

Untersuchungen von Aerosolpartikeln und Wolkenresidualpartikeln mittels Einzelpartikel-Massenspektrometrie und optischen Methoden

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Anja Roth
geboren in Ilmenau

Mainz, Januar 2014

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 28.2.2014

Zusammenfassung

Atmosphärische Partikel beeinflussen das Klima durch Prozesse wie Streuung, Reflexion und Absorption. Zusätzlich fungiert ein Teil der Aerosolpartikel als Wolkenkondensationskeime (CCN), die sich auf die optischen Eigenschaften sowie die Rückstreu kraft der Wolken und folglich den Strahlungshaushalt auswirken. Ob ein Aerosolpartikel Eigenschaften eines Wolkenkondensationskeims aufweist, ist vor allem von der Partikelgröße sowie der chemischen Zusammensetzung abhängig. Daher wurde die Methode der Einzelpartikel-Laserablations-Massenspektrometrie angewandt, die eine größen aufgelöste chemische Analyse von Einzelpartikeln erlaubt und zum Verständnis der ablaufenden multiphasenchemischen Prozesse innerhalb der Wolke beitragen soll.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Charakterisierung von atmosphärischem Aerosol sowie von Wolkenresidualpartikel das Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA (*Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer*) verwendet. Zusätzlich wurde zur Analyse der Partikelgröße sowie der Anzahlkonzentration ein optischer Partikelzähler betrieben.

Zur Bestimmung einer geeigneten Auswertemethode, die die Einzelpartikelmassenspektren automatisch in Gruppen ähnlich aussehender Spektren sortieren soll, wurden die beiden Algorithmen *k-means* und *fuzzy c-means* auf ihrer Richtigkeit überprüft. Es stellte sich heraus, dass beide Algorithmen keine fehlerfreien Ergebnisse lieferten, was u.a. von den Startbedingungen abhängig ist. Der *fuzzy c-means* lieferte jedoch zuverlässigere Ergebnisse. Darüber hinaus wurden die Massenspektren anhand auftretender charakteristischer chemischer Merkmale (Nitrat, Sulfat, Metalle) analysiert.

Im Herbst 2010 fand die Feldkampagne HCCT (*Hill Cap Cloud Thuringia*) im Thüringer Wald statt, bei der die Veränderung von Aerosolpartikeln beim Passieren einer orographischen Wolke sowie ablaufende Prozesse innerhalb der Wolke untersucht wurden. Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Hintergrundaerosol und Wolkenresidualpartikeln zeigte, dass die relativen Anteile von Massenspektren der Partikeltypen Ruß und Amine für Wolkenresidualpartikel erhöht waren. Dies lässt sich durch eine gute CCN-Aktivität der intern gemischten Rußpartikel mit Nitrat und Sulfat bzw. auf einen begünstigten Übergang der Aminverbindungen aus der Gas- in die Partikelphase bei hohen relativen Luftfeuchten und tiefen Temperaturen erklären. Darüber hinaus stellte sich heraus, dass bereits mehr als 99% der Partikel des Hintergrundaerosols intern mit Nitrat und/oder Sulfat gemischt waren. Eine detaillierte Analyse des Mischungszustands der Aerosolpartikel zeigte, dass sich sowohl der Nitratgehalt als auch der Sulfatgehalt der Partikel beim Passieren der Wolke erhöhte.

Abstract

Atmospheric particles influence climate by processes like scattering, reflection and absorption. Additionally a fraction of the aerosol particles serves as cloud condensation nuclei (CCN), affecting optical properties as well as the albedo of clouds and consequently also the radiative forcing. Whether an aerosol particle acts as a cloud condensation nucleus depends mainly on the particle size and on the chemical composition. Therefore in this work the method of single particle laser ablation mass spectrometry was applied, allowing a size resolved chemical analysis of single particles and providing information about multiphase chemical processes inside a cloud.

The single particle mass spectrometer ALABAMA (Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer) was used to characterize atmospheric aerosol as well as cloud residual particles. In addition particle size and number concentration were measured by an optical particle counter.

In order to find a suitable method for the data analysis, that should separate similar looking single particle mass spectra automatically in various groups, the algorithms k-means and fuzzy c-means were tested. It turned out that none of both algorithms provided error-free results, mainly depending on the starting conditions, amongst others. However the fuzzy c-means algorithm resulted in more reliable results. Furthermore mass spectra were analyzed by the occurrence of characteristic chemical marker peaks (nitrate, sulfate, metals).

In autumn 2010 the field campaign HCCT (Hill Cap Cloud Thuringia) took place in the Thuringian Forest, focusing on the modification of aerosol particles passing an orographic cloud as well as on processes occurring inside the cloud. A comparison of the chemical composition of background aerosol and cloud residual particles showed an increased fraction of mass spectra of the particle types soot and amines in the cloud residues. This can be explained by efficient CCN-activity of internally mixed soot particles with nitrate and sulfate respectively by an enhanced gas-to-particle partitioning of amines for high relative humidity and low temperatures. Moreover it turned out that more than 99% of the background aerosol particles were already internally mixed with nitrate and/or sulfate. A detailed analysis of the particle mixing state indicated an increase of the nitrate and sulfate content of the aerosol particles while passing the cloud.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Inhaltsverzeichnis.....	vii
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation	1
1.2 Vom Wolkenkondensationskeim zum Wolkenresidualpartikel	3
1.3 Überblick über Feldexperimente orographischer Wolken.....	9
1.4 Einzelpartikel-Massenspektrometrie	11
1.5 Auswertemethoden in der Einzelpartikel-Massenspektrometrie	15
2 Experimentelle Methoden	19
2.1 Das Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA	19
2.1.1 Aufbau	19
2.1.2 Bedienung mittels V25	21
2.1.3 Instrumentelle Weiterentwicklung	26
2.1.3.1 Detektion	26
2.1.3.2 Optik der Ablation.....	28
2.1.4 Größenkalibrierung	30
2.2 Optischer Partikelzähler	35
2.3 Messkampagnen	36
2.3.1 Wolkensimulationskammer AIDA	36
2.3.1.1 ACI (<i>aerosol cloud interaction</i>) 03	36
2.3.1.2 BIOCLOUDS 2010	37
2.3.2 HCCT (<i>Hill Cap Cloud Thuringia</i>) 2010.....	37
2.3.3 VERDI (<i>Vertical Distribution of Ice in Arctic Clouds</i>)	42
2.4 Labormessungen.....	46
3 Auswertung der Einzelpartikelmassenspektren	47
3.1 CRISP (Concise Retrieval of Information from Single Particles).....	47

3.1.1	Systemanforderungen.....	48
3.1.2	Funktion und Struktur der verwendeten Fenster in CRISP.....	48
3.1.3	<i>Clustering</i> mittels Algorithmen.....	52
3.1.3.1	<i>K-means</i>	52
3.1.3.2	<i>Fuzzy c-means</i>	52
3.2	Evaluierung von CRISP.....	55
3.2.1	Auswahl der Startparameter.....	55
3.2.2	Vergleich der Algorithmen <i>k-means</i> und <i>fuzzy c-means</i>	61
3.2.2.1	<i>Organische Substanzen</i>	61
3.2.2.2	<i>Organische und Anorganische Substanzen</i>	66
3.2.2.3	<i>Ergebnis und Zusammenfassung</i>	71
3.3	Anwendbarkeit und Grenzen von <i>fuzzy c-means</i>	74
3.3.1	Massenspektren typischer atmosphärischer Partikeltypen.....	74
3.3.2	<i>Clustering</i> von Massenspektren atmosphärischer Partikeltypen.....	77
3.3.3	Anwendung von <i>fuzzy c-means</i> auf Einzelpartikelmassenspektren aus realem atmosphärischen Aerosol	80
3.3.4	Abschätzung der <i>Clusteranzahl</i>	83
3.3.5	Abschätzung der Unsicherheit des <i>Clusterings</i> mittels <i>fuzzy c-means</i>	85
3.3.6	Ergebnis	88
3.4	Suchen nach charakteristischen Marker <i>m/z</i>	90
3.5	Zusammenfassung	92
4	Feldmessungen.....	93
4.1	HCCT	93
4.1.1	Vergleich der Auswertemethoden.....	93
4.1.1.1	<i>Clustering</i> mittels <i>fuzzy c-means</i>	93
4.1.1.2	Marker <i>m/z</i>	101
4.1.1.3	Ergebnis	102
4.1.2	Meteorologische Bedingungen.....	105
4.1.3	Vergleich des Einzelpartikel-Massenspektrometers ALABAMA mit anderen Messmethoden.....	108

4.1.3.1	<i>Größenverteilung und Anzahl</i>	108
4.1.3.2	<i>Analyse des Wolkenwassers</i>	111
4.1.3.3	<i>Elementarer Kohlenstoff</i>	116
4.1.3.4	<i>Vergleich mit quantitativer Messung</i>	118
4.1.4	Wolkenereignisse	119
4.1.5	Vergleich von Hintergrundaerosol und Wolkenresidualpartikeln	121
4.1.6	Zusammenfassung.....	129
4.2	VERDI.....	131
4.2.1	Bestimmung der Luftmassenherkunft mittels HYSPLIT.....	131
4.2.2	ALABAMA	133
4.2.3	OPC-Daten.....	137
4.2.4	Vergleich mit Lidarmessungen	138
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	141
	Abkürzungsverzeichnis.....	145
	Symbolverzeichnis	147
	Anhang	149
	Literaturverzeichnis.....	159

1 Einleitung

1.1 Motivation

Atmosphärische Aerosolpartikel sind feste oder flüssige in der Luft suspendierte Teilchen mit einer Größe von einigen Nanometern bis zu etwa hundert Mikrometern (Hinds, 1999), die einen großen Einfluss auf das Klima sowie auf die menschliche Gesundheit haben, der noch nicht vollständig verstanden ist. Besonders für Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser (d_{aero}) kleiner als $2,5 \mu\text{m}$ (PM_{2.5}, Feinstaub) konnte ein Zusammenhang zwischen der Aerosolkonzentration und der Häufigkeit von Erkrankungen bzw. der Sterblichkeit festgestellt werden (Bruckmann und Eikmann, 2007; Sarnat et al., 2001). Neben Atemwegserkrankungen können sie abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung auch Allergien (Bernstein et al., 2004) verursachen oder karzinogen wirken (Lighty et al., 2000; Topinga et al., 2013).

Das Vorkommen, die Lebensdauer und der Einfluss der Aerosolpartikel sind dabei von ihrer vertikalen Verteilung in der Atmosphäre abhängig. Neben Streuung und Reflektion des Sonnenlichts durch Aerosolpartikel kann auch Absorption durch beispielsweise Rußpartikel auftreten, was zu einer Erwärmung der Atmosphäre führt. Zusätzlich besitzt ein Anteil der Partikel die Eigenschaft, als Wolkenkondensationskeim (*cloud condensation nuclei* – CCN) oder Eiskeim (*ice nuclei* – IN) zu dienen (Seinfeld und Pandis, 2006). Durch Kondensation von übersättigtem Wasserdampf auf das Aerosolpartikel können sich auf diese Weise flüssige Wolkentropfen beziehungsweise gefrorene Wolkenpartikel bilden. Diese Vorgänge wirken sich auf die optischen Eigenschaften der Wolken sowie auf die Wolkenalbedo und schließlich auf den Strahlungshaushalt aus. Daher können Aerosolpartikel den Strahlungsantrieb durch direkte und indirekte Effekte beeinflussen (*Intergovernmental Panel on Climate Change* - IPCC, 2013).

Zur Charakterisierung der verschiedenen Prozesse sind Kenntnisse sowohl über die Größe als auch die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel notwendig. Für Wolkenkondensationskeime konnte bereits gezeigt werden, dass die Partikelgröße scheinbar einen größeren Einfluss auf diese Eigenschaft besitzt als die chemische Zusammensetzung (Dusek et al., 2006a). Darüber hinaus können während der Lebenszeit eines Wolkentropfens vielfältige Reaktionen innerhalb des Tropfens sowie mit seiner Umgebung in der Wolke stattfinden. Dies führt dazu, dass sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften des ursprünglichen Partikels und somit auch Effekte auf den Strahlungsantrieb verändern. Diese multiphasenchemischen Prozesse sind sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden (Pöschl, 2011; Andreae und Rosenfeld, 2008).

Um diese Prozesse zu untersuchen und einzelne Partikel im Submikrometerbereich in Echtzeit charakterisieren zu können, wurde die Methode der *on-line* Einzelpartikel-Massenspektrometrie angewandt. Das in dieser Arbeit verwendete *Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer* (ALABAMA, Brands et al., 2011) wurde speziell für Flugzeugmessungen entwickelt, ist aber ebenfalls für Bodenmessungen geeignet. Es liefert

größenaufgelöste Informationen über die chemische Zusammensetzung von Einzelpartikeln. Zusätzlich wurde zur Bestimmung der Größenverteilung sowie der Anzahlkonzentration ein optischer Partikelzähler (*optical particle counter* - OPC) verwendet.

Um die Auswertung großer Datenmengen der Einzelpartikelanalyse handhabbar zu machen und zu erleichtern, wurde die bereits entwickelte Auswertesoftware CRISP (*Concise Retrieval of Information from Single Particles*, Klimach, 2012) angewandt.

Ziel dieser Arbeit war es, eine geeignete, effiziente Auswertemethode zu bestimmen und mittels dieser die chemische Zusammensetzung sowohl von Aerosol als auch von Wolkenresidualpartikeln zu charakterisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde CRISP evaluiert und die implementierten mathematischen Sortieralgorithmen für Einzelpartikelspektren anhand von Laboraten auf ihre Anwendbarkeit und Grenzen überprüft. Des Weiteren wurde als Methode zur Klassifizierung der Massenspektren das Suchen nach charakteristischen chemischen Merkmalen verschiedener Partikeltypen untersucht (Kapitel 3).

Der Algorithmus wurde anschließend auf den kompletten Datensatz der Feldmesskampagne *Hill Cap Cloud Thuringia* (HCCT), die im Thüringer Wald stattfand, angewandt. Die Kampagne soll sowohl Aufschluss über die chemische Zusammensetzung von Wolkenresidualpartikeln geben, als auch im Vergleich mit dem Aerosol unter wolkenfreien Bedingungen Informationen über mögliche Prozesse der Partikel innerhalb der Wolke liefern (Kapitel 4).

Zudem wurde das ALABAMA auf dem Forschungsflugzeug Polar 5 des Alfred-Wegener-Instituts während VERDI (*Vertical Distribution of Ice in Arctic Clouds*) eingesetzt (Kapitel 5), wobei der Aerosoleinfluss auf Mischphasenwolken in der Arktis untersucht wurde.

1.2 Vom Wolkenkondensationskeim zum Wolkenresidualpartikel

Einfluss auf das Klima

Die Wechselwirkung zwischen Aerosolpartikeln und Wolken sind die Basis zahlreicher ablaufender Prozesse in der Atmosphäre. Es ist bekannt, dass Aerosole den Strahlungshaushalt und somit das Klima beeinflussen. Allerdings ist der geschätzte anthropogen verursachte Anteil des Strahlungsantriebs von großen Unsicherheiten begleitet (IPCC, 2013). Der betrachtete Gesamteffekt der Aerosole auf den globalen Strahlungshaushalt ergibt sich aus dem direkten sowie dem indirekten Effekt.

