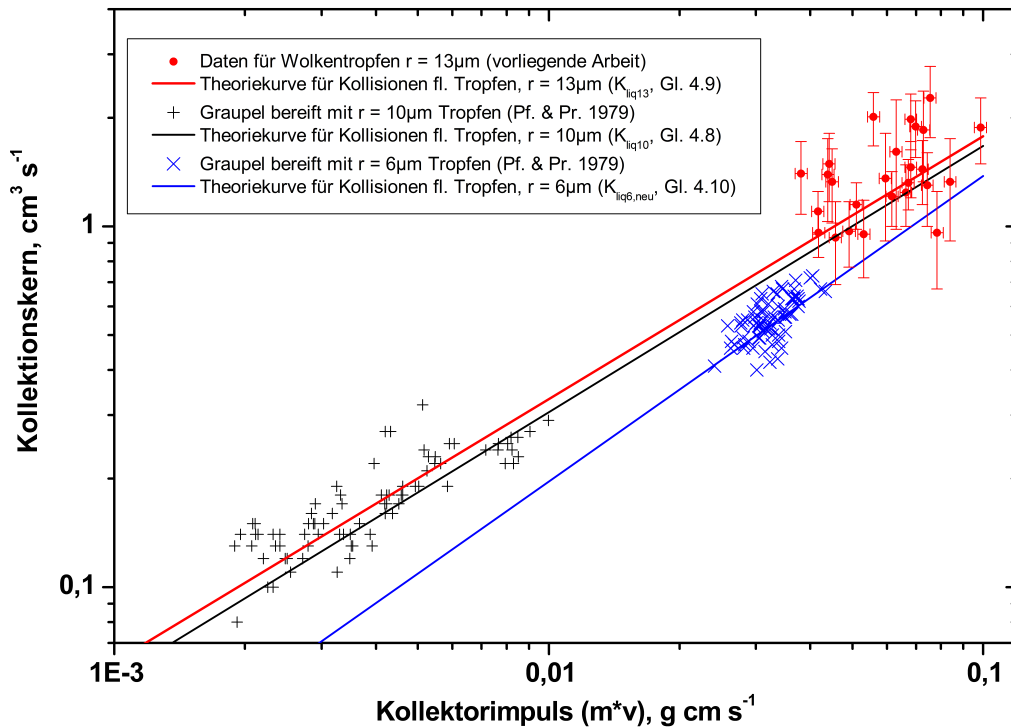


Abbildung 4.4.: Kollektionskern von bereiften Graupelpartikeln als Funktion des Kollektorimpulses. Symbole zeigen experimentelle Daten, Linien zeigen Theoriekurven für Kollisionen von flüssigen Tropfen untereinander. Blaue Linie: Parametrisierung für $6 \mu\text{m}$ ($K_{liq6,neu}$), schwarze Linie: Parametrisierung für $10 \mu\text{m}$ (K_{liq10}) (Pflaum und Pruppacher, 1979); rote Linie: Parametrisierung für $13 \mu\text{m}$ (K_{liq13}) (vorliegende Arbeit). Die Einzeldaten sind in Tabelle B.1.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Kollektionskern für Kollisionen zwischen einem flüssigen Kollektortropfen und Wolkentöpfchen nach der allgemeinen Gleichung für den Kollektionskern 2.3 mit den Effizienzen von Vohl et al. (2007) berechnet. Als mittlere Wolkentöpfchenradien r_2 wurden nach den Experimenten der vorliegenden Arbeit und nach Pflaum und Pruppacher (1979) die Werte $13 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ und $6 \mu\text{m}$ eingesetzt. Die Kollektortropfenradien r_1 variieren in den Tabellen von Vohl et al. (2007) von 10 bis $600 \mu\text{m}$. Die Werte für r_1 wurden für die Berechnungen aus den p -Quotienten (Größenverhältnisse von durchschnittlichem Tröpfchenradius zum Radius des Kollektors), die in den Tabellen in Vohl et al. (2007) verfügbar sind, gewonnen. So wurden die Kollektionskernwerte berechnet und in Abbildung 4.5 als Funktion des Kollektorimpulses als durchgezogene farbige Linien für die unterschiedlichen Wol-

kentröpfchenradien dargestellt.

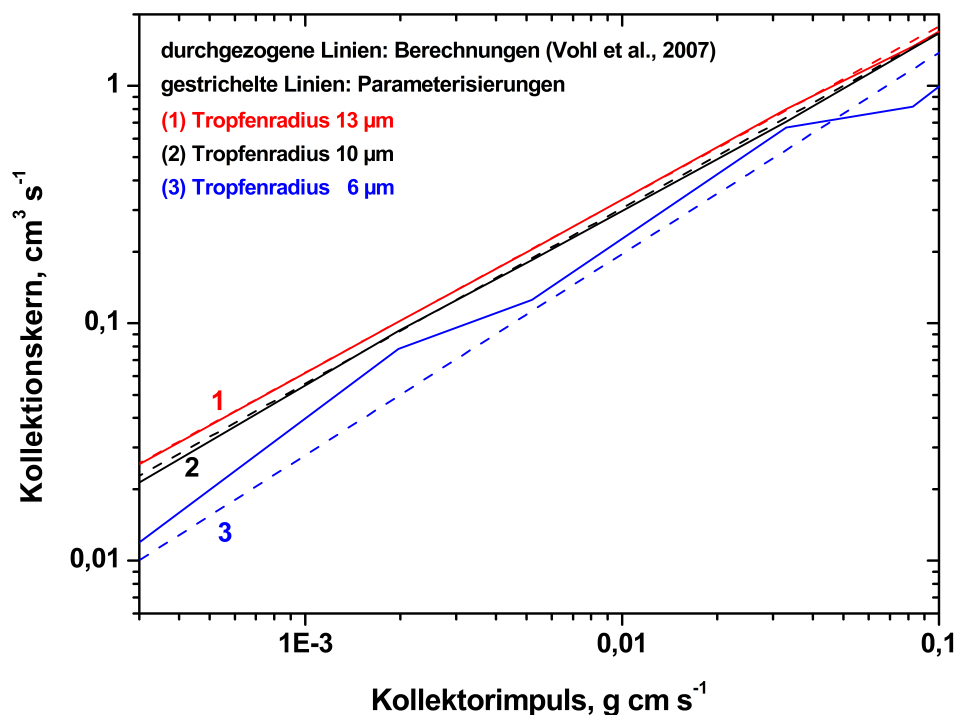


Abbildung 4.5.: Kollektionskerne von flüssigen Tropfen als Funktion des Kollektorimpulses für unterschiedliche Tropfengrößen. Durchgezogene Linien: Berechnungsergebnisse mit den Effizienzen von Vohl et al. (2007) und der theoretischen Gleichung 2.3; gestrichelte Linien: Parameterisierungen der Gleichungen 4.8, 4.9 und 4.10

Auf der Basis dieser berechneten Werte wurde eine Parameterisierung K_{liq13} für den flüssigen Kollektionskern mit $r_2 = 13\mu m$ erstellt:

$$K_{liq13} = 9,49(m \cdot v)^{0,728} \quad (4.9)$$

Die Gleichung 4.9 ist in der Abbildung 4.5 als gestrichelte rote Linie dargestellt und hat die gleiche Form wie die Parameterisierungen von Pflaum und Pruppacher (1979) in Gleichung 4.7 für Wolkentöpfchen mit $6\mu m$ (blaue gestrichelte Linie in Abbildung 4.5) und in Gleichung 4.8 für $10\mu m$ Radius (schwarze gestrichelte Linie in Abbildung 4.5). Auffällig ist eine sehr gute Übereinstimmung für die Fälle mit $13\mu m$ (rot) und $10\mu m$ (schwarz) Wolkentöpfchenradien. Im Falle der blauen Kurven in Abbildung 4.5 von $r_2 = 6\mu m$ zeigen die Berechnungen (durchgezogene Linie) keinen

kontinuierlichen Verlauf, sondern unregelmäßige Knicke. Dies wird verursacht durch die tabellierten Effizienzen in Vohl et al. (2007), die sehr große Abstände aufweisen. Es ist jedoch zu erkennen, dass der Verlauf der Berechnungen (durchgezogene blaue Linie in Abbildung 4.5) einigermaßen um die Parametrisierung (gestrichelte Linie in Abbildung 4.5) zu finden ist. So wurde eine bessere Anpassung an den berechneten Kollektionskern $K_{liq6,neu}$ für Wolkentröpfchen mit $6\mu m$ in Form von Gleichung 4.10 erstellt:

$$K_{liq6,neu} = 9,69(m \cdot v)^{0,847} \quad (4.10)$$

Neben den in Abbildung 4.4 dargestellten theoretischen Kurven für Kollisionen flüssiger Tröpfchen mit flüssigem Kollektor (Gleichungen 4.8 - 4.10) sind die experimentellen Messdaten zum Graupelwachstum der vorliegenden Arbeit und Daten aus Pflaum und Pruppacher (1979) dargestellt. Um alle Datensätze direkt zu vergleichen wurden Regressionsgeraden erstellt mit der gleichen Steigung wie in den entsprechenden theoretischen Gleichungen für flüssige Kollektoren 4.8 - 4.10. Im Folgenden sind die Regressionsgeradengleichungen für Kollisionen zwischen Eispartikeln und Tröpfchen durch die entsprechenden Messwerte angegeben:

$$K_{ice6} = 10,06(m \cdot v)^{0,847} \quad (4.11)$$

$$K_{ice10} = 10,22(m \cdot v)^{0,738} \quad (4.12)$$

$$K_{ice13} = 10,72(m \cdot v)^{0,728} \quad (4.13)$$

Pflaum und Pruppacher (1979) fanden keine bedeutenden Unterschiede zwischen Kollisionskernen flüssiger Tropfen mit einem flüssigen Kollektor und den bei ihren Untersuchungen beobachteten Kollisionen von unterkühlten Tröpfchen mit Graupelpartikeln. Eine kritischere Betrachtung und Vergleich der Regressionsgeraden der experimentellen Daten für Eispartikel und Parametrisierungen für Kollisionen flüssiger Tröpfchen untereinander zeigt einen leicht erhöhten Kollektionskern für bereifende Eispartikel. Allerdings ist diese Erhöhung des Kollektionskerns vernachlässigbar für kleine Wolkentröpfchen ($\leq 6\mu m$), sie wird jedoch etwas bedeutender bei zunehmenden Wolkentröpfchenradien (10 und $13\mu m$). Ein Erklärungsversuch kann angestrebt werden, wenn man bedenkt, dass der gegen den Kollektorimpuls aufgetragene Kollektionskern die Dichtevariationen des Kollektors berücksichtigt (Pflaum und Pruppacher, 1979). Die Unebenheiten der Graupeloberfläche verursachen jedoch Unterschiede in der lokalen Strömung um den Graupel, die nicht vorhanden wären, wenn es sich bei dem Kollektor um einen flüssigen Tropfen mit ebener Oberfläche handelte. Somit erhöht sich die Kollektion bei wachsenden Wolkentropfenradien, da die größeren Tröpfchen wegen der entsprechend größeren Massenträgheit den Stromlinien um die Unebenheiten der Graupeloberfläche nicht mehr folgen können (siehe auch die Bilder des tomographierten Graupels 4.9). Man kann erwarten, dass

dieser Effekt der Oberflächenunregelmäßigkeiten mit größer werdender Trägheit der kollidierenden Tropfen wieder nachlässt.

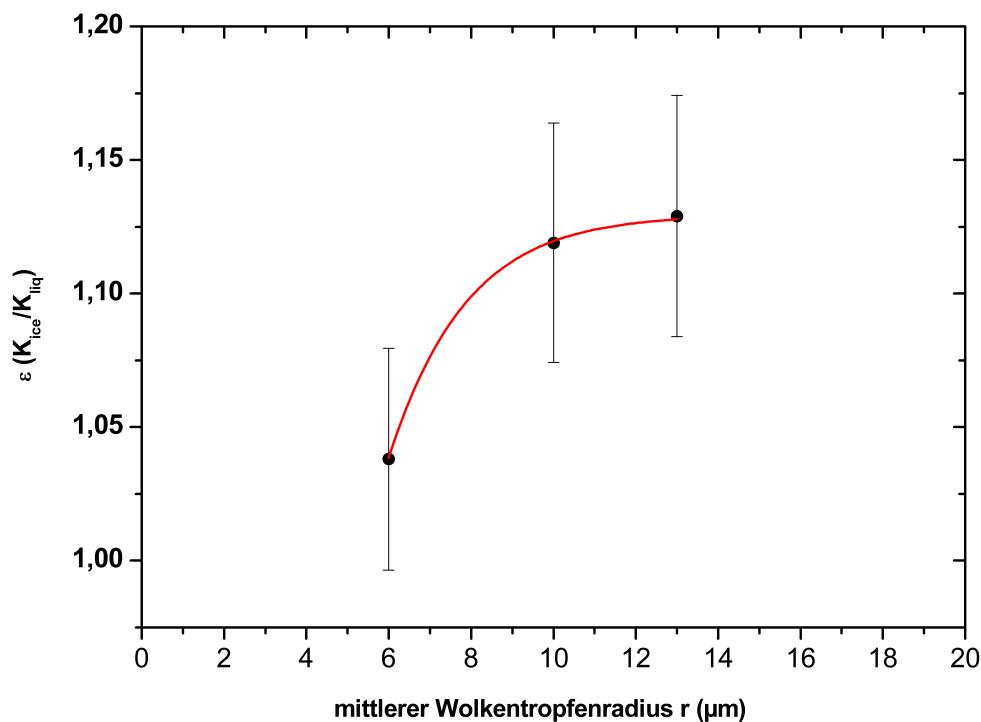


Abbildung 4.6.: Verhältnis ε zwischen dem Kollektionskern von Eiskollektoren (K_{ice}) und dem Kollektionskern von flüssigen Kollektoren (K_{liq}) als Funktion der mittleren Radien r der gesammelten Tropfen in μm . Die rote Linie stellt die Parametrisierung in Gleichung 4.15 dar (experimentell noch nicht bestätigt).

Die Erhöhung des Kollektionskerns wird im Folgenden als Vergrößerungsfaktor ε bezeichnet (siehe Abbildung 4.6) und kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\varepsilon = \frac{K_{ice}}{K_{liq}} \quad (4.14)$$

wobei K_{ice} den Kollektionskern von Eispartikeln und K_{liq} den Kollektionskern flüssiger Kollektortropfen darstellt, der durch die Bereifung erhöht wird. Um den Bereifungsprozess in Wolkenmodellen besser zu berücksichtigen, könnte man die Parametrisierungen für Kollektionskerne flüssiger Tropfen untereinander verwenden, indem sie mit ε multipliziert werden.

Mit den in Abbildung 4.6 aufgetragenen Messwerten wurde eine nichtlineare Parametrisierung für den Vergrößerungsfaktor als Funktion der Radien der bereifenden Tropfen (rote Linie) durchgeführt. Man kann erkennen, dass der Faktor ε anfangs schnell anwächst, jedoch mit größer werdenden Radien der bereifenden Tröpfchen abflacht. Die Form dieser Funktion kann beschrieben werden als

$$\varepsilon = \frac{1,13}{1 + \exp[-0,57 \cdot (r - 1,74)]} \quad (4.15)$$

wobei r der durchschnittliche Tröpfchenradius in μm im Bereich von 6 bis $13 \mu m$ ist.

Vergleich mit Cober und List (1993)

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden mit den Resultaten von Cober und List (1993) verglichen, die das Wachstum von konischen Graupelpartikeln untersuchten. Sie fanden eine Reduzierung von etwa 25% der Kollektions-Effizienz E im Vergleich zur Parametrisierung von Langmuir und Blodgett (1946) für glatte sphärische Eiskollektoren als Funktion des dimensionslosen Stokes-Parameters S . Der Stokes-Parameter kann nach Cober und List (1993) beschrieben werden als

$$S = \frac{2\rho_W v r_2^2}{9\eta_a r_1} \quad (4.16)$$

mit der Tröpfchendichte (Dichte von Wasser) ρ_W in $g\,cm^{-3}$, der relativen Fallgeschwindigkeit zwischen Wolkentröpfchen und Kollektorpartikel v in $cm\,s^{-1}$, der dynamischen Viskosität von Luft η_a in *poise*, dem durchschnittlichen Radius der bereifenden Wolkentröpfchen r_2 in cm und dem Radius des Kollektoreispartikels r_1 in cm . Nach Cober und List (1993) repräsentiert der Stokes-Parameter physikalisch gesehen das Verhältnis zwischen der Strecke, die ein Tropfen durch ruhige Luft mit einer relativen Anfangsgeschwindigkeit, unter Annahme des Stokes'schen Gesetzes, zurücklegen würde, zu dem Radius des Kollektoreispartikels.

Cober und List (1993) beschreiben die Wachstumsrate $\frac{dm}{dt}$, wenn Deposition und Sublimation vernachlässigt werden können, als

$$\frac{dm}{dt} = A_b \cdot E \cdot LWC \cdot v \quad (4.17)$$

mit der Auswaschungsfläche (sweep-out area) des Graupelpartikels A_b in cm^2 (berechnet mit dem bereiften Endradius des Graupels r_R zu $A_b = \pi \cdot (r_R + r_2)^2$), der dimensionslosen Kollektions-Effizienz E und dem Flüssigwassergehalt LWC in $g\,cm^{-3}$. Für den in der vorliegenden Arbeit berechneten Kollektionskern von Eis K_{ice} erhält man

$$K_{ice} = \frac{\overline{\frac{dm}{dt}}}{LWC} = A_b E v \quad (4.18)$$

mit der mittleren Wachstumsrate $\overline{\frac{dm}{dt}}$ und dem mittleren Flüssigwassergehalt \overline{LWC} . Die Kollektions-Effizienz E ergibt sich aus 4.18 zu

$$E = \frac{K_{ice}}{A_b \cdot v} \quad (4.19)$$

Um die Messdaten der vorliegenden Arbeit mit den Werten von Pflaum und Pruppacher (1979) und Cober und List (1993) zu vergleichen, wurden die Kollektions-Effizienzen E und die Stokes-Parameter S aus den Messwerten berechnet und in Abbildung 4.7 zusammen aufgetragen. Außerdem beinhaltet die Abbildung noch die Parametrisierung von Langmuir und Blodgett (1946), dargestellt als gestrichelte Linie, und die Ergebnisse von Cober und List (1993) für konische Graupel in Form einer Parametrisierung als durchgezogene Linie. In der oberen Darstellung 4.7 (a) sind die einzelnen Messwerte der vorliegenden Arbeit als rote Punkte, die Ergebnisse von Pflaum und Pruppacher (1979) für die Bereifung mit Wolkentröpfchen mit $6 \mu m$ Radius in blau und die Ergebnisse von Pflaum und Pruppacher (1979) für die Bereifung mit Wolkentröpfchen mit $10 \mu m$ Radius in grün dargestellt. In der Abbildung 4.7 (b) wurden je 14 bis 20 Messpunkte zusammengefasst und die Mittelwerte berechnet. Sie sind in den entsprechenden Farben abgebildet mit den jeweiligen Standardabweichungen als Fehlerbalken.

Man kann erkennen, dass die Werte von Pflaum und Pruppacher (1979) für die unterschiedlichen Wolkentröpfchenradien von $6 \mu m$ und $10 \mu m$ zwischen der Parametrisierung von Langmuir und Blodgett (1946) und der Parametrisierung von Cober und List (1993) liegen. Die Messwerte der vorliegenden Arbeit weisen etwas niedrigere Werte als die Langmuir und Blodgett (1946) Parametrisierung auf, jedoch liegt sie noch innerhalb der Fehlergrenzen.

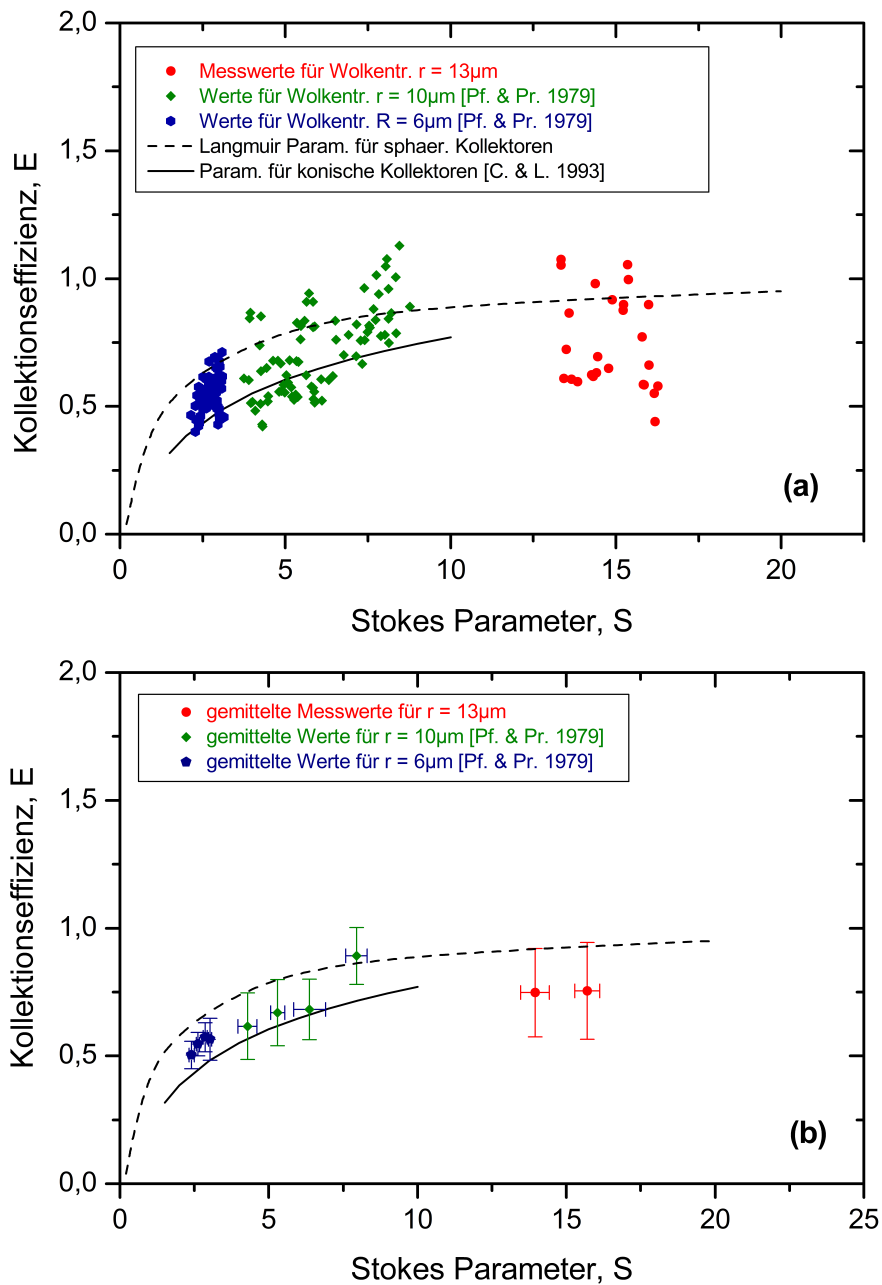


Abbildung 4.7.: Kollektionseffizienz E als Funktion des Stokes-Parameters S : Vergleich der Parametrisierung von Cober und List (1993) für konische Graupelpartikel (durchgezogene Linie) mit der (Langmuir und Blodgett, 1946) Parametrisierung für sphärische Kollektoren (gestrichelte Linie), mit (a) den einzelnen experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit und von Pflaum und Pruppacher (1979). Die Punkte in (b) sind zum Vergleich die Mittelwerte von 14 bis 20 zusammengefassten Messwerten, die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen.

Vergleich mit Mahnke (2014)

Die neuesten Studien über Graupelwachstum wurden im Rahmen einer Diplomarbeit am vertikalen Windkanal in Mainz an hängendem konischen Graupel durchgeführt (Mahnke, 2014). Als Kollektor wurde bei dieser Studie ein Wassertropfen, der an einem sehr dünnen Kupfer-Draht mit einem Durchmesser von $20\ \mu\text{m}$ der Firma Heraeus angebracht wurde, benutzt. Der Wassertropfen wurde in den unterkühlten Windkanal gebracht, wo er gefror und als Eiskollektor diente. Um die Ergebnisse von Mahnke (2014) besser mit denen der vorliegenden Arbeit vergleichen zu können, wurden ähnliche Umgebungsbedingungen, wie Wolkenröpfchenverteilung, Umgebungstemperaturen und Flüssigwassergehalt gewählt. Die Größenbestimmung der Anfangseispartikel und gewachsenen konischen Graupeln wurden optisch, mit Hilfe einer hochauflösenden Kamera und einem Mikroskop durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgehensweise bei den Experimenten und Berechnungen sind in Mahnke (2014) zu finden.

In Abbildung 4.8 sind zum Vergleich alle Messwerte und die dazugehörigen Parametrisierungen (K_{ice6} , K_{ice10} , K_{ice15} und K_{ice15a}) von Pflaum und Pruppacher (1979) (in schwarz), der vorliegenden Arbeit (in rot) und den Ergebnissen mit hängenden konischen Graupeln zusammen aufgetragen (in blau). Trotz der Unterschiede in der experimentellen Konzeption, die durch die Aufhängung resultierte, sind unter den unterschiedlichen Messwerten gute Übereinstimmungen zu erkennen.

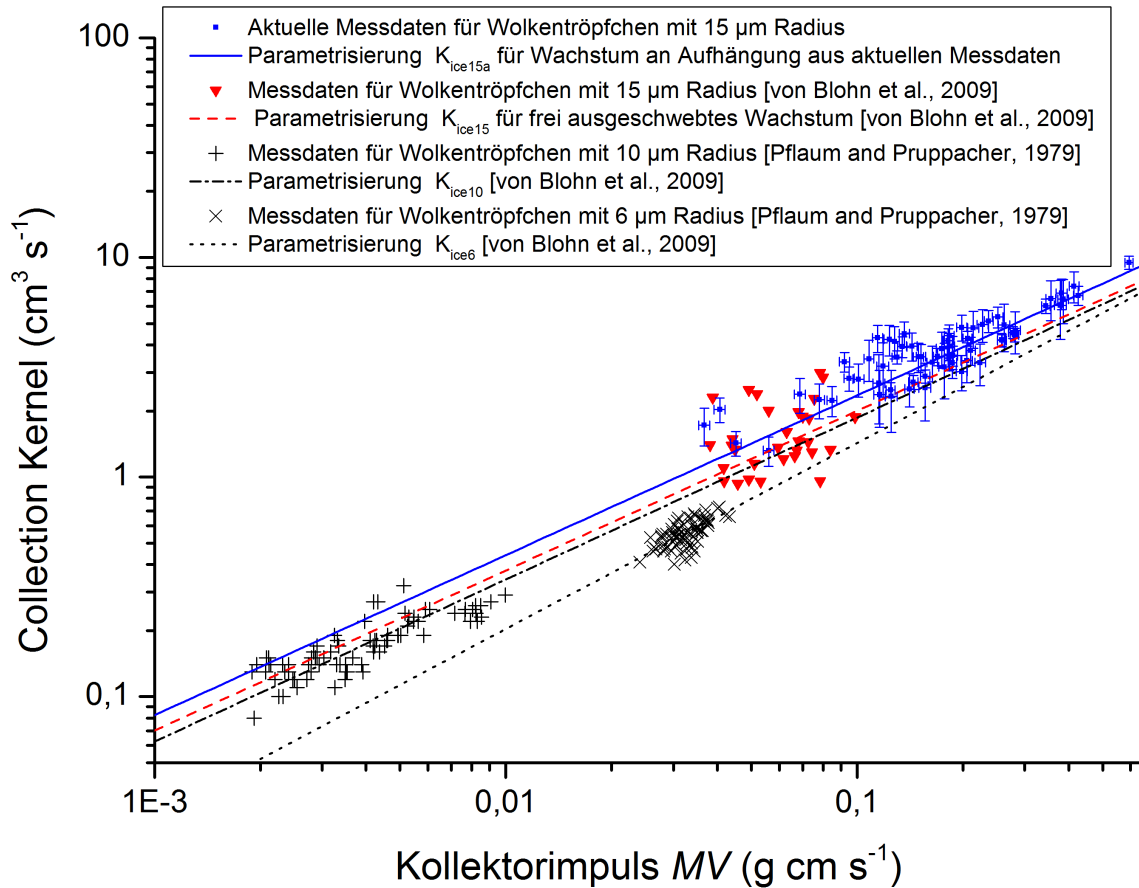


Abbildung 4.8.: Zusammenfassung der Messdaten des Kollektionskerns von Mahnke (2014), für Wolkentröpfchen mit $15\mu\text{m}$ Radius (Kollektor an Aufhängung) mit der zugehörigen Parametrisierung K_{ice15a} , mit den Messdaten des Kollektionskerns, für Wolkentröpfchen mit $13\mu\text{m}$ Radius (Kollektor frei ausgeschwebt) mit den Parametrisierungen K_{ice15} aus von Blohn et al. (2009), den Messungen des Kollektionskerns, für Wolkentröpfchen mit 6 und $10\mu\text{m}$ Radius von Pflaum and Pruppacher (1979) mit den entsprechenden Parametrisierungen K_{ice6} , K_{ice10} (Grafik aus Mahnke (2014)).

4.6. Tomographische Untersuchung einzelner Graupelkörner

Während einer Kollaboration mit der Arbeitsgruppe Umweltmineralogie von Prof. Dr. M. Kersten und Dr. F. Enzmann am Institut für Geowissenschaften wurden neben natürlichem Graupel am Windkanal bereifte Graupelkörner am Paul Scherrer Institut in Villigen (PSI) tomographisch untersucht (Enzmann et al., 2011).

4.6.1. Durchführung der Tomographie-Experimente

Für die Experimente mussten zunächst Graupelkörner im Windkanal wie in 4.3 beschrieben hergestellt werden. Die Temperaturen lagen zwischen -10 und -5 °C und der Flüssigwassergehalt erstreckte sich von 1 bis $1,5 \text{ g m}^{-3}$. Der einzige Unterschied zu den anderen in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten lag in der Probensammlung. Der Graupel wurde nach der Wachstumszeit ebenfalls mit der Graupelsammelbox angesaugt, jedoch nicht in eine mit Flüssigkeit gefüllte Schale, sondern auf eine stark gekühlte Glasoberfläche. Von dort wurde der Graupel sofort mit Hilfe eines Spatels in einen trockenen eisgekühlten Plastikbehälter (Zinsser Analytics) gegeben, der luftdicht verschlossen und in Flüssigstickstoff kurzzeitig gelagert wurde. Innerhalb der nächsten Stunden wurde der Graupel in einem Auto in einer gut isolierten, mit Trockeneis (-78 °C) gefüllten Box zur Analyse, zur Synchrotron Lichtquelle (SLS) in der Schweiz transportiert. Die isolierte Trockeneisbox wurde dort extra gekühlt, indem Flüssigstickstoff hinein geleitet wurde, bis die Messungen einige Tage später stattfanden. Auf diese Weise wurde verhindert, dass sich der Graupel durch die Lagerung in irgendeiner Weise verändert hat.

Die synchrotronbasierte μCT (Mikro-Computer-Tomographie) wurde an der Station „MS-TOMO“ der Materialwissenschaften der „Beamline X04SA“ an der SLS durchgeführt. Um die Tomogramme zu erstellen wurde ein monochromatischer Röntgenstrahl benutzt. Der Röntgenstrahl wurde durch ein System aus Blenden zu einem Sichtfeld von letztendlich $1,4 \text{ mm}^2$ eingestellt. Eine detaillierte Beschreibung des Cryo-Thomographie-Versuchsaufbaus und die Datenbearbeitung ist in Enzmann et al. (2011) zu finden.

4.6.2. Ergebnisse der Graupel-Tomographie

Der tomographierte Graupel in Abbildung 4.9 zeigte eine inhomogene Verteilung von Luftblasen. Man kann erkennen, dass die Luftblasen in dem für die Bereifung hergestellten Eiskern eingeschlossen wurden. Die Einschlüsse könnten durch die Injektion der zunächst flüssigen Tropfen, die mit Hilfe einer handelsüblichen Spritze und einer dünnen Kanüle in den Luftstrom gespritzt wurden und nach dem Gefrieren als Eiskern dienten, entstanden sein. Es sind jedoch keine Luftblasen in der 'neuen',

durch Bereifung entstandenen äußeren Eisschicht sichtbar (Enzmann et al., 2011). Es wäre zu erwarten, dass sich, als die neue Schicht unter trockenen Wachstumsbedingungen entstand, kleine Luftblasen zwischen den anfrierenden Wolkenröpfchen bilden. Da keine sichtbar sind kann man daraus schließen, dass wenn diese Luftblasen existieren, sie kleiner als die räumliche Auflösung von $2\ \mu\text{m}$ sind. Dies passt zu den Beobachtungen von Carras und Macklin (1975), nämlich dass während des trockenen Wachstums kleinere Luftbläschen (zwischen 1 und $4\ \mu\text{m}$) entstehen als bei feuchten Wachstumsbedingungen bei kleiner Gefriertrate. Es kann jedoch auch der Fall sein, dass der Graupel mit etwa 60s Bereifungszeit nicht lange genug bereift wurde, um genügend hinreichend große Lufteinschlüsse an der Graupeloberfläche zu entwickeln. Da, wie in Abschnitt 4.5 schon erwähnt, die Dichten von Graupelpartikeln stark variieren und sich dies auf den Kollektionskern und Kollektorimpulse auswirken kann, wurde mit den Tomographieexperimenten ein neuer Ansatz probiert Graupel zu untersuchen. In Abbildung 4.9 ist gut zu erkennen, dass die kleinen Wolkenröpfchen direkt beim Auftreffen auf den Eiskollektor festgefroren sein müssen, da sonst mehr glatte Flächen entstanden wären. Dies bestätigt die bei den Thermographiemessungen in Abschnitt 4.2 gefundenen Ergebnisse, dass die Wachstumsexperimente der vorliegenden Arbeit bei trockenen Wachstumsbedingungen durchgeführt wurden. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.10 ein natürlich gewachsener und gesammelter Graupel aus Enzmann et al. (2011) abgebildet, der mehr ebene Flächen aufweist als der im Windkanal hergestellte Graupel. Dies lässt darauf schließen, dass möglicherweise bei dem Wachstumsprozess des gesammelten, natürlichen Graupels auch feuchtes Wachstum beteiligt war.

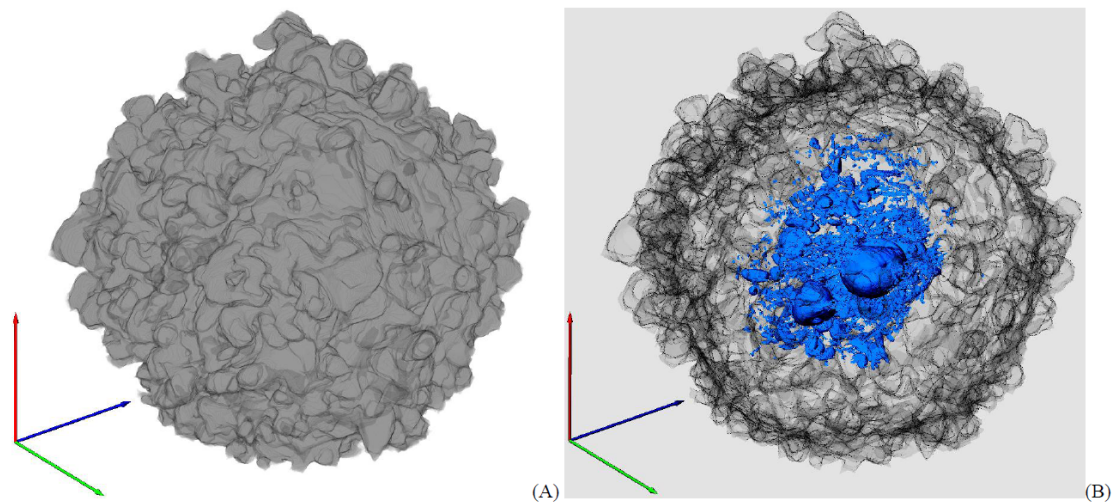


Abbildung 4.9.: Tomographierter Graupel, der im Mainzer vertikalen Windkanal 60s bereift wurde, mit (A) der Oberflächenbeschaffenheit (links) und (B) der internen Mikrostruktur durch die semi-transparente Oberfläche (rechts). Luftblasen sind blau dargestellt und wurden im gefrorenen Eiskern eingeschlossen (abgedunkelter Rand), wohingegen die bereifte Eis-Außenseite frei von Luftblasen erscheint. Die Achsenpfeile stellen einen Maßstab von je $250\ \mu\text{m}$ dar (Quelle: Enzmann et al. (2011)).