Unter dem direkten Effekt auf den Strahlungshaushalt versteht man Absorption und Streuung einfallender, kurzwelliger oder abgehender, langwelliger Strahlung an Aerosolpartikeln (Feichter et al., 2007). Der indirekte Effekt hingegen beschreibt die Wechselwirkung der Strahlung mit den Wolken, die abhängig von den Aerosoleigenschaften sind. Steigt die Aerosolkonzentration beispielsweise aufgrund anthropogener Quellen (Twomey, 1974), sind mehr CCNs vorhanden (Twomey und Warner, 1967). Bei gleich bleibendem Flüssigwassergehalt (*liquid water content* - LWC) der Wolke entstehen so mehr, aber kleinere Wolkentropfen. Die Kombination aus Zunahme der Wolkentropfenanzahl und Verringerung des mittleren Tropfendurchmessers vergrößert die gesamte Tropfenoberfläche, so dass die Wolke optisch dicker wird und eine erhöhte Albedo aufweist (erster indirekter oder Twomey-Effekt). Zusätzlich ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Tropfen die Größe von Regentropfen erreichen, geringer, das Abregnen wird verzögert und die Lebensdauer der Wolke verlängert (zweiter indirekter Effekt, z. B. Feichter et al., 2007).

Der direkte als auch der indirekte Effekt haben einen circa gleich großen, negativen Beitrag (-0,27 bzw. -0,55 W/m²) zum globalen Strahlungshaushalt (IPCC, 2013). Das bedeutet, dass Aerosole, im Gegensatz zu Treibhausgasen, kühlend wirken. Die Werte sind jedoch von großen Unsicherheiten begleitet, wobei die größeren Unsicherheiten auf den indirekten Effekt zurückgehen, so dass nach heutigem Stand das wissenschaftliche Verständnis über diesen als gering bis mittel eingestuft wird. Deshalb ist es notwendig, fundamentale Prozesse, die die chemischen und physikalischen Wolkeneigenschaften beeinflussen, zu verstehen: z. B. welche Partikel unter verschiedenen Bedingungen Wolkentropfen bilden, warum einige Partikel aktiviert werden, während andere in derselben Wolke als interstitielle Partikel verbleiben oder welchen Prozessen Aerosolpartikel innerhalb der Wolke ausgesetzt sind.

Köhlertheorie

Die Fähigkeit eines Partikels, als CCN die Bildung von Wolkentropfen zu fördern, ist abhängig von der Partikelgröße, der chemischen Zusammensetzung (Hallberg et al., 1994a) sowie der Übersättigung von Wasserdampf in der Atmosphäre (Seinfeld und Pandis, 2006). Damit sich ein Tropfen mit sehr kleinem Krümmungsradius alleine durch den Zusammenschluss von Wassermolekülen bildet (homogene Nukleation), wäre ein Sättigungsverhältnis von 3,5 bis 8 notwendig (Pruppacher und Klett, 1997). Dies lässt sich

auf den Kelvin-Effekt zurückführen, der besagt, dass der Dampfdruck über einer stark gekrümmten Fläche viel größer ist als über einer ebenen. Derart hohe Übersättigungen werden in der realen Atmosphäre jedoch nie erreicht. Die Anwesenheit von Aerosolpartikeln ermöglicht das Kondensieren des Wasserdampfs (heterogene Nukleation) unter natürlich vorkommenden Wasserdampfübersättigungen. Zusätzlich bestehen Tropfen in der Atmosphäre nicht aus reinem Wasser, sondern sind wässrige Lösungen. Nach dem Raoult-Effekt, der dem Kelvin-Effekt entgegenwirkt, ist der Dampfdruck über einer Lösung kleiner als über reinem Wasser. Beide Terme sind in der klassischen Köhlertheorie zur Beschreibung des Gleichgewichts zwischen Wasserdampf und Tropfen durch die Sättigung vereint (Gleichung 1.1; Köhler, 1936; Seinfeld und Pandis, 2006). Letztere ist das Verhältnis des Wasserdampfdrucks $p_w(d_p)$ über der Oberfläche einer wässrigen Tropfenlösung mit dem Partikeldurchmesser d_p zum Wasserdampfdruck p^0 über einer flachen Oberfläche aus reinem Wasser:

$$\ln\left(\frac{p_w(d_p)}{p^0}\right) = \underbrace{\frac{A}{d_p}}_{\text{Krümmungseffekt}} - \underbrace{\frac{B}{d_p^3}}_{\text{Lösungseffekt}} \quad (1.1)$$

$$\text{mit } A = \frac{4M_w\sigma_w}{RT\rho_w} \text{ und } B = \frac{6n_sM_w}{\rho_w\pi}.$$

Der Krümmungsterm A ist abhängig vom Molekulargewicht des Wassers M_w , der Oberflächenspannung des Wassers σ_w , der Dichte von Wasser ρ_w , der Temperatur T sowie der allgemeinen Gaskonstante $R = 8,314 \frac{J}{Kmol}$. In B ist n_s die Stoffmenge der gelösten Substanz. Abbildung 1.1 zeigt die Entwicklung der einzelnen Terme sowie die resultierende Kurve der Köhlertheorie.

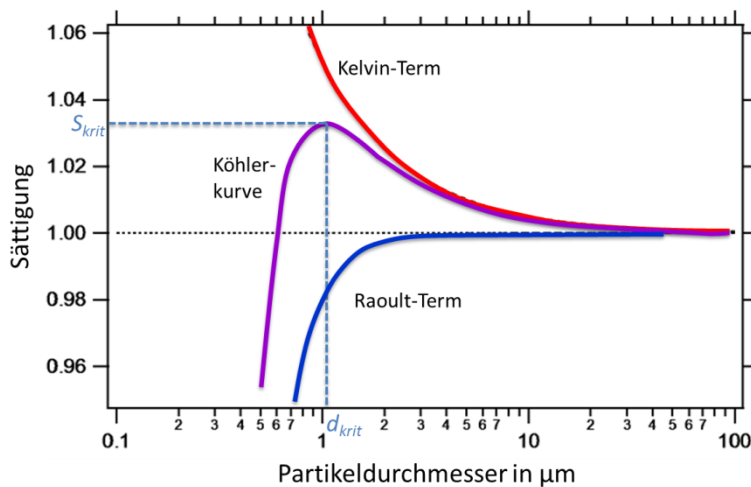


Abb.1.1: Köhlerkurve mit Kelvin- und Raoult-Term

Beide Effekte sind mit abnehmender Tropfengröße ausgeprägter, wobei der Raoult-Effekt für kleine Tropfendurchmesser dominiert, während der Kelvin-Effekt für große Durchmesser überwiegt. Unterhalb des kritischen Durchmesser d_{krit} sowie der kritischen Übersättigung S_{krit} existiert ein stabiler Zustand, der bei Änderung des Sättigungsverhältnisses zum Wachstum durch Kondensation oder zum Verkleinern des Tropfens durch Verdampfung führt, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Für jedes trockene, lösliche Partikel gibt es eine kritische Übersättigung, für die die Differenz zwischen Raoult- und Kelvin-Effekt maximal wird. Jeder infinitesimale Anstieg der Tropfengröße an diesem Punkt oberhalb d_{krit} resultiert in spontanem Wachstum zu einem Wolkentropfen; der Tropfen wurde „aktiviert“. Die Köhlertheorie besagt, dass je größer ein lösliches Partikel ist oder je mehr gelöste Substanz dieses enthält, desto kleiner ist die kritische Übersättigung.

Nebel- und Wolkenbildung

Um aktiviert zu werden, muss die relative Feuchte (*relative humidity* - RH) größer als 100% sein. Dies wird durch Abkühlung eines feuchten Luftpakets erreicht. Mit sinkender Temperatur sinkt die Wasserdampfkonzentration, bei der die Sättigung erreicht wird und die relative Feuchte steigt. In der Atmosphäre kann ein Luftpaket isobar oder adiabatisch (ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung) abgekühlt werden. Die isobare Abkühlung geschieht beispielsweise durch Strahlungsverluste oder die horizontale Bewegung einer Luftmasse über eine kältere Oberfläche.

Der Fall der Wolkentropfenbildung wird hier idealisiert als adiabatische Abkühlung betrachtet: Wenn ein Luftpaket in der Atmosphäre aufsteigt, verringert sich sein Druck, so dass es expandiert, wodurch die Temperatur der Luftmasse sinkt. Bei steigender Höhe nimmt die Temperatur mit einem konstanten Verhältnis von $\Gamma_d = 1 \frac{^\circ\text{C}}{100 \text{ m}}$, dem trockenadiabatischen Temperaturgradienten, ab (Kraus, 2004). Die Höhe h_{KN} , bei der das Luftpaket durch die Temperaturabkühlung in den gesättigten Zustand übergeht, nennt man Kondensationsniveau (KN), die Lage in der sich typischerweise die Unterkante einer Bewölkung ausbildet. Die Höhe, in der sich dieses Niveau einstellt, ist abhängig von der Ausgangstemperatur T_0 sowie der Temperatur T_{KN} des KNs und lässt sich durch

$$h_{KN} = \frac{(T_0 - T_{KN})}{\Gamma_d} \quad (1.2)$$

berechnen (Seinfeld und Pandis, 2006). Wird das KN überschritten, beginnt Wasser auf die vorhandenen Partikel zu kondensieren und es bildet sich eine Wolke. Wird die Luftmasse durch einen Gebirgskamm zum Aufsteigen gezwungen, entsteht eine sogenannte orographische Wolke (Abbildung 1.2). Da bei der Kondensation Energie frei wird, ist die Temperaturänderung kleiner und wird durch den feuchtadiabatischen Temperaturgradienten Γ_f beschrieben, der gemittelt $0,65 \frac{^\circ\text{C}}{100\text{m}}$ beträgt ($0,30 - 0,86 \frac{^\circ\text{C}}{100\text{m}}$; Kraus, 2004).

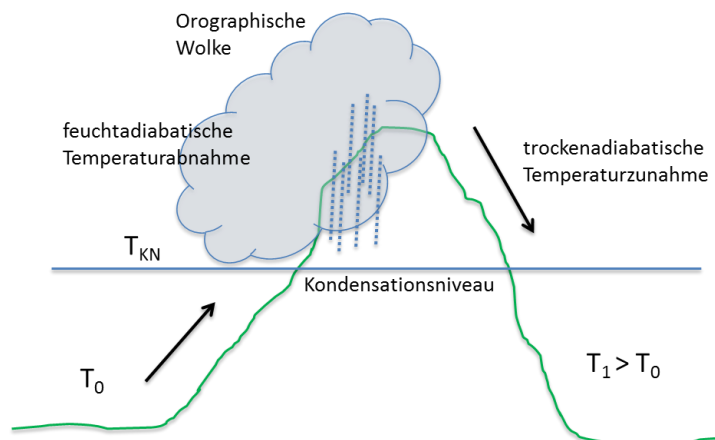


Abb. 1.2: Schema zur Bildung einer orographischen Wolke

Durch einsetzenden Niederschlag an der Luvseite des Gebirges wird der Luft ein Teil des Wassers entzogen. Nachdem das Luftpaket den Gebirgskamm passiert hat, beginnt es an der Leeseite feuchtadiabatisch abzusinken, bis das verbliebene Flüssigwasser verdunstet ist. Insgesamt wird ein trockenadiabatischer Abstieg angenommen, der zu einer schnelleren Temperaturänderung und somit zu einer höheren Temperatur T_1 als der Ausgangstemperatur T_0 im Luv des Gebirges führt (Föhnwind).

Wolken bedecken ca. 50% der Erdoberfläche und befinden sich hauptsächlich in den unteren 6 km der Troposphäre (Herrmann et al., 2007). Die in Wolken ablaufenden Prozesse tragen in relevantem Ausmaß zu chemischen Umsetzungen bei, da die Reaktionsgeschwindigkeiten in der flüssigen Phase signifikant höher sind als in der Gasphase.

Orographische Wolken können durch bodengebundene Feldexperimente untersucht werden, um die Wolkenbildung sowie chemische Prozesse in Wolken abhängig von meteorologischen Parametern besser zu verstehen und multiphasenchemische Modelle zu validieren. Derartige Experimente wurden bereits im Jahr 1990 am Kleinen Feldberg im Taunus bei Frankfurt am Main (Wobrock et al., 1994; Fuzzi, 1994a), 1993 am Great Dun Fell in England (Fuzzi, 1997; Choularton et al., 1997), 1997 auf Teneriffa (ACE-2 HILLCLOUD; Bower et al., 2000; Raes et al., 2000) sowie zwischen 2001 und 2002 auf der Schmücke im Thüringer Wald durchgeführt (FEBUKO; Herrmann und Wolke, 2005; Herrmann et al., 2005). Die hier besprochene HCCT Kampagne im Jahr 2010 ist ein Nachfolgeprojekt von FEBUKO und fand ebenfalls auf der Schmücke statt.

Quellen und Eigenschaften von CCN

Die Fähigkeit eines Partikels als CCN zu dienen, wird von vielfältigen Faktoren beeinflusst. Ausschlaggebend sind die chemische Zusammensetzung sowie die Größe eines Aerosolpartikels. Das Zusammenwirken dieser beiden Eigenschaften ist noch nicht vollständig verstanden. Partikel gleicher Größe mit verschiedenen Anteilen an löslicher Substanz können unterschiedliche Verhalten im Anwachsen zu einem Tropfen zeigen

(Svenningsson et al., 1994; McFiggans et al., 2006; Dusek et al., 2006b). Lösliche Partikel werden im Vergleich zu unlöslichen oder Mischpartikeln bevorzugt aktiviert (Hallberg et al., 1994a; Petters und Kreidenweis, 2007). Dabei gilt, je höher der Anteil löslicher Substanz des Partikels ist, desto wahrscheinlicher ist es CCN-aktiv (Gunthe et al., 2009; Rose et al., 2011; Henning et al., 2010). Generell kann die Aufnahme von löslichen Gasen, vor allem Salpetersäure (HNO_3), Ammoniak (NH_3) und Salzsäure (HCl), in den entstehenden Tropfen durch Beigabe löslicher Substanz das Tropfenwachstum erleichtern (Kulmala et al., 1993; Kulmala et al., 1998; Hegg, 2000). Die Zusammenhänge der genannten Faktoren, die die CCN-Aktivität beeinflussen, sind für lösliche anorganische Partikel weitgehend erforscht. Natriumchlorid- (NaCl) sowie Ammoniumsulfatpartikel ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) sind sehr effektive CCN (Cruz und Pandis, 1997; Rose et al., 2008). Dagegen sind organische Aerosole weniger wirksam und deren Fähigkeit als CCN zu dienen, ist noch nicht vollständig verstanden. Einerseits können organische Verbindungen die CCN-Aktivität von Partikeln erhöhen, wie beispielsweise durch Beitrag löslicher Substanz, Erhöhung der Hygroskopizität oder Reduzierung der Oberflächenspannung (Kanakidou et al., 2005). Andererseits ist aber auch eine Verzögerung des Tropfenwachstums aufgrund schlecht löslicher Substanz oder der Bildung von hydrophoben Filmen auf der Oberfläche möglich. Sogar im Fall von nicht löslichen Partikeln beeinflussen deren Form und die Benetzbarkeit, ob ein Partikel als CCN dienen kann. Aufgrund dieser vielfältigen Faktoren, die die CCN-Aktivität beeinflussen, gibt es keinen bestimmten Partikeltyp oder eine bestimmte Quelle für CCN (Andreae und Rosenfeld, 2008). Diese sind eine variable Untermenge des Umgebungsaerosols und die verschiedenen Möglichkeiten die chemische Zusammensetzung zu verändern, können in realistischen Aerosolmischungen auch einander entgegengerichtete Effekte bezüglich der CCN-Fähigkeit haben (Ervens et al., 2005). Im Fall von organischen Aerosolen zeigten Jimenez et al. (2009), dass diese sich während ihrer Alterung durch atmosphärische Prozesse in ihren physikalischen sowie chemischen Eigenschaften (Größe, Oxidationsstufe, Hygroskopizität, Flüchtigkeit, molekulare Masse) derart ähnlich werden, sodass auf eine vergleichbare CCN-Aktivität gealterter organischer Aerosole unabhängig von ihrer Quelle und ursprünglichen Substanz geschlossen werden kann.