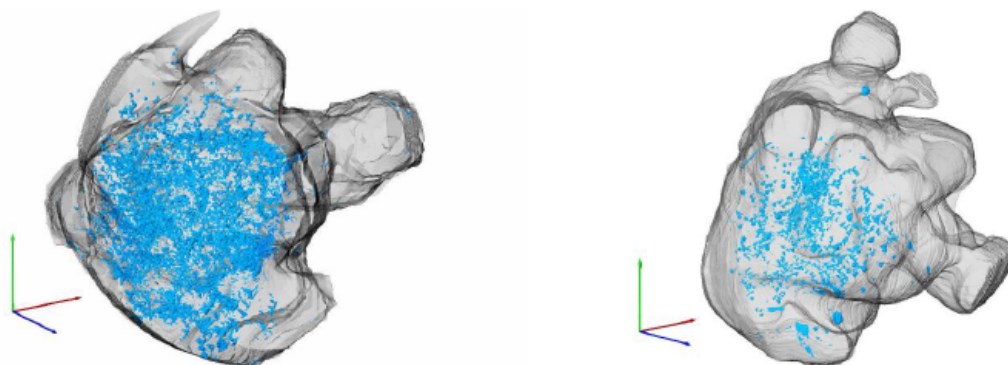


Abbildung 4.10.: 3-D μCT Bilder von natürlichem Graupel (gesammelt auf dem Campus der Johannes Gutenberg-Universität Mainz) mit Luftein schlüssen. Die Achsenpfeile stellen neben der Ausrichtung gleichzeitig die Maßstabsskala von je $250\ \mu\text{m}$ dar (Quelle: Enzmann et al. (2011)).

Experimente zur Bestimmung der Retention

Im chemischen Teil der vorliegenden Arbeit wurden die Retentionskoeffizienten unterschiedlicher Spurenstoffe untersucht: Salpetersäure (HNO_3), Salzsäure (HCl), Wasserstoffperoxid (H_2O_2), Ammoniak (NH_3) und Schwefeldioxid (SO_2). Die beiden zuletzt genannten Spurenstoffe, NH_3 und SO_2 , wurden in zwei Diplomarbeiten, die begleitend zu der vorliegenden Dissertation durchgeführt wurden, behandelt (siehe Nölscher (2009) und Jost (2012)).

In diesem Kapitel wird zunächst auf den Versuchsablauf eingegangen, der für die unterschiedlichen Spurenstoffe vergleichbar war. Daraufgehend werden die Methoden zur Bestimmung der Retentionskoeffizienten beschrieben. Anschließend werden zu jedem Spurenstoff die chemischen Analysen der in den Messungen gewonnenen Proben und die Ergebnisse vorgestellt.

5.1. Versuchsablauf

Um den Versuchsablauf der Retentionsexperimente zu veranschaulichen ist in Abbildung 5.1 eine schematische Darstellung des Kanals mit Beispielfotos gezeigt.

Die Experimente zur Bestimmung der Retentionskoeffizienten wurden zum einen mit an Nylonfäden hängenden Eispartikeln von etwa 8 mm Durchmesser (Abb. 5.1 (a)) und zum anderen mit großen Schneeflocken von 10 bis 15 mm Durchmesser (Abb. 5.1 (b)), die auf einem grobmaschigen Netz aus Nylonfäden lagen, durchgeführt. Es war leider nicht möglich frei ausgeschwebte Eispartikel oder Schneeflocken zu bereifen und anschließend zu analysieren. Wie bei den Graupelwachstumsexperimenten in Kapitel 4 erwähnt, war es sehr schwierig Eispartikel oder Schneeflocken über längere Zeit (wenige Minuten) frei auszuschweben. Bei diesen Experimenten betrug die Bereifungsdauer zwischen 10 – 20 Minuten, zu lange, um frei ausschwebende Eispartikel zu untersuchen. Außerdem waren die Konzentrationen der Wolkenlösungströpfchen meist

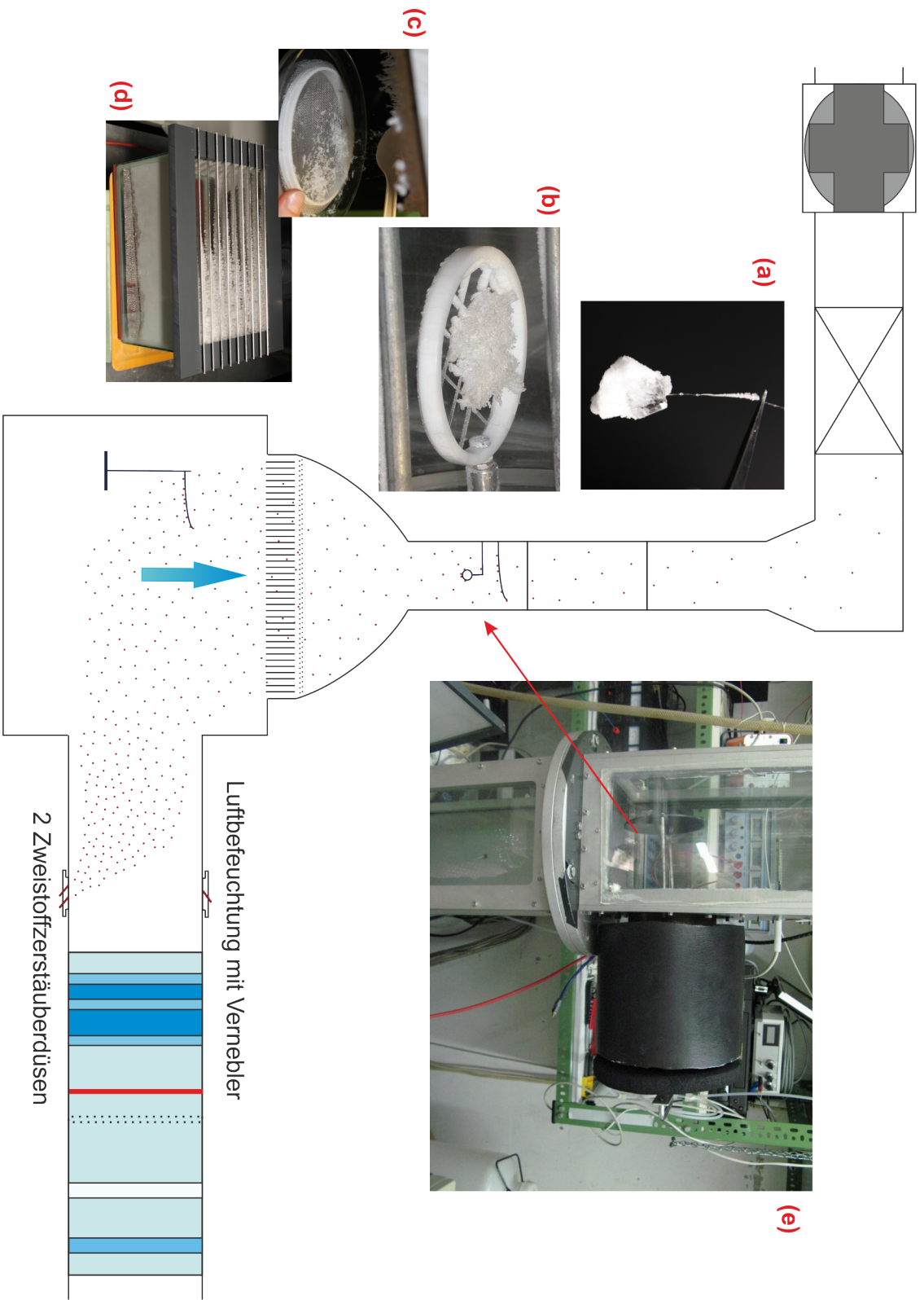


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung des für die Experimente zur Bestimmung der Retentionskoeffizienten modifizierten Windkanals. Die Bilder zeigen einen bereiften hängenden Graupel von etwa 8 mm Durchmesser (a), eine bereifte Schneeflocke von 10 bis 15 mm Durchmesser (b) und deren Herstellung (c) und (d), sowie die isolierte Transportbox (e).

zu gering, um überhaupt ein Signal bei der Analyse mit dem Ionenchromatographen zu erzeugen. Lediglich bei den ersten beiden Spurenstoffen, HNO_3 und HCl , konnte bei sehr hohen Konzentrationen der Versuch unternommen werden kleine Kristalle von etwa 5mm Länge frei auszuschweben.

Der an einem Nylonfaden hängende Eiskern war mit etwa 8mm Durchmesser deutlich größer als frei ausgeschwebte Eispartikel für die Graupelwachstumsexperimente (siehe Kapitel 4). Der Grund hierfür war, dass genug Material benötigt wurde, um die Probe im Ionenchromatographen überhaupt analysieren zu können. Durch den Nylonfaden waren die Eispartikel jedoch frei beweglich in der Luftströmung, während sie mit ihrer Fallgeschwindigkeit angeströmt wurden. Auf diese Weise konnte der Wärmetransport zwischen Eispartikel und Umgebung unter Ventilationsverhältnissen, ähnlich wie in der realen Atmosphäre, stattfinden. Entlang des Nylonfadens war der Wärmetransport vernachlässigbar, sodass die Temperatur des Eispartikels nicht von dem Nylonfaden beeinflusst wurde.

Bei den Experimenten zu dieser Arbeit wurde eine Markierungssubstanz, ein sog. Tracer, zu der Tröpfchenlösung beigemischt, der eine Retention von 100% aufwies, d.h. auf jeden Fall beim Phasenübergang in den Wolkentröpfchen verblieb. Mit seiner Hilfe konnten Korrekturen vorgenommen werden, die durch Verdampfung und Desorption verursacht wurden und auf dem Weg von Zerstäuberdüse bis Experimentierstrecke berücksichtigt werden mussten (siehe Abschnitt 5.2.1).

5.1.1. Bereifen von Eispartikeln bzw. Graupelbereifung

Bevor mit den eigentlichen Bereifungsexperimenten begonnen werden konnte, mussten einige Vorbereitungen getroffen werden. Im Folgenden wird der Versuchsablauf kurz beschrieben (noch detailliertere Beschreibungen sind in den Diplomarbeiten von Jost (2012) und Nölscher (2009) zu finden):

1. Ansetzen der Eispartikel, indem $500\mu\text{l}$ Reinstwasser in eine Küvette mit einem Nylonfaden frei von Kontamination pipettiert und danach in der begehbaren Kälte-Hauptkammer (siehe 3.4), meist über Nacht gelagert wurde.
2. Der Windkanal wurde etwa eine Stunde auf die gewünschte Temperatur zwischen -20 und -5°C herunter gekühlt und stabilisiert.
3. Der Ionenchromatograph musste stabilisiert werden, da erst bei konstanter Basislinie angefangen werden konnte, die Standards zur Kalibration und später auch die Proben zur Analyse zu injizieren.
4. Die Lösung für die Tröpfchenwolke wurde mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Konzentrationen angesetzt. Mit Hilfe von Zweistoff-Zerstäuberdüsen wurde die Lösung in die Mischungskammer des Kanals gesprüht. Bei Bedarf (z.B. bei sehr trockenen Bedingungen, die eine sehr starke Verdampfung der Wolkentröpfchen

zur Folge hätte) wurde die Kanalluft mit Verneblern zusätzlich befeuchtet. So konnte der Wasserdampfgehalt der Kanalluft vergrößert werden, jedoch nicht der Flüssigwassergehalt.

5. Die Probenbehälter und das Eispartikel wurden in der Kältekammer vor und nach Probensammlung gewogen, um die Masse des bereiften Graupels und nach dem Experiment die Bereifungsmasse zu bestimmen. Diese Masse wurde verwendet, um die Verdünnung zu berechnen, die durch das Wasser des Eiskerns des Graupels verursacht wurde.
6. In der Kältekammer wurde der Nylonfaden mit dem Eispartikel in eine vorgekühlte Transport-Eisbox gehängt, zum Windkanal transportiert, an die Experimentierstrecke des Windkanals angeschlossen und in die kalte Kanalströmung geschoben (Abb. 5.1 (e)). Das Eispartikel wurde in der Mitte der Experimentierstrecke platziert, um Beeinflussungen durch Wandeffekte zu vermeiden.
7. Es wurden an jedem Experimentiertag Blindproben von reinen, nicht bereiften Eiskernen genommen und analysiert, um eine Kontamination des Eiskerns auszuschließen.
8. Bereifen des Eispartikels mit einer stromaufwärts produzierten Tröpfchenwolke mit dem zu untersuchenden Spurenstoff und den Tracern für etwa 10 – 20 Minuten. Außerdem wurde ein nichtkontaminiertes Teflonrohr mit bereift, um durch gleichzeitige Exposition im Windkanal einige Zentimeter neben dem bereiften Graupel eine sogenannte “Referenzeisprobe“ zu nehmen.
9. Die Proben wurden in einem Probenbehälter gesammelt, nochmals gewogen und geschmolzen.
10. Die Analyse der Proben erfolgte durch Ionenchromatographie.
11. Berechnungen der Konzentrationen und Retentionskoeffizienten wurden durchgeführt.

5.1.2. Bereifen von Schneeflocken

Bei dem Bereifen von Schneeflocken war das experimentelle Vorgehen ähnlich wie bei dem eben schon beschriebenen Bereifen von Eispartikeln. Der Aufbau am Windkanal blieb erhalten, jedoch gab es eine Modifikation bei der Vorbereitung einer Schneeflocke und Sammeln der Probe. Die Eiskristalle für die Schneeflocke mussten zunächst über Nacht gezüchtet werden. Dies geschah mit Hilfe eines Wasserbeckens oder Aquariums, das etwa 2 bis 3 cm hoch mit Reinstwasser gefüllt wurde (Abb. 5.1 (d)). Das Aquarium wurde in der begehbaren Hauptkältekammer (siehe 3.4) auf Heizmatten gestellt, mit denen man die Lufttemperatur in dem Aquarium auf etwa

-18°C einstellen konnte. Auf dem Aquariumrand wurde ein Rahmen mit Aluminiumlamellen platziert, damit durch den aufsteigenden Wasserdampf dendritische Eiskristalle daran wachsen konnten (siehe Hoog et al. (2007), Jost (2012), Nölscher (2009)).

Im Folgenden wird auf die einzelnen Schritte bei der Schneeflockenbereifung eingegangen. Bei Übereinstimmungen mit den Bereifungsexperimenten mit Eispartikeln wird auf das vorherige Unterkapitel verwiesen.

1. Ansetzen der Eiskristalle für die Schneeflocken in der Kältekammer über Nacht.

Schritte 2., 3. und 4. wie in 5.1.1.

5. Die Probenbehälter mussten in der Kältekammer vor und nach Probensammlung gewogen werden, um die Masse der bereiften Schneeflocke nach dem Experiment zu bestimmen.
6. In der Kältekammer wurden auf einem feinen Teflonnetz mehrere Kristalle zu einer großen Schneeflocke (Abb. 5.1 (c), von 10 bis 15 mm Durchmesser) geformt und vorsichtig auf das grobmaschige Netz aus Nylonfäden in der Transport-Eisbox gelegt. Danach wurde die Schneeflocke in der Box zum Windkanal transportiert, an die Experimentierstrecke des Windkanals angeschlossen und in die kalte Kanalströmung geschoben.
7. Es wurde eine Eiskristall-Blindprobe aus dem Aquarium genommen und direkt im Ionenchromatographen analysiert, um sicher zu gehen, dass die Kristalle nicht kontaminiert waren.
8. Bereifen der Schneeflocke durch die stromaufwärts produzierte Tröpfchenwolke mit dem zu untersuchenden Spurenstoff und Tracer für etwa 10 – 20 Minuten. Die Windgeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass sie annähernd gleich der Fallgeschwindigkeit und somit die Schneeflocke kurz vor dem “Abheben“ war. Während der Bereifungszeit wurde der Teflonring, der das grobmaschige Netz aufspannte, ebenfalls bereift. Dieses Eis wurde als “Eisprobe“ gesammelt und als Referenzprobe genutzt, um Korrekturberechnungen, wie die Verdampfung der Wolkentröpfchen und die Verdünnung durch die Reinstwasserkristalle über die Tracerkonzentration durchzuführen.
9. Nach der Bereifungszeit wurde die bereifte Schneeflocke wieder in die Transport-Eisbox gezogen und in die Vorkammer der Kältekammer getragen. Dort wurden vorsichtig die Schneeflocke und die Eisprobe in die jeweiligen Probenbehälter gesammelt und nochmals gewogen.

Schritte 10. und 11. wie in 5.1.1.

Im Falle von HNO_3 und HCl wurden die Schneeflockenexperimente mit kleinen

frei schwebenden Kristallen durchgeführt. Es wurden von dem Aquarium einige dendritische Kristalle auf ein feinmaschiges Netz gelegt, zu der Experimentiersektion des Kanals gebracht und daran angeschlossen. Das feinmaschige Netz wurde in die Kanalströmung geschoben und umgedreht. Die kleinen Eiskristalle schwebten und rotierten im Luftstrom. Es konnte allerdings immer nur ein Kristall ausgeschwebt und etwa 1 bis 2 *min* bereift werden. Dies war lediglich mit einer sehr hohen Konzentration der Spurenstoffe in den Wolkentröpfchen möglich. Außerdem mussten mit einer Küvette mindestens 4 bis 5 Kristalle für eine Probe eingesammelt werden, um überhaupt mit dem Ionenchromatographen analysiert werden zu können.

Für die drei anderen Spurenstoffe konnte diese Methode nicht angewendet werden, da hier auch trotz hoher Konzentrationen in der flüssigen Phase die retinierte Menge in der Eisphase unter der Nachweisgrenze des Ionenchromatographen lag.

5.1.3. Flüssigphasenkonzentrationen der Spurenstoffe

Während der in diesem Kapitel beschriebenen Experimente enthielten die Wolkentröpfchen definierte Konzentrationen der zu untersuchenden Spurenstoffe. Nichtflüchtige Salze wurden zusätzlich in die Lösungen als Markierungsstoffe, im Folgenden als Tracer bezeichnet, gegeben. Diese verblieben während des Gefrierprozesses vollständig in den Wolkentröpfchen. Wie schon erwähnt, konnten mit Hilfe der Tracerkonzentration die von der Verdampfung der Tröpfchen verursachten Fehler korrigiert werden (Details zur Berechnung siehe 5.2.1). In Tabelle 5.1 sind die Anfangskonzentrationen der untersuchten Spurenstoffe und der dazugehörigen Tracer zusammengefasst. Für die Tröpfchenwolken-Lösungen wurden käuflich erworbene standardisierte Lösungen verwendet, die auf die benötigten Konzentrationen verdünnt wurden.

Es wurde darauf geachtet, dass die Konzentrationen der untersuchten Spurenstoffe in der Flüssigphase ähnliche Konzentrationen aufwiesen wie reale Wolkentröpfchen in der Atmosphäre:

- **Salpetersäure und Salzsäure**

Feldmessungen von HNO_3 (gemessen als NO_3^- in Wolkenwasser) erstrecken sich von 0,5 bis 100 mg l^{-1} mit Mittelwerten von 12 und 19 mg l^{-1} ; Wolkenwasserkonzentrationen von HCl (gemessen als Cl^-) werden zwischen 0,1 und 100 mg l^{-1} mit Mittelwerten von 6 bis 40 mg l^{-1} beobachtet (siehe z.B. Römer et al. (1985), Pruppacher und Klett (2010), Warneck (2000) und Neal et al. (2007)). Demnach sind für Salpetersäure die experimentellen Flüssigkonzentrationen von etwa 12 ± 2 und $120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$, und für Salzsäure von 17 ± 2 , 50 ± 2 und $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ (siehe Tabelle 5.1) entsprechend in der Größenordnung der

	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3
	$mg\ l^{-1}$	$mg\ l^{-1}$	$mg\ l^{-1}$
Salpetersäure			
HNO ₃	120 ± 8	12 ± 2	120 ± 8
Na ₂ SO ₄ (Tracer)	68 ± 3	10 ± 1	-
H ₂ SO ₄ (Tracer)	-	-	10 ± 1
Salzsäure			
HCl	90 ± 5	50 ± 2	17 ± 2
Na ₂ SO ₄ (Tracer)	116 ± 1	68 ± 4	22 ± 2
Wasserstoffperoxid			
H ₂ O ₂	10 ± 2	1 ± 0,2	-
KH ₂ PO ₄ (Tracer)	44 ± 4	-	-
KNO ₃ (Tracer)	-	0,5 ± 0,2	-
Ammoniak			
NH ₃	6,5 ± 1	1 ± 0,2	8,5 ± 1
Na ₂ SO ₄ (Tracer)	4 ± 0,5	1 ± 0,4	-
KH ₂ PO ₄ (Tracer)	12 ± 1	3 ± 1	-
KNO ₃ (Tracer)	7 ± 0,5	1 ± 0,2	1 ± 0,2
Schwefeldioxid			
SO ₂	23 ± 1,5	5 ± 0,5	-
KNO ₃ (Tracer)	2,5 ± 0,1	3 ± 0,1	-

Tabelle 5.1.: Zusammenfassung der Zusammensetzung der Wolkentröpfchen mit gelösten Spurengasen und Tracer. Es wurden zu Vergleichszwecken stellenweise unterschiedliche Tracer in einer Lösung gleichzeitig verwendet.

Mittelwerte oder Maximalkonzentrationen gemessen in Wolkenwasser.

- **Wasserstoffperoxid**

Bezüglich H₂O₂ sind die in der Atmosphäre gemessenen Konzentrationen in Wolkenwasser deutlich kleiner mit Mittelwerten um $0,1\ mg\ l^{-1}$ und Maximalwerten von $0,5\ mg\ l^{-1}$ (Sauer et al. (1996) und Valverde-Canossa et al. (2005)). In diesem Fall sind die in den Experimenten zu dieser Arbeit benutzten Konzentrationen von ca. $1 \pm 0,2$ und $10 \pm 2\ mg\ l^{-1}$ (siehe Tabelle 5.1) um etwa eine Größenordnung höher als beobachtete Wolkenwasserkonzentrationen in der Atmosphäre. Kleinere Flüssigphasenkonzentrationen hätten zu noch kleineren Konzentrationen im bereiften Eis, nahe an der Nachweisgrenze, geführt. Außerdem ist bei einer niedrigen Konzentration in den Wolkentröpfchen eher eine höhere Retention zu erwarten als bei einer höheren Tropfenkonzentration. Demnach kann man annehmen, dass bei den in der Atmosphäre vorkommenden

kleineren H_2O_2 -Konzentrationen der Retentionskoeffizient nicht geringer ist als der in der vorliegenden Arbeit bestimmte Wert, sondern eher etwas höher liegt.

- **Ammoniak**

Bei den Experimenten mit Ammoniak wurden Flüssigphasenkonzentrationen zwischen 1 mg l^{-1} und 10 mg l^{-1} untersucht. Die Berechnung der entsprechenden Gleichgewichts-Gasphasenkonzentration ist kompliziert, da mit einer konstanten Gasphasenkonzentration von Ammoniak die Flüssigphasenkonzentration kontinuierlich zunimmt, aufgrund der gleichzeitigen Aufnahme von Ammoniak und atmosphärischem Kohlendioxid in einem offenen System. Außerdem desorbiert Ammoniak nicht stark in der Anwesenheit von CO_2 (Hannemann et al., 1995). Mit einer typischen Konzentration von 1 mg l^{-1} Ammoniaklösung erreicht der pH-Wert 8,8 oder 9,6 in Abhängigkeit von der CO_2 -Präsenz in dem chemischen System. Feldmessungen von Ammoniakkonzentrationen (in Wolkenwasser gemessen als NH_4^+) ergaben Konzentrationen zwischen 0,03 und 28 mg l^{-1} , wobei Mittelwerte sich von 0,2 bis $4,5\text{ mg l}^{-1}$ erstreckten (siehe z. B. Römer et al. (1985), Pruppacher und Klett (2010) und Vong et al. (1997)). Die Konzentration der ammoniumchloridhaltigen Lösung wurde zu direkten Vergleichszwecken mit Iribarne und Pyshnov (1990) untersucht.

- **Schwefeldioxid**

Im Falle von SO_2 lagen die Flüssigphasenkonzentrationen, die in den Experimenten untersucht wurden, zwischen $5 \pm 0,5$ und $23 \pm 1,5\text{ mg l}^{-1}$. Diese Werte werden typischerweise erreicht, wenn sich die Tropfen in einem Gleichgewicht mit einer Gaskonzentration in der Umgebung von 15 bis 300 ppbv SO_2 befinden. Atmosphärische Konzentrationen in Wolkenwasser (als SO_4^{2-} detektiert) weisen gemittelte Werte zwischen 0,6 und 4 mg l^{-1} auf und erstrecken sich in einer Spanne von 0,02 bis 80 mg l^{-1} (siehe Römer et al. (1985), Pruppacher und Klett (2010), Vong et al. (1997), Neal et al. (2007)).

Zusammenfassend ist zu erwähnen, dass mit Ausnahme von H_2O_2 die Flüssigphasenkonzentrationen bei den Experimenten zur vorliegenden Arbeit im Größenbereich der mittleren oder Maximumwerte der atmosphärischen Konzentrationen der Spurenstoffe zu finden sind. Die größeren Werte repräsentieren somit Bedingungen in eher stark verunreinigten Wolken.

Noch geringere Konzentrationen hätten bei den Experimenten nicht untersucht werden können, da die verbleibende Menge an NH_3 und SO_2 in den Proben nahe dem Detektionslimit der Analytik gewesen wäre.

5.2. Chemische Analysen und Berechnungen

Die Retentionskoeffizienten der in dieser Arbeit untersuchten Spurenstoffe wurden aus der Menge bzw. Konzentration an Spurenstoff in dem Schmelzwasser der bereiften Eispartikel, Kristallen oder Schneeflocken und der Konzentration an Spurenstoff in den unterkühlten flüssigen Wolkentröpfchen bestimmt. Der Beitrag der Tracerstoffe (Na_2SO_4 , KH_2PO_4 oder KNO_3) im Eis wurde benötigt, um Fehler zu korrigieren, die durch Verdampfung der flüssigen Tröpfchen auf ihrem Weg von Zerstäuberdüse bis zur Experimentiersektion auftraten. Nitrat, Chlor, Sulfat und Phosphat wurden mit Ionenchromatographen (DIONEX 2000i und DIONEX ICS-1000) mit dazugehörigen Säulen, Suppressoren und Eluenten, bestimmt (siehe Abschnitt 3.5). Wasserstoffperoxid wurde mit Hilfe eines HPLC-Gerätes (High Performance Liquid Chromatography) mit einem Spectrofluometrischen Detektor analysiert (siehe Abschnitt 3.6).

Die Konzentrationen der Flüssigphase in den unterkühlten Wolkentröpfchen im Fall von HNO_3 und HCl waren stabil während des Experimentes. Diese Spurenstoffe waren vollständig gelöst und dissoziiert in der flüssigen Phase und konnten somit kaum desorbieren (Pruppacher und Klett, 2010). Die Ausgangskonzentration in der Flaschenlösung, die durch die Zerstäuberdüsen in den Windkanal gesprüht wurde, und die Konzentration der Probenahme nach der Zerstäuberdüse selbst waren identisch.

Die Situation mit gelöstem H_2O_2 in den unterkühlten Tröpfchen war jedoch anders, da Wasserstoffperoxid nicht stabil in der flüssigen Phase ist, sondern dazu tendiert aus den Lösungströpfchen zu desorbieren und in Wasser und Sauerstoff aufgespalten zu werden. Deswegen musste in diesem Fall die Flüssigphasenkonzentration in den Wolkentröpfchen korrigiert werden. Wenn die Wolkentröpfchen von der Zerstäuberdüse in den Windkanal gesprüht wurden, kühlten sie von positiven Temperaturen bis auf die im Experiment herrschenden Temperaturen zwischen -15 und -5°C ab. Diese Temperaturadaption kann man nach Pruppacher und Klett (2010) auf die Größenordnung von einer Sekunde bestimmen. Da sich bei niedrigen Temperaturen die Reaktionsraten verlangsamen, kann man damit rechnen, dass nachdem die Umgebungstemperatur erreicht wurde auch die Verlustprozesse verlangsamt wurden, sodass diese bis zur Bereifung vernachlässigbar waren. Aus diesem Grund war die maximale Desorption und Aufspaltung während der ersten Sekunde direkt nach Verlassen der Zerstäuberdüse zu erwarten. Die Größe der Reduktion wurde durch eine Zerstäuberdüsen-Statistik vor dem Beginn der Experimente bestimmt. Hierzu wurden die Konzentrationen der Flaschenlösung und die versprühte Lösung, die direkt nach dem Verlassen der Zerstäuberdüse eingesammelt wurden, analysiert und verglichen. Dies wurde ebenfalls an jedem Experimentiertag durchgeführt und die Messdaten flossen in die Statistik mit ein. Bei den hohen H_2O_2 -Konzentrationen in der Flaschenlösung wurde beispielsweise eine Konzentration von $10,7 \text{ mg l}^{-1}$ gemessen, wobei die Probenahme direkt nach der Zweistoffdüse eine Konzentration von $9,1 \text{ mg l}^{-1}$ zeigte.

Bei den niedrigeren Konzentrationen ergab sich bei einer Flaschenkonzentration von 1 mg l^{-1} nach der Probenahme an der Zweistoffdüse z. B. eine Konzentration von $0,7\text{ mg l}^{-1}$. Diese Messungen zeigten, dass der Verlust bei niedrigeren Ausgangskonzentrationen etwas höher als bei hohen Ausgangskonzentrationen ausfiel. Im Mittel gingen zwischen 16% (bei höheren Flüssigphasenkonzentrationen) und 37% (bei niedrigeren Flüssigphasenkonzentrationen) von der H_2O_2 -Ausgangskonzentration in der Flaschenlösung bei dem Durchgang durch Schlauch und Zerstäuberdüsen verloren.

5.2.1. Berechnung des Retentionskoeffizienten bei der Bereifung von Eispartikeln und Schneeflocken

In diesem Unterkapitel wird nun die Berechnung des Retentionskoeffizienten aus den gesammelten Rohdaten in einzelnen Schritten erklärt. Es werden dafür wichtige Verhältnisse und Korrekturen bestimmt. Im Anhang A.1 ist für die in diesem Abschnitt angegebenen Gleichungen die entsprechende Fehlerrechnung zu finden.

Auswertung der Analyse mit dem Ionenchromatographen

Die gesammelten Referenzproben (Index $X = Eis$), Graupelproben (Index $X = Gr$) und Schneeflocken (Index $X = Schnee$) wurden in der Regel in 3 Teilen in den Ionenchromatographen injiziert und analysiert. Der Mittelwert dieser Proben ergab die jeweilige Konzentration C_X der Rohdaten, wobei der Index X die jeweilige Art der Probe kennzeichnet.

Die für die Berechnung des Retentionskoeffizienten benötigte initiale Konzentration der Wolkenlösungströpfchen C_{Lsg} in der Flüssigphase vor der Bereifung wurde durch den Mittelwert der Analysen von zwei Probenahmen, die direkt nach den Zerstäuberdüsen (Index Spr) gesammelt wurden, berechnet:

$$C_{Lsg} = \text{Mittelwert}(C_{Spr}) \pm \Delta C_{Lsg} \quad (5.1)$$

Da aufgrund des Probenvolumens nur wenige Analysen pro gesammelter Probe durchgeführt werden konnten, wurde der Fehler der mit dem Ionenchromatographen gemessenen Konzentration ΔC_{Lsg} mit dem Größtfehler bestimmt (Rechnung siehe Anhang A.1.8).

Zur Kontrolle wurde bei jedem Versuchstag zusätzlich die Ausgangslösung in der Flasche (C_{Fl}) analysiert und mit den Proben der Zerstäuberdüsen verglichen.

Wie am Ende von Abschnitt 5.2 schon erwähnt, wurde im Falle von H_2O_2 eine Zerstäuberdüsen-Statistik erstellt, um die initiale Konzentration der Wolkenlösungströpfchen zu bestimmen. Die Flüssigphasenkonzentration musste korrigiert werden, da in der Zerstäuberdüse die H_2O_2 Konzentration durch Zerfall beim Durchgang der Lösung durch die Zweistoffdüse reduziert wurde. So wurde die Konzentration der

Flaschenlösung C_{Fl} mit einem entsprechenden Korrekturfaktor (für hohe Flüssigwasserkonzentrationen 0,84 und für niedrige Konzentrationen 0,63) multipliziert, um C_{Lsg} zu erhalten (ein Zahlenbeispiel ist im vorhergehenden Abschnitt 5.2 zu finden).

Korrektur der Verdünnung der analysierten Proben

Die Proben zur Bestimmung der Konzentrationen der Referenzproben (C_{Eis}), der Flaschenlösungs- (C_{Fl}) und Zerstäuberdüsenproben (C_{Spr}) wurden unverdünnt gesammelt, sodass keine Verdünnung berücksichtigt werden musste. Im Falle einer manuellen Verdünnung (von beispielsweise zwei Teilen Reinstwasser auf ein Teil Lösung) wurde der Verdünnungsfaktor direkt mit der Konzentration multipliziert. Da jedoch in dem Graupel ein flüssiger Eiskern aus etwa $500 \mu l$ Reinstwasser enthalten war, musste hier eine Verdünnungskorrektur durchgeführt werden. Diese wurde über das Verhältnis der Masse des gesammelten Graupels $m_{bereifter Gr}$ nach der Bereifung und der bereiften Masse $m_{Bereifung}$ mittels einer analytischen Waage bestimmt zu

$$V_{Gr} = \frac{m_{bereifter Gr}}{m_{Bereifung}} \pm \Delta V_{Gr} \quad (5.2)$$

Dabei lässt sich die bereifte Masse aus der Differenz der Masse des gesamten bereiften Graupels und der Masse des Eiskerns vor der Bereifung berechnen ($m_{Bereifung} = m_{bereifter Gr} - m_{Eiskern}$). Die Berechnung des Verdünnungsfehlers $\pm \Delta V_{Gr}$ ist im Anhang A.9 in Gleichung A.9 angegeben. Um die auf Verdünnung korrigierte Konzentration C_{Gr} zu erhalten, musste die verdünnte, mit dem IC analysierte Konzentration C'_{Gr} lediglich mit dem Verdünnungsfaktor V_{Gr} multipliziert werden.

Da die Schneeflocken aus feinen Reinstwasser-Kristallen bestanden, musste hier ebenfalls die Verdünnung berücksichtigt werden. Allerdings konnte wegen der filigranen Beschaffenheit der Schneeflocken ihre Masse, im Gegensatz zu dem stabilen Eiskern bei den Experimenten mit Graupel, nicht direkt gewogen werden. Es bestand die Gefahr, dass Teile der Schneeflocke beim Wiegen hätten abbrechen können. Deswegen musste die Verdünnung auf andere Weise, mit Hilfe der Tracer-Konzentrationen bestimmt werden. Die Verdünnungskorrektur berechnet sich aus dem Verhältnis der Tracer-Konzentration der Referenzprobe C_{Eis}^T zu der Tracer-Konzentration der Schneeflocke C_{Schnee}^T :

$$V_{Schnee} = \frac{C_{Eis}^T}{C_{Schnee}^T} \pm \Delta V_{Schnee} \quad (5.3)$$

Dabei stellt ΔV_{Schnee} den in Gleichung A.10 berechneten Verdünnungsfehler über den Tracer dar. Um auf die bezüglich der Verdünnung korrigierte Konzentration für die Schneeproben C_{Schnee} zu kommen musste auch hier die verdünnte Konzentration C'_{Schnee} mit dem Verdünnungsfaktor V_{Schnee} multipliziert werden.

Im folgenden wird mit der Konzentration C_X die auf Verdünnung korrigierte Konzentration der Probe X ($X = Gr, Schnee, Eis$) bezeichnet.

Die Verdampfungskorrektur

Für die Berechnung des Retentionskoeffizienten wird die Konzentration der Wolkentröpfchen kurz vor der Bereifung in der Experimentierstrecke des Kanals benötigt. Da die Tröpfchen auf dem Weg von der Zerstäuberdüse zu dem zu bereifenden Objekt verdampfen, muss eine Verdampfungskorrektur durchgeführt werden. Diese wird über die Tracer-Konzentration berechnet, da der Tracer vollständig in den Wolkentröpfchen verbleibt und bei Verdampfung der Tröpfchen entsprechend aufkonzentriert wird. Somit stellt das Verhältnis der Tracer-Konzentration der Probe C_X^T (mit dem Index $X = Gr, Schnee, Eis$) zu der initialen Tracer-Konzentration der für die Wolkentröpfchen verwendeten Lösung C_{Lsg}^T den Verdampfungskorrekturfaktor dar:

$$Verd = \frac{C_X^T}{C_{Lsg}^T} \pm \Delta Verd \quad (5.4)$$

Dabei ist $\Delta Verd$ der im Anhang A.1.9 in Gleichung A.11 berechnete Verdampfungsfehler.

Der Retentionskoeffizient

Der Retentionskoeffizient R' ohne Berücksichtigung der Verdampfung ist das Verhältnis zwischen Konzentration der bereiften Probe C_X (mit dem Index $X = Gr, Schnee, Eis$) und der Konzentration in den Wolkentröpfchen C_{Lsg}

$$R' = \frac{C_X}{C_{Lsg}} \pm \Delta R' \quad (5.5)$$

In die Konzentrationen C_X und C_{Lsg} geht die Korrektur der Verdünnung mit ein. Die Berechnung des Fehlers $\Delta R'$ ist im Anhang A.1.10 in Gleichung A.12 zu finden. Da wie schon beschrieben die Wolkentröpfchen auf ihrem Weg von Zerstäuberdüse zur Experimentiersektion verdampfen, muss bei dem Retentionskoeffizienten noch die Verdampfung berücksichtigt werden, woraus sich letztendlich der auf Verdampfung korrigierte Retentionskoeffizient R ergibt zu

$$R = \frac{R'}{Verd} = \frac{C_X}{C_{Lsg}} \cdot \frac{C_{Lsg}^T}{C_X^T} \pm \Delta R \quad (5.6)$$

Die Fehlerrechnung zu dem korrigierten Retentionkoeffizienten ΔR ist im Anhang in Gleichung A.13 angegeben. Im Anhang B sind Retentionskoeffizienten der einzelnen Messungen mit ihren Fehlern tabellarisch aufgeführt.

Ein Beispiel für die Bestimmung des Retentionskoeffizienten inklusive dessen Fehler ist im Anhang A.2 zu finden.

5.2.2. Der Effekt der Desorption vor der Bereifung

Um die Spurenstoff-Konzentrationen, die tatsächlich in den flüssigen Wolkentröpfchen gerade vor der Bereifung auf dem Kollektoreispartikel enthalten waren zu bestimmen, war die Desorption aus der Flüssigphase zu beachten. Für die Experimente mit HNO_3 und HCl war die Desorption vernachlässigbar. Ammoniak hingegen ist nur geringfügig dissoziiert (Dissoziationskonstante von $K_{D,1,\text{NH}_3} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{M}$ bei 0°C (Stuart und Jacobson, 2003)) und desorbiert aus diesem Grund leicht aus der flüssigen Phase (Hannemann et al., 1995). Schwefeldioxid ist sehr viel stärker in Wasser dissoziiert (Dissoziationskonstante $K_{D,1,\text{SO}_2} = 0,025 \text{M}$ bei 0°C (Stuart und Jacobson, 2003)), desorbiert jedoch relativ schnell von den flüssigen Wolkentröpfchen, wenn keine Oxidationsmittel gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind (Mitra und Hannemann, 1993). Demzufolge verloren die Wolkentropfen im Windkanal auf dem Weg von Zerstäuberdüse zu dem bereifenden Eiskollektor einen Teil des gelösten Spurenstoffes. Diese Verluste wurden quantitativ bestimmt, indem die flüssigen Tröpfchen in der Beruhigungskammer des Windkanals nach Verlassen der Zerstäuberdüse, nach etwa 2 Sekunden Flugzeit, eingesammelt wurden. Nach dieser kurzen Zeit war die Tropfentemperatur im Gleichgewicht mit der Umgebung. Aus dem Verhältnis zwischen den Konzentrationen in der Flaschenlösung und der in der Beruhigungskammer des Windkanals gesammelten Flüssigkonzentrationen konnten die Desorptionsraten bestimmt werden. Sie sind in den Abbildungen 5.2 für Ammoniak und 5.3 für Sulfat dargestellt.

Der Desorptionskoeffizient D berechnet sich aus dem Quotienten der Wolkentröpfchenkonzentrationen in der Experimentiersektion $C_{Tr,ExpS}$ und der ursprünglichen Konzentration in der Flüssigphase C_{Lsg} zu

$$D = \frac{C_{Tr,ExpS}}{C_{Lsg}} \quad (5.7)$$

Er repräsentiert den Anteil des Spurenstoffes, der nach der Desorption noch in den flüssigen Wolkentropfen verbleibt. Die Datenpunkte in den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind Einzelmessungen und die Temperaturfehler wurden nach Gleichung A.3 bestimmt. Die Messfehler der Desorptionskoeffizienten wurden mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung unter Berücksichtigung der Geräte- und Kalibrationsfehler von Waagen und Ionenchromatographen berechnet. Die Desorption spielte besonders bei den Experimenten von Ammoniak und Schwefeldioxid eine große Rolle. Im Rahmen der Diplomarbeiten von Nölscher (2009) und Jost (2012) wurden unterschiedliche Methoden getestet die Desorption zu bestimmen. Diese sind, neben den Berechnungen der Desorptionskoeffizienten mit ihren Fehlerbetrachtungen, in den entsprechenden Diplomarbeiten detailliert beschrieben. In der vorliegenden Arbeit sind die Endergebnisse für den Desorptionskoeffizienten von Ammoniak und Sulfat zusammengestellt.

Wie in den Abbildungen 5.2 und 5.3 zu erkennen ist, nimmt der Desorptionskoeffizient D mit zunehmender Temperatur ab. Als Beispiel ist NH_3 zu nennen, bei dem 80% in

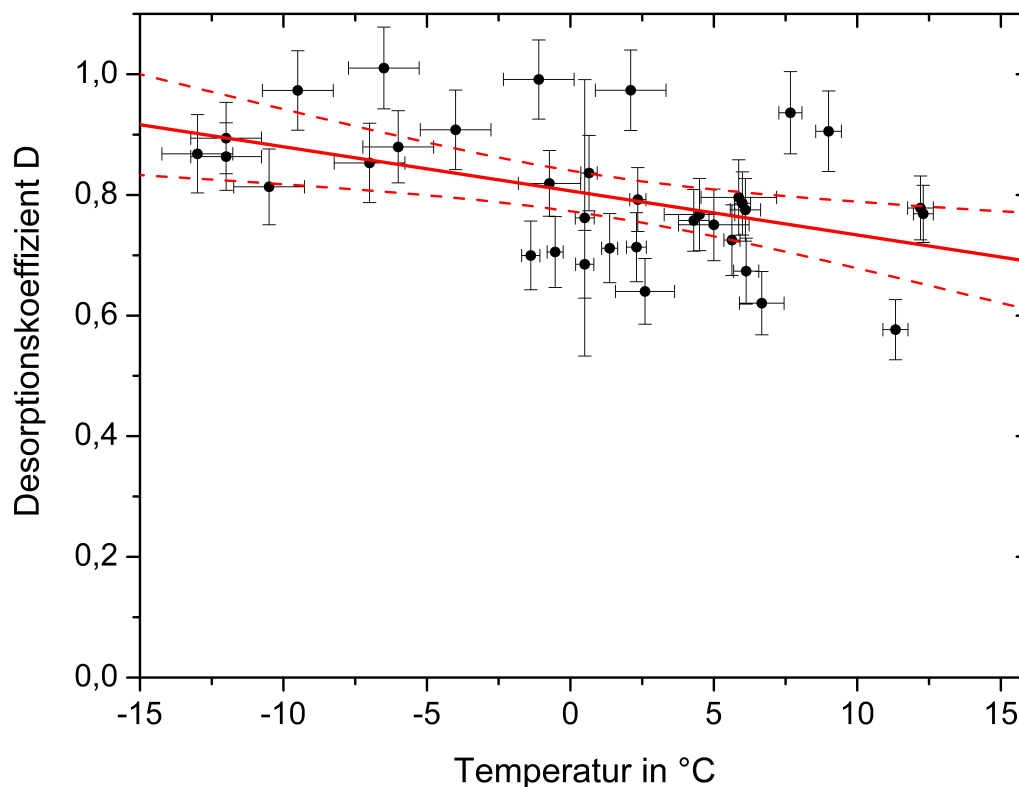


Abbildung 5.2.: Desorptionskoeffizient von NH_3 als Funktion der Umgebungstemperatur. Durchgezogene Linie: lineare Regression; gestrichelte Linien: 95%-Konfidenzband.

der flüssigen Phase um 0°C verblieben, während bei tieferen Temperaturen von etwa -10°C etwa 90% des NH_3 in den Wolkentröpfchen bestimmt werden konnten. Die Verluste von SO_2 sind bedeutend höher als bei Ammoniak, es verblieben nämlich bei -8°C nur 45% des ursprünglichen SO_2 in den Wolkentröpfchen, wohingegen bei -15°C etwa 50% in der flüssigen Phase zu messen waren. Von den experimentellen Daten wurden Regressionsgeraden bestimmt, um den Desorptionskoeffizienten als Funktion der Temperatur zu berechnen:

$$D_{\text{NH}_3} = (0,8067 \pm 0,0165) - (0,0073 \pm 0,0024) \cdot T \quad (5.8)$$

$$D_{\text{SO}_2} = (0,2319 \pm 0,0340) - (0,0276 \pm 0,0029) \cdot T \quad (5.9)$$

Gleichung 5.8 ist gültig für einen Temperaturbereich von -15°C und $+15^\circ\text{C}$ und

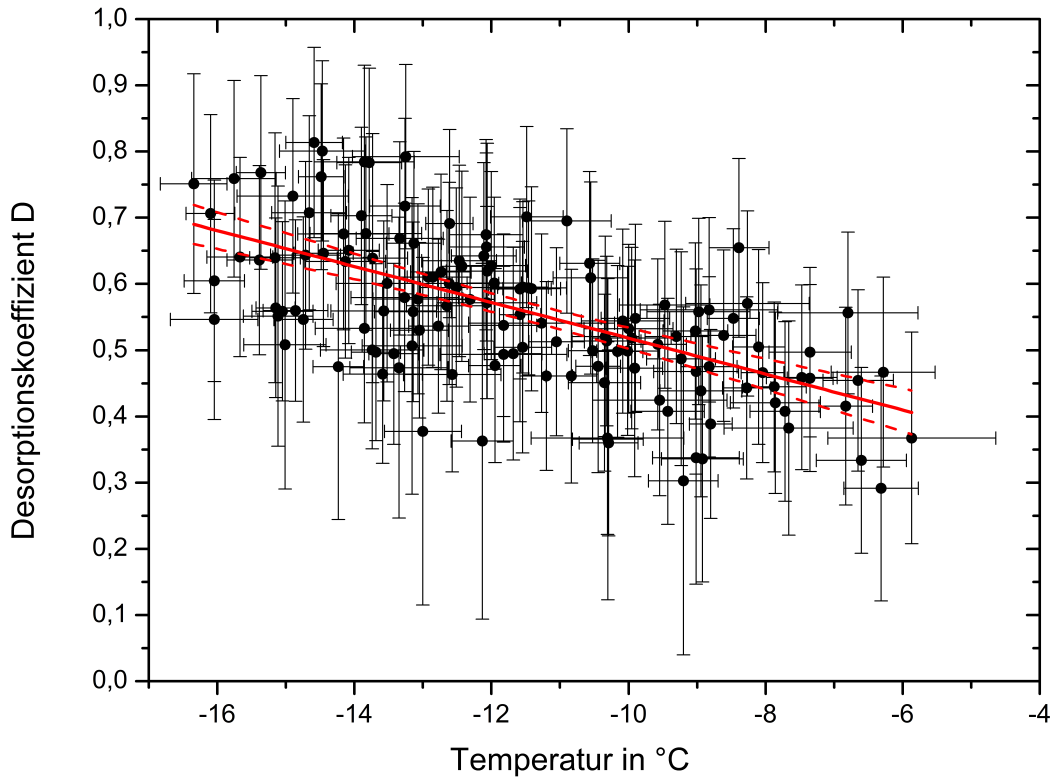
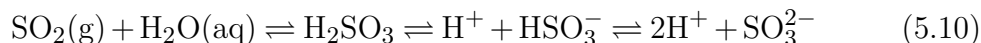


Abbildung 5.3.: Desorptionskoeffizient von SO_2 als Funktion der Umgebungstemperatur. Durchgezogene Linie: lineare Regression; gestrichelte Linien: 95%-Konfidenzband.

Gleichung 5.9 gilt von -16°C bis -6°C . Die in den beiden Gleichungen angegebenen Fehler resultieren aus der jeweiligen linearen Regression. Die Regressionsgeraden sind in den Abbildungen 5.2 und 5.3 als durchgezogene rote Linie dargestellt. In den Experimenten mit einer SO_2 von 22mg l^{-1} war es nötig SO_2 -Gas der Windkanalluft beizumischen, um die höhere Konzentration in der Flüssigphase zu erhalten. Die Gleichgewichts-Gaskonzentration für die untersuchte Flüssigphasenkonzentration wurde wie in Pruppacher und Klett (2010) beschrieben bestimmt. Im Windkanal wurde die Gaskonzentration während der Experimente an unterschiedlichen Stellen kontrolliert, bis sie sich nach etwa zwei Stunden Laufzeit stabilisiert hatte. Auf diese Weise war die Flüssigphasenkonzentration in den Wolkentröpfchen im Gleichgewicht mit der Gaskonzentration in der Umgebungsluft und so wurde auch keine Desorptionskorrektur benötigt. (Detaillierte Berechnungen sind in Jost (2012) zu finden.)

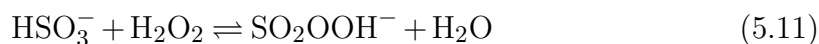
5.2.3. Schwefeldioxid und der Effekt der Schwefel-Oxidation

Im Falle von Schwefeldioxid ist der für die Retention wichtige Stoff in der Flüssigphase S(IV) oder Sulfit, das nach z.B. Seinfeld und Pandis (2006) vertreten wird durch $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- und SO_3^{2-} :



Demzufolge wird in reinen Wassertropfen S(IV) sehr langsam in S(VI) oxidiert, mit einer Rate von größenordnungsmäßig $1 \cdot 10^{-5} \% h^{-1}$ (Beilke et al., 1975). Dissoziiertes S(VI) (SO_4^{2-} oder Sulfat) desorbiert nicht aus der Flüssigphase während des Gefriervorgangs.

Die Ionenchromatographie erlaubt leider keine stabile Analyse von Sulfit, aber wohl eine Analyse von Sulfat. Aus diesem Grund wurden die bei den Experimenten gesammelten bereiften Proben direkt nach dem Schmelzen in zwei Hälften geteilt. Zu einem Teil der Probe wurde eine 0,1% H_2O_2 Lösung als Oxidant in einer ausreichend großen Menge gemischt, so dass das gesamte S(IV), das in der Probe vorhanden war nach folgenden Gleichungen zu S(VI) oxidierte (siehe Seinfeld und Pandis (2006)):



Die resultierende S(VI)-Konzentration in der oxidierten Probe wurde mit Ionenchromatographie bestimmt.

Der andere Teil der gesammelten Probe wurde direkt nach dem Schmelzen im Ionenchromatographen analysiert, ohne H_2O_2 beizumischen, so dass dieser Teil der Probe S(IV) und S(VI) enthielt. Am Ende wurde die Konzentration des Sulfates in dem zweiten nicht oxidierten Probenteil von der Sulfatkonzentration des ersten oxidierten Probenteils subtrahiert, um die S(IV)-Konzentration der Probe zu erhalten.

Es wurde beispielsweise bei einer Eisprobe direkt nach dem Schmelzen eine Sulfat-Konzentration von $0,60 \pm 0,03 \text{ mg l}^{-1}$ gemessen. Die andere Hälfte der gesammelten Probe, die gleich nachdem sie geschmolzen war mit H_2O_2 oxidiert wurde, zeigte eine Sulfat-Konzentration von $2,08 \pm 0,06 \text{ mg l}^{-1}$. Die Fehler der beiden Konzentrationen wurden mit dem im Anhang A beschriebenen Größtfehler bestimmt. Aus der Differenz der beiden Sulfat-Konzentrationen ergab sich die gesuchte Sulfit-Konzentration von $1,48 \pm 0,09 \text{ mg l}^{-1}$.

5.3. Darstellung der Ergebnisse der Retentionsexperimente

In diesem Unterkapitel werden für jeden untersuchten Spurenstoff die Ergebnisse der Retentionsexperimente dargestellt. Die Experimente zu Ammoniak und Schwefeldioxid wurden in Zusammenarbeit mit Diplomanden im Rahmen ihrer Diplomarbeiten durchgeführt (siehe Nölscher (2009) und Jost (2012)).

Die Fehler der Temperaturmessungen lagen bei etwa $\pm 1^\circ\text{C}$. Die angegebenen Fehler für die Flüssigphasenkonzentrationen, mit denen die Hydrometeore bereift wurden, berechneten sich mit dem Größtfehler. Der Fehler für die einzelnen Werte des Retentionskoeffizienten wurde mit Hilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt (siehe Anhang A.1.10). Die Fehlerangaben bei den mittleren Retentionskoeffizienten resultieren aus den Standardabweichungen der Messwerte.

5.3.1. Retentionsergebnisse für Salpetersäure (HNO_3)

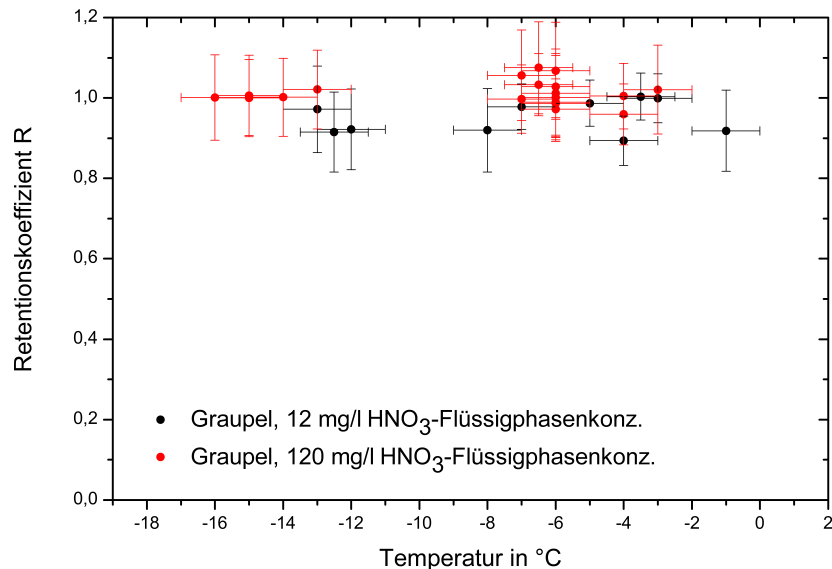


Abbildung 5.4.: Retentionskoeffizienten von HNO_3 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Graupelpartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), die mit flüssigen Lösungströpfchen mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen bereift wurden (schwarze Punkte: $12 \pm 2\text{ mg l}^{-1}$; rote Punkte: $120 \pm 8\text{ mg l}^{-1}$). Die Einzeldaten sind in den Tabellen B.2 und B.3 aufgelistet.

Die gemessenen Retentionskoeffizienten von den HNO_3 -Experimenten für hängende Graupelpartikel sind in Abbildung 5.4 für zwei unterschiedliche Konzentrationen als Funktion der Umgebungstemperatur dargestellt (schwarze Punkte: $12 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$; rote Punkte: $120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$). Dabei stellt jeder Messpunkt eine Einzelmessung dar. Alle Werte liegen im Rahmen ihrer Fehler um einen Retentionskoeffizienten von 1 und es lässt sich keine Temperaturabhängigkeit feststellen.

Abbildung 5.5 zeigt die Retentionskoeffizienten für frei schwebende kleine Schneekristalle, die mit Lösungströpfchen mit hoher Konzentration von etwa ($120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$) bereift wurden. Um halbwegs deutliche Signale im Ionenchromatographen zu erhalten mussten, wie schon erwähnt, mehrere Kristalle (etwa 5–6) zusammen gesammelt werden, um einen Messpunkt zu erhalten. Im Durchschnitt betrug die Umgebungstemperatur im Kanal $-10 \pm 2^\circ\text{C}$. Auch hier bewegen sich die Messwerte um einen Retentionskoeffizienten von 1. Für HNO_3 wurde ein mittlerer Retentionskoeffizient

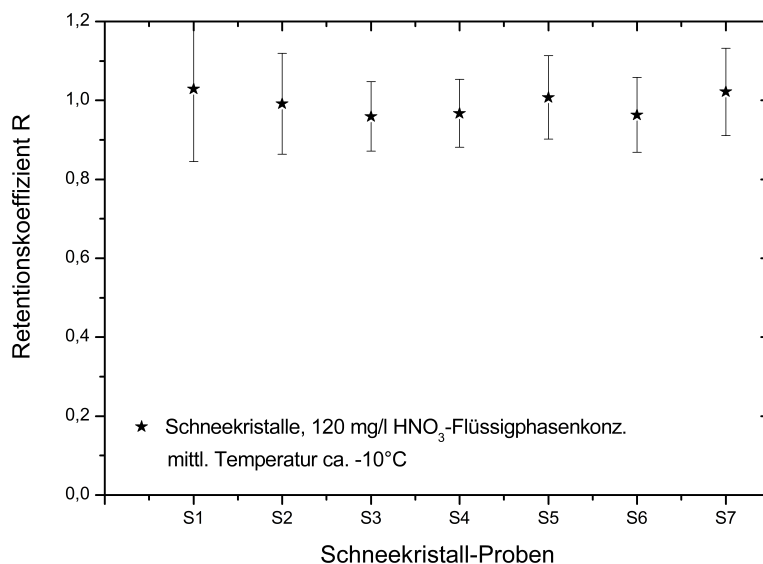


Abbildung 5.5.: Retentionskoeffizienten von HNO_3 , bestimmt mit frei schwebenden Schneekristallen (etwa 5 mm Länge), bereift mit Lösungströpfchen mit einer Konzentration von $120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$. Für einen Messpunkt wurden mehrere Schneekristalle (etwa 5-6) eingesammelt und zusammen analysiert bei einer Umgebungstemperatur von etwa $-10 \pm 2^\circ\text{C}$. Die Einzeldaten sind in Tabelle B.4 aufgelistet.

von $0,95 \pm 0,07$ für hängende Eispartikel bereift mit einer Flüssigphasenkonzentration von $12 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ bestimmt. Für die hohe Konzentration von $120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$ wurde ein mittlerer Retentionskoeffizient von $1,02 \pm 0,08$ gemessen. Im Falle der frei ausgeschwebten Schneekristalle, die mit einer Flüssigphasenkonzentration von

$120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$ bereift wurden, ergab sich ein mittlerer Retentionskoeffizient von $0,99 \pm 0,08$. Daraus erkennt man, dass es zwischen dem Bereifen von hängenden Eispartikeln und frei ausgeschwebten Schneekristallen keine Unterschiede gibt. Die Ergebnisse mit höheren Flüssigphasenkonzentrationen sind nur wenig höher als die von niedrigeren Konzentrationen. Die Abweichung liegt auf jeden Fall innerhalb der Messfehler. Aus diesen Gründen wurde trotz der Unterschiede in Flüssigphasenkonzentrationen und experimentellen Methoden ein Mittelwert für den Retentionskoeffizienten von $99 \pm 8\%$ aller Daten bestimmt.

5.3.2. Retentionsergebnisse für Salzsäure (HCl)

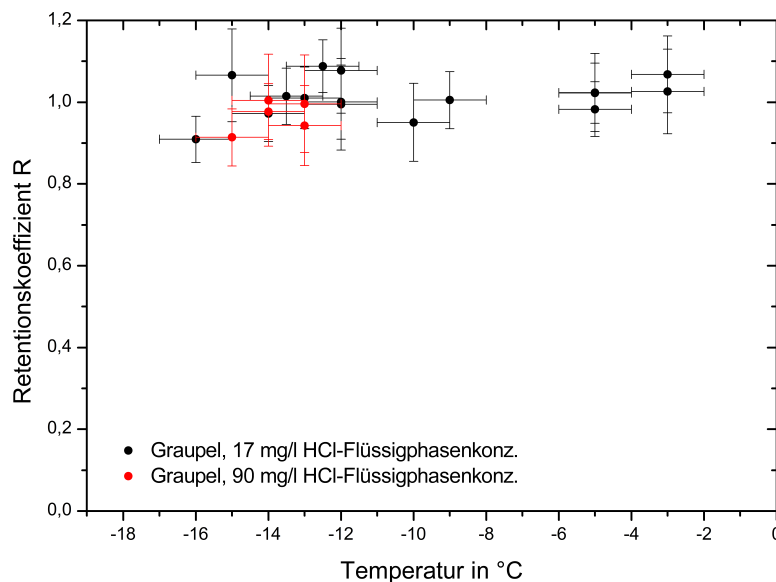


Abbildung 5.6.: Retentionskoeffizienten von HCl als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Graupelpartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit flüssigen Lösungströpfchen mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen (schwarze Punkte: $17 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$; rote Punkte: $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$). Die Einzeldaten sind in den Tabellen B.6 und B.7 aufgelistet.

Im Falle der HCl-Experimente sind die gemessenen Retentionskoeffizienten von hängenden Graupelpartikeln in Abbildung 5.6 als Funktion der Umgebungstemperatur dargestellt. Die Datenpunkte repräsentieren je eine Messung. Es wurden Experimente mit zwei unterschiedlichen Flüssigphasenkonzentrationen durchgeführt: $17 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ (schwarze Punkte) und $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ (rote Punkte). Wie auch im Fall von HNO_3 in

Abbildung 5.4 verteilen sich alle Retentionskoeffizienten um den Wert 1 und scheinen nicht temperaturabhängig zu sein.

In Abbildung 5.7 sind die Retentionskoeffizienten von frei schwebenden Schneekristallen, die mit Wolkentröpfchen mit einer hohen Flüssigphasenkonzentration von etwa $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ und bei einer mittleren Temperatur von $-10 \pm 2^\circ\text{C}$ bereift wurden, aufgetragen. Wie im Falle von HNO_3 in 5.3.1 mussten mehrere bereifte Schneekristalle für eine Probe zusammengefasst werden, um ein brauchbares Signal zu erhalten. Die Werte für den Retentionskoeffizienten liegen auch hier um 1.

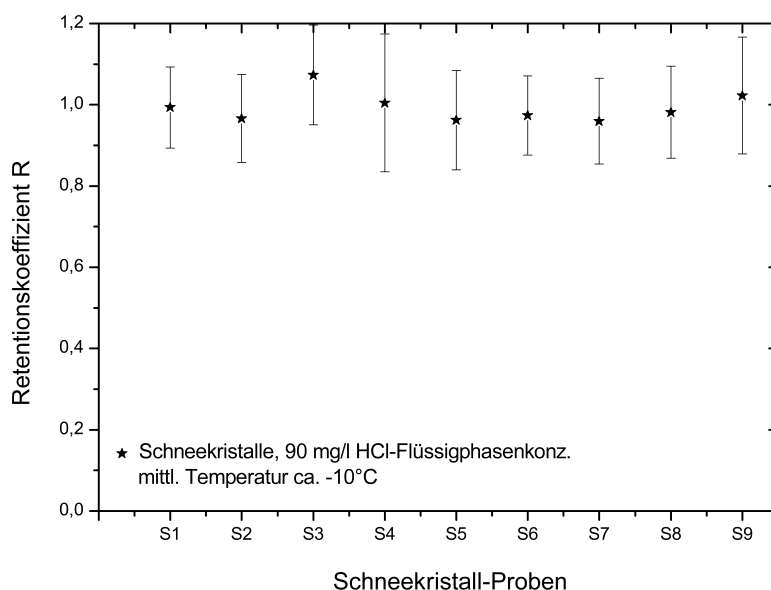


Abbildung 5.7.: Retentionskoeffizienten von HCl, bestimmt mit frei schwebenden Schneekristallen (etwa 5 mm Länge), bereift mit Lösungströpfchen mit einer Konzentration von $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$. Für einen Messpunkt wurden mehrere Schneekristalle eingesammelt und zusammen analysiert bei einer Umgebungstemperatur von etwa $-10 \pm 2^\circ\text{C}$. Die Einzeldaten sind in Tabelle B.8 aufgelistet.

Bei den Experimenten mit hängenden Eispartikeln wurde ein mittlerer Retentionskoeffizient von $1,01 \pm 0,09$ bei einer Bereifung mit einer Flüssigphasenkonzentration von $17 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ und bei einer höheren Konzentration von $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ wurde eine Retention von $0,97 \pm 0,08$ erhalten. Für frei ausgeschwebte kleine Schneekristalle bereift mit einer hohen Flüssigphasenkonzentration von $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ wurde ein Retentionskoeffizient von $0,99 \pm 0,08$ bestimmt.

Da bei HCl, wie im Falle von HNO_3 , keine erheblichen Unterschiede in Flüssigphasenkonzentrationen und den experimentellen Methoden vorlagen, wurden auch hier alle Daten verwendet, um einen gesamten Mittelwert von $100 \pm 9\%$ zu bestimmen.

5.3.3. Retentionsergebnisse für Wasserstoffperoxid (H_2O_2)

Die Experimente mit H_2O_2 wurden mit hängenden Eispartikeln (von etwa 8 mm Durchmesser) und großen Schneeflocken (von 10 bis 15 mm Durchmesser), die auf einem grobmaschigen Nylon-Netz mit ihrer Fallgeschwindigkeit angeströmt wurden, durchgeführt.

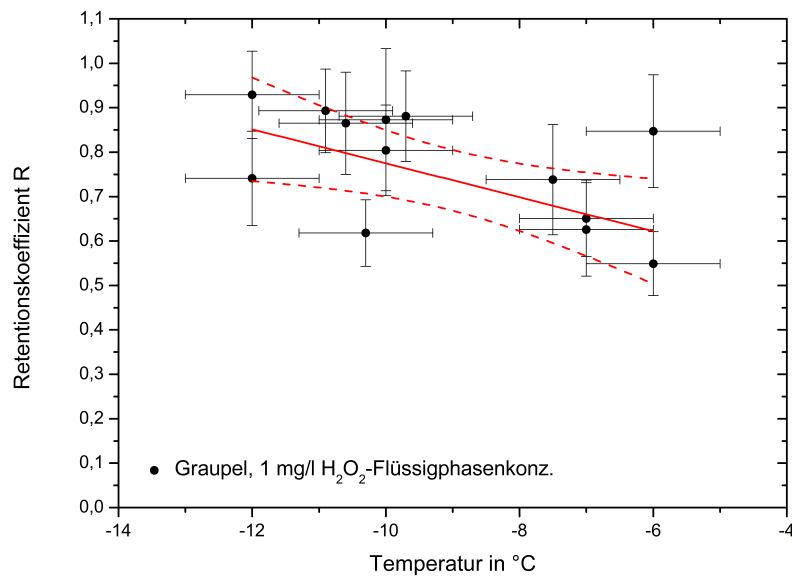


Abbildung 5.8.: Retentionskoeffizient von H_2O_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Graupelpartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), die mit flüssigen Lösungströpfchen mit $1 \pm 0,2\text{ mg l}^{-1}$ bereift wurden. Durchgezogene rote Linie: Regressionsgerade, gestrichelte Linie: 95% Konfidenzband. Die Einzeldaten sind in Tabelle B.10 aufgelistet.

Abbildung 5.8 zeigt die Ergebnisse für die gemessenen Retentionskoeffizienten für hängende Eispartikel, bereift mit unterkühlten H_2O_2 -Wolkenlösungströpfchen mit einer Flüssigphasenkonzentration von $1,0 \pm 0,2\text{ mg l}^{-1}$ als Funktion der Temperatur. Man kann eine schwache Temperaturabhängigkeit erkennen, die mit Hilfe einer Regressionsgeraden (rote Linie in 5.8) beschrieben wird:

$$R_{EP,lc}(\text{H}_2\text{O}_2) = (0,39 \pm 0,13) - (0,04 \pm 0,01) \cdot T \quad (5.14)$$

wobei die Gleichung 5.14 für einen Temperaturbereich von $-12 \pm 1^\circ\text{C}$ bis $-6 \pm 1^\circ\text{C}$ gültig ist. Durch die Temperaturabhängigkeit ergibt sich bei -12°C ein Retentionskoeffizient von $0,87 \pm 0,25$ und bei -6°C eine Retention von $0,63 \pm 0,19$. Dabei liegt

bei einer mittleren Temperatur von -9°C der Retentionskoeffizient bei $0,75 \pm 0,22$. Die angegebenen Fehler für den Retentionskoeffizienten wurden mit dem Größtfehler bestimmt.

Abbildung 5.9 zeigt die Ergebnisse für die Bereifung von Graupelpartikeln mit einer H_2O_2 -Flüssigphasenkonzentration von $10 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ als Funktion der Temperatur. Es ist keine eindeutige Temperaturabhängigkeit zu erkennen und es ergibt sich bei dieser Konzentration ein mittlerer Retentionskoeffizient von $0,59 \pm 0,13$.

In Abbildung 5.10 sind die gemessenen Retentionskoeffizienten von großen Schneeflocken, die mit ihrer Endfallgeschwindigkeit angeströmt und mit Wolkenröpfchen mit einer H_2O_2 -Konzentration von etwa $1,0 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ bereift wurden, als Funktion der Temperatur aufgetragen. Auch kann keine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden und es ergibt sich ein mittlerer Retentionskoeffizient von $0,60 \pm 0,15$.

In den beiden Abbildungen 5.9 und 5.10 kann man erkennen, dass die Streuung der Messdaten deutlich größer ist als bei den zuvor untersuchten Spurenstoffen HNO_3 und HCl .