Neben der chemischen Zusammensetzung ist auch die Partikelgröße für die CCN-Aktivität von Bedeutung. Es konnte in einigen Studien gezeigt werden, dass diese der dominierende Faktor für die Fähigkeit eines Partikels als CCN zu fungieren sein kann (Dusek et al., 2006a; McFiggans et al., 2006; Zelenyuk et al., 2010).

Lebenszyklus von Wolken

Entsteht eine Wolke, wird nur ein Teil des Aerosols aktiviert und bildet Wolkentropfen (Partikel auswaschen – *nucleation scavenging*), während die restlichen Partikel als interstitielle Partikel zwischen den Tropfen erhalten bleiben (Abbildung 1.3). Wolkensysteme können über viele Stunden bis zu einigen Tagen existieren und in diesem Zeitraum bis zu mehreren hundert Kilometern zurücklegen. Während des Lebenszyklus eines Luftpakets in der Wolke können sich die Größenverteilung sowie die chemische

Zusammensetzung der Aerosolpopulation durch zahlreiche Prozesse ändern. Neben der Aufnahme von Gasmolekülen (SO_2 , NH_3 , HNO_3), finden in der Flüssigphase des Tropfens chemische Reaktionen (z.B. SO_2 -Oxidation) oder Einstellung von Säure-Base-Gleichgewichten statt. Zusätzlich sind heterogene Reaktionen zwischen Wolkenwasser und Partikelphase möglich. Durch die multiphasenchemischen Prozesse ändern sich die Eigenschaften des ursprünglichen Aerosolpartikels wie Azidität, Oxidationspotential und die Klimawirksamkeit (Herrmann et al., 2007; Pöschl, 2005).

Innerhalb der Wolke kommt es zusätzlich zu Kollisionen von Wolkentropfen untereinander oder mit interstitiellen Partikeln (*in-cloud scavenging*; Pruppacher und Klett, 1997). Darüber hinaus können während der Lebensdauer einer Wolke mehrere Wolkenzyklen aus Verdampfungs- und Rekondensationsprozessen durchlaufen werden. Im Fall von Regen können die Regentropfen sowohl innerhalb als auch unterhalb der Wolke mit Aerosolpartikeln wechselwirken und diese durch nasse Deposition aus der Atmosphäre auswaschen. Die beschriebenen wolkenzyklischen Prozesse sind in Abbildung 1.3 zusammengefasst dargestellt.

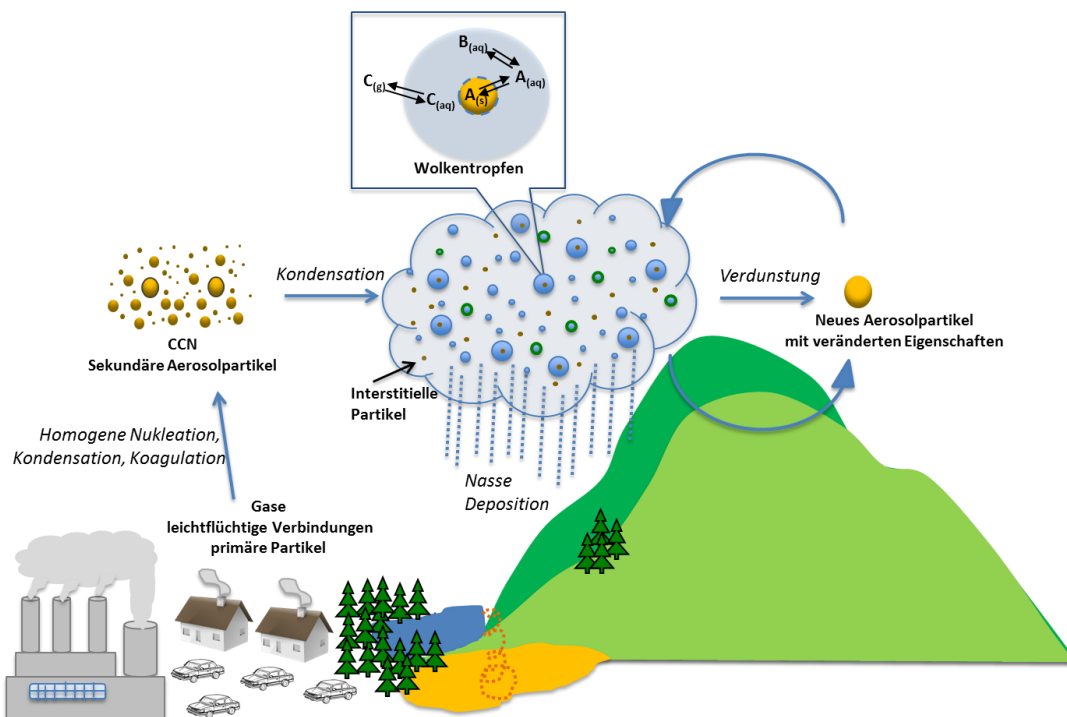


Abbildung 1.3: Übersicht über die Quellen und Entstehungsprozesse von Aerosolpartikeln bzw. CCN sowie wolkenzyklische Prozesse im kontinentalen Regime der freien Troposphäre. Primäre Aerosolpartikel aus natürlichen und anthropogenen Quellen werden durch Kondensation von Gasphasenmolekülen oder durch Koagulation der Partikel miteinander in sekundäre Aerosolpartikel umgewandelt. A, B und C repräsentieren chemische Verbindungen und die Phasengleichgewichte.

1.3 Überblick über Feldexperimente orographischer Wolken

Wie bereits erwähnt, wurden bisher mehrere Feldexperimente auf Basis von Wolkenbildung an Gebirgskämmen durchgeführt. Bevor auf die einzelnen Messkampagnen und ihre Ergebnisse eingegangen wird, werden die Zielsetzungen der Kampagnen übergreifend dargestellt. Neben physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wolken soll untersucht werden, welche Partikel CCN-Aktivität besitzen und wie diese sich von interstitiellen Partikeln unterscheiden. Des Weiteren werden in der Wolke ablaufende Prozesse charakterisiert bzw. untersucht, wie sich Luftmassen beim Passieren der Wolke verändern. Schließlich erfolgt die Evaluierung multiphasenchemischer Modelle.

Eines der ersten Feldexperimente dieser Art fand 1990 auf dem Kleinen Feldberg im Taunus bei Frankfurt am Main statt (Wobrock et al., 1994, Fuzzi et al., 1994a). Besonderer Fokus lag auf der Konzentration und Verteilung von Schadstoffen in der Gas- und Aerosolphase sowie im Wolkenwasser. Wolkenresiduen und interstitielle Wolkenpartikel wurden mittels Filterproben hinsichtlich des Gehalts an Schwefel und elementarem Kohlenstoff (*elemental carbon* - EC) untersucht und es zeigte sich, dass Schwefel einen größeren Masseanteil in Wolkenresiduen aufweist als EC (Hallberg et al., 1994a). Darüber hinaus bestanden Wolkenresiduen zur Mehrzahl aus löslichen Partikeln, während unlösliche als interstitielle Partikel verblieben. Generell wurde wenig NH_3 innerhalb des Wolkensystems beobachtet, so dass die Aufnahme von HNO_3 zu erhöhter Azidität führt. Dieses wird entweder direkt aus der Luft aufgenommen oder entsteht durch heterogene Reaktion basierend auf der Oxidation von Stickstoffdioxid (NO_2) mit Ozon (O_3) (Fuzzi et al., 1994b). Die Verteilung des Aerosols im Wolkensystem konnte hauptsächlich durch *nucleation scavenging* und Eintragen von Umgebungsluft in die Wolke (*entrainment*) erklärt werden (Hallberg et al., 1994b), da beispielweise die SO_2 -Oxidation durch Mangel an Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und zu niedrigem pH-Wert gehemmt war. Dies konnte somit nicht Ursache für das nachgewiesene Sulfat im Wolkenwasser sein.

Während des Great Dun Fell Experiments im Jahr 1993 in England (Fuzzi, 1997; Choulaton et al., 1997) konnte beobachtet werden, dass die Sulfatkonzentration im Aerosol beim Passieren der orographischen Wolke steigt (Laj et al., 1997a). Damit verbunden war ebenfalls ein Anstieg von Ammonium (NH_4^+) durch die Neutralisationsreaktion mit NH_3 . Die erhöhte Sulfatkonzentration ließ sich auf die Oxidation von SO_2 mit hauptsächlich H_2O_2 sowie in geringerem Ausmaß durch O_3 im Wolkenwasser erklären (Bower et al., 1997; Laj et al., 1997b). Neben dem Abbau von SO_2 und H_2O_2 wurde letzteres auch, verbunden mit der Bildung von Ameisensäure (HCOOH), neu gebildet (Laj et al., 1997b). Des Weiteren konnten zwar nur geringe Konzentrationen von Eisen und Kupfer in Wolkenwasser bestimmt werden, diese ließen aber einen Einfluss auf die Bildung und den Abbau von Photooxidantien und Schadstoffen erkennen (Sedlak et al., 1997).

Während der ACE-2 HILLCLOUD (*The 2nd Aerosol Characterisation Experiment*) Kampagne im Jahr 1997 in Teneriffa wurde die Entwicklung orographischer Wolken in maritimer Umgebung untersucht (Bower et al., 2000). Auf diese Weise konnte der Einfluss

von sauberen maritimen Luftmassen mit sauberen kontinentalen verglichen werden. Letztere, von Europa kommend, zeigten besonders hohe Tropfenanzahlkonzentrationen von bis zu 3000 cm^{-3} innerhalb der Wolke (Martinsson et al., 2000). Für Partikeldurchmesser zwischen 30 nm und 100 nm konnte für eher unverschmutzte Luftmassen Aerosolwachstum innerhalb der Wolke beobachtet werden. Dies wurde auf chemische Prozesse wie die Aufnahme der Gase HCl, NH_3 und HNO_3 sowie die Oxidation von SO_2 durch H_2O_2 zurückgeführt. Modellrechnungen, die gute Übereinstimmungen mit den Beobachtungen zeigten, schreiben letzterer Reaktion nur einen geringen Beitrag zu (Flynn et al., 2000). Das Vorhandensein der löslichen Gase HCl, HNO_3 und NH_3 wurde durch Ausgasen (Milford et al., 2000; Flynn et al., 2000) aus Seesalzpartikeln bzw. gealterten, nitratreichen Aerosolen erklärt, so dass eine Umverteilung der Substanzen von größeren zu kleineren Partikeln stattfindet.

Bereits 2001 und 2002 fanden auf der Schmücke im Thüringer Wald Experimente im Rahmen der Messkampagne FEBUKO (*Field Investigations of Budgets and Conversions of Particle Phase Organics in Tropospheric Cloud Processes*) statt (Herrmann et al., 2005). Wie erwartet, stieg die Fraktion der Partikel, die Wolkentropfen bildeten, mit der Partikelgröße sowie dem löslichen Volumenanteil der Partikel an (Mertes et al., 2005a). Innerhalb des interstitiellen Aerosols hingegen waren Partikel enthalten, die nach der Köhlertheorie aktiviert werden sollten. Als Erklärung wurden hydrophobe Oberflächenfilme aus organischen Substanzen vorgeschlagen. Weiterhin wurde eine Massenzunahme für Partikel mit einem Durchmesser zwischen 60 nm und 300 nm innerhalb der Wolke beobachtet (Mertes et al., 2005b) sowie ein Konzentrationsanstieg von Sulfat und Ammonium für Partikel mit einer Größe bis 140 nm nach Passieren der Wolke (Brüggemann et al., 2005). Dies wurde auf die Oxidation von SO_2 in der Flüssigphase oder der Aufnahme von NH_3 und HNO_3 zurückgeführt. Mithilfe von Modellrechnungen konnte gezeigt werden, dass dies hauptsächlich durch die Aufnahme von HNO_3 zu erklären ist (Tilgner et al., 2005).

Diese Experimente zeigen, dass unterschiedlichste Prozesse, abhängig von Eigenschaften der Luftmassen sowie meteorologische Bedingungen, innerhalb der Wolke ablaufen können. Mithilfe der jetzt verfügbaren Messmethoden (z. B. Massenspektrometrie), lassen sich diese Prozesse genauer untersuchen.

1.4 Einzelpartikel-Massenspektrometrie

Die Einzelpartikel-Massenspektrometrie ist eine Echtzeit-Methode, mit der die chemische Zusammensetzung sowie die Partikelgröße einzelner Aerosolpartikel direkt aus der Umgebungsluft analysiert werden können. Daher erlaubt sie eine schnelle Analyse innerhalb weniger Millisekunden. Dies hat den Vorteil, dass die Möglichkeit von Verunreinigungen der Probe während der Probenahme oder als Folge der Aufbewahrung sowie Messartefakte eingeschränkt wird. Des Weiteren bietet die Methode eine hohe Sensitivität. Die Menge an Analyt in Partikeln mit einer Größe im Submikrometerbereich ist so gering (einige Femtogramm), dass entweder nicht genug Masse für chemische Verfahren zur Verfügung steht oder die Nachweisgrenze vieler analytischer Methoden unterschritten wird (Murphy, 2007a). Weiterhin bietet die Methode der Einzelpartikel-Massenspektrometrie eine hohe Zeitauflösung (< 1 s), was die Aufnahme großer Datenmengen begünstigt und die Erhebung von Partikelstatistiken ermöglicht. Die Analyse von Einzelpartikeln erlaubt es, zwischen intern und extern gemischten Aerosolpartikeln zu unterscheiden. Im Fall von intern gemischten Partikeln kann man anhand der detektierten Ionen Rückschlüsse auf mögliche abgelaufene chemische Reaktionen schließen. Darüber hinaus können anhand der chemischen Zusammensetzung zusammen mit Informationen der Luftmassenherkunft des Aerosols mögliche Quellen identifiziert werden (Kulkarni et al., 2011).

Der Aufbau eines Einzelpartikel-Massenspektrometers lässt sich in vier Einheiten gliedern:

- I. Das Einlasssystem dient zur Überführung des Aerosols von der natürlichen Umgebung in die Vakuumkammer. Dabei wird die Gasphase entfernt und ein fokussierter Partikelstrahl geformt.
- II. Die Detektionseinheit liefert die Fluggeschwindigkeit der Partikel, aus der die Partikelgröße sowie der Ablationszeitpunkt bestimmt werden.
- III. Durch einen ausgelösten Laserpuls erfolgt die Verdampfung und Ionisierung der Partikel (LDI - Laserdesorption und -ionisation).
- IV. Schließlich erfolgt die Analyse des Masse-zu-Ladungsverhältnisses (m/z) der Ionen mithilfe eines Massenspektrometers.

Eine Vielzahl an Einzelpartikel-Massenspektrometern wurde bereits entwickelt und in der Literatur beschrieben. Neben dem früher kommerziell erhältlichen ATOFMS (*Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer*; Gard et al., 1997) der Firma TSI Inc., gibt es weitere, wie das PALMS (*Particle Analysis by Mass Spectrometry*; Murphy und Thomson, 1995) oder SPLAT (*Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer*; Zelenyuk und Imre, 2005). Weiter entwickelte Versionen dieser drei Modelle, das A-ATOFMS (Pratt et al., 2009a), das Nachfolgemodell des PALMS (Cziczo et al., 2006) sowie das SPLAT II (Zelenyuk et al., 2009) sind ebenso wie das ALABAMA für Flugzeugmessungen geeignet. Darüber hinaus sind das von Hinz et al. (1994) entwickelte LAMPAS (*Laser Mass Analysis*

of Particles in the Airborne State), das SPASS (*Single Particle Analysis and Sizing System*; Erdmann et al., 2005) und das RSMS (*Rapid Single Particle Mass Spectrometry*, Carson et al., 1995; Mallina et al., 2000) bekannt. Die entwickelten Einzelpartikel-Massenspektrometer unterscheiden sich teilweise im Aufbau sowie in einzelnen Komponenten, worauf im Folgenden eingegangen wird. Eine detaillierte Übersicht über Einzelpartikel-Aerosolmassenspektrometer sind in Kulkarni et al. (2011) oder Pratt und Prather (2012) zu finden.