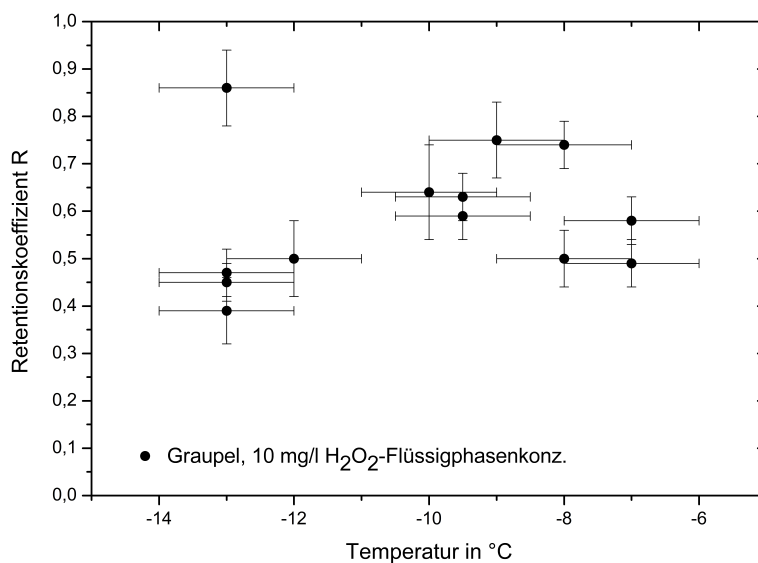


Abbildung 5.9.: Retentionskoeffizient von H_2O_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Graupelpartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit flüssigen Lösungströpfchen mit $10 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$. Die Einzeldaten sind in Tabelle B.11 aufgelistet.

Wenn man die Mittelwerte vergleicht, erkennt man, dass die Retentionskoeffizienten für niedrige Konzentrationen etwas über den Retentionswerten, die mit höheren Konzentrationen bereift wurden, liegen. Dies gilt allerdings nur bei den hängenden

Eispartikeln. Die Retentionskoeffizienten für große Schneeflocken, bereift mit geringer Flüssigphasenkonzentration, bestätigen diese Beobachtung nicht. Die Abweichungen liegen jedoch innerhalb ihrer Messfehler. Abschließend wurde unabhängig von den experimentellen Methoden und Flüssigphasenkonzentrationen, ein gesamter Mittelwert für den H_2O_2 Retentionskoeffizient von $65 \pm 17\%$ ermittelt.

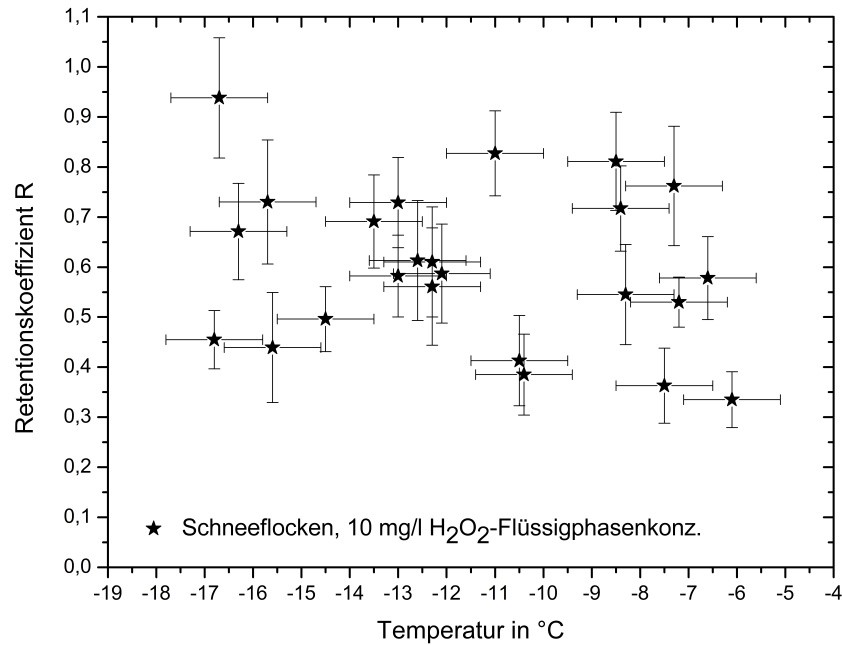


Abbildung 5.10.: Retentionskoeffizienten von H_2O_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit großen Schneeflocken (10 bis 15 mm Durchmesser), die auf einem grobmaschigen Nylonfadennetz mit ihrer Endfallgeschwindigkeit angeströmt wurden. Die Einzeldaten sind in Tabelle B.12 aufgelistet.

5.3.4. Retentionsergebnisse für Ammoniak (NH_3)

Die Ergebnisse für die Experimente mit Ammoniak sind in den Abbildungen 5.11 bis 5.14 gezeigt. Die Datenpunkte repräsentieren je eine Einzelmessung. Eine ausführliche Fehlerrechnung für die Temperatur und den Retentionskoeffizienten ist im Anhang A.1 zu finden.

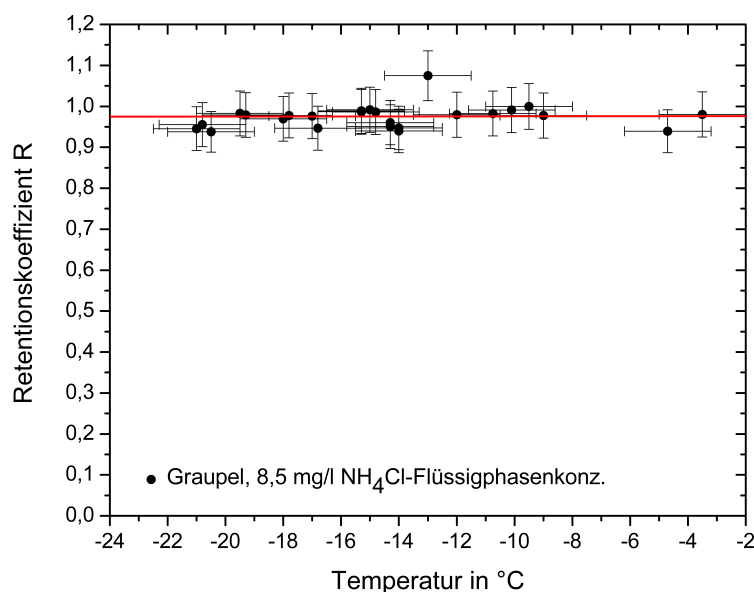


Abbildung 5.11.: Retentionskoeffizienten von NH_4Cl als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Eispartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit Wolkentröpfchen mit einer NH_4Cl -Konzentration von $8,5\text{ mg l}^{-1}$. Durchgezogene Linie: mittlerer Retentionskoeffizient von $98 \pm 3\%$.

Abbildung 5.11 zeigt Retentionskoeffizienten von Eispartikeln, die mit einer NH_4Cl -Salzlösung mit einer Konzentration von $8,5\text{ mg l}^{-1}$ bereift wurden, in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur. Alle Werte sind innerhalb ihrer Fehler um einen Retentionskoeffizienten von 1 zu finden. Außerdem ist keine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Zusätzlich ist ein temperaturunabhängiger mittlerer Retentionskoeffizient von $0,98 \pm 0,03$ als durchgängige rote Linie eingezeichnet.

Der Retentionskoeffizient von Eispartikeln, die mit einer NH_3 Flüssigphasenkonzentration von 1 mg l^{-1} bereift wurden ist in Abbildung 5.12 als Funktion der Umgebungstemperatur dargestellt. In Abbildung 5.13 sind die Ergebnisse mit einer

Konzentration von $6,5 \text{ mg l}^{-1}$ aufgetragen. Im Falle der niedrigen Konzentration stellt die durchgezogene rote Linie in Abbildung 5.12 eine lineare Regression dar, die eine negative Temperaturabhängigkeit aufweist, d.h. die Retention nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

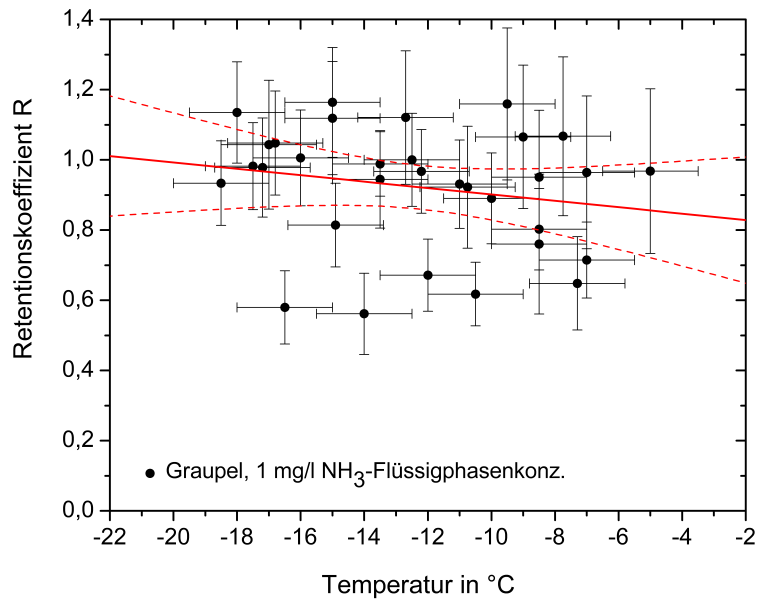


Abbildung 5.12.: Retentionskoeffizienten von NH_3 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Eispartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit Wolkentröpfchen mit einer Konzentration von 1 mg l^{-1} . Durchgezogene rote Linie: Regressionsgerade, gestrichelte Linie: 95% Konfidenzband.

Der relative Messfehler des Retentionskoeffizienten lag zwischen 3 und 32% (siehe Tabelle 6.1), wohingegen die Streuung der Daten größer ist. Die folgende Gleichung 5.15 der Regressionsgeraden beschreibt den Retentionskoeffizienten von Ammoniak bei geringer Flüssigphasenkonzentration in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur in $^{\circ}\text{C}$:

$$R_{EP,lc}(\text{NH}_3) = (0,81 \pm 0,10) - (0,01 \pm 0,01) \cdot T \quad (5.15)$$

Diese Gleichung ist gültig für einen Temperaturbereich zwischen -18°C und -3°C . Daraus folgend erstreckt sich der Retentionskoeffizient von NH_3 für Eispartikel als Kollektoren und Flüssigphasenkonzentrationen von 1 mg l^{-1} von $0,86 \pm 0,14$ bei

-5°C bis $0,97 \pm 0,25$ bei einer Temperatur von -18°C mit einem Mittelwert von $0,91 \pm 0,19$ bei einer mittleren Temperatur von $-11,5^{\circ}\text{C}$ (siehe Tabelle 6.1).

Im Falle höherer Flüssigphasenkonzentrationen waren die Resultate weniger eindeutig, wie in Abbildung 5.13 zu erkennen ist. Die Streuung der Datenpunkte war zu groß, um auf eine eindeutige Temperaturabhängigkeit zu schließen und somit wurde in diesem Fall keine lineare Regression durchgeführt. Es ergab sich jedoch ein mittlerer Retentionskoeffizient von $0,91 \pm 0,18$ für alle Temperaturen. Dieser Mittelwert stimmt mit dem für kleinere Flüssigphasenkonzentrationen überein.

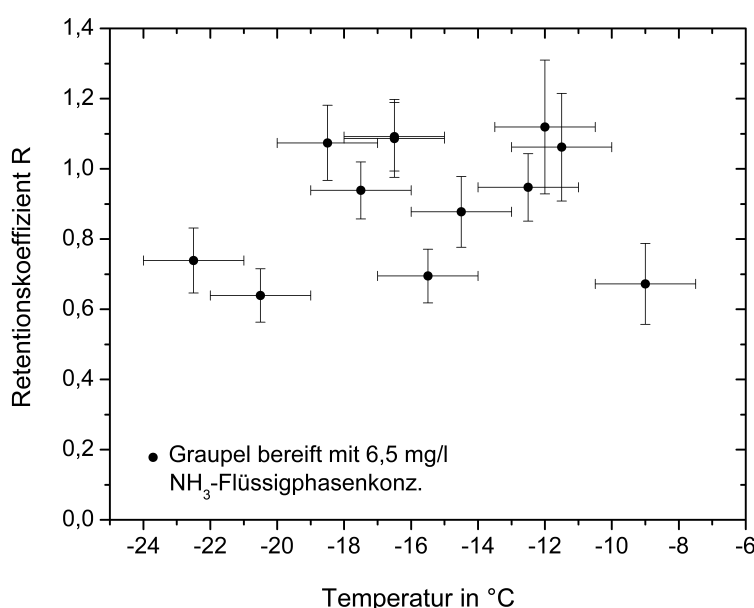


Abbildung 5.13.: Retentionskoeffizienten von NH_3 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Eispartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit Wolkentröpfchen mit einer Konzentration von $6,5\text{ mgl}^{-1}$.

Die Ergebnisse von mit Ammoniaklösung (mit einer Konzentration von 1 mgl^{-1}) bereiften Schneeflocken sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Auch hier konnte aus den Datenpunkten eine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden und somit eine Regressionsgerade für die Retentionskoeffizienten erstellt werden:

$$R_{SF,lc}(\text{NH}_3) = (0,83 \pm 0,13) - (0,01 \pm 0,01) \cdot T \quad (5.16)$$

Gleichung 5.16 gilt für einen Temperaturbereich von -18°C bis -5°C . Für Schneeflocken als Kollektor für die Bereifung und eine Flüssigphasenkonzentration um 1 mgl^{-1}

lag der Retentionskoeffizient von Ammoniak zwischen $0,87 \pm 0,18$ bei -5°C und $0,99 \pm 0,32$ bei -18°C mit einem Mittelwert von $0,93 \pm 0,25$ bei einer Temperatur von $-11,5^\circ\text{C}$ (siehe auch Tabelle 6.1).

Beim Vergleich der unterschiedlichen Bereifungskollektoren und Flüssigphasenkonzentrationen zeigt sich, dass sich die Schwankungen innerhalb der Fehler befinden. Somit kann ein genereller Mittelwert für die Retention von $92 \pm 21\%$ für NH_3 angenommen werden.

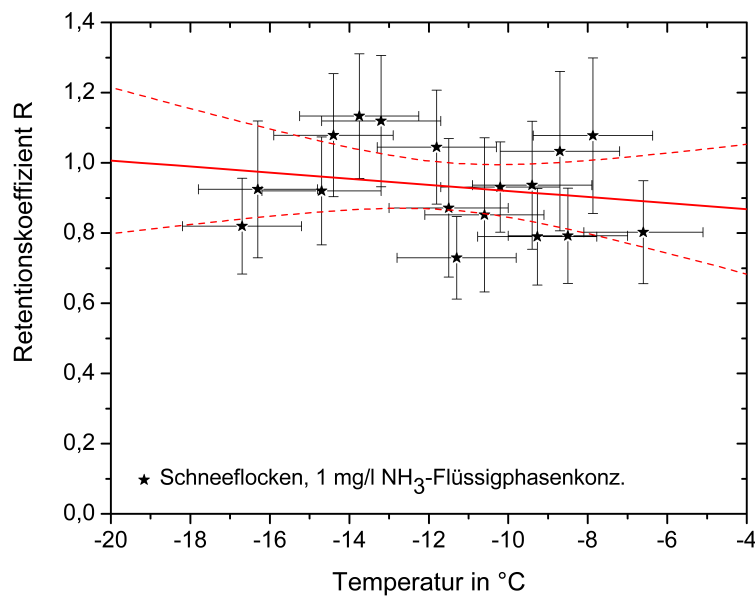


Abbildung 5.14.: Retentionskoeffizienten von NH_3 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit großen Schneeflocken (10 bis 15 mm Durchmesser), auf einem grobmaschigen Netz bereift mit Wolkentröpfchen mit einer Konzentration von 1 mg l^{-1} . Durchgezogene Linie: Regressionsgerade, gestrichelte Linie: 95% Konfidenzband.

5.3.5. Retentionsergebnisse für Schwefeldioxid (SO₂)

Die Resultate der Messungen des Retentionskoeffizienten mit SO₂-Lösungströpfchen sind in den Abbildungen 5.15 bis 5.18 als Funktion der Umgebungstemperatur dargestellt. Die berechneten maximalen Messfehler waren mit Werten zwischen 17 und 27% sehr groß, jedoch ist die Streuung um die Regressionsgeraden eindeutig geringer. Die Werte für die Retentionskoeffizienten von bereiften Eispartikeln, die mit Wolken-tröpfchen mit einer Flüssigphasenkonzentration von 5 mg l^{-1} bereift wurden, sind in der Abbildung 5.15 und mit 22 mg l^{-1} in Abbildung 5.16 aufgetragen.

Die Ergebnisse für den Retentionskoeffizienten von Schneeflocken für die Bereifung mit Wolken-tröpfchen mit Flüssigphasenkonzentrationen von 5 und 22 mg l^{-1} sind entsprechend in den Abbildungen 5.17 und 5.18 dargestellt.

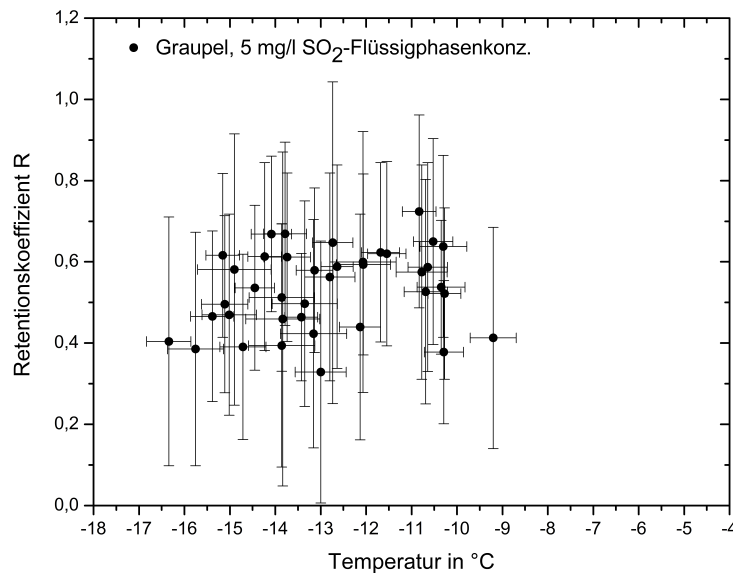


Abbildung 5.15.: Retentionskoeffizienten von SO₂ als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Eispartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit Wolken-tröpfchen mit einer Konzentration von 5 mg l^{-1} .

Bei den Fällen mit hohen Flüssigphasenkonzentrationen konnte eine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden, was nicht der Fall war bei den Experimenten mit niedrigeren Konzentrationen. Bei den niedrigen Flüssigphasenkonzentrationen wurde ein mittlerer Retentionskoeffizient für alle Temperaturen von $0,53 \pm 0,09$ für Eispartikel und $0,53 \pm 0,10$ für bereifte Schneeflocken bestimmt. Bei hohen Flüssig-

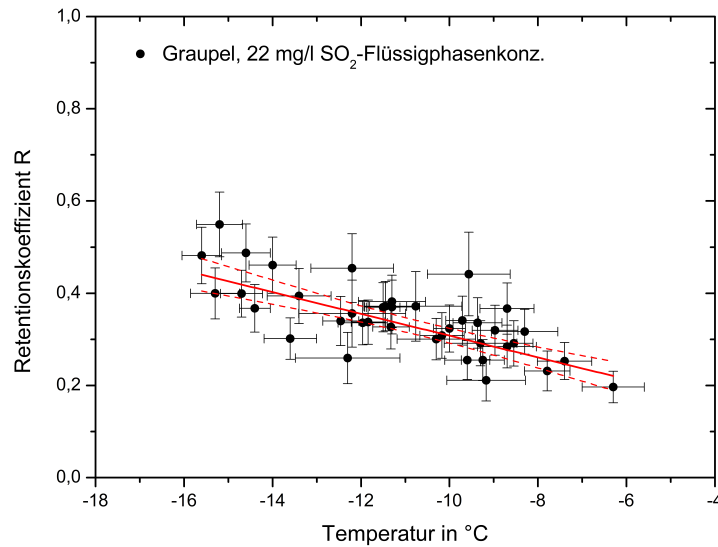


Abbildung 5.16.: Retentionskoeffizienten von SO_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Eispartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit Wolkentröpfchen mit einer Konzentration von 22 mg l^{-1} .

phasenkonzentrationen wurde eine negative Temperaturabhängigkeit beobachtet: Je tiefer die Temperatur, desto höher die Retention.

Die folgenden Regressionsgleichungen 5.17 und 5.18 fassen die Messungen der Retentionskoeffizienten in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur T in $^\circ\text{C}$ zusammen:

$$R_{EP,hc}(\text{SO}_2) = (0,07 \pm 0,04) - (0,03 \pm 0,003) \cdot T \quad (5.17)$$

$$R_{SF,hc}(\text{SO}_2) = (0,03 \pm 0,02) - (0,02 \pm 0,002) \cdot T \quad (5.18)$$

wobei EP für Eispartikel, SF Schneeflocke und hc für hohe Konzentration steht. Die beiden Regressionsgleichungen gelten für Temperaturen zwischen -16 und $-5\text{ }^\circ\text{C}$. Den Parametrisierungen 5.17 und 5.18 zufolge erstrecken sich die Retentionskoeffizienten für hohe Flüssigphasenkonzentrationen von SO_2 von $0,11 \pm 0,03$ bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ für Schneeflocken bis $0,51 \pm 0,09$ bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ für Eispartikel. Bei einer mittleren Umgebungstemperatur von $-11,5\text{ }^\circ\text{C}$ ergaben sich Werte für den Retentionskoeffizienten bei Eispartikeln von $0,35 \pm 0,08$ und bei Schneeflocken von $0,21 \pm 0,05$ bei einer Flüssigphasenkonzentration von 22 mg l^{-1} .

Die Retentionskoeffizienten für SO_2 für die unterschiedlichen Temperaturen und Mittelwerte sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Diese Resultate zeigen, dass für beide

Arten von Eiskollektoren, Eispartikel und Schneeflocken, bereift mit Wolkenröpfchen mit hohen Flüssigphasenkonzentrationen die gemessenen Retentionskoeffizienten in etwa halbiert wurden im Vergleich mit den Eiskollektoren, die mit niedrigen Konzentrationen bereift wurden. Im Falle hoher Flüssigphasenkonzentrationen waren die gemessenen Retentionskoeffizienten von Schneeflocken niedriger als die von Eispartikeln. Bei der Bereifung mit niedrigeren Flüssigphasenkonzentrationen war jedoch kein so großer Unterschied zwischen Graupel und Schneeflocken zu erkennen.

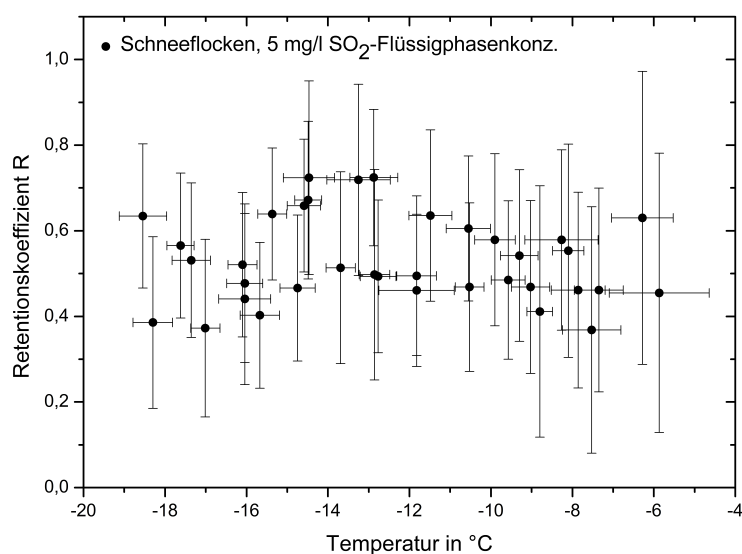


Abbildung 5.17.: Retentionskoeffizienten von SO₂ als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit Schneeflocken (10 bis 15 mm Durchmesser), bereift mit Wolkenröpfchen mit einer Konzentration von 5 mg l⁻¹.

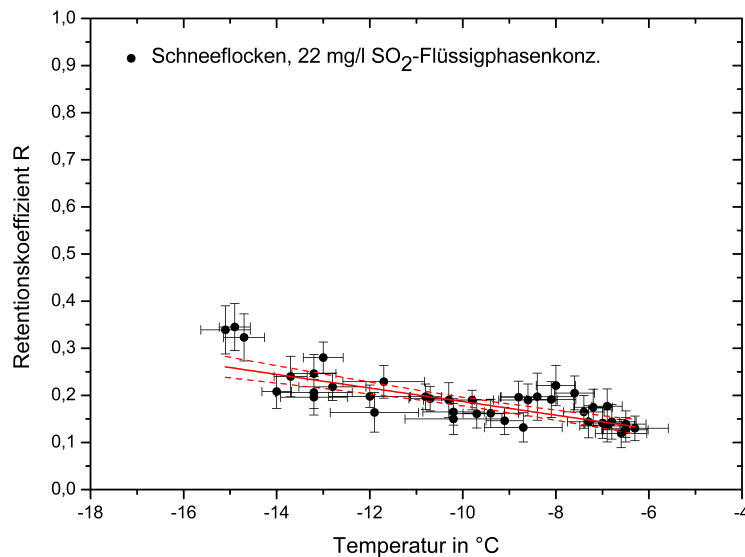


Abbildung 5.18.: Retentionskoeffizienten von SO_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit Schneeflocken (10 bis 15 mm Durchmesser), bereift mit Wolkentröpfchen mit einer Konzentration von 22 mg l^{-1} .

5.4. Diskussion und Vergleiche mit Literaturwerten

Salpetersäure und Salzsäure

Die mittleren Retentionskoeffizienten für HNO_3 mit $99 \pm 8\%$ und HCl mit $100 \pm 9\%$ stimmen sehr gut mit den Daten von Iribarne und Pyshnov (1990) überein, die für HNO_3 einen Retentionskoeffizienten von $99 \pm 2\%$ und für HCl einen Wert von $100 \pm 3\%$ bestimmten. Diese beiden Spurenstoffe sind stark wasserlöslich und dissoziiert, so dass ein Freiwerden während des Gefrierprozesses kaum möglich ist. Aus diesem Grund waren für diese Spurenstoffe Retentionskoeffizienten in der Nähe von 1 zu erwarten. Dies wurde ebenfalls in den theoretischen Untersuchungen von Stuart und Jacobson (2003, 2004) beschrieben. Sie folgerten, dass Chemikalien mit sehr hohen effektiven Henry-Konstanten, wie es bei HNO_3 und HCl der Fall ist, sehr wahrscheinlich während der Bereifung bei allen Gefrierbedingungen vollständig zurückgehalten werden. Deswegen passen, unabhängig von den experimentellen Methoden älterer Studien und der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Techniken, die Resultate sehr gut zusammen. Die Tatsache, dass die Retentionskoeffizienten von HCl stets etwas höher sind als die für HNO_3 gemessenen, könnte man mög-

licherweise auf die effektive Henry-Konstante zurückführen. Stuart und Jacobson (2003) berechneten diese für trockene Wachstumsbedingungen (bei denen auch die Experimente dieser Arbeit durchgeführt wurden) und erhielten eine dimensionslose effektive Henry-Konstante von $H_{\text{HCl}}^* = 4,4 \cdot 10^{15}$ für HCl und einen kleineren Wert für HNO_3 von $H_{\text{HNO}_3}^* = 1 \cdot 10^{13}$, bei $pH = 4$ und $T = 0^\circ\text{C}$.

Nach Stuart und Jacobson (2003, 2004) hängt die Retention anscheinend von der effektiven Henry-Konstante ab. Diese wiederum ist von der Konzentration der Lösung abhängig, je höher die Lösungskonzentration, desto niedriger ist der pH-Wert und die effektive Henry-Konstante. Man sollte somit eine niedrigere Retention bei höherer Flüssigphasenkonzentration erwarten. Im Gegenteil wurden leicht erhöhte Retentionskoeffizienten bei höheren Flüssigphasenkonzentrationen ermittelt, was jedoch an dem Messfehler liegen könnte (siehe Fehlerrechnung A.1). Im Falle von HNO_3 und HCl lässt sich schlussfolgern, dass der Einfluss der Flüssigphasenkonzentration auf die Retentionskoeffizienten mit ihren großen effektiven Henry-Konstanten nicht maßgeblich ist.

Experimentelle Bedingungen	Salpersäure HNO_3	Salzsäure HCl	Wasserstoffperoxid H_2O_2
keine Ventilation LWC: 5gm^{-3} (Iribarne und Pyshnov, 1990)	$0,99 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,10$
Windgeschw.: $9 - 24\text{ms}^{-1}$ LWC: $< 0,4\text{gm}^{-3}$ (Snider et al., 1992)			$0,24 \pm 0,07$
Windgeschw.: $9 - 24\text{ms}^{-1}$ LWC: $< 0,4\text{gm}^{-3}$ (Snider und Huang, 1998)			$0,05 \pm 0,02$
Windgeschw.: $2 - 3\text{ms}^{-1}$ LWC: $1 - 1,5\text{gm}^{-3}$ Experimente dieser Arbeit	$0,99 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,09$	$0,65 \pm 0,17$

Tabelle 5.2.: Zusammenfassung der Literaturwerte und Vergleich mit den Messergebnissen dieser Arbeit für HNO_3 , HCl und H_2O_2 .

Wasserstoffperoxid

Für H_2O_2 wurde in dieser Arbeit für den Retentionskoeffizienten, unabhängig von experimentellen Methoden und Flüssigphasenkonzentrationen, ein mittlerer Wert von $65 \pm 17\%$ ermittelt. Dieser Retentionskoeffizient stimmt nicht mit früheren Experimenten aus der Literatur überein (siehe Tabelle 5.2). Diese Diskrepanz kann auf

unterschiedliche experimentelle Bedingungen zurückgeführt werden.

Iribarne und Pyshnov (1990) erhielten einen Retentionskoeffizienten von 100% gemessen in einer Kammer, die sich in einer Kältekammer befand. Dort wurden flüssige Tröpfchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $39\ \mu\text{m}$ durch eine dünne Schicht bei Temperaturen zwischen -12 und $-5\ ^\circ\text{C}$, fallen gelassen. Der Flüssigwassergehalt war mit $5\ \text{g}\ \text{m}^{-3}$ sehr hoch, die Flüssigphasenkonzentrationen befanden sich zwischen $30\ \text{mg}\ \text{l}^{-1}$ und $3 \cdot 10^4\ \text{mg}\ \text{l}^{-1}$. Eine Temperaturbeeinflussung wurde von Iribarne und Pyshnov (1990) nicht beobachtet, obwohl erwähnt wird, dass bei höheren Temperaturen feuchte Wachstumsbedingungen und erst bei Temperaturen unter $-8\ ^\circ\text{C}$ trockene Wachstumsbedingungen herrschten. Diese Experimente hatten wesentliche Unterschiede zu realistischen Bedingungen:

- eine flache gekühlte Oberfläche als Kollektor, anstatt einer runden Oberfläche eines gefrorenen Tropfens oder einer komplexen Oberfläche von Eiskristallen,
- keine Ventilation während der Bereifung,
- unrealistisch hohe Flüssigwassergehalte.

Diese Faktoren könnten zu höheren Retentionskoeffizienten geführt haben. Die Benutzung einer ebenen unterkühlten Oberfläche führt zu einem verfälschten Wärmetransfer, dabei wird der Gefrierprozess beschleunigt, was eine höhere Retention bewirkt.

Des Weiteren, wie schon von Snider et al. (1992) vermutet, können die unventilierten Bedingungen an der Eisoberfläche eine lokale Ansammlung von H_2O_2 bewirken, so dass die Gasphasenkonzentrationen und danach auch die Flüssigphasenkonzentrationen höher lagen als angenommen.

Snider et al. (1992) und Snider und Huang (1998) führten Feldmessungen in Pileus- und orographischen Wolken an einem entlegenen Berggipfel durch. Die Umgebungstemperaturen erstreckten sich von -15 bis $-5\ ^\circ\text{C}$ und der Flüssigwassergehalt bewegte sich zwischen $0,05$ und $0,4\ \text{g}\ \text{m}^{-3}$. Sie sammelten bereifte Eisproben von unterschiedlichen Probenaltern. Die Gleichgewichtskonzentration von H_2O_2 in den unterkühlten flüssigen Tröpfchen wurden berechnet aus Messungen von gasförmigem und wässrigem H_2O_2 , Temperatur und Flüssigwassergehalt (Snider et al., 1992). Mit einem Doppel-Arm Draht-Gitter wurde eine Retention von 24% gemessen (Snider et al., 1992), während nur 5% Retention mit einem System aus 5 zylindrischen Stangen erhalten wurde (Snider und Huang, 1998). Die Autoren argumentierten, dass bei dem letzteren Fall die Zylinder viel breiter waren und deswegen die Depositionsgeschwindigkeiten der Tröpfchen kleiner waren, was zusammen zu einer niedrigeren Retention führte. Im Vergleich zu den Experimenten von Iribarne und Pyshnov (1990) erwähnten die Autoren, dass ihre eigenen Messungen unter stark ventilierten Bedingungen mit kleineren Wolkentröpfchen und niedrigerem Flüssigwassergehalt stattfanden, was möglicherweise den deutlich kleineren Retentionskoeffizienten erklären könnte. Sie spekulierten, dass die Retention während der Bereifung von frei

fallenden Eispartikeln wieder unterschiedlich sein könnte, da die Eispartikel Wolken-tröpfchen mit kleineren Fallgeschwindigkeiten aufsammeln. Die Ventilation wäre in diesem Fall kleiner als bei ihren Feldexperimenten und die Wolken-tröpfchen sind normalerweise auch größer als die in den untersuchten orographischen Wolken.

In der Tat ist der Mittelwert für die Retention von 65%, der in der vorliegenden Arbeit bestimmt wurde, höher als die gemessenen Werte von Snider et al. (1992) und Snider und Huang (1998), jedoch niedriger als die Resultate von Iribarne und Pyshnov (1990). Wenn man die unterschiedlichen Bedingungen der beschriebenen Experimente vergleicht, werden zwei Faktoren wichtig: der Flüssigwassergehalt und die Ventilation. In den Laborexperimenten von Iribarne und Pyshnov (1990) wurde ein sehr hoher Flüssigwassergehalt von 5 g m^{-3} benutzt und keine Ventilation der Eisoberfläche berücksichtigt. Dies führte zu einer sehr hohen Retention. Bei den Feldexperimenten von Snider et al. (1992) und Snider und Huang (1998) mit niedrigem Flüssigwassergehalt in orographischen Wolken (geringer als $0,4 \text{ g m}^{-3}$) und starker Ventilation am Berggipfel mit Windgeschwindigkeiten von 9 bis 24 m s^{-1} wurden geringe Retentionskoeffizienten gemessen.

Während der Experimente zu dieser Arbeit lag der Flüssigwassergehalt zwischen 1 und $1,5 \text{ g m}^{-3}$, was typisch ist für die Bereifung in Mischphasenwolken. Auch die Ventilation während der Experimente war realistisch einzuschätzen, da die Eispartikel wie in atmosphärischen Wolken mit ihrer Fallgeschwindigkeit angeströmt wurden, mit Windgeschwindigkeiten um 3 m s^{-1} . So kann man schlussfolgern, dass die Resultate der vorliegenden Arbeit im Gegensatz zu den Vergleichsstudien unter weitgehend realistischen Bedingungen, wie sie in atmosphärischen Mischphasenwolken herrschen, gemessen wurden.

In dem theoretischen Modell von Stuart und Jacobson (2003, 2004) wird die chemische Retention während des Gefriervorgangs von Hydrometeoren basierend auf chemischen Eigenschaften der Spurenstoffe, wie Löslichkeit und Dissoziation, beschrieben. Ihr Modell ist jedoch nicht in der Lage die gemessenen unterschiedlichen Retentionskoeffizienten zu erklären, vor allem nicht für H_2O_2 , für das ein Retentionskoeffizient um 1 berechnet wurde. Dies passt zu den Resultaten von Iribarne und Pyshnov (1990), wird jedoch nicht von Snider et al. (1992) und Snider und Huang (1998) und der vorliegenden Arbeit bestätigt. Nach Stuart und Jacobson (2003, 2004) stellt die effektive Henry-Konstante einen sehr wichtigen Faktor dar. Die Retention kann jedoch nicht allein durch die Henry-Konstante erklärt werden, sie ist z.B. von der gleichen Größenordnung für HNO_3 ($K_{H,\text{HNO}_3} = 2,1 \cdot 10^5 \text{ M atm}^{-1}$) und H_2O_2 ($K_{H,\text{H}_2\text{O}_2} = 6,9 \cdot 10^5 \text{ M atm}^{-1}$), während die ersten Dissoziationskonstanten unterschiedliche Größenordnungen für HNO_3 ($K_{D,1,\text{HNO}_3} = 220 \text{ M}$) und H_2O_2 ($K_{D,1,\text{H}_2\text{O}_2} = 5,1 \cdot 10^{-13} \text{ M}$) aufweisen (Stuart und Jacobson, 2003). Beide Spurenstoffe sind somit sehr gut löslich, jedoch ist HNO_3 stark dissoziiert, während H_2O_2 nur schwach dissoziiert ist, was den Ausstoß zurück in die Gasphase während des Bereifungsprozesses begünstigt.

Eine Retention von fast 100% für alle Bedingungen kann nur für Stoffe mit sehr hohen effektiven Henry-Konstanten, wie HNO_3 und HCl , erwartet werden. Für die Spurenstoffe mit geringeren effektiven Henry-Konstanten spielen andere Faktoren, wie Tropfengrößen, Ventilation und Temperaturen eine wichtige Rolle. So ist für H_2O_2 mit einer dimensionslosen effektiven Henry-Konstante von $H_{\text{H}_2\text{O}_2}^* = 1,5 \cdot 10^7$ (bei $\text{pH} = 4$ und $T = 0^\circ\text{C}$), die einige Größenordnungen kleiner ist als die von HNO_3 und HCl , eine Retention um 100% nur unter ganz bestimmten Bedingungen möglich. Solche Bedingungen wurden offenbar bei den Experimenten von Iribarne und Pyshnov (1990) erfüllt, sind jedoch nicht unbedingt repräsentativ für atmosphärische Wolken.

Wie in diesem Kapitel schon erwähnt, werden geringere Retentionskoeffizienten bei hohen Flüssigphasenkonzentrationen erwartet, dies wurde jedoch nicht für die stark löslichen Spurenstoffe HNO_3 und HCl beobachtet. Für nicht so stark lösliche Spurenstoffe wie im Fall von H_2O_2 wurde diese Tendenz bei den vorliegenden Messungen mit den hängenden Eispartikeln beobachtet, jedoch nicht bestätigt mit bereiften Schneeflocken. Da diese Abweichungen jedoch innerhalb der Messfehler liegen, kann schlussgefolgert werden, dass der hier bestimmte mittlere gesamte Retentionskoeffizient auch für geringere atmosphärische Flüssigphasenkonzentrationen gilt.

Ammoniak

Bei den Experimenten mit Ammoniak wurde zunächst Ammoniumchlorid (NH_4Cl) untersucht, um eine Vergleichbarkeit mit den Studien von Iribarne und Pyshnov (1990) herzustellen. Es wurde für NH_4Cl ein temperaturunabhängiger mittlerer Retentionskoeffizient von $0,98 \pm 0,03$ bestimmt. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit Iribarne und Pyshnov (1990), die einen Retentionskoeffizienten von $1,03 \pm 0,08$, für die gleiche Flüssigphasenkonzentration wie in den hier durchgeführten Experimenten ermittelten. Daher ist Ammoniumchlorid vollständig retiniert in der Eisphase während des Bereifungsprozesses, was nicht überraschend ist, da das Salz sehr gut in Wasser dissoziiert ist.

Ammoniak-Gas (NH_3) wurde bisher noch nicht untersucht und die Resultate von Ammoniumchlorid können auch nicht auf in Wasser gelöstes Ammoniak angewendet werden, weil Ammoniumchlorid in NH_4^+ und Cl^- Ionen in verdünnten wässrigen Lösungen dissoziiert ist. Für einen Verlust von Ammoniak in die Gasphase ist es nötig, dass sich Ammoniumionen mit OH^- Ionen rekombinieren, allerdings wird dies verhindert durch die Reduktion des pH-Wertes in der Lösung, als ein negatives Feedback. Andererseits produziert Ammoniak eine Basenlösung, von der in Wasser gelöstes Ammoniak leicht entweichen kann, so dass Retentionskoeffizienten weniger als 100% erwartet werden können.

In der realen Atmosphäre produziert gelöstes atmosphärisches CO_2 Bicarbonationen die ebenfalls den Verlust von Ammoniak verhindern. Jedoch ist diese Behinderung schwächer im Vergleich zu einer NH_4Cl -Lösung, da H_2CO_3 eine schwächere Säure ist

im Vergleich zu HCl.

Die mittleren Retentionskoeffizienten von NH_3 lagen bei $0,91 \pm 0,19$ für Eispartikel und $0,93 \pm 0,25$ für Schneeflocken. Obwohl die obere Fehlergrenze dieser Werte die Retentionskoeffizienten von Ammoniumsulfat erreichten, waren die Mittelwerte definitiv niedriger. Ammoniak wird während des Bereifungsprozesses in großen Mengen retiniert, so dass dieser Prozess als Möglichkeit zur effektiven Auswaschung von Ammoniak aus der Atmosphäre angenommen werden kann.

Eine schwache Temperaturabhängigkeit der Retention konnte lediglich in Fällen von Eispartikeln und Schneeflocken, die mit Wolkentröpfchen einer Flüssigphasenkonzentration von 1 mg l^{-1} bereift wurden, beobachtet werden. Aufgrund der großen Streuung der Daten war jedoch keine Temperaturabhängigkeit bei den Experimenten mit $6,5 \text{ mg l}^{-1}$ Flüssigphasenkonzentration zu erkennen.

Obwohl bei den Experimenten zu dieser Arbeit und bei den untersuchten Temperaturbereichen eine trockene Wachstums Umgebung beibehalten wurde, bewirkte die Erniedrigung der Temperatur schnellere Gefrierzeiten, so dass ein geringerer Teil der Spurenstoffe in die Gasphase entweichen konnte. Die Experimente mit niedrigen und hohen Flüssigphasenkonzentrationen und unterschiedlichen Kollektoren resultierten in ähnlichen Retentionskoeffizienten innerhalb ihrer Messfehler. Solche Effekte sind zu erwarten, jedoch sind sie hier wohl zu schwach, um aus der Streuung der Daten herauszutreten.

Schwefeldioxid

Im Falle von Schwefeldioxid konnte nur bei den Experimenten mit hohen Flüssigphasenkonzentrationen eine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Mit zunehmender Temperatur wird weniger SO_2 in der Eisphase retiniert. Das Gefrieren der Tropfen wurde mit steigender Temperatur verlangsamt, so dass größere Mengen an Spurenstoffen aus der Eisphase ausgeschlossen werden konnten. In den Fällen mit geringen Flüssigphasenkonzentrationen war keine Temperaturabhängigkeit zu erkennen.

Die Ergebnisse der Experimente mit beiden Eiskollektoren zeigen einen starken Einfluss der Flüssigphasenkonzentrationen auf die Retention, so dass die Retention geringer ist bei hohen Flüssigphasenkonzentrationen. Dies ist wahrscheinlich eine Konsequenz der Abhängigkeit der Retention von der effektiven Henry-Konstante (Stuart und Jacobson, 2003, 2004) die selbst von der Konzentration der Lösung beeinträchtigt wird. Je höher die gelöste Konzentration, desto geringer der pH-Wert der Lösung und auch die effektive Henry-Konstante, die die Retention verringert. Findet die Bereifung in einer stark verunreinigten Wolke statt, wird die Retention in hohem Maße reduziert (nahezu von einem Faktor von 2) im Vergleich mit einer Wolke mit geringen Flüssigphasenkonzentrationen. Dies kann bedeutende Konsequenzen für die Modellierung der möglicherweise höhenabhängigen Auswaschung von Verunreinigungen haben.

Kleine Unterschiede zwischen den beiden Bereifungskollektortypen fielen auf:

- Bei hohen SO_2 -Konzentrationen in den unterkühlten Wolkenröpfchen waren die gemessenen Retentionskoeffizienten mit bereiften Schneeflocken etwas kleiner als die Werte, die mit Eispartikeln als Kollektoren gemessen wurden.
- Im Falle von Eispartikeln kann die bei dem Bereifungsprozess produzierte Wärme in dem hier relevanten Größenbereich leicht von der annähernd kugelförmigen Oberfläche in die Umgebung abtransportiert werden. Auf diese Weise kann das Anfrieren von kollidierenden unterkühlten Wolkenröpfchen eher schnell von Statten gehen, was die Chance reduziert, dass die Spurenstoffe in die Gasphase entlassen werden.
- Die Struktur von Schneeflocken ist sehr viel komplexer als die von Eispartikeln, mit kleinen Zweigen von Eiskristallen, aus denen die Schneeflocke geformt wird. Dies erlaubt der Luft, die unterkühlte Wolkenröpfchen enthält, sowohl um als auch durch die Flocke zu strömen. Man kann nun annehmen, dass die im Inneren der Schneeflocke während der Gefrierprozesse frei werdende latente Wärme nicht so schnell nach außen transportiert werden kann. Dieser reduzierte Wärmetransfer von der Eisoberfläche der Flocke nach außen verlangsamt den Gefrierprozess, so dass mehr von dem gelösten Spurenstoff aus den gefrierenden Wolkenröpfchen in die Gasphase entweichen kann, bevor er in der Eisphase eingebunden wird. Größere SO_2 -Konzentrationen in den unterkühlten Wolkenröpfchen implizieren, dass auch ein größerer Teil von SO_2 die Tropfen während des Gefrierprozesses verlassen kann.

Dies sind möglicherweise Gründe dafür, dass der Effekt der Form der Kollektoren an der Retention nur bei den Experimenten mit hohen SO_2 -Konzentrationen beobachtet werden konnte. In anderen Worten bedeutet dies, dass die Verminderung der Retention für Schneeflocken in eher stark verunreinigten Wolken von Bedeutung ist. Um die Resultate für die beiden untersuchten Kollektorarten noch einmal zusammenzufassen, wurden Mittelwerte der SO_2 -Retention bei einer mittleren Temperatur von $-11,5^\circ\text{C}$ bei niedrigen Flüssigphasenkonzentrationen von $53 \pm 10\%$ und bei hohen Flüssigphasenkonzentrationen von $29 \pm 7\%$ bestimmt. Diese Daten werden im Folgenden mit früheren Resultaten aus der Literatur, unter der Berücksichtigung unterschiedlicher experimenteller Bedingungen, verglichen.

Iribarne et al. (1983) deponierte unterkühlte flüssige Tröpfchen auf einer Teflon-Oberfläche in einer kleinen Kammer in einem Kühlraum bei Temperaturen zwischen -12 und -5°C . Luft mit einer SO_2 -Gaskonzentration von $18,8 \text{ ppmv}$ wurde durch die Kammer geleitet und nachdem sich ein Gleichgewicht zwischen dem Gas und der flüssigen Phase eingestellt hatte, wurden die Tropfen zum Gefrieren gebracht. Dies geschah entweder durch Kühlen der Platte oder durch direkten Kontakt mit Eis. Die Durchmesser der Tropfen erstreckten sich von $0,5$ bis 1 mm , das heißt in dem

Größenbereich von Regentropfen. Während der Gefrierzeit fand keine Ventilation statt. Aus diesen Gründen repräsentieren die eben beschriebenen Experimente den Bereifungsprozess nicht sehr realistisch, da

- die Tropfen zu groß waren,
- die Tropfen vor dem Gefrierprozess nicht von einem Gefrierkollektor eingesammelt wurden,
- mögliche Einflüsse durch die Ventilation nicht berücksichtigt wurden.

Die Experimente von Iribarne et al. (1990) könnten zusammengefasst werden als einfaches Gefrieren von großen Tropfen, die gelöstes SO_2 beinhalten. Der Wärmeaustausch wie auch das Gefrieren verlief sehr langsam, so dass die gelösten Moleküle mit höherer Wahrscheinlichkeit in die Gasphase entlassen wurden, als im Eis zu verbleiben. Aus diesen Gründen lag der mittlere Retentionskoeffizient ihrer Experimente bei $25 \pm 7\%$, was eher die untere Grenze der SO_2 -Retention repräsentiert. Der untere mittlere Retentionskoeffizient von $29 \pm 7\%$ bei $-11,5^\circ\text{C}$, der in den Experimenten der vorliegenden Arbeit bestimmt wurde, stimmt sehr gut mit dem Literaturwert überein.

Erheblich größere SO_2 -Retentionskoeffizienten wurden später von Iribarne et al. (1990) bestimmt. Sie verwendeten hierzu eine Kammer, die sich in einer Kältekammer befand (bei Temperaturen von -23 bis -8°C), in der flüssige Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser von $39\mu\text{m}$ nach unten fielen. So wurde eine Wolke generiert mit einem Flüssigwassergehalt von 5gm^{-3} . Hierzu wurden drei Methoden angewendet:

1. Tropfen wurden auf einer dünnen flachen Eisschicht durch Gravitation bereift, ohne Berücksichtigung der Ventilation.
2. SO_2 -Gas mit einer bekannten Konzentration wurde durch eine Injektionsnadel als ein Düsenstrahl in eine Kammer geleitet, der in der Kammer fallende Wolkentropfen auf ein Ziel leitete. Als Ziel diente ein Stab, der von außerhalb der Kammer justierbar war. Die Geschwindigkeiten des Düsenstrahls erstreckten sich über mehrere ms^{-1} .
3. Als Kollektor wurde ein System aus 6, mit einer linearen Geschwindigkeit von $1,8\text{ms}^{-1}$ oder $1,0\text{ms}^{-1}$ rotierenden Stäben benutzt. Die Stäbe sammelten auf ihrer Oberfläche die bereifenden Wolkentröpfchen auf.

Die beiden zuletzt genannten experimentellen Aufbauten wurden benutzt, um Ventilation bei unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten zwischen 2 und 10ms^{-1} zu simulieren. Der Bereich der SO_2 -Gasphasenkonzentrationen erstreckte sich von $2,8$ bis 99ppmv . Obwohl Iribarne et al. (1990) nichts über die Flüssigphasenkonzentration erwähnen, wird eine temperaturabhängige Gleichgewichtskonzentration in diesen

Tropfen angenommen. Bei Annahme eines Gleichgewichtes und wenn man die Ausdrücke in ihrem Artikel benutzt, bekommt man eine Flüssigphasenkonzentration von etwa 80 mg l^{-1} (gesamter Schwefel gemessen als Sulfat) bei -15°C für die kleinste Gaskonzentration, die in ihren Experimenten untersucht wurde. Die Ergebnisse der Experimente auf einer flachen Oberfläche ohne Ventilation zeigten keine Einflüsse der SO_2 -Gaskonzentration (99 und 30 ppmv) auf die Retention, jedoch eine negative Temperaturabhängigkeit mit höheren Retentionskoeffizienten bei niedrigeren Temperaturen. Bei -10°C wurde ein mittlerer Retentionskoeffizient von 0,37 bestimmt. Messungen mit Berücksichtigung der Ventilation zeigten weder einen Effekt der Windgeschwindigkeit auf die Retention noch eine Auswirkung durch die große Spanne der untersuchten SO_2 -Gaskonzentration (99 und 30 ppmv). Außerdem war die Temperaturabhängigkeit sehr schwach. Die Regression aller Daten von Iribarne et al. (1990) ergaben einen Retentionskoeffizienten von 0,54 bei -10°C . Die Experimente mit ventilierten rotierenden Stäben bei einer SO_2 -Gaskonzentration von 10 ppmv ergaben eine positive Temperaturabhängigkeit, d.h. je niedriger die Temperatur, desto niedriger die Retention. Der mittlere Retentionskoeffizient betrug 0,70 bei -10°C . Die Autoren schlussfolgerten aus ihren Ergebnissen zumindest ein gleichmäßiges mittleres Verhalten und bestimmten am Ende einen temperaturunabhängigen Retentionskoeffizienten von $0,62 \pm 0,16$.

Der mittlere Retentionskoeffizient von SO_2 der vorliegenden Arbeit von $53 \pm 10\%$ bei $-11,5^\circ\text{C}$ bei niedrigen Flüssigphasenkonzentrationen stimmt somit gut mit dem Literaturwert überein. Allerdings weisen die Resultate dieser Arbeit eine Temperaturabhängigkeit auf, was bei den Ergebnissen von Iribarne et al. (1990) nicht der Fall war. Mögliche Ursachen waren nicht offensichtlich und es wurden keine Erklärungen seitens der Autoren gegeben. Sie beobachteten eine geringere Retention bei den Experimenten mit glatter Oberfläche bei hohen SO_2 -Gaskonzentrationen und eine höhere Retention bei den Stab-Kollektorexperimenten mit geringen SO_2 -Konzentrationen. Diese Unterschiede könnten jedoch auch ein Effekt der unterschiedlichen experimentellen Methoden sein.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit zeigen definitiv eine negative Temperaturabhängigkeit, bei der sich die Retention bei abnehmender Temperatur erhöht. Dieses Verhalten wurde von Iribarne et al. (1990) nur bei den Fällen beobachtet, bei denen eine flache Oberfläche als Kollektor diente.

Zusammenfassend kann man sagen, dass - trotz der unterschiedlichen experimentellen Aufbauten mit variierenden Ventilationsbedingungen und unterschiedlichen Flüssigphasenkonzentrationen - die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Retentionskoeffizienten mit den von Iribarne et al. (1990) generell in einem Bereich zu finden sind.

Dies ist nicht der Fall für die Resultate von Lamb und Blumenstein (1987). Sie installierten ein System von rotierenden Stäben als Bereifungskollektoren innerhalb einer Kältekammer, die thermisch im Temperaturbereich von -20 bis -5°C kontrolliert wurde. Die Wolkentröpfchen mit Radien zwischen wenigen und $10 \mu\text{m}$ wurden

von Zerstäuberdüsen mit Flüssigwassergehalten von 2 bis 4 g m^{-3} generiert. Luft mit bekannter SO_2 -Gaskonzentration wurde in die Kältekammer geleitet. Die Flüssigphasenkonzentration wurde berechnet aus dem Gleichgewicht zwischen Gasphase und flüssigen Wolkentropfen. Es wurde eine negative Temperaturabhängigkeit der Retention von 2,5% bei hohen Temperaturen und 14% bei niedrigen Temperaturen beobachtet.

Basierend auf der Regressionsgeradengleichung ihrer Messdaten wurde ein Retentionskoeffizient von $0,079 \pm 0,002$ bei $-11,5^\circ\text{C}$ berechnet. Dieser Wert ist deutlich geringer als die Retentionskoeffizienten von Iribarne et al. (1983, 1990) und die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte. Iribarne et al. (1990) spekulierten, dass die kleineren Tropfen den signifikanten Unterschied zu ihren Ergebnissen verursachten. Es wurde jedoch keine detaillierte physikalische Erklärung gegeben.

Die Flüssigphasenkonzentrationen während der Experimente von Lamb und Blumenstein (1987) lagen zwischen 10 und 42 mg l^{-1} , d.h. der Bereich überlappt teilweise den untersuchten Konzentrationsbereich der vorliegenden Arbeit. In dieser Studie wurde beobachtet, dass eine Erhöhung der Flüssigphasenkonzentration um einen Faktor von 4 in einer Verringerung der Retention um die Hälfte resultiert. Aus diesem Grund würde man bei einer Erhöhung der Flüssigphasenkonzentration um einen Faktor von 3 wenigstens eine deutliche Reduzierung des Retentionskoeffizienten erwarten. Jedoch zeigen die experimentellen Daten von Lamb und Blumenstein (1987) nicht so ein Verhalten. Bei -10°C und einer Flüssigphasenkonzentration von 10 mg l^{-1} wurde eine Retention von 4,8% bestimmt, bei einer Flüssigphasenkonzentration von 28 mg l^{-1} lagen die Werte für die Retention zwischen 5,0% und 7,9%. Die Resultate der Experimente mit hohen Konzentrationen in der vorliegenden Arbeit ergaben nicht so niedrige Werte für die Retention. Dies liegt möglicherweise an den viel kleineren Wolkentröpfchen, die für die Bereifung benutzt wurden, wie auch Iribarne et al. (1990) schon vermuteten.

Vergleiche aller hier untersuchten Spurenstoffen

Um die Resultate der vorliegenden Arbeit mit früheren Ergebnissen von anderen Spurenstoffen vergleichen zu können, wurden Mittelwerte für die Retentionskoeffizienten verwendet, die von allen experimentellen Daten erstellt wurden, ohne die Temperatur, Flüssigphasenkonzentrationen und Form der Eiskollektoren zu berücksichtigen. Die mittleren Retentionskoeffizienten ergaben sich zu $92 \pm 21\%$ für Ammoniak, $53 \pm 10\%$ für Schwefeldioxid (bei niedrigen Konzentrationen), $100 \pm 9\%$ für Salzsäure, $99 \pm 8\%$ für Salpetersäure und $65 \pm 17\%$ für Wasserstoffperoxid. In Tabelle 5.3 sind die Resultate zusammen mit chemischen Eigenschaften der Spurenstoffe, d.h. Henry-Konstante K_H , Dissoziationskonstante $K_{D,1}$ und dimensionsloser effektiver Henry-Konstante H^* , zusammengefasst.

In Abbildung 5.19 sind die Endergebnisse für die Retentionskoeffizienten gegen die effektiven Henry-Konstanten der untersuchten Spurenstoffe aus Tabelle 5.3 gra-

	Henry-Konstante K_H $M atm^{-1}$	erste Dissoziations- konstante $K_{D,1}$ M	effektive Henry- Konstante H^* dimensionslos	Retention R %
HCl	18,5	$1,4 \cdot 10^7$	$4,4 \cdot 10^{15}$	100 ± 9
HNO ₃	$3,0 \cdot 10^6$	220	$1,0 \cdot 10^{13}$	99 ± 8
NH ₃	221,4	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^9$	92 ± 21
H ₂ O ₂	$6,9 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^7$	65 ± 17
SO ₂	3,1	0,025	$1,8 \cdot 10^4$	53 ± 10

Tabelle 5.3.: Lösungseigenschaften (bei 0 °C von Edwards et al. (1978), Seinfeld und Pandis (2006), Stuart und Jacobson (2003), dimensionslose effektive Henrykonstante H^* siehe Stuart und Jacobson (2003) dendritische) und Zusammenfassung der Mittelwerte der Messergebnisse dieser Arbeit.

phisch dargestellt. Man kann erkennen, dass die Retention mit der effektiven Henry-Konstante zusammenhängt: Je größer H^* , desto größer ist die Retention. Dies wurde schon von Stuart und Jacobson (2003, 2004) prognostiziert, da die effektive Henry-Konstante sowohl Löslichkeit, wie auch Dissoziation beinhaltet. Allein von der Henry-Konstanten kann man nicht auf die Größe der Retention schließen. Zum Beispiel sind HNO₃ und H₂O₂ beide sehr gut wasserlöslich, wie die hohen Werte von K_H zeigen ($K_{H,HNO_3} = 3,0 \cdot 10^6 M atm^{-1}$ und $K_{H,H_2O_2} = 6,9 \cdot 10^5 M atm^{-1}$), während K_1 die Fähigkeit zur Dissoziation beschreibt und bei den beiden Spurenstoffen um Größenordnungen unterschiedlich ist ($K_{D,1,HNO_3} = 220 M$ und $K_{D,1,H_2O_2} = 5,1 \cdot 10^{-13} M$) (siehe Tabelle 5.3). Aus diesem Grund reduziert eine starke Dissoziation das Freiwerden in die Gasphase während der Bereifung.

Ammoniak ist weniger löslich und nicht so stark dissoziiert wie Salz- und Salpetersäure, so dass seine Retention definitiv unter 100% liegt. Andererseits besitzt es eine geringere Henry-Konstante als H₂O₂, nämlich $K_{H,NH_3} = 221,4 M atm^{-1}$, aber Ammoniak ist stärker dissoziiert ($K_{D,1,NH_3} = 4,5 \cdot 10^{-6} M$, siehe Tabelle 5.3). Diese Kombination führt zu einer effektiven Henry-Konstanten für Ammoniak, die höher ist als die von Wasserstoffperoxid, sowie auch die Retention.

Schwefeldioxid weist die niedrigste Henry-Konstante, mit $K_{H,SO_2} = 3,1 M atm^{-1}$ auf, besitzt jedoch eine Dissoziationskonstante von $K_{D,1,SO_2} = 0,025 M$, die zwischen denen von HNO₃ und HCl und denen von NH₃ und H₂O₂ liegt. Offenbar bewirkt diese Kombination eine starke Sensitivität der SO₂-Retention auf Parameter, wie Umgebungstemperatur, Flüssigphasenkonzentration und Form des Eiskollektors. Gemessene SO₂-Retentionskoeffizienten erstreckten sich von 11% bis 71% abhängig von experimentellen Bedingungen, während die NH₃-Retentionskoeffizienten sich von 86% bis 99% und die H₂O₂-Retentionskoeffizienten sich von 60% bis 74% erstreckten. Abschließend ist festzustellen, dass der mittlere Retentionskoeffizient von SO₂ der niedrigste von allen untersuchten Spurenstoffen ist, bedingt dadurch, dass es auch

die niedrigste effektive Henry-Konstante aufweist (siehe Tabelle 5.3).

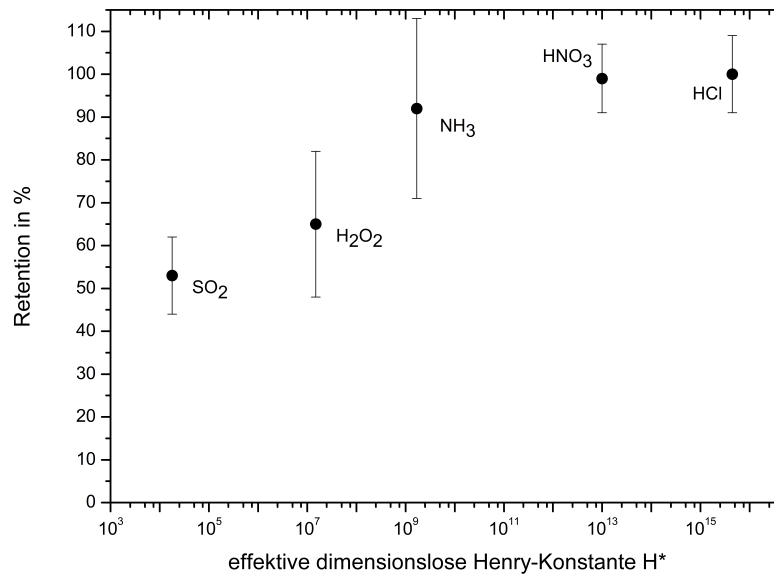


Abbildung 5.19.: Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten mittleren Retentionskoeffizienten der unterschiedlichen Spurenstoffe als Funktion der effektiven Henry-Konstanten H^* (Werte aus Tabelle 5.3).

Zusammenfassung aller Experimente und Ausblick

Wie zu Beginn dieser Arbeit schon erwähnt, hat die Bereifung einen großen Einfluss auf die Wolkenphysik und -chemie. Sie ist einer der effektivsten Prozesse, damit Eisteilchen in einer Mischphasenwolke auf niederschlagsfähige Größen anwachsen können. Außerdem wird durch die Retention während der Bereifung die Ausbreitung, Verteilung und Lebensdauer von Chemikalien in der Troposphäre stark beeinflusst. Hochreichende konvektive Wolken können einen Transport von Spurenstoffen in die Stratosphäre bewirken.

Die Verfügbarkeit von experimentellen Daten ist essenziell für die Entwicklung und Verbesserung von Computermodellen, die mikrophysikalische und chemische Prozesse simulieren und letztendlich dabei helfen Klima-, Chemietransport- und Wettervorhersagemodelle zu verbessern.

Die Windkanalexperimente zu der vorliegenden Arbeit sollten unter weitgehend realistischen Bedingungen durchgeführt werden. Während der Messungen wurde festgestellt, dass unter den experimentellen Bedingungen, die Bereifung stets unter trockenen Wachstumsbedingungen stattfand.

In diesem Kapitel werden die zentralen Ergebnisse aller Experimente zu der vorliegenden Arbeit zusammengefasst. Danach werden wesentliche Kritikpunkte an der experimentellen Konzeption sowie Verbesserungsvorschläge diskutiert.

6.1. Zentrale Ergebnisse dieser Arbeit

In den entsprechenden Kapiteln 4.5, 5.3 und 5.4 wurden die Resultate der Experimente detailliert dargestellt und im Besonderen im Hinblick auf Literaturergebnisse diskutiert. Hier werden nun zur Übersicht die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit beginnend mit den physikalischen Experimenten nochmals zusammengefasst. Nach den Ergebnissen der Graupelwachstumsexperimente folgt eine Zusammenfassung der Resultate aus den Chemieexperimenten.

6.1.1. Physikalische Experimente

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Bereifungsprozess in einer natürlichen Wolke so realistisch wie möglich zu untersuchen und die aktuellen Ergebnisse in die schon vorhandenen zu integrieren.

Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Kollektionskerne für bereifte Graupel lagen um einen Mittelwert von $1,4 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ und wurden mit theoretischen Kollektionskernen von flüssigen Tropfen verglichen. Dieser direkte Vergleich weist darauf hin, dass die Eiskollektionskerne im Gegensatz zu flüssigen Tropfen leicht erhöht sind. Diese Vergrößerung nimmt mit größer werdenden Wolkentröpfchen weiter zu. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass bei dem Auftragen von Kollektionskern gegen den Kollektorimpuls die Variationen der Dichten der Kollektoren teilweise berücksichtigt werden (Pflaum und Pruppacher, 1979). Die Unebenheiten der Graupeloberfläche verursachen lokale Strömungsänderungen, die bei einem flüssigen Kollektor nicht vorhanden wären. Diese beschriebenen Effekte werden größer mit wachsendem Tröpfchenradius, da auch die Trägheit der Tröpfchen zunimmt.

In Wolkenmodellen werden in der Regel die Kollektionskerne für flüssige Tropfen untereinander auch für die Eisphase verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Vergrößerungsfaktor ε , mit dem der flüssige Kollektionskern K_{liq} durch die Bereifung von Eispartikeln erhöht wird, bestimmt zu (siehe Abbildung 4.6)

$$\varepsilon = \frac{1,13}{1 + \exp[-0,57 \cdot (r - 1,74)]} \quad (6.1)$$

wobei die Gleichung für Wolkentröpfchenradien r von $6 \mu\text{m}$ bis $13 \mu\text{m}$ gültig ist. Dieser Vergrößerungsfaktor könnte in Wolkenmodelle eingebunden werden, zur genaueren Beschreibung des Bereifens, wenn Mischphasenwolken vorliegen.

6.1.2. Chemische Experimente

Für Mischphasenwolken ist es bekannt, dass die Bereifung von nichtflüchtigen Chemikalien zu einer sehr hohen Retention führt. Jedoch ist die Effizienz der Retention von flüchtigen Spurenstoffen nicht gut charakterisiert und variiert sehr stark.

Mittlerweile wird in Wolkenchemiemodellen der Transportmechanismus von einzelnen

flüchtigen Stoffen in der Eisphase eingebunden, indem repräsentative Annahmen für die Retentionseffizienzen gemacht werden. Modellstudien, die die Effekte der Retention untersuchten, fanden heraus, dass gelöste Stoffe in der festen Phase die Verteilung und zeitliche Entwicklung von Chemikalien beeinflussen und die chemische Deposition durch Niederschlag erhöhen können. Da immer noch viele Unklarheiten über den Prozess der Retention und wie sie die chemische Verteilung und den Transport beeinflusst existieren, ist ein besseres Verständnis und ein erweitertes Wissen notwendig (Stuart (2002) und Salzmann et al. (2007)).

Ein numerisches Modell, das es erlaubt die Retention unter gegebenen physikalischen Bedingungen vorauszusagen, muss verschiedene Parameter kombinieren, wie Flüssigwassergehalt, Tropfengrößen, Temperatur und Ventilation. In ihrem Modell haben Stuart und Jacobson (2003, 2004) bereits den wichtigen Zusammenhang zwischen dem Retentionskoeffizienten und der effektiven Henry-Konstanten für verschiedene Spurenstoffe gezeigt. Jedoch sind als Grundlage solcher Modelle weitere experimentelle Daten von anderen Spurenstoffen wünschenswert, bei denen die Retention unter kontrollierten Umgebungsbedingungen gemessen wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Retention unterschiedlicher Spurenstoffe während der Bereifung untersucht. Zur Übersicht sind in Tabelle 6.1 die mittleren Retentionskoeffizienten der in dieser Arbeit untersuchten Spurenstoffe, die mit unterschiedlichen Methoden und unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt worden sind, zusammengefasst. Die Fehler der einzelnen Retentionskoeffizienten wurden mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsrechnung berechnet (Anhang A.1 und Ergebnistabellen in B.2). In Tabelle 6.1 sind in der mittleren Spalte die temperaturabhängigen Retentionskoeffizienten mit den dazugehörigen Temperaturen angegeben. Die rechte Spalte listet die Mittelwerte über den gesamten Temperaturbereich auf. Die für die mittleren Retentionskoeffizienten angegebenen Fehler resultieren aus der Standardabweichung der Retentionswerte.

In den Fällen von HNO_3 und HCl führten Temperaturvariationen nicht zu unterschiedlichen Retentionskoeffizienten. Dies könnte so erklärt werden, dass die Bereifung und somit das Wachstum der Eispartikel und Eiskristalle bei den untersuchten Umgebungstemperaturen und verwendeten Flüssigwassergehalten ausschließlich bei trockenen Wachstumsbedingungen stattfand. Wie in Abschnitt 3.3 schon erwähnt, bedeutet dies, dass die mit dem Eispartikel kollidierenden flüssigen unterkühlten Wolkentropfen direkt bei Kontakt mit der Eisoberfläche festfrieren. Bei diesem schnellen Gefrierprozess ist die Möglichkeit, dass die gelösten Spurenstoffe wieder in die Gasphase freigegeben werden, reduziert. Solange diese Voraussetzungen gegeben sind, zeigen die Retentionskoeffizienten keine erheblichen Unterschiede bei Temperaturänderungen. Bei starker Erhöhung der Umgebungstemperaturen (über -3°C) oder des Flüssigwassergehaltes würde die Bereifung in feuchter Wachstums Umgebung stattfinden. Dies würde zur Folge haben, dass der Gefrierprozess viel langsamer von Statten geht und so die Wahrscheinlichkeit zunimmt, dass der gelöste Spurenstoff wieder in die Gasphase gelangt, bevor er im Eis gefangen genommen werden kann.

	Retentionskoeffizient temperaturabhängig	Retentionskoeffizient Mittelwerte
Salpetersäure HNO₃		
hängende Eispartikel 12 mg l ⁻¹		0,95 ± 0,07
120 mg l ⁻¹		1,02 ± 0,08
frei ausgeschwebte Eiskristalle 120 mg l ⁻¹		0,99 ± 0,08
Salzsäure HCl		
hängende Eispartikel 17 mg l ⁻¹		1,01 ± 0,09
90 mg l ⁻¹		0,97 ± 0,08
frei ausgeschwebte Eiskristalle 90 mg l ⁻¹		0,99 ± 0,08
Wasserstoffperoxid H₂O₂		
hängende Eispartikel 1 mg l ⁻¹	0,63 ± 0,19 (-6 °C)	0,75 ± 0,22
1 mg l ⁻¹	0,87 ± 0,25 (-12 °C)	
10 mg l ⁻¹		
Schneeflocken 1 mg l ⁻¹		0,60 ± 0,15
Ammoniak NH₃		
hängende Eispartikel 1 mg l ⁻¹	0,86 ± 0,14 (-5 °C)	0,91 ± 0,19
1 mg l ⁻¹	0,97 ± 0,25 (-18 °C)	
6,5 mg l ⁻¹		
Schneeflocken 1 mg l ⁻¹	0,87 ± 0,18 (-5 °C)	0,93 ± 0,25
1 mg l ⁻¹	0,99 ± 0,32 (-18 °C)	
Ammoniumchlorid NH₃Cl		
hängende Eispartikel 8,5 mg l ⁻¹		0,98 ± 0,03
Schwefeldioxid SO₂		
hängende Eispartikel 5 mg l ⁻¹		0,53 ± 0,09
22 mg l ⁻¹	0,19 ± 0,05 (-5 °C)	0,35 ± 0,08
22 mg l ⁻¹	0,51 ± 0,09 (-18 °C)	
Schneeflocken 5 mg l ⁻¹		0,53 ± 0,10
22 mg l ⁻¹	0,11 ± 0,03 (-5 °C)	0,21 ± 0,05
22 mg l ⁻¹	0,32 ± 0,08 (-18 °C)	

Tabelle 6.1.: Zusammenfassung der in der vorliegenden Arbeit ermittelten temperaturabhängigen und mittleren Retentionskoeffizienten.