Das Einlasssystem hat neben der Druckreduzierung vom Umgebungsdruck auf das zum Betreiben des Massenspektrometers notwendige Hochvakuum die Aufgabe, einen schmalen Partikelstrahl mit möglichst geringer Divergenz zu bilden. Darüber hinaus ist eine hohe Transferrate der Partikel eines breiten Größenbereichs (Partikeldurchmesser von etwa 100 nm bis einige Mikrometer) und unabhängig von ihrer Form erstrebenswert. Dafür hat sich weitgehend, abgesehen vom LAMPAS, welches eine Düse verwendet, die Verwendung von aerodynamischen Linsen durchgesetzt. Eine derartige Linse wird auch im ALABAMA eingesetzt (siehe Abschnitt 2.1.1). Die aerodynamische Linse besteht aus aufeinander folgenden Lochblenden abnehmender Durchmesser. Vor einer Blende ändert sich die Richtung des Gasstroms zur Mittelachse hin, dem die Partikel folgen. Aufgrund ihrer größeren Trägheit im Vergleich zum Gas können die Partikel dem schnellen Richtungswechsel des Gases nach dem Passieren der Lochblende nicht folgen. Sie verbleiben auf einer Stromlinie näher der Mittelachse, während das Gas seinen ursprünglichen Abstand zur Mittelachse einnimmt. Am Ausgang der Linse erfahren die Partikel durch den Druckgradienten an der letzten Blende eine größenabhängige Beschleunigung.

Zur Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit wird das Streulichtsignal der Partikel beim Durchqueren zweier Laserstrahlen in definiertem Abstand gemessen. Über die gemessene Flugzeit zwischen den Lasern und die bekannte Strecke erhält man die Fluggeschwindigkeit. Ein Nachteil dieser Methode ist die Abhängigkeit der Streulichtintensität von Partikeldurchmesser (Hinz und Spengler, 2007; Cross et al., 2007), -form und Brechungseigenschaften (Kulkarni et al., 2011). Partikel, die kleiner als die Laserwellenlänge sind, sind schwer detektierbar, so dass sich für Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 200 nm der Effekt der Größe, der Zusammensetzung (Kane und Johnston, 2000) und der Form (Zelenyuk et al., 2009) stärker bemerkbar macht. Die Anwendung ist somit auf eine untere Grenze des Partikeldurchmessers von ca. 100 nm begrenzt (Hinz und Spengler, 2007). Für die meisten Einzelpartikel-Massenspektrometer werden für beide Laserstrahlen kontinuierliche Laser der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm verwendet. Es lassen sich aber auch verschiedene Wellenlängen für die Laser verwenden, wie zum Beispiel $\lambda = 488$ nm für den ersten und $\lambda = 514$ nm für den zweiten Detektionslaser wie beim SPASS. Klimach (2012) konnte zeigen, dass eine Laserwellenlänge von $\lambda = 405$ nm eine bessere Detektionseffizienz ermöglicht, verglichen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532$ nm. Durch diese Wellenlänge lassen sich biologische Partikel zu Fluoreszenz anregen

und anhand der zusätzlichen Detektion des Fluoreszenzsignals eines detektierten Partikels können so biologische Partikel identifiziert werden (Struckmeier, 2013).

Zur chemischen Analyse werden die Partikel verdampft und die entstehenden Atome und Moleküle ionisiert. Um einzelne Partikel definiert analysieren zu können, wird eine gepulste Ionisationsmethode mit Pulsdauern von wenigen Nanosekunden verwendet, die mit der Ankunft des Partikels in der Ionisationsregion gekoppelt ist. Die Verdampfung und Ionisierung kann simultan in einem Schritt erfolgen oder in zwei getrennten Schritten. Für die letztere Methode wird typischerweise ein Infrarot-Laser (CO_2 , $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) zur Verdampfung und ein Ultraviolett-Laser (ArF, $\lambda = 193 \text{ nm}$) zur Ionisierung verwendet (Zelenyuk et al., 1999; Zelenyuk et al., 2009). Weniger aufwendig ist jedoch die simultane Methode. Verschiedene Ablationswellenlängen im UV-Bereich werden verwendet, wie z. B. $\lambda = 193 \text{ nm}$ (ArF - PALMS, RSMS), $\lambda = 266 \text{ nm}$ (frequenzvervierfacher Nd:YAG Laser - ATOFMS, SPASS, ALABAMA) oder $\lambda = 337 \text{ nm}$ (Stickstofflaser – LAMPAS). Daraus resultieren unterschiedliche Photonenenergien, die auf die Probe einwirken. Je kleiner die Wellenlänge ist, desto größer ist die Energie pro Photon, die für die Bindungsbrechung und Ionisierung des Feststoffs zur Verfügung steht. Es konnte gezeigt werden, dass daher größere Wellenlängen eine geringere Fragmentierung bei der Laserablation bewirken (Russo et al., 2002; Gonzales et al., 2002) und im Fall organischer Komponenten mehr Aufschluss über die Molekülstruktur bieten (Roth, 2009). Darüber hinaus muss bei der Ionisationsmethode der Laserablation berücksichtigt werden, dass Variationen in den Massenspektren gleichartiger Partikel auftreten. Dies lässt sich neben dem gaußförmigen Laserstrahlprofil und dem Auftreten von „Hot Spots“ (Stellen größerer Energie, Wenzel und Prather, 2004) durch Matrixeffekte erklären, die durch Ladungs- sowie Protonentransferreaktionen in der entstehenden Ablationswolke bedingt sind (Reilly et al., 2000; Reinard und Johnston, 2008). Ein weiterer Aspekt ist, dass Substanzen mit niedrigem Ionisationspotential (beispielsweise Natrium und Kalium) besser ionisiert werden und überproportional in den Massenspektren vorhanden sind, verglichen mit schlecht ionisierbaren Stoffen. Auch der Wassergehalt der Partikel hat Einfluss auf die Ionisierung. Je größer dieser ist, desto höher ist der Schwellwert für die benötigte Energiedichte (Neubauer et al., 1997). Die genannten nichtlinearen Einflüsse auf den Ionisationsprozess verschlechtern die Reproduzierbarkeit, weshalb die Methode nicht als quantitative Methode geeignet ist.

Zur Detektion der entstandenen Ionen wird bei einigen Instrumenten ein monopolares Massenspektrometer verwendet (PALMS, SPLAT, RSMS). Dies hat den Nachteil, dass nur eine Polarität für jedes Partikel erhalten wird. Die Verwendung von bipolaren Massenspektrometern (ATOFMS, ALABAMA, LAMPAS, SPASS) erlaubt die simultane Detektion beider Polaritäten, was sehr viel mehr Information liefert, da beispielsweise Nitrat und Sulfat als wichtige anorganische Aerosolbestandteile nur in den negativen Massenspektren eindeutig identifiziert werden können.

Das in dieser Arbeit verwendete ALABAMA wurde ursprünglich für flugzeuggetragene Messungen entwickelt und unter anderem für die Charakterisierung von Aerosol in der

planetaren Grenzschicht über der Megastadt Paris im Rahmen der Messkampagne MEGAPOLI im Jahr 2009 auf einem Flugzeug eingesetzt (Brands et al., 2011). Neben Untersuchungen des Einflusses atmosphärischer Prozesse auf das Aerosol lässt sich anhand von Flugzeugmessungen auch der Einfluss des Aerosols auf die Wolkenbildung und die Eignung von Partikeln als CCN in ihrer natürlichen Umgebung erforschen. Durch alternierende Flugprofile außerhalb und innerhalb der Wolke ist die Charakterisierung von CCN (Zelenyuk et al., 2010; Pratt et al., 2010) und Eiskeimen (Cziczo et al., 2013) mithilfe eines CVI (*counterflow virtual impactor*, siehe Kapitel 2.3.2) als Einlasssystem möglich. Darüber hinaus lassen sich mittels Flugzeugmessungen Vertikalprofile verschiedener Partikeltypen für die Troposphäre (Froyd et al., 2009; Pratt und Prather, 2010; Murphy et al., 2007b) und Stratosphäre analysieren (Murphy et al., 1998).

1.5 Auswertemethoden in der Einzelpartikel-Massenspektrometrie

Atmosphärische Aerosolpartikel können aus vielfältigen Verbindungen bestehen, so dass die resultierenden Massenspektren eine Mischung verschiedener Komponenten wiedergeben kann. Da die Messmethode keine quantitative Aussage liefert, werden Datensätze durch das Gruppieren ähnlicher Einzelpartikelmassenspektren vereinfacht. Die resultierenden Gruppen („*cluster*“) werden anschließend Partikeltypen zugeordnet, die die Aerosolzusammensetzung charakterisieren. Hochfrequente Datenaufnahmesysteme ermöglichen einen hohen Datendurchsatz, so dass unter optimalen Bedingungen tausende von Einzelpartikelspektren pro Tag erhalten werden können. Beispielsweise wurden mit dem SPLAT II drei Millionen Massenspektren in 100 Flugstunden während der ISDAC Kampagne (*Indirect and Semi-direct Aerosol Campaign*) (Zelenyuk et al., 2010) erhalten. Auch mit dem ALABAMA wurden ca. 250 000 Einzelpartikelspektren während HCCT aufgenommen, so dass eine manuelle Analyse der Daten nicht mehr praktikabel ist. Um nützliche Informationen aus einem Datensatz zu erhalten, wird daher ein automatisches Verfahren benötigt, das ähnliche Einzelpartikelspektren effizient und zuverlässig in *Cluster* klassifiziert. Dies wird versucht, mithilfe von mathematischen Algorithmen zu realisieren.

Zu Beginn erfolgt die Bestimmung von Referenz*clustern*, die durch ein vom Benutzer ausgewähltes oder zufällig bestimmtes Massenspektrum repräsentiert werden, und deren Anzahl. Die Ähnlichkeit zwischen Massenspektrum und Referenz wird durch den vorgegebenen Abstandsparameter (z. B. euklidischer Abstand oder Korrelation) wiedergegeben. Jedes Einzelpartikelmassenspektrum wird entsprechend des Abstandsparameters dem Referenz*cluster* mit der größten Ähnlichkeit bzw. dem kleinsten Abstand zugeordnet. Aus den zugeordneten Spektren werden die neuen Referenz*cluster* berechnet. Anschließend wird jedes Massenspektrum mit den aktualisierten *Clusterzentren* verglichen und dem nun ähnlichsten zugeordnet. Dieser Vorgang wird in einem iterativen Verfahren so lange wiederholt, bis das Abbruchkriterium erreicht wird und die endgültigen *Cluster* mit geringer Varianz vorliegen. Tabelle 1.1 zeigt, dass für die Datenauswertung der verschiedenen Einzelpartikel-Massenspektrometer vielfältige *Clusteralgorithmen* verwendet werden.

Die genaue Funktionsweise der Algorithmen *k-means* und *fuzzy c-means* ist in Abschnitt 3.1.3 beschrieben. An dieser Stelle wird daher nur auf grundlegende Unterschiede der aufgeführten Algorithmen eingegangen.

Beim *k-means* Algorithmus (Hartigan und Wong, 1979) wird die Anzahl *k* an zu findenden *Clustern* vorgegeben. Die Einzelpartikelmassenspektren werden mit den definierten Referenzen verglichen und dem mit der höchsten Ähnlichkeit (hier geringster euklidischer Abstand) zugeordnet. Für jeden *Cluster* wird daraufhin ein neues mittleres Massenspektrum aus allen zugeordneten Einzelpartikelmassenspektren des Durchlaufs berechnet. Dies wird solange durchgeführt, bis sich die Zuteilung der Massenspektren zu den jeweiligen *Clustern* bei aufeinander folgenden Durchläufen nicht mehr ändert.

Tabelle 1.1: Übersicht verwendeter Algorithmen für die Datenauswertung in der Einzelpartikel-Massenspektrometrie

Einzelpartikel-Massenspektrometer	Algorithmus	Programmiersprache	Referenz
ATOFMS	ART-2a	MATLAB	Song et al., 1999
RSMS	ART-2a	C++	Phares et al., 2001
SPLAT	<i>k-means</i>	n.a.	Zelenyuk et al., 2006
SPASS	<i>k-means</i>	MATLAB	Erdmann et al., 2005
LAMPAS	<i>fuzzy c-means</i>	MATLAB	Hinz et al., 1999
PALMS	Hierarchisches <i>Clustern</i>	IDL	Murphy et al., 2003

Der ART-2a (*adaptive resonance theory*) Algorithmus (Carpenter et al., 1991; Song et al., 1999) beginnt mit dem ersten Einzelpartikelmassenspektrum als *Cluster (weight vector)*. Jedes Massenspektrum wird mit dem *Cluster* verglichen und nur zugeordnet, wenn der Wert einen vorgegebenen Grenzwert (*vigilance factor*) überschreitet. Ist dies nicht der Fall, wird das Partikelspektrum als bisher nicht identifizierter *Cluster* eingestuft und als neuer *Clustertyp* hinzugefügt. Jedes Spektrum wird mit allen resultierenden *Clustern* verglichen und dem der höchsten Ähnlichkeit zugewiesen. Nach der Zuordnung zu einem *Cluster* wird das hinzugefügte Massenspektrum nur zu einem bestimmten Anteil (*learning rate*) in das bisherige *Clusterspektrum* eingerechnet. Der Algorithmus wird meistens durch die Begrenzung an Iterationen abgebrochen.

Auch beim *fuzzy c-means* Algorithmus (Bezdek et al., 1984) ist eine Mindestähnlichkeit zu einem *Cluster* vorgegeben. Wird diese nicht erfüllt, wird das Einzelpartikelmassenspektrum aussortiert. Bei diesem Algorithmus kann ein Einzelpartikelspektrum mehreren *Clustern* teilweise zugeordnet werden. Die Zugehörigkeit (*membership*) zu jedem *Cluster* wird durch einen Wert zwischen null und eins beschrieben (null – nicht ähnlich, eins – identisch). Die Summe aller Zugehörigkeiten ergibt eins. Das Spektrum wird dann dem *Cluster* mit der größten *membership* zugeordnet und ein neues gemitteltes *Clusterspektrum* aus allen zugeordneten Partikelspektren gebildet.

Beim hierarchischen *Clustern* (Murphy et al., 2003) repräsentiert jedes Einzelpartikelmassenspektrum zu Beginn einen *Cluster*. Die beiden *Cluster*, die die größte Ähnlichkeit aufweisen, werden zusammengefasst und ein gemitteltes Massenspektrum des neuen *Clusters* berechnet. Auf diese Weise verringert sich die Anzahl der *Cluster*, bis das Abbruchkriterium erreicht ist.

Neben Unterschieden in der Durchführungsart weisen die aufgeführten Algorithmen auch Differenzen in den verwendeten Parametern wie der Normierungsart der Massenspektren, dem Abstandsparemeter oder dem Abbruchkriterium auf. Das Ergebnis eines *Clusterings* ist (auch bei Verwendung des gleichen Algorithmus) abhängig von den vorgegebenen Startwerten und eingestellten Parametern, die vom Benutzer ausgewählt werden.

Aufgrund der Tatsache, dass die verschiedenen Instrumente kein Standarddatenformat für die Speicherung der Einzelpartikelmassenspektren verwenden, hat fast jede Forschungsgruppe ihre eigene Auswertesoftware entwickelt (Gross et al., 2010). Trotz der unterschiedlichen Eigenschaften der Programme beinhalten sie grundsätzlich die gleichen Anwendungen. Die relevantesten sind das Gruppieren der Massenspektren mithilfe eines Algorithmus (oder Abgleich mit einer Datenbank), die Berechnung der Größenverteilung, das Erstellen von Zeitreihen, die Visualisierung der Daten sowie Vergleiche mit Daten anderer Messinstrumente. In Gross et al. (2010) wird eine weiterentwickelte Version der Software „Enchilada“ (*Environmental Chemistry through Intelligent Atmospheric Data Analysis*) vorgestellt. Diese bietet neben der Möglichkeit Daten verschiedener Einzelpartikelmassenspektrometer zu analysieren auch die Anwendung vielfältiger Algorithmen an.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Das Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA

2.1.1 Aufbau

Das Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA wurde am Max-Planck-Institut (MPI) für Chemie in Mainz gebaut. Die Charakterisierung des Instruments und die ausführliche Beschreibung der einzelnen Komponenten lassen sich in Brands (2009) und Brands et al. (2011) finden. Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau des Instruments. Die Partikel werden mithilfe einer aerodynamischen Linse nach Liu (Liu et al., 1995a,b; Liu et al., 2007) aus der Umgebungsluft in das Vakuumsystem überführt. Mittels einer vorangestellten kritischen Düse (100 μm) wird der Fluss in das Instrument auf 80 cm^3/min begrenzt. Darüber hinaus wird bei Normaldruck der Linsenvordruck auf 3,8 mbar reduziert. Dies gewährleistet den optimalen Betrieb der Liu-Linse, die für einen Druckbereich zwischen 0,5 mbar und 5 mbar in der Linse ausgelegt ist. Die aerodynamische Linse beinhaltet sechs Blenden mit zum Ausgang hin abnehmendem Durchmesser von 5 mm auf 3 mm und bietet eine Transmission größer als 90% für einen Partikelgrößenbereich zwischen etwa 150 nm und 400 nm, die für größere Partikel sehr schnell abnimmt (Liu et al., 2007).

Der fokussierte Partikelstrahl wird in das Vakuum der ersten Pumpstufe ($2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar) überführt. Durch den Druckabfall erfahren die Partikel eine Beschleunigung am Austritt der aerodynamischen Linse und erreichen ihre endgültige Geschwindigkeit, die von der Größe, der Form und der Dichte des Partikels abhängig ist. Die Umgebung der Partikel entspricht innerhalb und nach dem Verlassen der Linse dem freien molekularen Strömungsbereich. Das bedeutet, dass die Größe der Partikel kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle. Die Dichte sowie die Form der zu untersuchenden Partikel sind unbekannt. Daher wird der vakuum-aerodynamische Durchmesser (d_{va})

$$d_{va} = \frac{\rho_P \cdot d_{ve}}{\rho_0 \cdot \chi} \quad (2.1)$$

definiert (ρ_P - Partikeldichte, d_{ve} - volumenäquivalenter Partikeldurchmesser, ρ_0 - Standarddichte 1 g/cm^3 , χ - Formfaktor, für sphärische Partikel $\chi = 1$). Dieser ist dann äquivalent zu d_{ve} , wenn ein sphärisches Partikel mit der Dichte 1 g/cm^3 vorliegt, das somit die gleiche Geschwindigkeit bei der Expansion des Trägergases im molekularen Strömungsbereich erreicht (DeCarlo et al., 2004).

Anschließend gelangen die Partikel in die nächste Druckkammer. Dort wird der zum Betreiben des Massenspektrometers notwendige Druck von ca. $4 \cdot 10^{-6}$ mbar erzeugt. Die Partikel kreuzen zwei orthogonal zum Partikelstrahl angeordnete Neodym-Yttrium-Vanadat (Nd:YVO_4) Dauerstrichlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm. Der Laserfokus liegt dabei im ersten Brennpunkt eines elliptischen Spiegels. Das gestreute Licht eines Partikels wird mithilfe des Spiegels in einem großen Raumwinkelbereich (3° - 177°) erfasst und auf den

zweiten Brennpunkt reflektiert. An diesem befindet sich eine Lochblende mit dahinter angeordnetem Photomultiplier (*photo multiplier tube* - PMT), der das Streulicht detektiert. Gegenüber vom einfallenden Laserstrahl ist eine Lichtfalle angebracht, um Hintergrundstrahlung durch Reflexion oder Streuung zu minimieren sowie den verbleibenden Laserstrahl zu absorbieren. Des Weiteren befindet sich vor der Lichtfalle als auch vor der Lochblende ein Fenster mit Antireflexbeschichtung.

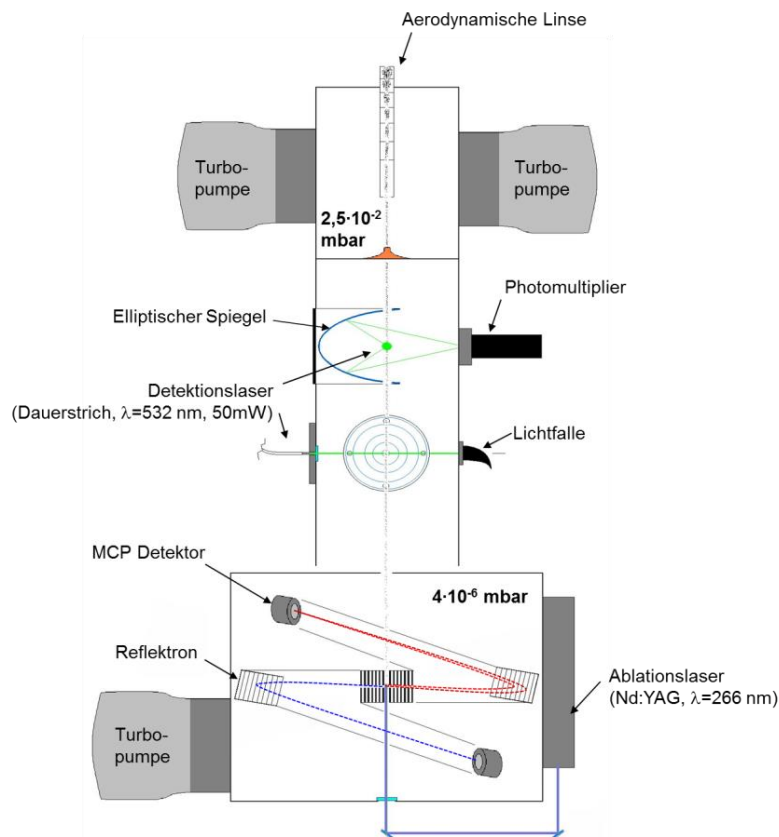


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des ALABAMA. Die gestrichelten Linien im Massenspektrometer beschreiben die Flugbahn der Ionen. In Rot ist das Prinzip des Reflektors verdeutlicht.[modifiziert nach (Brands, 2009)]

Aus der Zeitdifferenz zwischen den Streulichtsignalen der beiden Detektionslaser in bekanntem Abstand zueinander (7 cm) lassen sich die Partikelgeschwindigkeit sowie daraus d_{va} bestimmen. Da ebenfalls der Abstand zwischen dem zweiten Detektionslaser und der Ionisationsregion bekannt ist (11,5 cm), kann darüber hinaus der Zeitpunkt berechnet werden, an dem das Partikel die Ionisationsregion des Massenspektrometers (MS) erreicht. Durch einen gepulsten UV-Laser wird das Partikel dort in einem Schritt verdampft und ionisiert. Der verwendete Ablationslaser ist ein frequenzvervierfacher Nd:YAG-Laser der Wellenlänge 266 nm (Pulsenergie ca. 6 - 8 mJ, Pulsdauer 5,2 ns, maximale Frequenz 21 Hz).

Nicht jedes detektierte Partikel wird vom Ablationslaser ionisiert und erzeugt ein Massenspektrum. Das Verhältnis der ionisierten Partikel zur Gesamtzahl der detektierten Partikel ist die Ablationsrate.

Die simultane Massenanalyse der resultierenden positiven und negativen Ionen entsprechend ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) erfolgt mithilfe eines Z-ToF-MS (*time-of-flight*) der Firma ToFwerk AG (Thun, Schweiz). Durch anliegende Hochspannungen werden die Ionen in entgegengesetzte Flugröhren beschleunigt. Die erfahrene Beschleunigung und folglich die resultierende Geschwindigkeit, mit der die Ionen driften, ist abhängig von der Ionenmasse und -ladung. Bei gleicher Ladung erreichen kleinere Ionen somit schneller den Multikanalplattendetektor (*multi channel plate* - MCP). Das dort von den Ionen ausgelöste Elektronensignal wird mittels eines Szintillators in ein Photonensignal umgewandelt und anschließend von einem Photomultiplier detektiert. Das ermittelte Signal wird mit einem digitalen Oszilloskop der Datenerfassung aufgezeichnet und in Abhängigkeit der Ionenflugzeit gespeichert. Als definierter Startzeitpunkt wird der Laserpuls verwendet. Für die Flugzeit besteht ein proportionaler Zusammenhang zur Quadratwurzel von m/z mit den Parametern der Geradengleichung a und b über

$$t = a + b \cdot \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (2.2).$$

Mithilfe des Reflektors können Flugzeitunterschiede von Ionen eines m/z ausgeglichen werden. Diese basieren auf unterschiedlichen Beiträgen der anfänglichen kinetischen Energie während des Ionisationsprozesses. Das Reflekttron bremst die Ionen ab, lenkt sie um, und beschleunigt sie wieder in das Flugrohr. Schnellere Ionen benötigen eine längere Bremsstrecke (Abbildung 2.1, punktierte rote Linie). Auf diese Weise werden die Flugzeiten angeglichen und die Ionen erreichen gleichzeitig den Detektor. Dies verringert die Breite der Massenlinien und erhöht die Massenauflösung.

2.1.2 Bedienung mittels V25

Für die gesamte Prozesssteuerung des ALABAMA wird die elektronische Steuerungseinheit V25 (Eigenentwicklung des MPI für Chemie, Mainz) benutzt. Durch die Verwendung verschiedener Einsteckkarten können unterschiedliche Abläufe gesteuert werden.

Eine Aufgabe der V25 ist die Steuerung und Überwachung der Turbomolekularpumpen (Alcatel ATH 31+ und Pfeiffer HiPace 300, beide Pfeiffer Vacuum GmbH). Die Hochspannungsversorgung des Massenspektrometers sowie der PMTs wird von Hochspannungsmodulen der V25 verrichtet. Alternativ kann die Hochspannungsversorgung des Massenspektrometers auch mit einer extern angeschlossenen ToF-Hochspannungsversorgungsbox (ToF *power supply* – TPS, ToFwerk AG) ausgeführt werden. Abbildung 2.2 zeigt ein Schema der Prozesssteuerung mit der V25.

Die Triggereinheit ist ein Modul, das der Berechnung der Partikelflugzeit aus den detektierten Streulichtsignalen der PMTs und anschließendem Auslösen des Ablationslasers dient. Durch die Parameter der Triggereinheit können die maximale Ablationsfrequenz festgelegt (*GateSet*) oder die Auslösezeit des Lasers (*GateUpDiv*) variiert werden. Die Bezeichnung der Parameter und ihre Bedeutung sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Ein zu kleiner *GateSet*-Wert (70 ms entspricht 14 Hz) hatte während der HCCT Kampagne das Aussetzen des Ablationslasers zur Folge, so dass über Nacht der *GateSet*-Wert auf 500 ms (2 Hz) erhöht wurde. Im Verlauf der Kampagne konnte dieses Problem durch ein Laserüberwachungsprogramm behoben werden, das den Laser automatisch neu startet.

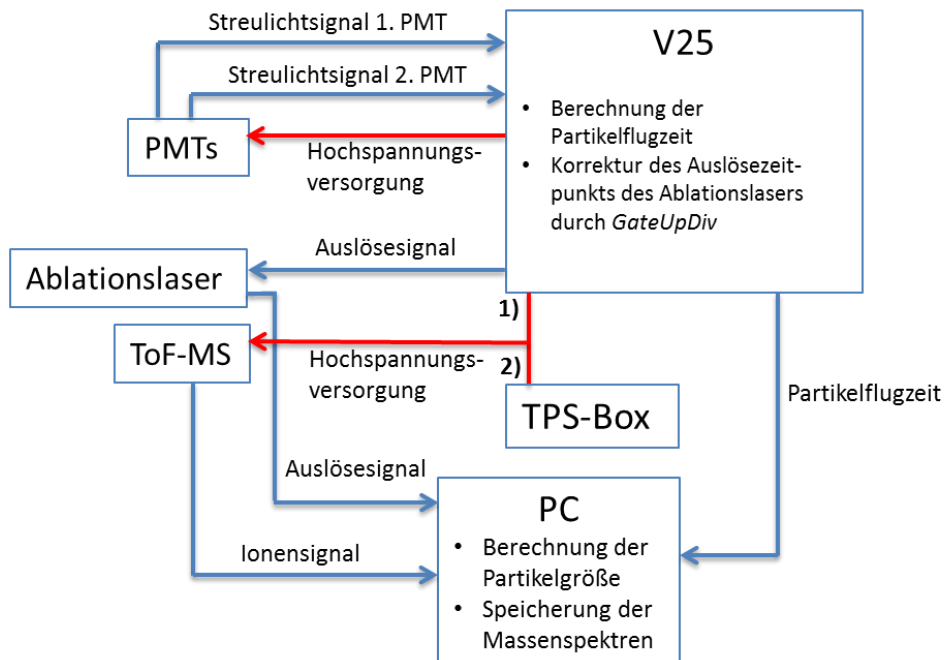


Abbildung 2.2: Schema der Prozesssteuerung des ALABAMA mit der V25. Dargestellt sind die Hochspannungsversorgungen (rote Pfeile), im Fall des ToF-MS durch die V25 (1) oder die TPS-Box (2), und die Prozesse des Triggermoduls (blaue Pfeile).

Tabelle 2.1:Übersicht der Parameter des Triggermoduls

Parameter	Beschreibung
<i>GateSet</i>	Zeitspanne in ms, in der ein Auslöseimpuls für den Ablationslaser erlaubt ist
<i>GateUpDiv</i>	Auslösezeitpunkt für den Ablationslaser; beschreibt das Verhältnis der Flugstrecken zwischen 2. Detektionslaser und Ionisationsregion sowie zwischen den Detektionslasern; optimal 53974
<i>Threshld0</i>	Schwellwert für das Partikelsignal am ersten PMT
<i>Threshld1</i>	Schwellwert für das Partikelsignal am zweiten PMT
<i>TriggerTmax</i>	Maximale Zeitspanne zwischen dem Partikelsignal am ersten und am zweiten Detektionslaser; als <i>UpCount</i> -Wert
<i>TriggerTmin</i>	Minimale Zeitspanne zwischen dem Partikelsignal am ersten und am zweiten Detektionslaser; als <i>UpCount</i> -Wert
<i>UpCounts</i>	Gemessene Flugzeit eines Partikels zwischen den beiden Detektionslasern in ns/40; 10000 - 23000 bei Normaldruck
<i>Counts0</i>	Gesamtzahl detektierter Partikel am ersten Laser im vorgegebenen <i>GateSet</i> -Intervall
<i>Counts1</i>	Gesamtzahl detektierter Partikel am zweiten Laser im vorgegebenen <i>GateSet</i> -Intervall

Der Prozessor hat eine Taktfrequenz von 25 MHz und erreicht eine Zeitauflösung von 40 ns. Der *UpCount*-Wert ergibt sich aus der gemessenen Flugzeit eines Partikels in ns dividiert durch die Zeitauflösung des Prozessors. Die eingestellten Parameter der Triggereinheit für die durchgeführten Messkampagnen sind im Anhang (Tab. A2.1) aufgelistet.