6.2. Diskussion der experimentellen Konzeption und Ausblick

Bei der Durchführung der physikalischen und chemischen Experimente zu dieser Arbeit traten mehrere Probleme und Fehlerquellen auf. Im Folgenden sind einige wichtige Schwierigkeiten aufgeführt.

Zunächst musste darauf geachtet werden, dass die Tröpfchenwolke relativ gleichmäßig von den Zerstäuberdüsen in den Kanal gesprüht wurde, d.h. dass sich keine bzw. wenig Luftblasen in den Zulaufschläuchen bildeten. Dies wurde während der gesamten Experimente oft kontrolliert. Die Vereisung des Strömungsgleichrichters (Honeycombs), der für die physikalischen Experimente nötig war, um ein Ausschweben der Graupel überhaupt möglich zu machen, musste beobachtet werden. Bei einer zu starken Bereifung der Gleichrichterwaben konnten die Experimente nicht fortgeführt werden, da sonst eine laminare Strömung nicht mehr vorhanden war, was ein Ausschweben des Graupels noch mehr erschwerte.

Die Graupelsammelvorrichtung zum Einsaugen des gewachsenen Graupels musste so gebaut sein, dass der Graupel in der Schale mit dem Flüssigkeitsgemisch auch wirklich landete, da sonst zu der ohnehin schon hohen Verlustrate während des Graupelwachstums im Kanal noch mehr Verluste beim Sammeln des Graupels entstehen würde.

Bei den chemischen Experimenten dieser Arbeit spielte die Kontamination eine große Rolle. Es musste stets darauf geachtet werden, dass die Proben bei der Vorbereitung und bei der Sammlung nicht kontaminiert wurden und somit verfälschte Ergebnisse lieferten. Vor allem bei den Experimenten mit niedrigen Konzentrationen mit Ammoniak und Schwefeldioxid war die Gefahr für Kontamination groß. An jedem Versuchstag wurden Blindproben von Eis- und Schneeproben genommen und analysiert, um Kontamination auszuschließen bzw. zu berücksichtigen. Auch die Qualität des im Labor hergestellten Reinstwassers, das zur Herstellung der Graupel, Schneeflocken und der Lösung zur Bereifung verwendet wurde, wurde stets ionenchromatographisch überprüft.

Eine bedeutende Fehlerquelle wird durch die Desorption verursacht. Bei den Experimenten mit HNO_3 und HCl war sie zu vernachlässigen, jedoch musste sie bei H_2O_2 , NH_3 und SO_2 sehr wohl berücksichtigt werden. Es wurde mit unterschiedlichen Methoden der Versuch unternommen sie zu bestimmen (siehe genauere Beschreibungen in den Diplomarbeiten Nölscher (2009) und Jost (2012)). Dabei bestand trotzdem eine relativ große Unsicherheit und sie stellt daher die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung der Retentionskoeffizienten der drei zuletzt genannten Spurenstoffe dar. Auf ihrem Weg von Zerstäuberdüse bis zu dem bereifenden Graupel verdampften die Wolkenlösungsströpfchen, abhängig davon, wie trocken die Umgebungsluft im Kanal war. Die Verdampfung konnte mit Hilfe der Tracerkonzentration korrigiert werden, was bei zu großer Verdampfung jedoch trotzdem zu Ungenauigkeiten führte. Um die Verdampfung möglichst gering zu halten, wurde Wasserdampf in die Windkanalströ-

mung geleitet. Dies wurde mit einem ausschließlich mit Reinstwasser betriebenen Wasserdampfreiniger, der an einem hinteren Flansch in der Befeuchtungskammer (siehe Abbildung 3.1) angeschlossen wurde, erreicht.

Die hier untersuchte Bereifung mit Wolkenröpfchen, bei dem je nur ein Spurenstoff präsent war, stellt nur ein idealisiertes Bild dar. Die Tröpfchen waren zwar der Umgebungsluft ausgesetzt, wodurch sich in ihnen auch andere Spurengase, wie z.B. Kohlendioxid lösen bzw. dissoziieren konnten. In der Atmosphäre jedoch könnten höhenabhängig andere Spurengase in höheren Konzentrationen vorkommen, die z.B. das Säure/Base-System im Tropfen und somit beispielsweise die Gasaufnahme von SO_2 und den SO_2 -Retentionskoeffizienten beeinflussen. Aber auch höhere Konzentrationen von Oxidationsmitteln können Einfluss auf die Retention und somit auf die Verfügbarkeit von Spurengasen in der Atmosphäre nehmen. So können die Retentionskoeffizienten in komplexeren Systemen durchaus andere Werte annehmen. Um solche Einflüsse zu studieren, sind weitere Untersuchungen notwendig, die Retentionskoeffizienten in Flüssigphasensystemen mit mehreren Chemikalien und ihre Wechselwirkungen untersuchen.

Bei den gesamten Experimenten war teilweise eine sehr große Streuung der Messdaten zu beobachten. Bei den Retentionsexperimenten war es schwierig die genaue Konzentration der Wolkenröpfchen vor der Bereifung zu bestimmen. Dies gelang gut bei nicht-flüchtigen Spurenstoffen und war bei leicht-flüchtigen Spurenstoffen mit einem großen Fehler behaftet. Dies wird aus der großen Streuung der Retentionsergebnisse von H_2O_2 , NH_3 und SO_2 deutlich.

Die Streuung der Messdaten bei den Wachstumsexperimenten resultiert daraus, dass es sehr schwierig war die Graupel frei auszuschweben und über einen ausreichenden Zeitraum wachsen zu lassen. Die unterschiedliche Methoden zur Größenbestimmung bewirkten eine relativ hohe Unsicherheit bei der Bestimmung der Wachstumsrate. Da nur wenige experimentelle Daten zur Verfügung stehen, sind mehr Messungen in unterschiedlichen Größenbereichen von Kollektoren und Wolkenröpfchen wünschenswert. Ein kritischer Punkt bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit könnte sein, dass sie lediglich unter annähernd laminaren Bedingungen durchgeführt wurden. So ist der *Einfluss der Turbulenz* auf die Bereifung immer noch eine offene Frage. Frühere Untersuchungen am vertikalen Windkanal in Mainz zeigten, dass das Wachstum von Wassertröpfchen durch Kollisionen mit kleinen Wolkenröpfchen (Radien zwischen 1 und $7\ \mu\text{m}$ (Vohl et al., 2007)) sehr wohl von der Turbulenz beeinflusst wird (Vohl et al., 1999). Bereifung ist der entsprechende Prozess bei der Eisphase und könnte auch durch Turbulenz beeinflusst werden, besonders da Graupelpartikel vorwiegend in konvektiven Wolken gebildet werden, in denen starke Turbulenz vorherrscht (Weil et al. (1993), Pruppacher und Klett (2010)). In der Literatur gibt es bis jetzt über dieses Phänomen wenig bis keine Informationen. Wie schon bei den Graupelwachstumsexperimenten in der vorliegenden Arbeit in Kapitel 4 erwähnt, vollzieht der Graupel jedoch bei seinem Wachstum durch Bereifung zufällige

schnelle Bewegungen und Richtungsänderungen, sogar bei laminaren Bedingungen. So könnte zusätzliche Turbulenz in der Umgebung bei der Eisphase möglicherweise nicht so einen bedeutenden Einfluss haben wie bei dem Wachstum von flüssigen Tropfen durch Kollisionen mit Wolkentröpfchen. Eine Studie der Wachstumsbestimmung von Eispartikeln durch Bereifung unter turbulenten Bedingungen würde zu noch realistischeren Kollektionskern-Werten führen. Allerdings ist es fragwürdig, ob solche Experimente mit frei ausgeschwebten Graupeln überhaupt noch kontrolliert durchführbar wären. Für turbulente Bedingungen müsste eine andere experimentelle Konzeption entwickelt werden.

Bezüglich der Retention von Spurengasen sollte man dem Modell von Stuart und Jacobson (2003, 2004) zufolge annehmen, dass wenn der Wärmetransport vom Tropfen von der Turbulenz beeinflusst wird, auch die Retention beeinflusst werden sollte. Frühere Windkanalexperimente von diffusivem Transport zu Tropfen zeigten, dass Wärme- und Massentransport durch Turbulenz nicht maßgeblich beeinflusst wird (Diehl et al., 2000). So lässt sich auch vermuten, dass der Einfluss der Turbulenz auf die chemische Retention vernachlässigt werden kann. Dies müsste jedoch zuerst noch experimentell bestätigt werden.

A

Anhang

A.1. Berechnung der Messfehler

A.1.1. Fehler bei der Bestimmung der Temperatur

Die Temperaturbestimmung wurde mit Pt100-Sensoren der Firma Heraeus (genormt nach DIN EN 60751) mit einer Genauigkeit von 1/3 DIN B durchgeführt. Laut Hersteller (Heraeus, 2013) setzt sich der Temperaturfehler ΔT_S von Pt100-Sensoren der Klasse DIN B allgemein folgendermaßen zusammen:

$$\Delta T_S = \frac{1}{a}(0,3^\circ\text{C} + 0,005 \cdot |T|), \text{ mit } a = \{1, 2, 3\} \quad (\text{A.1})$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten Sensoren der Klasse 1/3 DIN B muss $a = 3$ eingesetzt werden. Der Sensorfehler ΔT_S wurde individuell für die gemessene Temperatur bestimmt.

Weiterhin ist der Fehler des digitalen Anzeigergerätes T900 der Firma Dostmann zu berücksichtigen, der laut Herstellerangaben (Dostmann, 2008) $\Delta T_D = \pm 0,1^\circ\text{C}$ beträgt.

Der Gerätefehler ΔT_G für die Temperaturmessung ergibt sich somit aus der Summe der eben genannten Fehler zu

$$\Delta T_G = \Delta T_S + \Delta T_D = \frac{1}{3}(0,3^\circ\text{C} + 0,005 \cdot |T|) + 0,1^\circ\text{C} \quad (\text{A.2})$$

Für eine gemessene Temperatur von beispielsweise 10°C ergibt sich somit ein Gerätefehler von $\Delta T_G = \pm 0,22^\circ\text{C}$.

Um den gesamten Temperaturfehler bestimmen zu können muss zu dem Gerätefehler in Gleichung A.2 noch die Standardabweichung σ_T der Temperatur bei jeder Messung addiert werden. Der Fehler bei der Temperaturmessung ergibt sich also zu

$$\Delta T = \Delta T_G + \sigma_T \quad (\text{A.3})$$

und wurde für jede Temperatur individuell berechnet. Die für die Graupelwachstumsexperimente berechneten Temperaturfehler sind in Tabelle B.1 im Anhang B in der zweiten Spalte aufgelistet.

Temperaturfehler bei den Retentionsexperimenten

Bei den Experimenten zur Bestimmung der Retention wurden die Proben für eine längere Zeit von 10 bis 15 *min* bereift. Hier wurde der Temperaturfehler auf etwa $\pm 1^\circ\text{C}$ festgelegt, resultierend aus den Temperaturschwankungen des Kanals während mehrerer Minuten. Die hier beschriebenen Temperaturfehler sind in den Tabellen in B.2 angegeben.

A.1.2. Fehler bei der Bestimmung der Geschwindigkeit

Der Gerätefehler bei der Bestimmung der Fallgeschwindigkeit setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen. Wie in Abschnitt 3.1 erläutert wird die Anströmgeschwindigkeit im Kanal manuell mit einem Handrad geregelt. Vor dem Beginn der Experimente zu dieser Arbeit wurde das Geschwindigkeitsanzeigergerät mit einem Hitzdrahtanemometer der Firma TSI kalibriert, das laut Herstellerangaben eine Genauigkeit von maximal 3% aufweist (siehe TSI (2002)). Die Stellung des Handrates wurde in elektrische Signale übersetzt, die über die digitale Windkanalanzeige weiter zu einem USB-ADC (Analog to Digital-Converter) geleitet wurden. Laut Gerätespezifikation (Measurement Computing, 2005) ist der Fehler durch die ADC-Umwandlung mit $\pm 0,04\%$ vernachlässigbar gering. Aus dem Windkanalanzeigergerät resultieren zusätzlich noch Spannungsfuktuationen bei einer fest eingestellten Geschwindigkeit, die jedoch vernachlässigt werden können. Somit ergibt sich der Geschwindigkeitsfehler zu $\Delta v = \pm 3\%$. Die größte gemessene Windgeschwindigkeit ergibt sich beispielsweise zu $3,20 \pm 0,10 \text{ m s}^{-1}$ und die kleinste zu $2,40 \pm 0,07 \text{ m s}^{-1}$.

A.1.3. Fehler bei der Bestimmung der Anfangsmasse des Graupels

Wie in Unterabschnitt 4.4.1 schon erwähnt, besteht für den in der vorliegenden Arbeit relevanten Größenbereich eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen Tropfengröße und Endfallgeschwindigkeit flüssiger Tropfen. Diese wurde benutzt, um den Tropfenradius aus der Fallgeschwindigkeit für die Fehlerrechnung der initialen Masse des Tropfens vor dem Gefrieren zu bestimmen. Da diese Beziehung abhängig von Temperatur und Taupunkt ist, wurde für jeden Messpunkt eine individuelle Regressionsgerade berechnet. Aus dieser Geradengleichung wurde der Tropfenradius und der mit dem Geschwindigkeitsfehler berechnete maximal mögliche Radius bestimmt. Aus diesem maximal möglichen Tropfenradius wurde das maximal mögliche Volumen und die Masse berechnet. Die Fehler für Volumen und Masse ergaben sich aus der Differenz zwischen den maximalen Fehlern und der gemessenen Werte.

Beispiel zur Berechnung der initialen Masse m_{ini} des Graupels

In diesem Beispiel zur Veranschaulichung der zuvor beschriebenen Fehlerrechnung ist die reale Fallgeschwindigkeit (die nach Gleichung 4.3 korrigierte Geschwindigkeit der Anzeige in Abschnitt 4.4.1) $v = 3,1 \pm 0,1 \text{ m s}^{-1}$. Wie am Ende von Abschnitt 4.4.1 beschrieben, besteht für den in der vorliegenden Arbeit relevanten Größenbereich annähernd ein linearer Zusammenhang zwischen Tropfenradius r und Fallgeschwindigkeit v . Dieser ist in Abbildung A.1 für dieses Beispiel aufgetragen, wobei die rote Linie die Regressionsgerade der Datenpunkte darstellt mit der Geradengleichung:

$$r = 128,7 \cdot v - 13,9$$

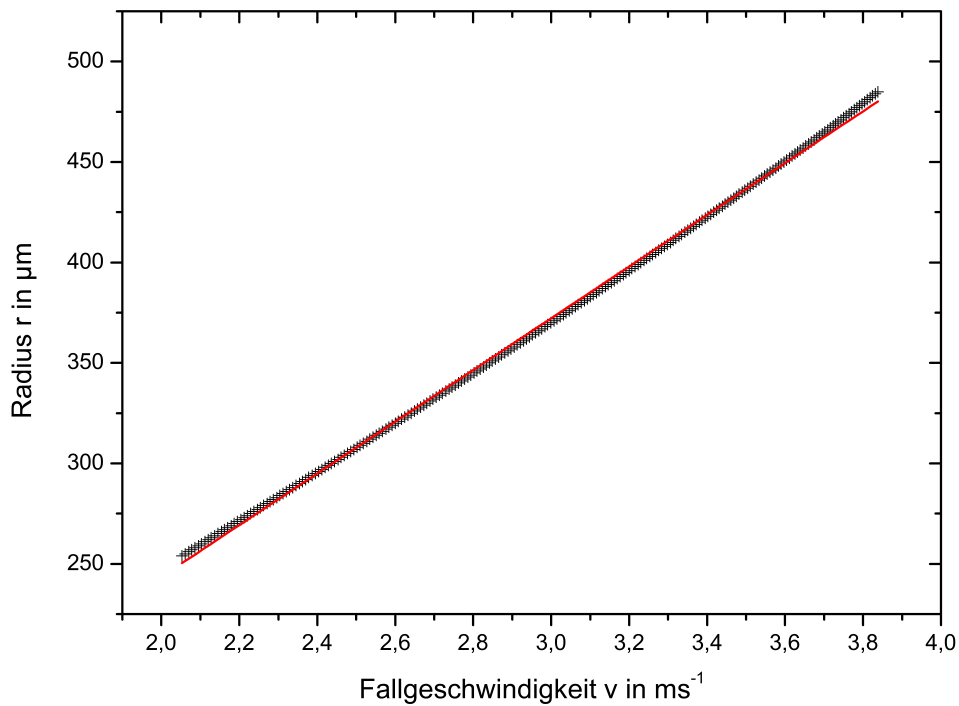


Abbildung A.1.: Radius r (in μm) aufgetragen gegen die Fallgeschwindigkeit v (in m s^{-1}). Die rote Linie stellt die Regressionsgerade der Datenpunkte dar.

Mit Hilfe des Geschwindigkeitsfehlers Δv lässt sich der maximal mögliche Radius r_{max} berechnen zu

$$r_{max} = 128,7 \cdot (v + \Delta v) - 13,9 = 128,7 \cdot (3,1 + 0,1) - 13,9 = 391,8 \mu\text{m}$$

Bildet man die Differenz zwischen r_{max} und r ergibt sich der Radiusfehler zu $\Delta r = 11,8 \mu m$, was einen relativen Fehler von etwa 3% bedeutet. Aus dem berechneten r_{max} erhält man das maximal mögliche Volumen

$$V_{max,ini} = \frac{4}{3} \pi \cdot (r_{max} \cdot 0,0001)^3 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$$

Aus dem maximal möglichen initialen Volumen lässt sich die maximal mögliche initiale Masse des Graupel folgendermaßen errechnen:

$$m_{max,ini} = V_{max,ini} \cdot \rho_W = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot 1,0 \text{ g cm}^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

mit der Dichte von Wasser ρ_W . Der Fehler der initialen Masse Δm_{ini} wird aus der Differenz zwischen $m_{max,ini}$ und maximaler Masse bestimmt. In diesem Beispiel ergibt sich

$$\Delta m_{ini} = m_{max,ini} - m_{max} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ g} - 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 2,6 \cdot 10^{-5}$$

Dies ergibt einen relativen Massenfehler von etwa 11%.

A.1.4. Fehler bei der Bestimmung der Endmasse des Graupels

Die Endmasse m_{end} des gewachsenen und eingesammelten Graupels wurde wie in Unterabschnitt 4.4.1 beschrieben mit einem Mikroskop bestimmt. Der Fehler für die Endmassenbestimmung ergab sich somit aus dem Ablesefehler des Tropfendurchmessers des geschmolzenen Graupels von $\Delta d = \pm 3 \mu m$.

Es wurde für jeden gemessenen Graupel das maximal mögliche Volumen $V_{max,end}$ und daraus die Masse beispielsweise folgendermaßen berechnet:

$$\begin{aligned} V_{max,end} &= \frac{4}{3} \pi ((r_{end} + 1,5 \mu m) \cdot 0,0001)^3 \\ &= \frac{4}{3} \pi ((421 \mu m + 1,5 \mu m) \cdot 0,0001)^3 = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$m_{max,end} = V_{max,end} \cdot \rho_W = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot 1,0 \text{ g cm}^{-3} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Bildet man die Differenz zwischen $m_{max,end}$ und der Graupelmasse m_{end} , die aus den Messwerten bestimmt wurde, erhält man den Massenfehler (für dieses Beispiel $\Delta m_{end} = m_{max,end} - m_{end} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ g} - 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ g} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ g}$). Der sich daraus errechnete relative Fehler ist mit etwa 1% relativ gering.

A.1.5. Fehler bei der Bestimmung des Flüssigwassergehalts

Der Flüssigwassergehalt wurde wie in Unterabschnitt 4.4.2 beschrieben bestimmt. Die Ungenauigkeit für den verwendeten Taupunktspiegel liegt nach Herstellerspezifikation bei $\pm 0,1^\circ\text{C}$ (MBW Elektronik, 1985). Dies entspricht für den Flüssigwassermessbereich in der vorliegenden Arbeit von $0,5$ bis 2 g m^{-3} und einen Temperaturbereich von -12°C bis -4°C einem maximalen Fehler von etwa 1%. Da man für die Bestimmung des Flüssigwassergehaltes in der Tröpfchenwolke eine Differenzmessung durchführen muss, ergibt sich ein Maximumfehler von 8%.

Wie man diesen Fehler erhält ist an folgendem Beispiel erklärt:

- 1) Angenommen in der Experimentiersektion des Kanals herrscht eine Umgebungstemperatur von -10°C und Sättigung. Die Kanalluft enthält unter diesen Bedingungen eine absolute Feuchte von $2,36\text{ g m}^{-3}$. Für einen Fehler des Taupunktspiegels von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ bedeutet dies einen Fehler in der absoluten Feuchte von $0,02\text{ g m}^{-3}$. Da die Experimente mit einem Flüssigwassergehalt zwischen $0,5\text{ g m}^{-3}$ und 2 g m^{-3} durchgeführt werden, wird nun die absolute Feuchte bei diesen beiden Werten bestimmt.
- 2) Im Falle von einem LWC von $0,5\text{ g m}^{-3}$ ergibt sich im beheizten Rohr ein Wassergehalt der Luft von $2,86\text{ g m}^{-3}$. Wenn man in Tabellen nachschaut herrscht bei dieser absoluten Feuchte ein Taupunkt von $-7,5^\circ\text{C}$, was wiederum bei einem Taupunktfehler von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ einen Fehler in der absoluten Feuchte von $0,02\text{ g m}^{-3}$ ausmacht. Bildet man die Summe der beiden Fehler erhält man einen maximalen Fehler in der absoluten Feuchte von $0,04\text{ g m}^{-3}$ was einen relativen Fehler von 8% bedeutet.
- 3) Bei einem LWC von 2 g m^{-3} besitzt die Luft in dem Heizrohr eine absolute Feuchte von $4,36\text{ g m}^{-3}$. Dies bedeutet, dass in dem beheizten Rohr ein Taupunkt von $-1,5^\circ\text{C}$ vorliegt, was einen Fehler in der absoluten Feuchte von $0,03\text{ g m}^{-3}$ bedeutet. Die maximale absolute Feuchte errechnet sich mit dem Fehler der Ausgangssituation 1) ($0,02\text{ g m}^{-3}$) zu $0,05\text{ g m}^{-3}$, was einen prozentualen Fehler von 2,5% ergibt.

Aus diesem Beispiel geht hervor, dass der Messfehler für die Messung des Flüssigwassergehalts zwischen 2,5 und maximal 8% liegt. Um mögliche unbekannte Fehler zu berücksichtigen, die beispielsweise aus der in Abschnitt 4.4.2 beschriebenen isokinetischen Probesammlung resultieren, wird ein Gesamtmessfehler für den LWC von 10% angenommen.

A.1.6. Fehler bei der Bestimmung des Kollektionskerns

Da sich der Kollektionskern K in Gleichung 4.2 aus mehreren Parametern, wie der Anfangsmasse m_{ini} , Endmasse m_{end} , mittlerem Flüssigwassergehalt LWC und der Wachstumszeit t berechnet, wurde der Fehler für den Kollektionskern mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung folgendermaßen bestimmt:

$$\Delta K = \sqrt{\left(\Delta m_{end} \cdot \frac{1}{t \cdot \overline{LWC}}\right)^2 + \left(-\Delta m_{ini} \cdot \frac{1}{t \cdot \overline{LWC}}\right)^2 + \left(-\Delta t \cdot \frac{m_{end} - m_{ini}}{t^2 \cdot \overline{LWC}}\right)^2 + \left(-\Delta \overline{LWC} \cdot \frac{m_{end} - m_{ini}}{t \cdot \overline{LWC}^2}\right)^2}. \quad (\text{A.4})$$

Dabei stellen Δm_{end} den Fehler der Graupelendmasse, Δm_{ini} den Fehler der Anfangsmasse des Graupels, Δt den Fehler der Wachstumszeit und $\Delta \overline{LWC}$ den Fehler für den mittleren Flüssigwassergehalt dar. Die bei dieser Arbeit errechneten Fehler für die Kollektionskerne sind in Tabelle B.1 aufgelistet.

A.1.7. Fehler bei der Bestimmung des Kollektorimpulses

Der in Gleichung 4.6 berechnete Kollektorimpuls M ist abhängig von der Fallgeschwindigkeit des Graupels v_{gr} und seiner Endmasse m_{end} . Aus diesem Grund wird der Fehler für den Kollektorimpuls ΔM mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt zu

$$\Delta M = \sqrt{(\Delta m_{end} \cdot v_{gr})^2 + (\Delta v_{gr} \cdot m_{end})^2} \quad (\text{A.5})$$

wobei Δm_{end} den Fehler der Endmasse und Δv_{gr} der Fehler der Fallgeschwindigkeit des Graupels bezeichnen. Die Fehler für den Kollektorimpuls sind in Tabelle B.1 zu finden.

A.1.8. Fehler bei der Analyse mit dem IC

Wie in Unterabschnitt 5.2.1 erwähnt, kann die Standardabweichung von zwei bis drei Messwerten pro Probe nicht als repräsentativer Fehler herangezogen werden. Wegen dieser geringen Anzahl von Messwerten (weniger als 10) wurde der Fehler mit dem Größtfehler folgendermaßen bestimmt (Borrmann und Tost, 2012)

$$\Delta C_X = \frac{C_{maxWert,X} - C_{minWert,X}}{2} \quad (\text{A.6})$$

Dabei sind $C_{maxWert,X}$ und $C_{minWert,X}$ die maximalen bzw. minimalen möglichen Konzentrationen der Probe X (mit $X = Spr, Lsg, Gr, Schnee, Eis$). Um die Ungenauigkeit bei der Analyse mit dem Ionenchromatographen zu berücksichtigen, wurde der Fehler den Herstellerangaben zufolge auf 2,5% abgeschätzt, wenn die gemessenen Konzentrationen größer als 1 mg l^{-1} waren. Bei verdünnten Proben, wenn die Analysen eine geringere Konzentration als 1 mg l^{-1} aufwiesen und näher an der Nachweisgrenze lagen, wurde ein größerer Fehler von 5% für die weitere Fehlerrechnung angenommen.

Somit ergeben sich für den maximalen Wert $C_{maxWert,X}$ und den minimalen Wert $C_{minWert,X}$:

$$C_{maxWert,X} = C_{maxKonz,X} + C_{maxKonz,X} \cdot 0,025 \quad (\text{A.7})$$

$$C_{minWert,X} = C_{minKonz,X} - C_{minKonz,X} \cdot 0,025 \quad (\text{A.8})$$

mit der gemessenen maximalen Konzentration $C_{maxKonz,X}$ und minimalen Konzentration $C_{minKonz,X}$, die bei den Analysen der, meistens drei, einzelnen Proben gemessen wurden. Bei Konzentrationen von weniger als 1 mg l^{-1} wurden die Konzentrationen $C_{maxKonz,X}$ und $C_{minKonz,X}$ wegen dem größer angenommenen Analysefehler von 5% mit 0,05 multipliziert, anstatt wie in Gleichung A.8 mit 0,025.

Für den Verdünnungskorrekturfaktor der Graupel in Gleichung 5.2 wurde der Fehler mittels der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt zu

$$\Delta V_{Gr} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{bereifterGr}}{m_{Bereifung}}\right)^2 + \left(-\Delta m_{Bereifung} \cdot \frac{m_{bereifterGr}}{m_{Bereifung}^2}\right)^2} \quad (\text{A.9})$$

Da zur Berechnung der bereiften Masse und der Verdünnungsfaktoren die Masse der Probenbehälter und Graupel bestimmt werden musste, wurden zwei unterschiedliche Waagen benutzt. Im Labor wurde eine elektronischen Analysewaage (Satorius 1712MP8) mit einer Genauigkeit von $20 \mu\text{g}$ verwendet. Sie gibt die Masse auf die fünfte Nachkommastelle genau in g an. Die zweite Waage in der Vorkammer der Kältekammer war eine mechanische Analysewaage (Satorius 2842), auf der das Gewicht des Graupels vor dem Experiment ermittelt wurde. Diese Waage wird manuell justiert und weist eine Genauigkeit von $50 \mu\text{g}$ auf. Für die Experimente der vorliegenden Arbeit mussten zwei Waagen verwendet werden, da die elektronische Waage in der Kälte nicht korrekt funktionierte.

Im Falle von Schneeflocken, bei denen die Verdünnungskorrektur über das Verhältnis der Tracerkonzentrationen in Gleichung 5.3 berechnet werden musste, wurde folgender Fehler erhalten:

$$\Delta V_{Schnee} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{Eis}^T}{C_{Schnee}^T}\right)^2 + \left(-\Delta C_{Schnee}^T \cdot \frac{C_{Eis}^T}{(C_{Schnee}^T)^2}\right)^2} \quad (\text{A.10})$$

Dabei wurden die Fehler ΔC_{Eis}^T und ΔC_{Schnee}^T über den Größtfehler in Gleichung A.6 bestimmt, C_{Schnee}^T und C_{Eis}^T sind die mittleren Tracer-Konzentrationen der Schnee- bzw. Eisprobe.

A.1.9. Fehler bei der Bestimmung des Verdampfungskorrekturfaktors

Für den in Gleichung 5.4 aus den Tracer-Konzentrationen berechnete Verdampfungskorrekturfaktor berechnet sich der Fehler mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung zu

$$\Delta Verd = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_X^T}{C_{Lsg}^T}\right)^2 + \left(-\Delta C_{Lsg}^T \cdot \frac{C_X^T}{(C_{Lsg}^T)^2}\right)^2} \quad (\text{A.11})$$

Dabei ist C_{Lsg}^T die Wolkentröpfchenkonzentration des Tracers, der Index X bei der Tracerkonzentration C_X^T steht für die Art der Probe ($X = Eis, Gr, Schnee$). Der Fehler der entsprechenden Tracerkonzentration ist mit ΔC_X^T bezeichnet und ΔC_{Lsg}^T stellt den Fehler der Tracerkonzentration der Wolkentröpfchen vor der Bereifung dar. Die beiden Fehler wurden mit Gleichung A.6 berechnet.

A.1.10. Fehler bei der Bestimmung des Retentionskoeffizienten

Der Fehler des in Gleichung 5.5 bestimmten auf Verdampfung unkorrigierten Retentionskoeffizienten wird nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt zu

$$\Delta R' = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_X}{C_{Lsg}}\right)^2 + \left(-\Delta C_{Lsg} \cdot \frac{C_X}{C_{Lsg}^2}\right)^2} \quad (\text{A.12})$$

wobei C_X die Konzentration des untersuchten Spurenstoffes mit dem Index $X = Eis, Gr, Schnee$ und C_{Lsg} die Wolkentröpfchenkonzentration des Spurenstoffes bezeichnet. Die beiden Fehler ΔC_X und ΔC_{Lsg} wurden mit Hilfe der Gleichung A.6 berechnet.

Im Falle des auf Verdampfung korrigierten Retentionskoeffizienten aus Gleichung 5.6 berechnet sich der Fehler aus dem unkorrigierten Retentionskoeffizienten R' und der Verdampfungskorrektur $Verd$ zu

$$\Delta R = \sqrt{\left(\frac{\Delta R'}{Verd}\right)^2 + \left(-\Delta Verd \cdot \frac{R'}{Verd^2}\right)^2} \quad (\text{A.13})$$

Hierbei sind $\Delta R'$ der Fehler des unkorrigierten Retentionskoeffizienten aus Gleichung A.12 und $\Delta Verd$ der Fehler des Verdampfungskorrekturfaktors aus Gleichung A.11.

A.2. Messbeispiel zur Bestimmung des Retentionskoeffizienten inklusive Fehler

Um die Bestimmung des Retentionskoeffizienten genauer zu erklären ist die Berechnung im Folgenden an einem Beispiel erläutert. Hierzu wird die Analyse von einer Eisprobe, die mit einer HCl-Lösung bereift wurde, herangezogen.

Nach der im Abschnitt 5.1 beschriebenen Probensammlung wurden zunächst die zwei Proben von der Zerstäuberdüse und die Eisprobe mit dem Ionenchromatographen analysiert. Dafür wurde jede Probe dreimal in den Ionenchromatographen injiziert. Für die HCl-Konzentrationen der beiden Zerstäuberdüsenproben C_{Spr1}^{HCl} und C_{Spr2}^{HCl} ergaben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} C_{Spr1,1}^{HCl} &= 17,67 \text{ mg l}^{-1} & C_{Spr1,2}^{HCl} &= 17,89 \text{ mg l}^{-1} & C_{Spr1,3}^{HCl} &= 18,00 \text{ mg l}^{-1} \\ C_{Spr2,1}^{HCl} &= 17,83 \text{ mg l}^{-1} & C_{Spr2,2}^{HCl} &= 17,63 \text{ mg l}^{-1} & C_{Spr2,3}^{HCl} &= 17,84 \text{ mg l}^{-1} \end{aligned}$$

Aus diesen Analysewerten berechnet sich der Mittelwert für die analysierten HCl-Konzentrationen zu $\bar{C}_{Spr}^{HCl} = 17,81 \text{ mg l}^{-1}$. Die Konzentration der Lösung in den Wolkentropfchen vor der Bereifung ist nach Gleichung 5.1 also $C_{Lsg} = 17,81 \pm 0,63 \text{ mg l}^{-1}$. Der Fehler $\Delta C_{Lsg} = 0,63 \text{ mg l}^{-1}$ berechnet sich nach Gleichung A.6, wobei in diesem Beispiel die maximal und minimal möglichen Konzentrationen nach (siehe Gleichungen A.7 und A.8) bestimmt werden zu

$$\begin{aligned} C_{maxWert,Lsg} &= 18,00 + 18,00 \cdot 0,025 = 18,45 \text{ mg l}^{-1} \\ C_{minWert,Lsg} &= 17,63 + 17,63 \cdot 0,025 = 17,19 \text{ mg l}^{-1} \end{aligned}$$

Die Na_2SO_4 -Tracer-Konzentrationen der Zerstäuberdüsenproben analysierte der Ionenchromatograph zu

$$\begin{aligned} C_{Spr1,1}^T &= 22,38 \text{ mg l}^{-1} & C_{Spr1,2}^T &= 22,20 \text{ mg l}^{-1} & C_{Spr1,3}^T &= 22,14 \text{ mg l}^{-1} \\ C_{Spr2,1}^T &= 21,92 \text{ mg l}^{-1} & C_{Spr2,2}^T &= 21,91 \text{ mg l}^{-1} & C_{Spr2,3}^T &= 22,28 \text{ mg l}^{-1} \end{aligned}$$

Der Mittelwert aus den hier aufgelisteten Analysewerten berechnet sich zu $\bar{C}_{Spr}^T = 22,14 \text{ mg l}^{-1}$. Somit ergibt sich für die Tracer-Konzentration in den Wolkentropfchen $C_{Lsg}^T = 22,14 \pm 0,79 \text{ mg l}^{-1}$ (nach Gleichung 5.1) wobei sich auch hier der Fehler $\Delta C_{Lsg}^T = 0,79 \text{ mg l}^{-1}$ nach Gleichung A.6 aus dem maximal möglichen Wert (Gleichung A.7) und aus der minimal möglichen Tracer-Konzentration (Gleichung A.8) bestimmen lässt:

$$C_{maxWert,Lsg}^T = 22,38 + 22,38 \cdot 0,025 = 22,94 \text{ mg l}^{-1}$$

$$C_{\min\text{Wert},Lsg}^T = 21,91 + 21,91 \cdot 0,025 = 21,36 \text{ mg l}^{-1}$$

Für die HCl- und Na₂SO₄-Tracer-Konzentrationen der eigentlichen Eisproben wurden aus der Analyse mit dem Ionenchromatographen folgende Werte erhalten:

$$C_{Eis,1}^{\text{HCl}} = 21,70 \text{ mg l}^{-1} \quad C_{Eis,2}^{\text{HCl}} = 21,45 \text{ mg l}^{-1} \quad C_{Eis,3}^{\text{HCl}} = 21,41 \text{ mg l}^{-1}$$

$$C_{Eis,1}^T = 26,75 \text{ mg l}^{-1} \quad C_{Eis,2}^T = 26,31 \text{ mg l}^{-1} \quad C_{Eis,3}^T = 26,44 \text{ mg l}^{-1}$$

Die Mittelwerte aus den hier aufgelisteten Analysewerten ergaben sich zu

$$\bar{C}_{Eis}^{\text{HCl}} = 21,52 \text{ mg l}^{-1} \quad \text{und} \quad \bar{C}_{Eis}^T = 26,50 \text{ mg l}^{-1}$$

So wurden für die Konzentration folgende Werte mit ihren Fehlern erhalten:

$C_{Eis} = 21,52 \pm 0,68 \text{ mg l}^{-1}$ mit dem nach Gleichung A.6 berechneten Fehler
 $\Delta C_{Eis} = 0,68 \text{ mg l}^{-1}$ mit den maximal und minimal möglichen Werten

$$C_{\max\text{Wert},Eis}^{\text{HCl}} = 21,70 + 21,70 \cdot 0,025 = 22,24 \text{ mg l}^{-1}$$

$$C_{\min\text{Wert},Eis}^{\text{HCl}} = 21,41 + 21,41 \cdot 0,025 = 20,88 \text{ mg l}^{-1}$$

Und für die Tracer-Konzentrationen:

$C_{Eis}^T = 26,50 \pm 0,88 \text{ mg l}^{-1}$ mit dem nach Gleichung A.6 berechneten Größtfehler
 $\Delta C_{Eis}^T = 0,88 \text{ mg l}^{-1}$ mit den maximal und minimal möglichen Werten

$$C_{\max\text{Wert},Eis}^T = 26,75 + 26,75 \cdot 0,025 = 27,42 \text{ mg l}^{-1}$$

$$C_{\min\text{Wert},Eis}^T = 26,31 + 26,31 \cdot 0,025 = 25,65 \text{ mg l}^{-1}$$

Der unkorrigierte Retentionskoeffizient errechnet sich in dem Beispiel nach Gleichung 5.5 aus dem Verhältnis

$$R' = \frac{C_{Eis}}{C_{Lsg}} \pm \Delta R' = \frac{21,52 \text{ mg l}^{-1}}{17,81 \text{ mg l}^{-1}} \pm \Delta R' = 1,21 \pm \Delta R' \quad (\text{A.14})$$

wobei der Fehler des Retentionskoeffizienten aus der Gleichung A.12 folgendermaßen bestimmt wird:

$$\Delta R' = \sqrt{\left(\frac{0,68 \text{ mg l}^{-1}}{17,81 \text{ mg l}^{-1}}\right)^2 + \left(-0,63 \text{ mg l}^{-1} \cdot \frac{21,52 \text{ mg l}^{-1}}{(17,81 \text{ mg l}^{-1})^2}\right)^2} = 0,06 \quad (\text{A.15})$$

Der Verdampfungskorrekturfaktor während der Bereifung berechnet sich nach Gleichung 5.4 aus

$$\text{Verd} = \frac{C_{Eis}^T}{C_{Lsg}^T} \pm \Delta \text{Verd} = \frac{26,50 \text{ mg l}^{-1}}{22,14 \text{ mg l}^{-1}} \pm \Delta \text{Verd} = 1,20 \pm \Delta \text{Verd} \quad (\text{A.16})$$

A.2. Messbeispiel zur Bestimmung des Retentionskoeffizienten inklusive Fehler 133

Der Fehler des Verdampfungskorrekturfaktors ΔV_{erd} ist nach Gleichung A.11

$$\Delta V_{erd} = \sqrt{\left(\frac{0,88 \text{ mgl}^{-1}}{22,14 \text{ mgl}^{-1}}\right)^2 + \left(-0,79 \text{ mgl}^{-1} \cdot \frac{26,50 \text{ mgl}^{-1}}{(22,14 \text{ mgl}^{-1})^2}\right)^2} = 0,06 \quad (\text{A.17})$$

Somit ergibt sich nach Gleichung 5.6 der auf Verdampfung korrigierte Retentionskoeffizient zu

$$R = \frac{R'}{V_{erd}} \pm \Delta R = \frac{1,21}{1,20} \pm \Delta R = 1,01 \pm \Delta R \quad (\text{A.18})$$

Der Fehler des Retentionskoeffizienten ergibt sich letztendlich zu

$$\Delta R = \sqrt{\left(\frac{0,06}{22,14}\right)^2 + \left(-0,79 \cdot \frac{26,50}{(22,14)^2}\right)^2} = 0,07 \quad (\text{A.19})$$

In den Tabellen im Anhang B sind die in dieser Arbeit bestimmten Retentionskoeffizienten mit ihren Fehlern aufgelistet.

A.3. Symbolverzeichnis

a, b, c, d	Anzahl der Moleküle im Dissoziationsgleichgewicht
$(A)_{aq}$	Beliebige gelöste Spezies A (Index $aq = \text{aqua}$)
$[A]_{aq}$	Konzentration der gelösten Spezies A (mol l^{-1})
$(A)_b$	Auswaschungsfläche des Graupels (cm^2)
$(A)_g$	Beliebige gasförmige Spezies A (Index $g = \text{gas}$)
β	Dissoziationsfaktor (dimensionslos)
C_{Eis}	Konzentration der Referenzprobe (in mg l^{-1})
C_{Eis}^T	Tracer-Konzentration der Referenzprobe (in mg l^{-1})
C_{Fl}	Konzentration der Flaschenlösung (in mg l^{-1})
C_{Gr}	auf Verdünnung korrigierte Konzentration des Graupels (in mg l^{-1})
C'_{Gr}	noch nicht auf Verdünnung korrigierte Konzentration des Graupels (in mg l^{-1})
C_{Gr}^T	auf Verdünnung korrigierte Tracer-Konzentration des Graupels (in mg l^{-1})
C_{Lsg}	initiale Konzentration der Wolkentröpfchenlösung (in mg l^{-1})
C_{Lsg}^T	initiale Tracer-Konzentration der Wolkentröpfchenlösung (in mg l^{-1})
C_{Schnee}	auf Verdünnung korrigierte Konzentration der Schneeflocke (in mg l^{-1})
C'_{Schnee}	nicht auf Verdünnung korrigierte Konzentration der Schneeflocke (in mg l^{-1})
C_{Schnee}^T	auf Verdünnung korrigierte Tracer-Konzentration der Schneeflocke (in mg l^{-1})
C_{Spr}	Konzentration der Lösung nach Probenahme direkt aus den Zerstäuberdüsen (in mg l^{-1})
$C_{Tr,ExpS}$	Konzentration der Wolkentröpfchen in der Experimentiersektion (in mg l^{-1})
C_X	Konzentration einer im IC analysierten Probe X (in mg l^{-1})
$C_{X,maxKonz}$	größte mit dem IC gemessene Konzentration der Probe X (in mg l^{-1})
$C_{X,minKonz}$	kleinste mit dem IC gemessene Konzentration der Probe X (in mg l^{-1})
$C_{X,maxWert}$	maximal mögliche Konzentration der Probe X (in mg l^{-1})
$C_{X,minWert}$	minimal mögliche Konzentration der Probe X (in mg l^{-1})

C_X^T	Tracer-Konzentration einer im IC analysierten Probe X (in $mg\ l^{-1}$)
ΔC_{Eis}	Fehler der Konzentration der Referenzprobe (in $mg\ l^{-1}$)
ΔC_{Eis}^T	Fehler der Tracer-Konzentration der Referenzprobe (in $mg\ l^{-1}$)
ΔC_{Gr}	Fehler der auf Verdünnung korrigierten Konzentration des Graupels (in $mg\ l^{-1}$)
ΔC_{Gr}^T	Fehler der auf Verdünnung korrigierten Tracer-Konzentration des Graupels (in $mg\ l^{-1}$)
ΔC_{Lsg}	Fehler der initialen Konzentration der Wolkenröpfchenlösung (in $mg\ l^{-1}$)
ΔC_{Lsg}^T	Fehler der initialen Tracer-Konzentration der Wolkenröpfchenlösung (in $mg\ l^{-1}$)
ΔC_{Schnee}	Fehler der auf Verdünnung korrigierten Konzentration der Schneeflocke (in $mg\ l^{-1}$)
ΔC_{Schnee}^T	Fehler der auf Verdünnung korrigierten Tracer-Konzentration der Schneeflocke (in $mg\ l^{-1}$)
ΔC_X	Fehler der Konzentration der Probe X (in $mg\ l^{-1}$)
ΔC_X^T	Fehler der Tracer-Konzentration der Probe X (in $mg\ l^{-1}$)
D	Desorptionskoeffizient (dimensionslos)
D_{NH_3}	Desorptionskoeffizient von Ammoniak (dimensionslos)
D_{SO_2}	Desorptionskoeffizient von Schwefeldioxid (dimensionslos)
Δd	Ablesefehler des Tropfendurchmessers des geschmolzenen Graupels (in μm)
E	Kollektions-Effizienz (dimensionslos)
E_{coll}	Kollisions-Effizienz (dimensionslos)
E_{coal}	Koaleszenz-Effizienz (dimensionslos)
$\epsilon = 0,622$	Verhältnis der Molmassen von Wasserdampf und Luft (dimensionslos)
ϵ	Vergrößerungsfaktor, das Verhältnis von K_{ice} zu K_{liq} (dimensionslos)
η_a	dynamische Viskosität (in $\mu poise$ bzw. $poise$)
ΔH	Erhöhung der Enthalpie bei Reaktion (in $J\ mol^{-1}$)
ΔH_{298}	Erhöhung der Enthalpie bei Reaktion bei $T = 298\ K$ (in $J\ mol^{-1}$)
H^*	effektive Henry-Konstante (dimensionslos)
$H_{H_2O_2}^*$	effektive Henry-Konstante von Wasserstoffperoxid ($H_{H_2O_2}^* = 1,5 \cdot 10^7$ bei $pH = 4$ und $T = 0^\circ C$ (Stuart und Jacobson, 2003, 2004))

H_{HCl}^*	effektive Henry-Konstante von Salzsäure ($H_{\text{HCl}}^* = 4,4 \cdot 10^{15}$ bei $pH = 4$ und $T = 0^\circ\text{C}$ (Stuart und Jacobson, 2003, 2004))
$H_{\text{HNO}_3}^*$	effektive Henry-Konstante von Salpetersäure ($H_{\text{HNO}_3}^* = 1,0 \cdot 10^{13}$ bei $pH = 4$ und $T = 0^\circ\text{C}$ (Stuart und Jacobson, 2003, 2004))
$H_{\text{NH}_3}^*$	effektive Henry-Konstante von Ammoniak ($H_{\text{NH}_3}^* = 1,7 \cdot 10^9$ bei $pH = 4$ und $T = 0^\circ\text{C}$ (Stuart und Jacobson, 2003, 2004))
$H_{\text{SO}_2}^*$	effektive Henry-Konstante von Schwefeldioxid ($H_{\text{SO}_2}^* = 1,8 \cdot 10^4$ bei $pH = 4$ und $T = 0^\circ\text{C}$ (Stuart und Jacobson, 2003, 2004))
K	Kollektionskern (in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)
$K_{D,298}$	Dissoziationskonstante bei $T = 298 \text{ K}$ (in mol l^{-1})
K_D	Dissoziationskonstante (in mol l^{-1})
$K_{D,1}$	erste Dissoziationskonstante (in mol l^{-1})
$K_{D,1,\text{H}_2\text{O}_2}$	erste Dissoziationskonstante von Wasserstoffperoxid ($K_{D,1,\text{H}_2\text{O}_2} = 5,1 \cdot 10^{-13} \text{ M}$ (Stuart und Jacobson, 2003))
$K_{D,1,\text{HNO}_3}$	erste Dissoziationskonstante von Salpetersäure ($K_{D,1,\text{HNO}_3} = 220 \text{ M}$ (Stuart und Jacobson, 2003))
$K_{D,1,\text{NH}_3}$	erste Dissoziationskonstante von Ammoniak ($K_{D,1,\text{NH}_3} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ bei 0°C (Stuart und Jacobson, 2003))
$K_{D,1,\text{SO}_2}$	erste Dissoziationskonstante von Schwefeldioxid ($K_{D,1,\text{SO}_2} = 0,025 \text{ M}$ bei 0°C (Stuart und Jacobson, 2003))
$K_{D,2}$	zweite Dissoziationskonstante (in mol l^{-1})
K_H	Henry-Konstante (in M atm^{-1})
K_{H,HNO_3}	Henry-Konstante von Salpetersäure ($K_{H,\text{HNO}_3} = 2,1 \cdot 10^5 \text{ M atm}^{-1}$ bei 0°C (Stuart und Jacobson, 2003))
$K_{H,\text{H}_2\text{O}_2}$	Henry-Konstante von Wasserstoffperoxid ($K_{H,\text{H}_2\text{O}_2} = 6,9 \cdot 10^5 \text{ M atm}^{-1}$ bei 0°C (Stuart und Jacobson, 2003))
K_{H,NH_3}	Henry-Konstante von Ammoniak ($K_{H,\text{NH}_3} = 221,4 \text{ M atm}^{-1}$ bei 0°C (Edwards et al., 1978))
K_{H,SO_2}	Henry-Konstante von Schwefelsäure ($K_{H,\text{SO}_2} = 3,1 \text{ M atm}^{-1}$ bei 0°C (Seinfeld und Pandis, 2006))
K_H^*	effektive Henry-Konstante (in M atm^{-1})
K_{ice}	Kollektionskern für Eispartikel mit flüssigen Wolkentropfen (in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)
K_{ice6}	Kollektionskern für Eispartikel mit flüssigen Wolkentropfen von etwa $6 \mu\text{m}$ Radius (in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)
K_{ice10}	Kollektionskern für Eispartikel mit flüssigen Wolkentropfen von etwa $10 \mu\text{m}$ Radius (in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

K_{ice13}	Kollektionskern für Eispartikel mit flüssigen Wolkentropfen von etwa $13\ \mu m$ Radius (in $cm^3 s^{-1}$)
K_{liq}	Kollektionskern für flüssige Tropfen untereinander (in $cm^3 s^{-1}$)
K_{liq6}	Kollektionskern für flüssige Tropfen untereinander für Wolkentröpfchen von etwa $6\ \mu m$ Radius (in $cm^3 s^{-1}$)
K_{liq10}	Kollektionskern für flüssige Tropfen untereinander für Wolkentröpfchen von etwa $10\ \mu m$ Radius (in $cm^3 s^{-1}$)
K_{liq13}	Kollektionskern für flüssige Tropfen untereinander für Wolkentröpfchen von etwa $13\ \mu m$ Radius (in $cm^3 s^{-1}$)
K_S	Selektivitätskoeffizient
ΔK	Fehler des Kollektionskerns (in $cm^3 s^{-1}$)
LWC	Flüssigwassergehalt (in $g m^{-3}$)
\overline{LWC}	mittlerer Flüssigwassergehalt (in $g m^{-3}$)
$\Delta \overline{LWC}$	Fehler des mittleren Flüssigwassergehalts (in $g m^{-3}$)
M	Kollektorimpuls (in $g cm s^{-1}$)
m	Masse eines Tropfens oder Eispartikels (in g oder mg)
$m_{Bereifung}$	bereifte Masse (in mg)
$m_{bereifterGr}$	Masse des bereiften Graupels (in mg)
$m_{Eiskern}$	Masse des Eiskern vor der Bereifung (in mg)
m_{end}	Endmasse des Graupels nach der Bereifung (in g oder mg)
m_{ini}	Anfangsmasse des Eispartikels vor der Bereifung (in g oder mg)
m_{max}	maximal mögliche Masse des Eispartikels (in g oder mg)
$m_{max,end}$	maximal mögliche Endmasse des Graupels (in g oder mg)
$m_{max,ini}$	maximal mögliche Anfangsmasse des Eispartikels (in g oder mg)
ΔM	Fehler des Kollektorimpulses (in $g cm s^{-1}$)
$\Delta m_{Bereifung}$	Fehler der bereiften Masse (in mg)
$\Delta m_{bereifterGr}$	Fehler der Masse des bereiften Graupels (in mg)
Δm_{ini}	Fehler der Anfangsmasse des Eispartikels (in g oder mg)
Δm_{end}	Fehler der Endmasse des Graupels (in g oder mg)
dm/dt	Wachstumsrate (in $g s^{-1}$)
$\overline{dm/dt}$	mittlere Massenzunahme oder Wachstumsrate (in $g s^{-1}$)
$n(r)$	Tröpfchengrößenverteilung
N_{Re}	Reynoldszahl (dimensionslos)
p	Verhältnis des Wolkentröpfchenradius zu dem Radius des Kollektors $p = r_2/r_1$ (dimensionslos)
p_A	Partialdruck eines Gases A (hPa)

p_{sat}	Sättigungsdampfdruck von Wasser (hPa)
\mathcal{R}	universelle Gaskonstante (in $Jmol^{-1}K^{-1}$)
\mathcal{R}_i	individuelle Gaskonstante (in $Jkg^{-1}K^{-1}$)
R	mit dem Verdampfungskorrekturfaktor korrigierter Retentionskoeffizient (dimensionslos)
R'	noch nicht mit dem Verdampfungskorrekturfaktor korrigierter Retentionskoeffizient (dimensionslos)
$R_{EP,lc}(H_2O_2)$	Funktion der linearen Regression für Eispartikel bereift mit einer niedrig konzentrierten H_2O_2 -Lösung
$R_{EP,lc}(NH_3)$	Funktion der linearen Regression für Eispartikel bereift mit einer niedrig konzentrierten NH_3 -Lösung
$R_{SF,lc}(NH_3)$	Funktion der linearen Regression für Schneeflocken bereift mit einer niedrig konzentrierten NH_3 -Lösung
$R_{EP,hc}(SO_2)$	Funktion der linearen Regression für Eispartikel bereift mit höher konzentrierten SO_2 -Lösung
$R_{SF,hc}(SO_2)$	Funktion der linearen Regression für Schneeflocken bereift mit höher konzentrierten SO_2 -Lösung
ΔR	Fehler des mit dem Verdampfungskorrekturfaktor korrigierten Retentionskoeffizienten (dimensionslos)
$\Delta R'$	Fehler des nicht mit dem Verdampfungskorrekturfaktor korrigierten Retentionskoeffizienten (dimensionslos)
r	Tropfenradius (in μm)
r_1	Radius einer größeren Kugel bzw. Kollektoreispartikel (μm)
r_2	Radius einer kleineren Kugel bzw. Wolkenröpfchen (μm)
r_{max}	maximal möglicher Radius (μm)
r_R	bereifter Endradius des gewachsenen Graupels (μm)
Δr	Radiusfehler (μm)
ρ_{20}	Dichte von trockener Luft bei $20^\circ C$ (in $g cm^{-3}$)
ρ_{am}	Dichte von feuchter Luft (in $kg m^{-3}$)
ρ_W	Dichte von Wasser (in $g cm^{-3}$)
ρ_1	Dichte von trockener Luft bei einer in der Experimentierstrecke herrschenden Temperatur (in $g cm^{-3}$)
S	Stokesparameter (dimensionslos)
σ_T	Standardabweichung der gemessenen Temperatur (in $^\circ C$)
T	Temperatur (in K oder $^\circ C$)
T_2	Temperatur am Schallventil (in K oder $^\circ C$)
T_∞	Umgebungstemperatur (in K oder $^\circ C$)

T_D	Taupunkt (in K oder $^{\circ}C$)
T_e	Oberflächentemperatur nach der Bereifung (in K oder $^{\circ}C$)
T_s	Oberflächentemperatur vor der Bereifung (in K oder $^{\circ}C$)
ΔT	Temperaturdifferenz (in K oder $^{\circ}C$)
ΔT_S	Fehler des Temperatursensors (in $^{\circ}C$)
ΔT_D	Fehler des digitalen Temperaturanzeigergerätes (in $^{\circ}C$)
T_{tail}	Tailing-Faktor
t	Nettoretentionszeit (in s)
t_{Brutto}	Bruttoretentionszeit (in s)
t_{tot}	Totzeit (in s)
Δt	Fehler der Wachstumszeit (in s)
dt	Zeitintervall (in s)
τ_{exp}	Ausstoß-Zeitkonstante (die charakteristische Zeit, die der gelöste Stoff braucht, um aus dem Tropfen zu entweichen) (in s)
τ_{frz}	Gefrier-Zeitkonstante (die charakteristische Gefrierzeit für den Tropfen)
V_{Gr}	Verdünnungsfaktor für den Graupel (dimensionslos)
V_{Schnee}	Verdünnungsfaktor für die Schneeflocke (dimensionslos)
$V_{max,end}$	maximal mögliches Endvolumen des Graupels (in cm^{-3})
$V_{max,ini}$	maximal mögliches initiales Volumen eines Tropfens (in cm^{-3})
$Verd$	Verdampfungskorrekturfaktor (dimensionslos)
ΔV_{Gr}	Fehler des Verdünnungsfaktors für den Graupel (dimensionslos)
ΔV_{Schnee}	Fehler des Verdünnungsfaktors für die Schneeflocke (dimensionslos)
$\Delta Verd$	Fehler des Verdampfungskorrekturfaktors (dimensionslos)
v	reelle Endfallgeschwindigkeit (in $cm s^{-1}$)
v_{anz}	von dem Anzeigergerät angezeigte Geschwindigkeit (in $cm s^{-1}$)
v_{gr}	Fallgeschwindigkeit des gewachsenen Graupels (in $cm s^{-1}$)
Δv	Fehler der Geschwindigkeitsmessung (in % bzw. $cm s^{-1}$)
$[X]_{bereift}$	Konzentration des Spurenstoffes X bereift (in $mg l^{-1}$)
$[X]_{exp}$	Konzentration des Spurenstoffes X in den Wolkentröpfchen vor Bereifung (in $mg l^{-1}$)
$[X]_{ini}$	Anfangskonzentration des Spurenstoffes X in der Wolkentröpfchenlösung (in $mg l^{-1}$)
$[X]_{m,s}$	Konzentration des Probeions X in der mobilen (Index m) bzw. stationären (Index s) Phase (in $mg l^{-1}$)

y_c kritische horizontale Verschiebung (μm)

Chemische Abkürzungen

Ar	Argon
CH ₃ CN	Acetonitril (Methylcyanid)
CH ₃ COOH	Essigsäure
CH ₃ SCH ₃	Dimethylsulfid
CH ₄	Methan
Cl	Chlor
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CS ₂	Kohlenstoffdisulfid
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCHO	Formaldehyd
HCl	Salzsäure
HCN	Cyanwasserstoff (Blausäure)
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat
HCOOH	Ameisensäure
He	Helium
HNO ₃	Salpetersäure
HO ₂	Wasserstoffdioxid
HSO ₃ ⁻	Hydrogensulfit

KH_2PO_4	Kaliumhydrogenphosphat
Kr	Krypton
M	Stoßpartner bei einer chemischen Reaktion, der durch seine Energieaufnahme die Reaktion ermöglicht
MSA	Methansulfonsäure
N_2	Stickstoff
N_2O	Distickstoffmonoxid (Lachgas)
N_2O_5	Distickstoffpentoxid
$\text{NaCl}(s)$	Natriumchlorid (Index $s = \text{solid}$)
$\text{NaNO}_3(s)$	Natriumnitrat (Index $s = \text{solid}$)
Na_2CO_3	Natriumkarbonat
NaHCO_3	Natriumhydrogenkarbonat
$\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$	Dinatriumsulfat (Index $s = \text{solid}$)
Ne	Neon
NO_2	Stickstoffdioxid
NO_3	Nitrat
NO_x	Stickoxide (NO und NO_2)
NH_3	Ammoniak
NH_4^+	Ammonium
$\text{NH}_4\text{Cl}(g)$	gasförmiges Ammoniumchlorid (Index $g = \text{gas}$)
$\text{NH}_4\text{Cl}(s)$	festes Ammoniumchlorid (Index $s = \text{solid}$)
NH_4NO_3	Ammoniumnitrat
O_2	Sauerstoff
O_3	Ozon
OH^-	Hydroxidion
PES	p-Hydroxyphenylelessigsäure

PO_4^{3-}	Phosphat-Ion
R	organischer Rest
S(IV)	Sulfit mit instabiler Oxidationsstufe +IV (vertreten durch $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- und SO_3^{2-})
S(VI)	Sulfat (SO_4^{2-}) mit stabiler Oxidationsstufe +VI
SO_2	Schwefeldioxid
SO_3^{2-}	Sulfit-Ion
SO_4^{2-}	Sulfat-Ion
VOC	Flüchtige organische Verbindung (volatile organic compound)
Xe	Xenon

A.4. Verwendete Messgeräte und Materialien

Gerät	Hersteller	Typ
Taupunktmessgerät	MBW Electronics	Mod. DP3-D
Temperatursensor	Heraeus	PT 100, DIN B
Temperaturanzeigergerät	Dostmann electronic GmbH	T900
Reinstwasseranlage	Seral	Seraldest UP 50
Elektr. Analysewaage	Sartorius	1712 MP8
Mech. Analysewaage	Sartorius	2842
Windkanal	Turbo-Lufttechnik GmbH Zweibrücken	Großanlage
Hitzdrahtanemometer	TSI Inc.	Mod. 8345 VelociCalc
Ionenchromatograph	Dionex	DX2000i
Ionenchromatograph	Dionex	ICS-1000
H ₂ O ₂ -Analysegerät		HPLC-Gerät
CSASP	PMS Inc.	CSASP-100
Thermograph	NEC	Thermo tracer TH7102
Durchflussregler	Brooks Instruments B.V.	5850S
Mikroskop	Leica Microsystems GmbH	020-520.007 DMLM/LP
Anionentrennsäule	Dionex	IonPac AS4A-SC Anion-Exchange Column 4x250mm
Anionenvorsäule	Dionex	IonPac AG4A Guard Column
Kationentrennsäule	Dionex	IonPac CS12 Cation-Exchange Column
Kationenvorsäule	Dionex	IonPac CG12 Cation-Guard Column
Zerstäuberdüsen	Spraying Systems	Air atom. 1/4 J
Vernebler	Heyer	USE 77
Heizschlauch	Winkler GmbH	WAF 255/08/040
Pipetten	Eppendorf	

Tabelle A.1.: Liste der verwendeten Messgeräte und Materialien.

B

Daten der Experimente

B.1. Graupelwachstumsexperimente

T °C	ΔT °C	LWC $g m^{-3}$	ΔLWC $g m^{-3}$	K $cm^3 s^{-1}$	ΔK $cm^3 s^{-1}$	Mom $g cm s^{-1}$	ΔMom $g cm s^{-1}$
-9,5	0,4	1,56	0,16	0,96	0,29	7,84E-02	2,50E-03
-8,2	0,4	1,54	0,15	1,33	0,42	8,40E-02	2,68E-03
-9,6	0,4	1,33	0,13	1,61	0,63	6,30E-02	2,02E-03
-12,1	0,4	1,56	0,16	2,27	0,51	7,55E-02	2,40E-03
-9,3	0,5	0,97	0,10	1,98	0,35	6,82E-02	2,18E-03
-9,4	0,4	1,39	0,14	1,46	0,26	6,82E-02	2,18E-03
-9,0	0,5	0,99	0,10	2,01	0,34	5,59E-02	1,80E-03
-8,3	0,4	1,17	0,12	1,33	0,31	4,49E-02	1,46E-03
-9,3	0,4	1,06	0,11	1,40	0,32	3,81E-02	1,24E-03
-10,5	0,4	1,04	0,10	1,39	0,36	4,39E-02	1,42E-03
-10,2	0,4	1,14	0,11	1,49	0,32	4,42E-02	1,43E-03
-10,0	0,7	1,35	0,13	1,44	0,29	7,25E-02	2,31E-03
-10,3	0,7	1,37	0,14	1,10	0,15	4,17E-02	1,35E-03
-11,0	0,7	1,47	0,15	1,24	0,24	6,64E-02	2,12E-03
-11,7	0,4	1,25	0,13	1,36	0,45	5,96E-02	1,92E-03
-10,0	0,5	1,43	0,14	0,97	0,20	4,92E-02	1,59E-03
-10,0	0,4	1,40	0,14	0,95	0,23	5,31E-02	1,72E-03
-9,9	0,5	1,38	0,14	1,32	0,21	6,72E-02	2,14E-03
-10,0	0,4	1,05	0,11	1,88	0,39	9,87E-02	3,11E-03
-10,2	0,5	0,99	0,10	0,93	0,24	4,57E-02	1,48E-03
-10,2	0,8	0,97	0,10	0,96	0,14	4,18E-02	1,35E-03
-12,1	0,5	1,47	0,15	1,30	0,30	7,44E-02	2,37E-03
-11,8	0,6	1,22	0,12	1,21	0,21	6,17E-02	1,98E-03
-11,7	0,7	1,12	0,11	1,15	0,17	5,10E-02	1,64E-03
-11,7	0,5	0,89	0,09	1,89	0,34	6,99E-02	2,23E-03
-11,6	0,4	1,26	0,13	1,85	0,52	7,29E-02	2,33E-03

Tabelle B.1.: Endergebnisse der Graupelwachstumsexperimente (s. Abb. 4.4).

B.2. Retentionsexperimente

Ergebnisse für HNO_3

T °C	ΔT °C	R	ΔR
-8,0	1,0	0,92	0,10
-1,0	1,0	0,92	0,10
-12,5	1,0	0,92	0,10
-12,0	1,0	0,92	0,10
-13,0	1,0	0,97	0,11
-4,0	1,0	0,89	0,06
-7,0	1,0	0,98	0,06
-5,0	1,0	0,99	0,06
-3,5	1,0	1,00	0,06
-3,0	1,0	1,00	0,06

Tabelle B.2.: Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit HNO_3 -Wolkenlösungströpfchen mit einer niedrigen Konzentration von $12 \pm 2\text{ mg l}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.4).

T °C	ΔT °C	R	ΔR
-4,0	1,0	1,00	0,08
-6,5	1,0	1,03	0,08
-6,0	1,0	0,99	0,08
-6,0	1,0	1,03	0,08
-6,0	1,0	0,99	0,09
-13,0	1,0	1,02	0,10
-14,0	1,0	1,00	0,10
-15,0	1,0	1,01	0,10
-16,0	1,0	1,00	0,11
-15,0	1,0	1,00	0,10
-3,0	1,0	1,02	0,11
-7,0	1,0	1,06	0,11
-6,0	1,0	1,07	0,12
-6,5	1,0	1,08	0,11
-6,0	1,0	1,01	0,11
-4,0	1,0	0,96	0,08
-7,0	1,0	1,00	0,09
-6,0	1,0	1,00	0,11
-6,0	1,0	0,99	0,08
-6,0	1,0	0,97	0,08

Tabelle B.3.: Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit HNO₃-Wolkenlösungströpfchen mit einer hohen Konzentration von $120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.4).

Schneekristall Nr	R	ΔR
S1	1,03	0,18
S2	0,99	0,13
S3	0,96	0,09
S4	0,97	0,09
S5	1,01	0,11
S6	0,96	0,09
S7	1,02	0,11

Tabelle B.4.: Daten für Retentionsexperimente mit kleinen frei ausgeschwebten Schneekristallen (etwa 5 mm Länge), bereift mit HNO₃-Wolkenlösungströpfchen hoher Konzentration von $120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.5).

Konzentration $mg\,l^{-1}$	T $^{\circ}C$	ΔT $^{\circ}C$	R	ΔR
12 μm^2	-9,0	1,0	0,94	0,10
	-13,0	1,0	0,91	0,10
	-7,0	1,0	1,01	0,06
	-2,5	1,0	1,04	0,08
120 \pm 8	-6,5	1,0	1,02	0,08
	-6,0	1,0	1,01	0,08
	-16,0	1,0	1,03	0,10
	-3,0	1,0	1,05	0,12
	-3,0	1,0	0,98	0,08
	-7,0	1,0	1,01	0,08

Tabelle B.5.: Daten für Eisproben bei den Retentionsexperimenten bereift mit HNO_3 -
Wolkenlösungströpfchenkonzentrationen von etwa $12 \pm 2\,mg\,l^{-1}$ und
 $120 \pm 8\,mg\,l^{-1}$.

Ergebnisse für HCl

T $^{\circ}C$	ΔT $^{\circ}C$	R	ΔR
-13,5	1,0	1,01	0,07
-16,0	1,0	0,91	0,06
-9,0	1,0	1,01	0,07
-13,0	1,0	1,01	0,08
-14,0	1,0	0,97	0,07
-15,0	1,0	1,07	0,11
-5,0	1,0	0,98	0,07
-5,0	1,0	1,02	0,10
-3,0	1,0	1,07	0,09
-3,0	1,0	1,03	0,10
-10,0	1,0	0,95	0,10
-12,0	1,0	1,00	0,11
-12,0	1,0	1,08	0,10
-12,0	1,0	1,00	0,09
-12,5	1,0	1,09	0,06
-5,0	1,0	1,02	0,07

Tabelle B.6.: Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln (etwa 8 mm
Durchmesser), bereift mit HCl-Wolkenlösungströpfchen mit einer nied-
rigen Konzentration von $17 \pm 2\,mg\,l^{-1}$ (siehe Abbildung 5.6).

T °C	ΔT °C	R	ΔR
-13,0	1,0	0,94	0,10
-13,0	1,0	1,00	0,12
-14,0	1,0	1,00	0,11
-14,0	1,0	0,98	0,07
-15,0	1,0	1,02	0,07

Tabelle B.7.: Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit HCl-Wolkenlösungströpfchen einer hohen Konzentration von $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.6).

Schneekristall Nr	R	ΔR
S1	0,99	0,10
S2	0,97	0,11
S3	1,07	0,12
S4	1,00	0,17
S5	0,96	0,12
S6	0,97	0,10
S7	0,96	0,11
S8	0,98	0,11
S9	1,02	0,14

Tabelle B.8.: Daten für Retentionsexperimente mit kleinen frei ausgeschwebten Schneekristallen (etwa 5 mm Länge), bereift mit HCl-Wolkenlösungströpfchen mit einer hohen Konzentration von $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.7).

Konzentration $mg\,l^{-1}$	T $^{\circ}C$	ΔT $^{\circ}C$	R	ΔR
17 ± 2	-15,0	1,0	1,02	0,06
	-9,0	1,0	0,96	0,09
	-14,0	1,0	1,02	0,07
	-5,0	1,0	1,01	0,11
	-3,0	1,0	1,01	0,08
	-11,0	1,0	1,03	0,09
	-13,0	1,0	1,09	0,06
90 ± 5	-4,0	1,0	0,96	0,06
	-12,0	1,0	0,99	0,06
	-14,0	1,0	1,02	0,07

Tabelle B.9.: Daten für Eisproben, bereift mit einer HCl-Wolkenlösungströpfchen von $17 \pm 2\,mg\,l^{-1}$ und $90 \pm 5\,mg\,l^{-1}$.