Die von der V25 berechnete Partikelflugzeit sowie das vom ToF-MS detektierte Ionensignal werden an den PC gesendet und dort in einer Datei gespeichert.

Für stationäre Messungen muss nicht notwendigerweise die V25 für die Hochspannungsversorgung verwendet werden. Da sich zu Beginn dieser Arbeit die Module für die Hochspannungen der negativen Ionen noch in der Entwicklung befanden und es sehr leicht zu elektrischen Überschlügen und Kurzschlüssen kam, wurde die externe TPS-Box verwendet. Im Fall von Flugzeugmessungen (z.B. VERDI) stellt sie jedoch keine Alternative dar, da sie sehr schwer und nicht in den Rahmen des Messinstruments integriert ist.

Es muss beachtet werden, dass die Staffelung der Spannungen der Detektoren im Massenspektrometer in der TPS-Box und der V25 unterschiedlich sind. Abbildung 2.3 zeigt das jeweilige Spannungsdiagramm des ToF-MS für positive Ionen. Im Fall der TPS-Box sind die beiden Hochspannungen PMCP für den MCP und PScint für den Szintillator jeweils relativ zur Driftspannung PDrift angelegt (PDrift + PMCP bzw. PDrift + PScint). Im Gegensatz dazu wird PScint bei der V25 zusätzlich auf PMCP aufgesetzt (PDrift + PMCP + PScint). Die vorgegebenen Werte entsprechen also nicht der tatsächlich anliegenden Spannung.

Für den Flugzeugbetrieb der Hochspannungen mittels V25 wurde die Driftspannung abgesenkt. Bis zu einer Reduktion auf 1000 V hat dies zwar keinen Einfluss auf die generelle Detektierbarkeit des Ionensignals gezeigt, bewirkt aber eine schlechtere Auflösung. Bei herabgesetzter Driftspannung haben die Ionen eine geringere Geschwindigkeit. Daher müssen die Spannungen des Reflektors angepasst werden, um eine seitliche Ablenkung des Ionenstrahls und folglich eine Verfehlung des Detektors zu vermeiden. Für die Flugzeugmessungen während VERDI wurden die positiven und negativen Driftspannungen somit auf 3300 V bzw. 2500 V herabgesetzt. Auf diese Weise kann die Wahrscheinlichkeit von Überschlügen verringert und ein zuverlässigerer Betrieb erreicht werden. Eine Übersicht der angelegten Hochspannungen für die durchgeführten stationären und flugzeuggetragenen Kampagnen befindet sich im Anhang (Tab. A2.2).

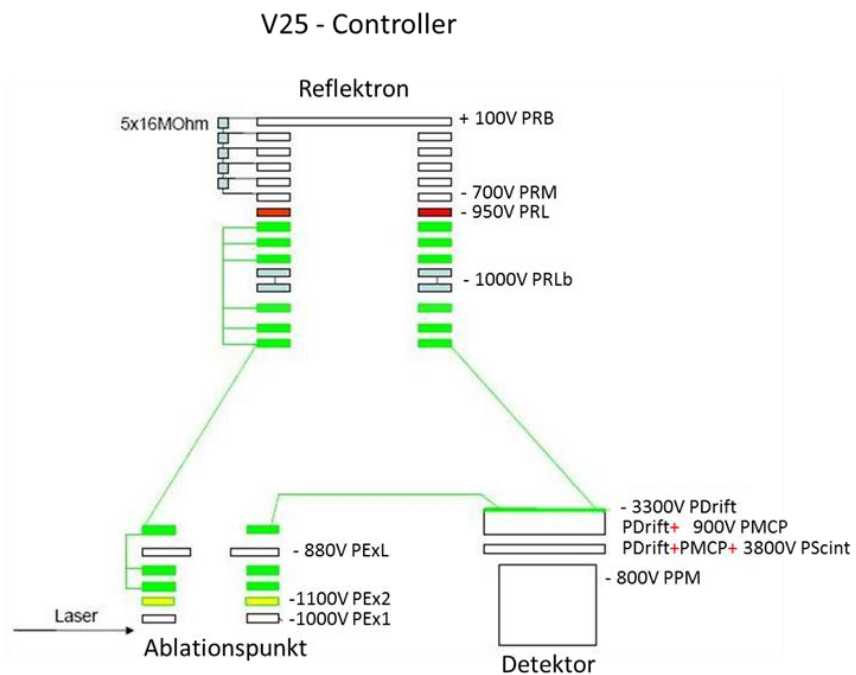
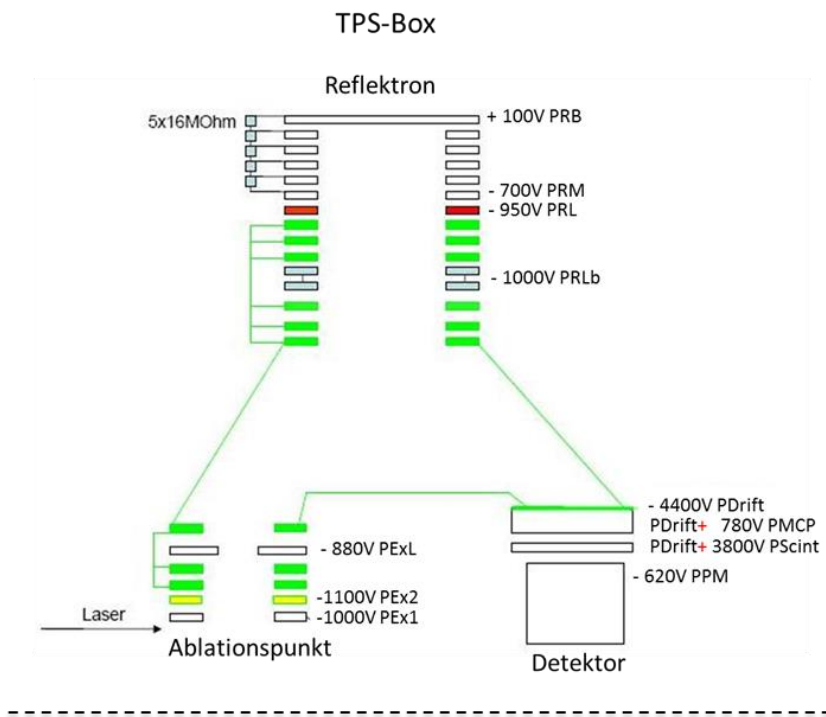


Abbildung 2.3: Spannungsdiagramm des Massenspektrometers für positive Ionen. Oben: Hochspannungsversorgung mit der TPS-Box, unten: Hochspannungsversorgung durch die V25. [modifiziert nach (Brands, 2009)]

2.1.3 Instrumentelle Weiterentwicklung

Um die Justage der Laserstrahlengänge sowie die Detektions- und Ablationseffizienz zu optimieren, wurden Änderungen im Aufbau der Detektion und des Strahlengangs des Ablationslasers vorgenommen. Diese wurden nach der HCCT und vor der VERDI Kampagne durchgeführt und werden in den folgenden Unterkapiteln erläutert.

2.1.3.1 Detektion

Halterung der PMTs

Um eine hohe Zählrate der Partikel an jedem der Detektionslaser zu erhalten, müssen sich der Partikelstrahl sowie der Detektionslaser im ersten Brennpunkt des elliptischen Spiegels kreuzen. Die Neigung des Partikelstrahls wird durch die Position der aerodynamischen Linse bestimmt, die in zwei Richtungen geneigt werden kann. Die Lichtleitfaser ist in einem Justiertisch fest geschraubt, mit dem über drei Stellschrauben die Strahlachse gekippt werden kann (Abbildung 2.4 links). Des Weiteren besteht die PMT-Halterung aus Miniaturkreuztischen, so dass die Position des PMT in drei Raumrichtungen reproduzierbar eingestellt werden kann. Die PMT-Halterung besitzt also drei Freiheitsgrade, obwohl die Position durch den zweiten Brennpunkt des elliptischen Spiegels definiert ist. Um die Freiheitsgrade zu reduzieren und die Justage zu vereinfachen, wurden die Miniaturkreuztische entfernt und die PMTs in fester Position direkt an den Rezipienten geschraubt (Abbildung 2.4 rechts).

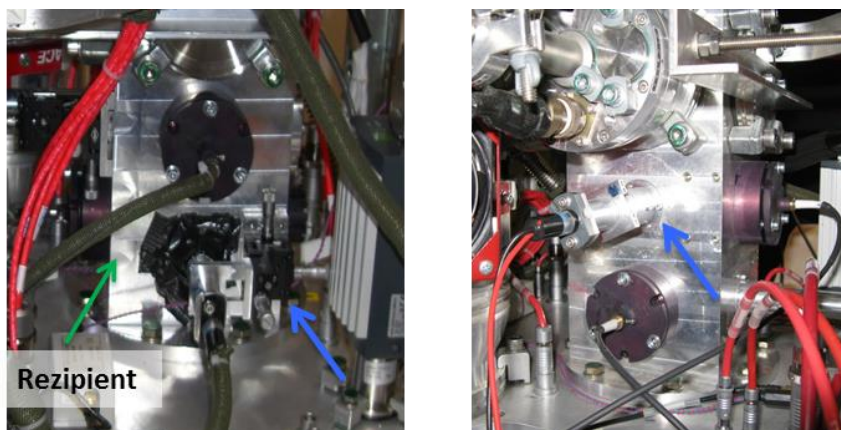


Abbildung 2.4: Halterung der PMTs (blauer Pfeil). Links: μm genauer Miniaturkreuztisch mit drei Stellschrauben. Rechts: feste Position des PMT am Rezipienten.

Position der Lichtleitfaser

Die Position der Laserfaser in der Halterung war nicht reproduzierbar. Um Transportschäden der Faser zu vermeiden, wurde diese in der Regel für die Überführung zum Standort der Messkampagne entfernt. Das Entfernen und Wiedereinfügen der Faser erforderte somit eine erneute Justage des Laserstrahls bis hin zur kompletten Detektionseinheit. Um dies zu vermeiden, wurden die Faserenden jeweils in einer Hülse mit Harz fixiert. Dazu wurde der Laserstrahlengang zuvor mithilfe einer Lochblende am Ausgang des Rezipienten einmalig justiert, so dass der Laserstrahl diesen gerade passiert. Die reproduzierbare Position der Schraube zur Befestigung des Faserendes in der Halterung wird durch eine Markierung an der Hülse gewährleistet.

Reduzierung des Hintergrundstreulichts

Bevor auf ein Partikelsignal justiert wird, wird das Hintergrundstreulicht, welches auf der Streuung und Reflexion des einfallenden Laserstrahls basiert, minimiert. Das Hintergrundrauschen wird gemessen, indem das unverstärkte Signal am PMT mithilfe eines Oszilloskops ausgelesen wird. Dieses sollte nicht höher als 200 mV sein. Teilweise betrug die Intensität des Hintergrundstreulichts jedoch bis zu 800 mV. Dies konnte durch Herabsetzen der Hochspannungen der PMTs sowie durch Justage auf minimal 40 mV am ersten PMT bzw. 60 mV am zweiten PMT verringert werden. Zur weiteren Minimierung des Streulichts wurden geschwärzte Blenden am Eingang und Ausgang innen am Rezipienten eingebaut (Abbildung 2.5). Diese reduzieren das Streulicht an den Fenstern.



Abbildung 2.5: Links: Schematische Darstellung der Detektion mit eingesetzten Blenden vor die Fenster des Rezipienten zur Verminderung des Streulichts [modifiziert nach (Brands, 2009)]. Der PMT befindet sich in der Blickrichtungsebene. Rechts: die eingesetzten Blenden.

Position der elliptischen Spiegel

Zwar wiesen beide Detektionslaser eine gute Partikelzählrate auf, jedoch wurde keine zufriedenstellende Koinzidenz zwischen der Detektion der Partikel am ersten und am zweiten PMT beobachtet. Koinzidenz bedeutet, dass ein Partikel innerhalb eines Intervalls an beiden PMTs detektiert wird. Ein sehr gutes Partikelsignal mit hoher Zählrate konnte jedoch nur an dem ersten oder am zweiten PMT erhalten werden, einhergehend mit jeweils geringer Partikelzählrate am jeweils anderen PMT. Es stellte sich heraus, dass der erste Brennpunkt der elliptischen Spiegel jeweils um ca. 100 μm neben der erwarteten Position lag. Dies wurde durch nachträgliche Bearbeitung der mechanischen Werstatt des MPI für Chemie korrigiert.

2.1.3.2 Optik der Ablation

Während des Laborbetriebs des ALABAMA trat eine Verschlechterung der Ablationsrate auf. Mithilfe eines Energiemonitors (Labmax Top, Coherent) wurde die Energie des Ablationslasers beim Austritt aus dem Massenspektrometer hinter der Ionisationsregion gemessen. Statt zuvor gemessenen 1,7 mJ betrug die Pulsenergie nur 0,13 mJ.

Der ursprüngliche Strahlengang des Ablationslasers (Brands, 2009) ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Um mögliche Verluste durch optische Komponenten des Strahlengangs wie Spiegel und Linsen zu bestimmen, wurde die Pulsenergie direkt am Ausgang des Laserkopfs gemessen. Statt der erwarteten 8,2 mJ (Brands, 2009) bzw. 6,7 mJ (Brands et al., 2011) betrug die Energie nur 2,5 mJ pro Puls.

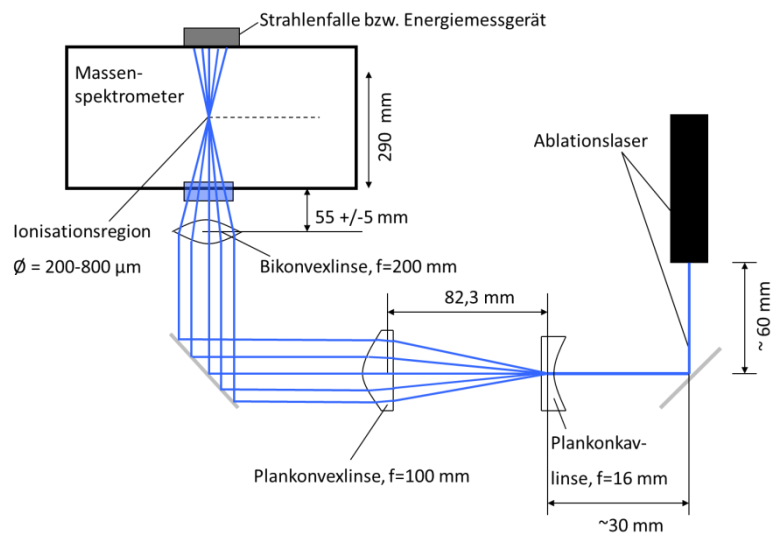


Abbildung 2.6: Schematischer Verlauf des Strahlengangs des Ablationslasers vor dem Umbau (Strahlengang 1). [modifiziert nach (Brands, 2009)]

Daraufhin wurde der Strahlengang des Ablationslasers auf Energieverluste überprüft (Tabelle 2.2, Strahlengang 1) und die im Weiteren beschriebenen Änderungen vorgenommen, um diese zu minimieren.

Die Umlenkspiegel (Quarz mit Oxidspiegelschicht, 99,5% Reflexionsgrad bei $\lambda = 266 \text{ nm}$, Linos Photonics) wurden gesäubert und jeweils direkt hinter den Laserkopf montiert. Um den Energieverlust des Ablationslasers durch die Spiegel einzeln zu bestimmen, wurde jeweils die Energie hinter den Spiegeln gemessen. Beide Spiegel wiesen eine Reduktion der Laserenergie von je mehr als 60% auf. Das bedeutet, dass nach dem Umlenken des Laserstrahls mittels beider Spiegel (ohne Linsen) nur noch 12% der Energie zur Verfügung stehen. Der Energieverlust des kompletten Strahlengangs, gemessen am Ausgang des Massenspektrometers, betrug 95%.

Die Umlenkspiegel wurden durch Planspiegel mit Aluminiumbeschichtung (durchschnittliche Reflektivität $> 90\%$ für $250 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$, Thorlabs) und nachweislich geringerem Energieverlust ersetzt. Dieser betrug hinter den Spiegeln maximal 8% (Tabelle 2.2, Strahlengang 2) und stimmt gut mit den Angaben des Herstellers überein. Um den ersten Umlenkspiegel durch eine geringere Energiedichte des auftreffenden Laserstrahls zu schonen, wurde die Plankonkavlinse zur Aufweitung des Strahls vor den Spiegel versetzt. Für die Plankonkavlinse und die Plankonvexlinse wurden Linsen mit einer Brennweite von $f = 40 \text{ mm}$ bzw. $f = 200 \text{ mm}$ (beide Quarz, Qioptiq) verwendet. Der schematische Verlauf des Strahlengangs nach dem Umbau ist in Abbildung 2.7 gezeigt.

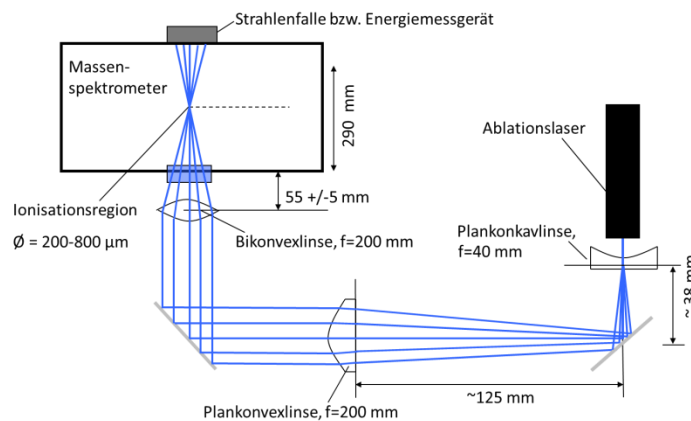


Abbildung 2.7: Schematischer Verlauf des Laserstrahlengangs des Ablationslasers nach dem Umbau (Strahlengang 2).

Für den kompletten Strahlengang nach dem Umbau betrug die Pulsenergie 0,6 mJ, was für die Ionisierung ausreichend war. Der Energieverlust konnte zwar verringert werden, ist mit 80% aber absolut betrachtet immer noch sehr groß.

Tabelle 2.2: Übersicht der ermittelten Energieverluste für Strahlengang 1 (vor dem Umbau) und Strahlengang 2 (nach dem Umbau). Die Unsicherheit ergibt sich aus der Variation der Werte.

Strahlengang 1			
Aufbau	Energie am Ausgang des Laserkopfs in mJ	Energie hinter dem Aufbau in mJ	Verlust der Energie in %
Laser + 1. Umlenkspiegel	2,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	64
Laser + 2. Umlenkspiegel	2,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	68
Laser + 1. Umlenkspiegel + Plankonkavlinse + Plankonvexlinse	2,6 ± 0,1	0,9 ± 0,1	65
Kompletter Strahlengang, Messung hinter dem ToF-MS	2,5 ± 0,1	0,1 ± 0,1	95
Strahlengang 2			
Aufbau	Energie am Ausgang des Laserkopfs in mJ	Energie hinter dem Aufbau in mJ	Verlust der Energie in %
Laser + 1. Umlenkspiegel	2,5 ± 0,1	2,3 ± 0,1	8
Laser + 2. Umlenkspiegel	2,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1	7
Laser + Plankonkavlinse	2,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1	50
Laser + Plankonkavlinse + 1. Umlenkspiegel	2,9 ± 0,1	2,0 ± 0,1	32
Laser + Plankonkavlinse + 1. Umlenkspiegel + Plankonvexlinse	2,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	55
Kompletter Strahlengang, Messung hinter dem ToF-MS	2,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1	80

Zur Überprüfung der Fokussierung des Laserstrahls in der Ionisationsregion wurde ein Laserschuss auf Fotopapier aufgenommen und der Durchmesser mit dem Lichtmikroskop bestimmt. Der Fokusdurchmesser betrug $200 \mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$. Dieser sollte nach Brands (2009) in Abhängigkeit der Position der Bikonvexlinse zur Fokussierung zwischen $200 \mu\text{m}$ und $800 \mu\text{m}$ groß sein. Je kleiner der Fokusdurchmesser ist, desto größer ist die Leistungsdichte des Laserstrahls.

Unmittelbar vor der VERDI Kampagne war der Laserkopf, mit dem die hier aufgeführten Messungen durchgeführt wurden, defekt und wurde ausgewechselt. Der während der Kampagne verwendete Laserkopf lieferte eine Energie von 5,0 mJ pro Puls. Hinter dem Massenspektrometer wurde eine Restenergie von 2,5 mJ gemessen, so dass der Energieverlust in diesem Fall 50% betrug. Die Ursachen dafür sind nicht bekannt.

2.1.4 Größenkalibrierung

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, wird die Partikelgröße über die Flugzeit zwischen den Detektionslasern bestimmt. Die daraus ermittelte Partikelgeschwindigkeit ist charakteristisch für den d_{va} eines Partikels. Da die Partikelgröße indirekt aus der Fluggeschwindigkeit

bestimmt wird, ist eine Kalibrationsmessung mit Partikeln bekannter Größe notwendig, um jeder Partikelgeschwindigkeit einen d_{va} zuzuordnen. Dafür werden sphärische Partikel aus Polystyrol-Latex (PSL, Duke Scientific Corporation) verschiedener Größen verwendet. Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Größenkalibrierung, die während der HCCT Kampagne auf der Schmücke ($p = 914,1$ mbar) durchgeführt wurde. Für die Referenzmessung wurden 1 - 2 Tropfen PSL der Größe 300 nm, 400 nm, 600 nm, 700 nm und 800 nm in 30 - 50 ml destilliertem Wasser dispergiert und mit einem Atomizer (Modell 7.8225, Grimm) vernebelt. Das erzeugte Aerosol wurde über elektrisch leitfähigen Silikonschlauch durch eine mit Kieselgel (Merck, Perlform 2 – 5 mm) gefüllte Trockenstrecke und anschließend in den Einlass des ALABAMA geleitet. Für jede Größe wurden mehr als 500 Partikel detektiert und ein Histogramm der gemessenen Flugzeit erstellt. Durch Anpassen einer Gauß-Verteilung wurde die mittlere Flugzeit sowie die Standardabweichung (σ) bestimmt. Die Dichte von PSL beträgt $1,05$ g/cm³. Der entsprechende d_{va} lässt sich mit Gleichung 2.1 berechnen. Dieser wurde anschließend gegen die Flugzeit aufgetragen (Abbildung 2.8).

Ettner-Mahl (2006) und Brands (2009) zeigten, dass die Messwerte sich gut durch Anpassung einer quadratischen Kurve nach

$$d_{va} = a + b \cdot x + c \cdot x^2 \quad (2.3)$$

mit a , b und c als Fitparameter und x als Variable, die dem *UpCount*-Wert entspricht, beschreiben lassen. In dieser Arbeit wird zusätzlich die Anpassung der Messwerte durch die von Klimach (2012) hergeleitete Formel

$$d_{va} = \frac{k}{\ln\left(\frac{v_G - v_0}{v_G - v_P}\right)} \quad (2.4)$$

durchgeführt. In dieser ist d_{va} abhängig von der Partikelgeschwindigkeit v_P nach der erfahrenen Beschleunigung beim Austritt aus der aerodynamischen Linse. Neben der Konstante k werden die Geschwindigkeit des Gases v_G sowie die Geschwindigkeit des Partikels innerhalb der Linse v_0 (vor der Beschleunigung an der letzten Blende) als konstant angenommen, da sie unabhängig von der Partikelgröße sind.

Für die quadratische Fitkurve (Abb. 2.8, blaue Kurve) ergibt sich als Funktion für d_{va} :

$$d_{va} = (948 \pm 390) - (0,11499 \pm 0,0373) \cdot x + (4,4791 \cdot 10^{-6} \pm 8,81 \cdot 10^{-7}) \cdot x^2 \quad (2.5).$$

Für die Fitkurve nach Klimach (Abb. 2.8, orange Kurve) erhält man

$$d_{va} = \frac{237,47 \pm 82,3}{\ln\left(\frac{(145,12 \pm 21,6) - (46,71 \pm 2,83)}{(145,12 \pm 21,6) - \frac{0,07m \cdot 25MHz}{UpCounts}}\right)} \quad (2.6).$$

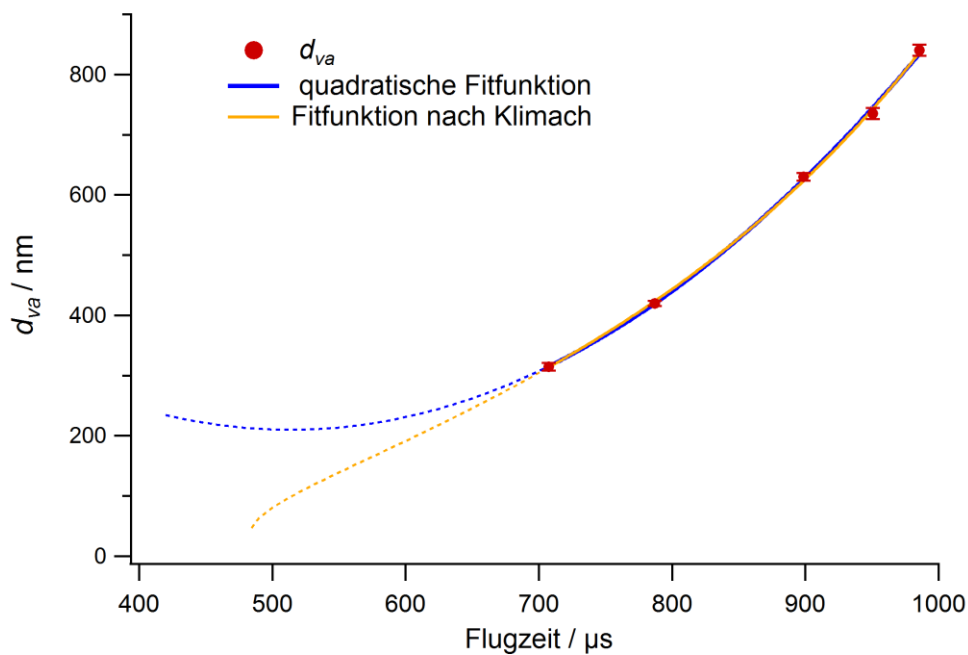


Abbildung 2.8: Auftragung des d_{va} gegen die gemessene Flugzeit (in rot). Die Unsicherheit der Flugzeit ergibt sich aus der Standardabweichung der Gauß-Kurve, die des d_{va} aus den Herstellerangaben. Orange Kurve: Anpassung der Messdaten nach Klimach (2012), blaue Kurve: Anpassung mittels einer quadratischen Funktion. Die punktierten Kurven verdeutlichen den weiteren Verlauf außerhalb des Kalibrationsbereichs.

Tabelle 2.3: Übersicht der mit den beiden Fitfunktionen berechneten d_{va} sowie deren Abweichung verglichen mit den Herstellerangaben (Brands, 2009; www.thermoscientific.com).

d_{va} nach Hersteller in nm	Unsicherheit von d_{va} in %	Berechneter d_{va} mittels quadratischer Fitfunktion in nm	Abweichung des d_{va} aus der quadratischer Fitfunktion in %	Berechneter d_{va} nach Klimach in nm	Abweichung des d_{va} nach Klimach in %
315	2,0	315,5	0,2	313,9	0,3
420	1,0	419,4	0,1	423,3	0,8
630	1,0	625,2	0,8	622,9	1,1
735	1,2	745,2	1,4	742,9	1,1
840	1,1	834,3	0,7	837,1	0,3

In Tabelle 2.3 ist der d_{va} der verwendeten PSL-Partikel mit der vom Hersteller angegebenen Unsicherheit in Prozent aufgeführt. Des Weiteren sind die mit den erhaltenen Funktionen der Größenkalibrierung berechneten d_{va} sowie die prozentuale Abweichung von der Herstellerangabe aufgelistet. Die berechneten Durchmesser beider Funktionen zeigen gute Übereinstimmungen und maximal 1,4% Abweichung von den Herstellerangaben. Aufgrund dessen ist die Unsicherheit der berechneten d_{va} vernachlässigbar.

Für die weitere Auswertung wird d_{va} nach der Methode von Klimach berechnet. Diese weist zwar größere Abweichungen zu den Herstellerangaben für Partikel mit einem nominalen Durchmesser ≤ 600 nm auf, die relativen Unsicherheiten der Anpassungsparameter sind jedoch geringer als die der quadratischen Funktion (Fit nach Klimach 6% - 35%; quadratische Funktion 20% - 41%). Darüber hinaus steigt im Fall der quadratischen Funktion die Partikelgröße aufgrund der Parabelform der Funktion für kleine Flugzeiten wieder an (Abb. 2.8, punktierte blaue Kurve). Für die hier gezeigte quadratische Funktion ist für einen $UpCount$ -Wert von 12826 $d'_{va}(x) = 0$. Dies entspricht einem d_{va} von 210 nm. Für kleinere Partikel würde die Größe mittels der quadratischen Funktion überschätzt und die Größenverteilung somit verfälscht.

Größenkalibrierung bei variierendem Außendruck

Die kritische Düse begrenzt bei Normaldruck von 1013 mbar den Linsenvordruck auf 3,8 mbar. Abhängig vom Umgebungsdruck des Messinstruments ändert sich dieser und damit auch die Austrittsgeschwindigkeit der Partikel aus der aerodynamischen Linse.

Mittels eines druckgeregelten Einlasses kann der Druck in der aerodynamischen Linse unabhängig vom Außendruck konstant gehalten werden. Während der VERDI Kampagne wurden die Flugzeugmessungen aus technischen Gründen jedoch ohne einen druckgeregelten Einlass durchgeführt. Da die maximale Flughöhe ca. 3000 m betrug, variierte der Außendruck im Bereich zwischen 1013 mbar und 723 mbar. Diese Druckschwankungen beeinträchtigen neben der Partikelbeschleunigung auch die Transmissionseffizienz der Linse.