Ergebnisse für H_2O_2

T $^{\circ}C$	ΔT $^{\circ}C$	R	ΔR
-5,0	1,0	0,38	0,06
-12,0	1,0	0,93	0,10
-6,0	1,0	0,55	0,07
-10,0	1,0	0,80	0,10
-10,6	1,0	0,86	0,12
-12,0	1,0	0,74	0,11
-9,7	1,0	0,88	0,10
-10,3	1,0	0,62	0,08
-10,0	1,0	0,87	0,16
-10,9	1,0	0,89	0,09
-7,5	1,0	0,74	0,12
-7,0	1,0	0,63	0,11
-7,0	1,0	0,65	0,09
-6,0	1,0	0,85	0,13

Tabelle B.10.: Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln (etwa $8\,mm$ Durchmesser), bereift mit H_2O_2 -Wolkenlösungströpfchen niedriger Konzentration von $1 \pm 0,2\,mg\,l^{-1}$ (siehe Abbildung 5.8).

T °C	ΔT °C	R	ΔR
-12,0	1,0	0,50	0,08
-13,0	1,0	0,45	0,04
-13,0	1,0	0,47	0,05
-13,0	1,0	0,86	0,08
-10,0	1,0	0,64	0,10
-13,0	1,0	0,39	0,07
-7,0	1,0	0,49	0,05
-8,0	1,0	0,50	0,06
-9,0	1,0	0,75	0,08
-7,0	1,0	0,58	0,05
-8,0	1,0	0,74	0,05
-9,5	1,0	0,63	0,05
-9,5	1,0	0,59	0,05

Tabelle B.11.: Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit H₂O₂-Wolkenlösungströpfchen hoher Konzentration von $10 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.9).

T °C	ΔT °C	R	ΔR
-10,4	1,0	0,38	0,08
-15,6	1,0	0,44	0,11
-12,3	1,0	0,61	0,11
-7,2	1,0	0,53	0,05
-13,5	1,0	0,69	0,09
-13,0	1,0	0,73	0,09
-7,3	1,0	0,76	0,12
-12,6	1,0	0,61	0,12
-11,0	1,0	0,83	0,08
-16,7	1,0	0,94	0,12
-12,1	1,0	0,59	0,10
-12,3	1,0	0,56	0,12
-16,3	1,0	0,67	0,10
-16,8	1,0	0,46	0,06
-13,0	1,0	0,58	0,08
-14,5	1,0	0,50	0,07
-15,7	1,0	0,73	0,12
-8,3	1,0	0,54	0,10
-10,5	1,0	0,41	0,09
-7,5	1,0	0,36	0,08
-6,1	1,0	0,33	0,06
-6,6	1,0	0,58	0,08
-8,4	1,0	0,72	0,08
-8,5	1,0	0,81	0,10

Tabelle B.12.: Daten für Retentionsexperimente mit großen Schneeflocken (10 – 15 mm Durchmesser), bereift mit H₂O₂-Wolkenlösungströpfchen mit einer Konzentration von $1 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.10).

<i>Ort</i>	T °C	ΔT °C	R	ΔR
Experimentier- strecke	-5,0	1,0	0,47	0,05
	-12,0	1,0	0,90	0,11
	-6,0	1,0	0,35	0,04
	-10,0	1,0	0,90	0,11
	-10,6	1,0	0,74	0,09
	-12,9	1,0	0,94	0,12
	-12,0	1,0	0,88	0,08
	-10,3	1,0	0,86	0,10
	-10,0	1,0	0,91	0,10
	-10,9	1,0	0,91	0,11
	-7,5	1,0	0,65	0,10
	-7,0	1,0	0,81	0,10
	-7,0	1,0	0,86	0,13
	-6,0	1,0	0,80	0,10
	-8,6	1,0	0,47	0,06
Beruhigungs- kammer	-18,6	1,0	0,75	0,09
	-18,6	1,0	0,79	0,10
	-10,0	1,0	0,48	0,05
	-18,0	1,0	0,90	0,13
	-17,8	1,0	0,73	0,09
	-19,7	1,0	0,60	0,08
	-19,5	1,0	0,83	0,10
	-19,2	1,0	0,73	0,09
	-17,8	1,0	0,89	0,10
	-18,4	1,0	0,88	0,09
	-17,2	1,0	0,70	0,09
	-17,7	1,0	0,86	0,11
	-15,6	1,0	0,82	0,09
	-15,5	1,0	0,85	0,10
	-16,0	1,0	0,84	0,10
-16,6	1,0	0,92	0,10	

Tabelle B.13.: Daten für Eisproben, bereift mit H₂O₂-Wolkenlösungströpfchen mit einer Konzentration von etwa $1 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ gesammelt bei den Graupelexperimenten.

T °C	ΔT °C	R	ΔR
-5,0	1,0	0,62	0,08
-12,0	1,0	0,91	0,12
-15,6	1,0	0,73	0,07
-13,5	1,0	0,77	0,10
-13,0	1,0	0,84	0,12
-7,3	1,0	0,67	0,09
-12,6	1,0	0,72	0,09
-16,7	1,0	0,97	0,12
-12,1	1,0	0,61	0,06
-12,3	1,0	0,85	0,29
-16,3	1,0	0,72	0,08
-16,8	1,0	0,58	0,07
-13,0	1,0	0,69	0,09
-14,5	1,0	0,60	0,08
-12,7	1,0	0,83	0,11
-15,7	1,0	0,75	0,11
-8,3	1,0	0,38	0,08
-10,5	1,0	0,27	0,06
-7,2	1,0	0,32	0,07
-7,6	1,0	0,57	0,12
-6,5	1,0	0,72	0,10
-8,8	1,0	0,84	0,11
-7,5	1,0	0,71	0,09
-6,1	1,0	0,33	0,05
-6,6	1,0	0,46	0,07
-8,4	1,0	0,57	0,09
-8,5	1,0	0,60	0,10

Tabelle B.14.: Daten für Eisproben, bereift mit H_2O_2 -Wolkenlösungströpfchen mit einer Konzentration von etwa $1 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$) gesammelt in der Experimentiersektion bei den Schneeflockenexperimenten.

T °C	ΔT °C	R	ΔR
-12,0	1,0	0,59	0,04
-13,0	1,0	0,36	0,04
-7,0	1,0	0,69	0,07
-7,0	1,0	0,63	0,04
-3,0	1,0	0,56	0,05
-9,5	1,0	0,79	0,07
-13,0	1,0	0,72	0,04
-13,0	1,0	0,34	0,02
-7,0	1,0	0,85	0,04
-7,0	1,0	0,37	0,03
-13,0	1,0	0,72	0,06
-11,0	1,0	0,90	0,06
-11,0	1,0	0,55	0,05
-8,0	1,0	0,58	0,08
-8,0	1,0	0,57	0,08
-13,0	1,0	0,76	0,08
-13,0	1,0	0,39	0,02
-7,0	1,0	0,86	0,05
-13,0	1,0	0,77	0,06
-11,0	1,0	0,95	0,07
-11,0	1,0	0,84	0,08
-8,0	1,0	0,79	0,11
-13,0	1,0	0,63	0,06
-13,0	1,0	0,76	0,05
-7,0	1,0	0,94	0,05
-7,0	1,0	0,51	0,03
-13,0	1,0	0,90	0,06
-11,0	1,0	0,91	0,08
-8,0	1,0	0,64	0,09
-8,0	1,0	0,84	0,12

Tabelle B.15.: Daten für Eisproben, bereift mit H₂O₂-Wolkenlösungströpfchen mit einer Konzentration von etwa $10 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ gesammelt in der Experimentiersektion während Graupelexperimenten.

C

Publikationen aus der vorliegenden Arbeit

von Blohn, N., Diehl, K., Mitra, S. K., and S. Borrmann (2009): Riming of graupel: Wind tunnel investigations of collection kernels and growth regimes. *J. Atmos. Sci.*, 66, pp. 2359-2366

von Blohn, N., Diehl, K., Mitra, S. K. and S. Borrmann (2011): Wind tunnel experiments on the retention of trace gases during riming: nitric acid, hydrochloric acid, and hydrogen peroxide. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, pp. 11569-11579

Diehl, K., Mitra, S. K., Szakall, M., **von Blohn, N.**, Borrmann, S. and H. R. Pruppacher: The Mainz vertical wind tunnel facility - A review of 25 years of laboratory experiments on cloud physics and chemistry in wind tunnels: Aerodynamics, models and experiments (ed. J. D. Pereira), ISBN 978-1-61209-204-1, pp. 69-92, Nova Science Publishers Inc., Hauppauge (2011)

Enzmann, F., Miedaner, M. M., Kersten, M., **von Blohn, N.**, Diehl, K., Borrmann, S., Stampanoni, M., Ammann, M. and T. Huthwelker (2011): 3-D imaging and quantification of graupel porosity by synchrotron-based micro-tomography. *Atmos. Meas. Tech.*, 4, pp. 2225-2234

von Blohn, N., Diehl, K., Nölscher, A., Jost, A., Mitra, S. K., and S. Borrmann (2013): The retention of ammonia and sulfur dioxide during riming of ice particles and dendritic snow flakes: Laboratory experiments in the Mainz vertical wind tunnel. *J. Atmos. Chem.*, 70, pp. 131-150

Konferenzbeiträge:

von Blohn, N., Mitra, S. K., Diehl, K. and S. Borrmann, 2007: Wind tunnel studies on the growth of ice particles by riming and determination of retention coefficients of trace gases. *EGU General Assembly*, Wien, Austria

Diehl, K., Simmel, M., Wurzler, S., **von Blohn, N.**, and S. K. Mitra, 2007: Laboratory studies of the ice nucleation ability of pollen and model simulations of the effects of biological aerosol particles on cloud microphysics. *IUGG General Assembly*, Perugia, Italy

von Blohn, N., Diehl, K., Mitra, S. K. and S. Borrmann, 2008: Retention of trace gases during riming of ice particles and snow flakes. *ICCP*, Cancun, Mexico

Diehl, K., **von Blohn, N.**, Borrmann, S. and S. K. Mitra, 2008: Laboratory experiments on growth rates, regimes, and collection kernels during riming. *ICCP*, Cancun, Mexico

Diehl, K., **von Blohn, N.**, Nölscher, A., Jost, A., Mitra, S. K. and S. Borrmann, 2012: Wind tunnel experiments on the retention of sulfur dioxide, hydrogen peroxide, and ammonia during riming. *ICCP*, Leipzig, Germany

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Schematische Darstellung der Bereifung.	14
2.2.	Schematische Darstellung der hydrodynamischen Wechselwirkung zweier Kugeln unterschiedlicher Größe.	16
2.3.	Schematische Darstellung der Bereifung mit der Retention von Spurengasen.	23
3.1.	Schematische Darstellung des vertikalen Windkanals mit Fotos von Experimentiersektion und Strömungsgleichrichter.	34
3.2.	Aufbau der Spezialsektion für den Windkanal mit dem CSASP (Schemabild aus PMS (1986)).	38
3.3.	Schematische Darstellung eines Ionenchromatographen mit Beispielchromatogramm (Dionex, 1999).	41
3.4.	Darstellung einer idealen Gaußkurve, Tailing- und Fronting-Faktor (Quelle: http://de.wikipedia.org/wiki/Chromatographie)	44
3.5.	Beispiel für eine Analyse einer Standardlösung von 2 ppm NO ₃ ⁻ und 4 ppm SO ₄ ²⁻ zur Kalibration von Nitrat und Sulfat. Aufgetragen ist die Leitfähigkeit in μS als Funktion der Retentionszeit.	45
3.6.	Beispiel für eine Kalibrationsgerade für Sulfat mit 3 ppm, 4 ppm, 4,5 ppm, 5 ppm und 11 ppm Standardlösungen. Aufgetragen ist die Leitfähigkeit in μS gegen die Konzentrationen in ppm.	46
3.7.	Schematische Darstellung des verwendeten H ₂ O ₂ -Analysegerätes.	48
4.1.	Beispiele für mit dem CSASP gemessene, massengewichtete Tropfenspektren.	50
4.2.	Thermographiebild für einen bereiften hängenden Graupel.	52
4.3.	Schematische Darstellung des für die Graupelwachstumsexperimente modifizierten Windkanals.	55
4.4.	Kollektionskern von bereiften Graupelpartikeln als Funktion des Kollektorimpulses.	61
4.5.	Kollektionskerne von flüssigen Tropfen als Funktion des Kollektorimpulses für unterschiedliche Tropfengrößen.	62

4.6.	Verhältnis ε zwischen dem Kollektionskern von Eiskollektoren (K_{ice}) und dem Kollektionskern von flüssigen Kollektoren (K_{liq}) als Funktion der mittleren Radien r der gesammelten Tropfen in μm	64
4.7.	Kollektionseffizienz E als Funktion des Stokes-Parameters S	67
4.8.	Zusammenfassung der Messdaten des Kollektionskerns von Mahnke (2014).	69
4.9.	Tomographierter Graupel, der im Mainzer vertikalen Windkanal 60s bereift wurde.	72
4.10.	3-D μCT Bilder von natürlichem Graupel mit Lufteinschlüssen.	72
5.1.	Schematische Darstellung des für die Experimente zur Bestimmung der Retentionskoeffizienten modifizierten Windkanals.	74
5.2.	Desorptionskoeffizient von NH_3 als Funktion der Temperatur.	86
5.3.	Desorptionskoeffizient von SO_2 als Funktion der Temperatur.	87
5.4.	Retentionskoeffizienten von HNO_3 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Graupelpartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), die mit flüssigen Lösungströpfchen mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen bereift wurden (schwarze Punkte: $12 \pm 2 mg l^{-1}$; rote Punkte: $120 \pm 8 mg l^{-1}$). Die Einzeldaten sind in den Tabellen B.2 und B.3 aufgelistet.	89
5.5.	Retentionskoeffizienten von HNO_3 , bestimmt mit frei schwebenden Schneekristallen (etwa 5 mm Länge), bereift mit Lösungströpfchen mit einer Konzentration von $120 \pm 8 mg l^{-1}$	90
5.6.	Retentionskoeffizienten von HCl als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Graupelpartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit flüssigen Lösungströpfchen mit zwei unterschiedlichen Konzentrationen.	91
5.7.	Retentionskoeffizienten von HCl , bestimmt mit frei schwebenden Schneekristallen (etwa 5 mm Länge), bereift mit Lösungströpfchen mit einer Konzentration von $90 \pm 5 mg l^{-1}$	92
5.8.	Retentionskoeffizient von H_2O_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Graupelpartikeln, die mit flüssigen Lösungströpfchen mit $1 \pm 0,2 mg l^{-1}$ bereift wurden.	93
5.9.	Retentionskoeffizient von H_2O_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Graupelpartikeln (etwa 8 mm Durchmesser), bereift mit flüssigen Lösungströpfchen.	94
5.10.	Retentionskoeffizienten von H_2O_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit großen Schneeflocken.	95
5.11.	Retentionskoeffizienten von NH_4Cl als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Eispartikeln, bereift mit NH_4Cl -Wolkentröpfchen.	96

5.12. Retentionskoeffizienten von NH_3 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Eispartikeln, bereift mit Wolkenröpfchen mit einer Konzentration von 1 mg l^{-1} 97

5.13. Retentionskoeffizienten von NH_3 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Eispartikeln, bereift mit Wolkenröpfchen mit einer Konzentration von $6,5 \text{ mg l}^{-1}$ 98

5.14. Retentionskoeffizienten von NH_3 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit großen Schneeflocken 99

5.15. Retentionskoeffizienten von SO_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Eispartikeln, bereift mit Wolkenröpfchen mit einer Konzentration von 5 mg l^{-1} 100

5.16. Retentionskoeffizienten von SO_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit hängenden Eispartikeln, bereift mit Wolkenröpfchen mit einer Konzentration von 22 mg l^{-1} 101

5.17. Retentionskoeffizienten von SO_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit Schneeflocken, bereift mit Wolkenröpfchen mit einer Konzentration von 5 mg l^{-1} 102

5.18. Retentionskoeffizienten von SO_2 als Funktion der Umgebungstemperatur, bestimmt mit Schneeflocken, bereift mit Wolkenröpfchen mit einer Konzentration von 22 mg l^{-1} 103

5.19. Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten mittleren Retentionskoeffizienten der unterschiedlichen Spurenstoffe als Funktion der effektiven Henry-Konstanten H^* (Werte aus Tabelle 5.3). 114

A.1. Radius r (μm) aufgetragen gegen die Fallgeschwindigkeit v (m s^{-1}). . 125

Tabellenverzeichnis

2.1. Einige wichtige Spurengase unserer Troposphäre mit ungefährender Verweildauer, molaren Mischungsverhältnissen, globaler Verteilung, Quellen (+) und Senken (-).	19
4.1. Änderung der Oberflächentemperatur T_s vor der Bereifung zu T_e nach 3 min Bereifung, mit den Umgebungstemperaturen T_∞ und dem Flüssigwassergehalt LWC (Genauigkeit von etwa $\pm 15\%$).	53
5.1. Zusammenfassung der Zusammensetzung der Wolkentröpfchen mit gelösten Spurengasen und Tracer.	79
5.2. Zusammenfassung der Literaturwerte und Vergleich mit den Messergebnissen dieser Arbeit für HNO_3 , HCl und H_2O_2	104
5.3. Lösungseigenschaften (bei 0°C von Edwards et al. (1978), Seinfeld und Pandis (2006), Stuart und Jacobson (2003), dimensionslose effektive Henrykonstante H^* siehe Stuart und Jacobson (2003) dendritische) und Zusammenfassung der Mittelwerte der Messergebnisse dieser Arbeit.	113
6.1. Zusammenfassung der in der vorliegenden Arbeit ermittelten temperaturabhängigen und mittleren Retentionskoeffizienten.	118
A.1. Liste der verwendeten Messgeräte und Materialien.	143
B.1. Endergebnisse der Graupelwachstumsexperimente (s. Abb. 4.4).	145
B.2. Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln, bereift mit HNO_3 -Wolkenlösungströpfchen mit einer niedrigen Konzentration von $12 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$	146
B.3. Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln, bereift mit HNO_3 -Wolkenlösungströpfchen mit einer hohen Konzentration von $120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$	147

B.4. Daten für Retentionsexperimente mit kleinen frei ausgeschwebten Schneekristallen, bereift mit HNO_3 -Wolkenlösungströpfchen hoher Konzentration von $120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$	147
B.5. Daten für Eisproben bei den Retentionsexperimenten bereift mit HNO_3 -Wolkenlösungströpfchenkonzentrationen von etwa $12 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ und $120 \pm 8 \text{ mg l}^{-1}$	148
B.6. Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln, bereift mit HCl -Wolkenlösungströpfchen mit einer niedrigen Konzentration von $17 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$	148
B.7. Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln, bereift mit HCl -Wolkenlösungströpfchen einer hohen Konzentration von $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$	149
B.8. Daten für Retentionsexperimente mit kleinen frei ausgeschwebten Schneekristallen, bereift mit HCl -Wolkenlösungströpfchen mit einer hohen Konzentration von $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$	149
B.9. Daten für Eisproben, bereift mit einer HCl -Wolkenlösungströpfchen von $17 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ und $90 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$	150
B.10. Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln, bereift mit H_2O_2 -Wolkenlösungströpfchen niedriger Konzentration von $1 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$	150
B.11. Daten für Retentionsexperimente mit hängenden Graupeln, bereift mit H_2O_2 -Wolkenlösungströpfchen hoher Konzentration von $10 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$	151
B.12. Daten für Retentionsexperimente mit großen Schneeflocken, bereift mit H_2O_2 -Wolkenlösungströpfchen mit einer Konzentration von $1 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$	152
B.13. Daten für Eisproben, bereift mit H_2O_2 -Wolkenlösungströpfchen mit einer Konzentration von etwa $1 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ gesammelt bei den Graupelexperimenten.	153
B.14. Daten für Eisproben, bereift mit H_2O_2 -Wolkenlösungströpfchen mit einer Konzentration von etwa $1 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$) gesammelt in der Experimentiersektion bei den Schneeflockenexperimenten.	154
B.15. Daten für Eisproben, bereift mit H_2O_2 -Wolkenlösungströpfchen mit einer Konzentration von etwa $10 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ gesammelt in der Experimentiersektion während Graupelexperimenten.	155

Literaturverzeichnis

- Barth, M. C., Stuart, A. L., and Skamarock, W. C. (2001). Numerical simulations of the July 10, 1996, stratospheric-tropospheric experiment: Radiation, aerosols, and ozone (STERA0)-deep convection experiment storm: Redistribution of soluble tracers. *J. Geophys. Res.*, 106:12381–12400.
- Beard, K. V. (1976). Terminal velocity and shape of cloud and precipitation droplets aloft. *J. Atmos. Sci.*, 33:851–864.
- Beard, K. V. and Grover, S. N. (1974). Numerical collision efficiencies for small rain drops colliding with micron sized particles. *J. Atmos. Sci.*, 31:543–550.
- Beard, K. V. and Ochs, H. T. (1984). Collection and coalescence efficiencies for accretion. *J. Geophys. Res.*, 89:7165–7169.
- Beilke, S., Lamb, D., and Müller, J. (1975). On the uncatalyzed oxidation of atmospheric SO₂ by oxygen in aqueous systems. *Atmos. Environ.*, 9:1083–1090.
- Borrmann, S. (2014). Vorlesungsskript zur experimentellen Meteorologie III: Wolkenphysik. Johannes Gutenberg Universität, Mainz.
- Borrmann, S. and Tost, H. (2012). Fundamentals of statistics and data analyses in meteorology (Vorlesungsskript). Johannes Gutenberg Universität, Mainz, Max-Planck-Institut für Chemie.
- Borys, R. D., Hindman, E. E., and DeMott, P. J. (1988). The chemical fractionation of atmospheric aerosol as a result of snow crystal formation and growth. *J. Atmos. Chem.*, 7:213–239.
- Braham, R. R. (1963). Some measurements of snow pellet bulk-densities. *J. Appl. Meteor.*, 2:498–500.
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J., and Tyndall, G. S. (1999). *Atmospheric chemistry and global change*. Oxford University Press.

- Carras, J. and Macklin, W. C. (1975). Air bubbles in accreted ice. *Quart. J. Roy. Metero. Soc.*, 101:127–146.
- Cober, S. and List, R. (1993). Measurements of the heat and mass transfer parameters characterizing conical graupel growth. *J. Atmos. Sci.*, 50:1591–1609.
- Collett, J. L., Prévôt, A. S. H., Staehlin, J., and Waldvogel, A. (1991). Physical factors influencing winter precipitation chemistry. *Environmental Science and Technology*, 25:782–788.
- Colls, J. (2002). *Air pollution*. Spon Press, 2 edition.
- Diehl, K., Mitra, S. K., and Pruppacher, H. R. (1995). A laboratory study of the uptake of HNO_3 and HCl vapour by snow crystals and ice spheres at temperatures between 0 and -40°C . *Atmos. Environ.*, 29:975–981.
- Diehl, K., Mitra, S. K., and Pruppacher, H. R. (1998). A laboratory study on the uptake of HCl , HNO_3 , and SO_2 gas by ice crystals and the effect of these gases on the evaporation rate of the crystals. *Atmos. Res.*, 47-48:235–244.
- Diehl, K., Mitra, S. K., Szakáll, M., von Blohn, N., Borrmann, S., and Pruppacher, H. R. (2011). *The Mainz vertical wind tunnel facility - A Review of 25 years of laboratory experiments on cloud physics and chemistry*, chapter 2. Nova Science Publishers, Inc.
- Diehl, K., Vohl, O., Mitra, S. K., and Pruppacher, H. R. (2000). A laboratory and theoretical study on the uptake of sulfur dioxide gas by small water drops containing hydrogen peroxide under laminar and turbulent conditions. *Atmos. Environ.*, 34:2865–2871.
- Dionex (1999). *IonPac AS4A-SC, Anion-Exchange Column Datenblatt*. Dionex Corporation.
- Dionex (2005). *ICS-1000 Ion Chromatography System Operator's Manual*. Dionex Corporation.
- Dostmann (2008). *Tischgeräte der Serie 900, Manual*. Dostmann electronic GmbH.
- ebs (2004). *Thermo Tracer TH7102MX/WX - MV/WV Bedienerhandbuch*. ebs ATuS GmbH.
- Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J., and Prausnitz, J. M. (1978). Vapor-liquid equilibria in multi-component aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 24:966–976.

- Enzmann, F., Miedaner, M. M., Kersten, M., von Blohn, N., Diehl, K., Borrmann, S., Stampanoni, M., Ammann, M., and Huthwelker, T. (2011). 3-d imaging and quantification of graupel porosity by synchrotron-based micro-tomography. *Atmos. Meas. Tech.*, 4:2225–2234.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. J. (1989). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental Techniques*. John Wiley & Sons, Inc.
- Hall, W. D. (1980). A detailed microphysical model within a two dimensional framework: Model description and preliminary results. *J. Atmos. Sci.*, 37:2486–2507.
- Hannemann, A. U., Mitra, S. K., and Puppacher, H. R. (1995). On the scavenging of gaseous nitrogen compounds by large and small rain drops - I. A wind tunnel and theoretical study of the uptake and desorption of NH_3 in the presence of CO_2 . *J. Atm. Chem.*, 21:293–307.
- Hannemann, A. U., Mitra, S. K., and Puppacher, H. R. (1996). On the scavenging of gaseous nitrogen compounds by large and small rain drops - II. Wind tunnel and theoretical studies of the simultaneous uptake of NH_3 , SO_2 and CO_2 by water drops. *J. Atm. Chem.*, 24:271–284.
- Harimaya, T. and Nakai, Y. (1999). Riming growth process contributing to the formation of snowfall in orographic areas of Japan facing the Japan sea. *J. Meteorol. Soc. Japan.*, 77:101–115.
- Heraeus (2013). http://heraeus-sensor-technology.de/de/produkte_1/allgemeine-informationen/infromations.aspx. Herstellerinformation.
- Hoog, I. (2008). *Laboruntersuchungen zur Aufnahme von NH_3 durch Eiskristalle bei Gleichgewicht und beim Wachstum*. PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Hoog, I., Mitra, S. K., Diehl, K., and Borrmann, S. (2007). Laboratory studies about the interaction of ammonia with ice crystals at temperatures between 0 and -20°C . *J. Atm. Chem.*, 57:73–84.
- Iribarne, J. V., Barrie, L. A., and Iribarne, A. (1983). Effect of freezing on sulfur dioxide dissolved in supercooled droplets. *Atmos. Environ.*, 17:1047–1050.
- Iribarne, J. V. and Pyshnov, T. (1990). The effect of freezing on the composition of supercooled droplets - I. Retention of HCl , HNO_3 , NH_3 , and H_2O_2 . *Atmos. Environ.*, 24A:383–387.
- Iribarne, J. V., Pyshnov, T., and Naik, B. (1990). The effect of freezing on the composition of supercooled droplets - II. Retention of S(IV) . *Atmos. Environ.*, 24A:389–398.

- Jost, A. (2012). Bereifungsexperimente zur Bestimmung des SO₂-Retentionskoeffizienten; durchgeführt am vertikalen Windkanal der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Khain, A., Pokrovsky, A., and Sednev, I. (1999). Effects of cloud-aerosol interaction on cloud microphysics, precipitation formation and size distribution of atmospheric aerosol particles: Numerical experiments with a spectral cloud model. *Atm. Res.*, 52:195–220.
- Khain, A. and Sednev, I. (1996). Simulation of precipitation formation in the eastern Mediterranean coastal zone using a spectral microphysics cloud ensemble model. *J. Atmos. Res.*, 43:77–110.
- Lamb, D. and Blumenstein, R. (1987). Measurement of the entrainment of sulfur dioxide by rime ice. *Atmos. Environ.*, 21:1765–1772.
- Langmuir, I. and Blodgett, K. B. (1946). *Mathematical investigation of water droplet trajectories. Collected Works of Irving Langmuir*, pages 348–393. Pergamon Press.
- Locatelli, J. D. and Hobbs, P. V. (1974). Fall speeds and masses of solid precipitation particles. *J. Geophys. Res.*, 79:2185–2197.
- Lutgens, F. K. and Tarbuck, E. J. (2010). *The Atmosphere, an introduction to Meteorology*. Pearson Education, Inc., 11 edition.
- Mahnke, C. (2014). Windkanaluntersuchungen des Collection Kernels von Graupel. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Mari, C., Jacob, D. J., and Bechthold, P. (2000). Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud. *J. Geophys. Res.*, 105:22255–22267.
- MBW Elektronik (1985). *MBW Taupunktmessgerät DP3-D/SH*. MBW Elektronik AG.
- MeasurementComputing (2005). *USB-1608FS, USB-based Analog and Digital IO Module User's Guide*. Measurement Computing Corporation.
- Mitra, S. K., Barth, S., and Pruppacher, H. R. (1990). A laboratory study on the scavenging of SO₂ by snow crystals. *Atmos. Environ.*, 24A:2307–2312.
- Mitra, S. K. and Hannemann, A. U. (1993). On the scavenging of SO₂ by large and small rain drops - V. A Wind Tunnel and theoretical study of the desorption of SO₂ from water drops containing S(IV). *J. Atm. Chem.*, 16:201–218.

- Neal, M., Neal, C., Wickham, H., and Harman, S. (2007). Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate and sulphate by ion chromatography: comparisons of methodologies for rainfall, cloud water and river waters at the Plynlimon catchments of mid-Wales. *Hydrology and Earth System Sciences*, 11:294–300.
- Nölscher, A. C. (2009). Windkanalexperimente zur Bestimmung des Ammoniak-Retentionskoeffizienten beim Bereifen von Graupel. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Pflaum, J. C. and Pruppacher, H. R. (1979). A wind tunnel investigation of the growth of graupel initiated from frozen drops. *J. Atmos. Sci.*, 36:680–689.
- PMS (1986). *Classical Scattering Aerosol Spectrometer Probe Electronics with Smart Probe and Sensor - Operating and Servicing Manual*. Particle Measuring Systems, Inc.
- Prather, M. J. and Jacob, D. J. (1997). A persistent imbalance in HO_X and NO_X photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection. *Geophys. Res. Lett.*, 24:3189–3192.
- Pruppacher, H. R. and Klett, J. D. (2010). *Microphysics of clouds and precipitation - Second revised and expanded edition with an introduction to cloud chemistry and cloud electricity*, volume 18. Springer Science and Business Media B.V.
- Roedel, W. (2011). *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer Verlag, 4th edition.
- Römer, F. G., Viljeer, J. W., van den Beld, L., Slangewal, H. J., Veldkamp, A. A., and Reunders, H. F. R. (1985). The chemical composition of cloud and rainwater. Results of preliminary measurements from an aircraft. *Atmos. Environ.*, 19:1847–1858.
- Saleeby, S. M. and Cotton, W. R. (2008). A binned approach to cloud droplet riming implemented in a bulk microphysics model. *J. Appl. Meteor. Climatol.*, 47:694–703.
- Salzmann, M., Lawrence, M. G., Phillips, V. T. J., and Donner, L. J. (2007). Model sensitivity studies regarding the role of the retention coefficient for the scavenging and redistribution of highly soluble trace gases by deep convective cloud systems. *Atmos. Chem. Phys.*, 7:2027–2045.
- Sauer, F., Limbach, S., and Moortgat, G. K. (1997). Measurements of hydrogen peroxide and individual organic peroxides in the marine troposphere. *Atmos. Environ.*, 31(8):1173–1184.
- Sauer, F., Schuster, G., Schäfer, C., and Moortgat, G. K. (1996). Determination of H₂O₂ and organic peroxides in cloud and rainwater on the Kleiner Feldberg during FELDEX. *Geophys. Res. Lett.*, 23:2605–2608.

- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics - From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc., 2 edition.
- Simmel, M. and Wurzler, S. (2006). Condensation and nucleation in sectional cloud microphysical models. *Atm. Res.*, 80:218–236.
- Snider, J. R. and Huang, J. (1998). Factors influencing the retention of hydrogen peroxide and molecular oxygen in rime ice. *J. Geophys. Res.*, 103:1405–1415.
- Snider, J. R., Montague, D. C., and Vali, G. (1992). Hydrogen peroxide retention in rime ice. *J. Geophys. Res.*, 97:7569–7578.
- Sonntag, D. (1994). Advancements in field hygrometry. Review article. *Meteorol. Zeitschrift*, N.F. 3:51–66.
- Stuart, A. L. (2002). *Volatile chemical partitioning during cloud hydrometeor freezing and its effects on tropospheric chemical distributions*. PhD thesis, Stanford University.
- Stuart, A. L. and Jacobson, M. Z. (2003). A timescale investigation of volatile chemical retention during hydrometeor freezing: Nonrime freezing and dry growth riming without spreading. *J. Geophys. Res.*, 108(D6):4178.
- Stuart, A. L. and Jacobson, M. Z. (2004). Chemical retention during dry growth riming. *J. Geophys. Res.*, 109:D07305.
- TSI (2002). *Model 8345 VelociCalc, Luftgeschwindigkeitsmessgeräte, Bedienungs- und Wartungsanleitung*. TSI Incorporated.
- Valverde-Canossa, J., Wieprecht, W., Acker, K., and Moortgat, G. K. (2005). H₂O₂ and organic peroxide measurements in an orographic cloud: The FEBUKO experiment. *Atmos. Environ.*, 39:4279–4290.
- Vohl, O. (1989). Die dynamischen Charakteristika des Mainzer vertikalen Windkanals. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Vohl, O., Mitra, S. K., Wurzler, S., Diehl, K., and Pruppacher, H. R. (2007). Collision efficiencies empirically determined from laboratory investigations of collisional growth of small raindrops in a laminar flow field. *Atm. Res.*, 85:120–125.
- Vohl, O., Mitra, S. K., Wurzler, S. C., and Pruppacher, H. R. (1999). A wind tunnel study of the effects of turbulence on the growth of cloud drops by collision and coalescence. *J. Atmos. Sci.*, 56:4088–4099.
- von Blohn, N. (2003). Experimentelle Untersuchungen der Eiskeimfähigkeit verschiedener Pollenarten im Immersions- und Kontaktgefrierprozess. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

- von Blohn, N., Diehl, K., Mitra, S. K., and Borrmann, S. (2009). Riming of graupel: Wind tunnel investigations of collection kernels and growth regimes. *J. Atmos. Sci.*, 66:2359–2366.
- Vong, R. J., Baker, B. M., Brechtel, F. J., Collier, R. T., Harris, J. M., Kowalski, A. S., McDonald, N. C., and McInnes, L. M. (1997). Ionic and trace element composition of cloud water collected on the Olympic Peninsula of Washington State. *Atmos. Environ.*, 31(13):1991–2001.
- Wang, C. and Chang, J. S. (1993). A three-dimensional numerical model of cloud dynamics, microphysics, and chemistry: 3. Redistribution of pollutants. *J. Geophys. Res.*, 98:16787–16798.
- Wang, P. K. and Ji, W. (2000). Collision efficiencies of ice crystals at low-intermediate Reynolds-numbers colliding with supercooled cloud droplets: A numerical study. *J. Atmos. Sci.*, 57(8):1001–1009.
- Warneck, P. (2000). *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press, San Diego, CA, USA, 2nd edition.
- Warneck, P. and Williams, J. (2012). *The Atmospheric Chemist 's Companion - Numerical Data for Use in the Atmospheric Sciences*. Springer Science and Business Media B.V.
- Weil, J. C., Lawson, R. P., and Rodi, A. R. (1993). Relative dispersion of ice crystals in seeded cumuli. *J. Appl. Met.*, 32:1055–1068.
- Weiß, J. (1985). *Handbuch der Ionenchromatographie*. Dionex, Weiterstadt, 1st edition.
- Zikmunda, J. and Vali, G. (1972). Fall patterns and fall velocities of rimed ice crystals. *J. Atmos. Sci.*, 29:1334–1347.