Für die Größenbestimmung der Aerosolpartikel wurden daher nach der Kampagne Größenkalibrierungen für verschiedene Außendrucke im Labor durchgeführt. Entsprechend der Flughöhe in 500 m Schritten wurde der Außendruck für Bedingungen der Standardatmosphäre berechnet. Dieser wurde dann mittels eines Nadelventils vor dem Einlass simuliert und durch einen dahinter geschalteten Druckmesser (MKS Baratron, 0 - 1000 mbar) kontrolliert. Die Schwankungen des eingestellten Drucks betragen ± 6 mbar. Für jedes Druckniveau wurden mehrere Größen PSL vermessen und für die erhaltenen Flugzeiten eine Anpassungsfunktion nach Klimach (siehe oben) erstellt. Die resultierenden Anpassungsparameter wurden mithilfe einer linearen Anpassung als Funktion des Drucks parametrisiert, so dass der d_{va} in Abhängigkeit des Außendrucks und der Partikelflugzeit nach

$$d_{va}(p, UpCounts) = \frac{193,33+0,070 \cdot p}{\ln\left(\frac{(78,71+0,054 \cdot p) - (26,57+0,017 \cdot p)}{(78,71+0,054 \cdot p) - \frac{0,07 \text{ m} \cdot 25 \text{ MHz}}{UpCounts}}\right)} \quad (2.7)$$

berechnet werden konnte. Tabelle 2.4 zeigt eine Übersicht der gemessenen Partikelgrößen und der vorgegebenen Außendrucke. Die Flugzeit zwischen den Detektionslasern in Abhängigkeit vom Außendruck für verschiedene Partikelgrößen ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

Tabelle 2.4: Übersicht der Größenkalibrierung bei variierendem Außendruck

Verwendete Dispersion	2 Tropfen PSL auf 60 ml Reinstwasser (Purelab UHQ, ELGA, 18MΩcm Leitfähigkeit)
Verwendete Partikelgrößen in nm	240, 300, 400, 500, 600, 700, 800
Vorgegebene Außendrucke in mbar	1013, 981, 922, 870, 821, 768, 723, 675

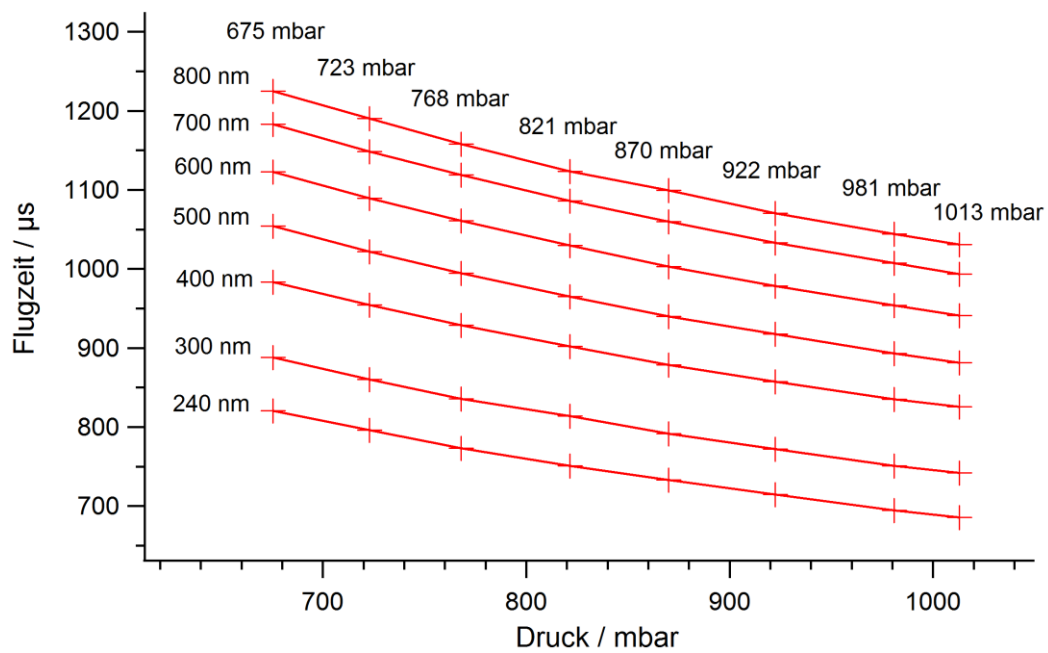


Abbildung 2.9: Partikelflugzeit in Abhängigkeit vom Außendruck für verschiedene Partikelgrößen von PSL.

2.2 Optischer Partikelzähler

Für eine Vergleichsmessung der Partikelgröße wurde simultan zum ALABAMA ein optischer Partikelzähler (*optical particle counter* - OPC) der Firma Grimm betrieben. Dies ist ein Aerosolspektrometer zur Messung von Partikelkonzentrationen und Größenverteilungen in Echtzeit. Während der stationären Messung der HCCT Kampagne wurde das Modell 1.109 verwendet. Das für die Flugzeugmessungen der VERDI Kampagne eingesetzte Modell 1.129 (Sky-OPC) bietet den Vorteil, dass die Messung unabhängig vom äußeren Druck und somit insbesondere für Flugzeugmessungen geeignet ist. Der messbare Größenbereich von 250 nm bis 32 μm wird durch 31 Größenkanäle abgedeckt. Für die Messung des gesamten Größenbereichs wurde die größtmögliche Zeitauflösung von sechs Sekunden verwendet. Details zum Messverfahren sind z. B. in Peters et al. (2006) oder Burkart et al. (2010) zu finden.

Mithilfe einer externen Pumpe wird die Probenluft mit einem konstanten Fluss von 1,2 l/min in das Gerät gesaugt. Abbildung 2.10 stellt das Messprinzip (Grimm, 2009) schematisch dar. Die Probenluft wird aerodynamisch fokussiert und der erhaltene Partikelstrahl im Messvolumen von einem Laser der Wellenlänge 655 nm ausgeleuchtet. Das Streulicht eines Partikels wird im Winkel von 90° mithilfe eines Spiegels (Öffnungswinkel 60°) auf den Detektor abgebildet. Jedes Partikel wird entsprechend der Streulichtintensität einem Größenkanal zugeordnet. Die Zuordnung basiert auf einer Kalibrierung der Streulichtintensität mit PSL-Partikeln, so dass sie sich auf den Brechungsindex von PSL bezieht. Die Anzahlkonzentration ergibt sich aus der Partikelzählrate geteilt durch die Volumenflussrate.

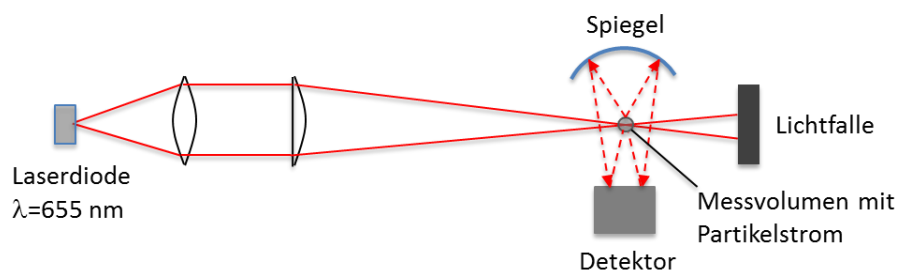


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Messprinzips vom OPC.

2.3 Messkampagnen

2.3.1 Wolkensimulationskammer AIDA

Die Wolkensimulationskammer AIDA (*Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere*) des Karlsruher Instituts für Technologie in Karlsruhe bietet die Möglichkeit, Wolkensimulationsexperimente bei verschiedenen Drücken und Temperaturen durchzuführen (Möhler et al., 2003; Möhler et al., 2005). Das Aufsteigen und adiabatische Abkühlen von Luftpaketen wird in Expansionsexperimenten simuliert, indem der Druck in der Kammer sehr schnell bis auf etwa 780 mbar reduziert wird. Auf diese Art kann die CCN-Aktivität oder die IN-Aktivität für verschiedene Aerosole bei variablen Übersättigungen untersucht werden. Des Weiteren können die Veränderungen der Aerosoleigenschaften in der Wolke charakterisiert werden.

Die an der AIDA erhaltenen Daten dienen als Referenzmassenspektren bekannter atmosphärischer Partikeltypen, die mit dem ALABAMA analysiert wurden. Zusätzlich wurden diese verwendet, um die Klassifizierung der Einzelpartikelmassenspektren mittels eines *Clustering*algorithmus zu evaluieren. Im Folgenden werden daher nur kurz die Ziele der Messkampagnen erläutert sowie ausschließlich die in dieser Arbeit verwendeten Daten aufgeführt.

2.3.1.1 ACI (aerosol cloud interaction) 03

Die Kampagne ACI03 fand im Oktober 2009 statt. Das Ziel der Kampagne war die Untersuchung von CCN- und IN-Eigenschaften verschiedener Aerosoltypen und -mischungen. Neben der Charakterisierung von beschichtetem Mineralstaub wurden auch externe Aerosolmischungen von Mineralstaub oder Ruß analysiert. Bei einem der aufgeführten Experimenten wurde für realistische Startbedingungen ($p = 1006$ mbar, $T = 264$ K) Außenluft in die Kammer eingesprüht. Nach der Expansion wurden die Wolkenresidualpartikel hinter einem CVI (*counterflow virtual impactor*, siehe Kapitel 2.3.2) gemessen. Tabelle 2.5 gibt einen Überblick über die Experimente und die erhaltenen Massenspektren.

Tabelle 2.5: Übersicht der Messungen an der AIDA während ACI03, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden.

Messung	Erhaltene Massenspektren	
Asiatischer Mineralstaub (AD)	35	
Ruß	122	
Ruß+Schwefelsäure (Ruß+SA)	64	
Saharastaub (SD)	794	
Saharastaub beschichtet mit sekundärem organischen Aerosol (SDcSOA)	33	
	Aerosoleinlass	CVI
Außenluft	290	62

2.3.1.2 BIOCLOUDS 2010

Während der Kampagne BIOCLOUDS (März 2010) wurde die Eiskeimfähigkeit von biologischen Partikeln untersucht. Dazu wurden verschiedene Stämme der Bakterie *Pseudomonas* untersucht (Chou, 2011). Für die Bakteriensuspension von *Pseudomonas Syringae* wurde Reinstwasser verwendet. Bei der hier aufgeführten Messung (Tabelle 2.6) der Spezies *Pseudomonas Fluorescens Antarctica* wurde dafür künstlich hergestelltes Wolkenwasser benutzt. Dieses soll Wolkenwasser anthropogener Regionen mit einem pH-Wert von etwa 4 repräsentieren.

Tabelle 2.6: Übersicht der Messungen an der AIDA während BIOCLOUDS, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden

Messung	Erhaltene Massenspektren	
<i>Pseudomonas Syringae</i> , Stamm 13B2	37	
<i>Pseudomonas Fluorescens Antarctica</i>	56	

2.3.2 HCCT (Hill Cap Cloud Thuringia) 2010

Die Messkampagne HCCT 2010 fand vom 13. September bis 26. Oktober 2010 im Thüringer Wald statt. Ziele der Kampagne waren die physikalische und chemische Charakterisierung von Aerosolpartikeln und Wolkenwasser. Des Weiteren wurden Wechselwirkungen zwischen Aerosol und Wolken untersucht und die damit verbundenen Prozesse sowie die Änderungen der Aerosoleigenschaften innerhalb einer Wolke. Dafür wurde der Berg Schmücke (937 m ü. M., 10°46'15" E, 50°39'19" N), welcher häufig von einer orographischen Wolke umgeben ist, als Standort ausgewählt. Zusammen mit den Messstationen Goldlauter (605 m ü. M., 10°45'20" E, 50°38'28" N) im Luv und Gohlberg (732 m ü. M., 10°47'32" E, 50°40'21" N) auf der windabgewandten Seite (Abbildung 2.11) war es bei südwestlicher Windrichtung möglich, die Veränderungen eines Luftpakets nach

dem Passieren der Wolke zu analysieren. Die Entfernung zwischen Goldlauter und Gehlberg beträgt etwa 6 km, für die ein Luftpaket ca. 20 min benötigt.

Das ALABAMA war in der Messstation Schmücke im Gebäude des Umweltbundesamts (UBA) stationiert. Um eine mögliche Veränderung des Aerosols außerhalb und innerhalb der Wolke beurteilen zu können, wurde in Abhängigkeit der meteorologischen Bedingungen zwischen zwei Einlasssystemen gewechselt. Bei wolkenfreien Konditionen wurde das Hintergrundaerosol über einen Aerosoleinlass ($d_{aero} < 5 \mu\text{m}$) beprobt und über eine Trockenstrecke (Nafion) getrocknet. Während bewölkter Messphasen wurden die Wolkentropfen hinter einem CVI (Ogren et al., 1985; Mertes et al., 2005a; Wendisch und Brenguier, 2013) gesammelt, der vom Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (TROPOS, Leipzig) betrieben wurde. In diesem Einlass werden interstitielle Partikel und die Gasphase durch einen aus der Einlassspitze herausströmenden Gegenstrom abgetrennt, so dass nur Tropfen ausreichender Trägheit (bei HCCT Tröpfchen mit $d_{aero} > 5 \mu\text{m}$) die Einlassspitze passieren. Anschließend werden die Tropfen durch ein partikelfreies, getrocknetes Trägergas verdampft. Wasser und leichtflüchtige Verbindungen gehen in die Gasphase über, während nichtflüchtige Verbindungen im getrockneten Wolkenresidualpartikel ($\text{RH} < 10\%$) verbleiben.

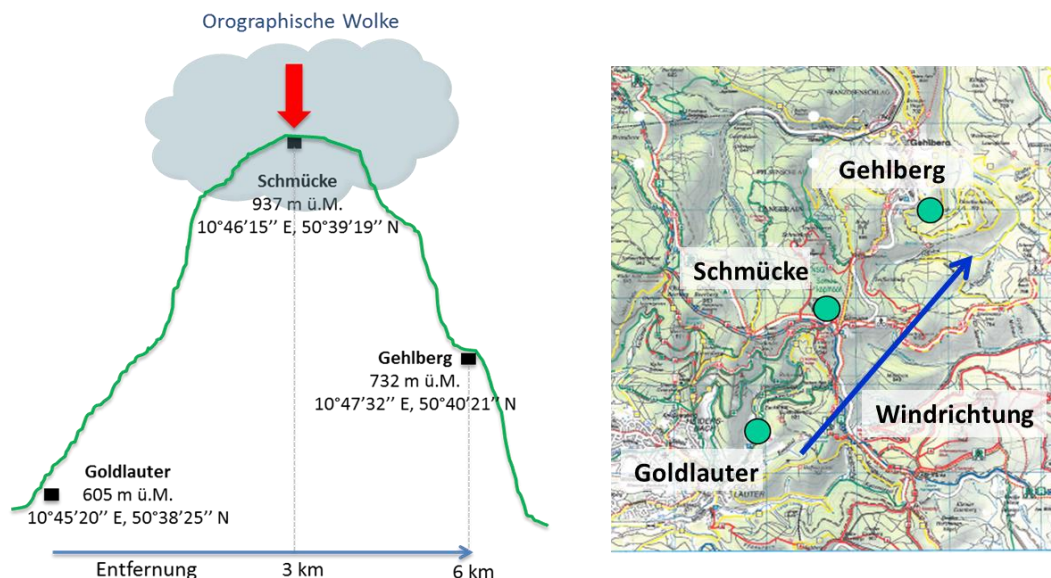


Abbildung 2.11: Übersicht über die Lage der Messstandorte während der HCCT Kampagne. Links: vertikales Profil. Der rote Pfeil zeigt den Messstandort des ALABAMA. Rechts: horizontale Anordnung mit der bevorzugten Windrichtung.

Beide Einlasssysteme waren in südwestlicher Richtung außerhalb des Gebäudes in jeweils einem Fenster montiert. Diese befanden sich in ca. 20 m Höhe über dem Boden oberhalb der Baumkronenschicht des Waldes. Über 1/4"-Edelstahlrohre waren die Einlässe mit den

Instrumenten verbunden. Abbildung 2.12 zeigt den schematischen Messaufbau sowie die zusätzlich betriebenen Instrumente auf der Schmücke, die für diese Arbeit relevant sind.

Simultan zum ALABAMA wurden am selben Einlasssystem ein OPC (Zeitauflösung 6 s, Modell 1.109, aufgrund eines technischen Defekts kurzzeitig Modell 1.108, Grimm) sowie ein C-ToF-AMS (*Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer*, Aerodyne Research, Inc., Drewnick et al., 2005) beprobt. Des Weiteren wurden ein HR-ToF-MS (*High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer*, Aerodyne Research, Inc., DeCarlo et al., 2006) sowie ein MAAP (*multi-angle absorption photometer*, Zeitauflösung 1 min, Modell 5012, Thermo Scientific) kontinuierlich am Aerosoleinlass betrieben. Der MAAP ermittelt anhand der Absorption die Massenkonzentration von äquivalentem elementarem Kohlenstoff (*equivalent black carbon, EBC*, Petzold et al., 2013). Außerhalb des Gebäudes befanden sich ein FSSP-100 (*forward scattering spectrometer probe*, Droplet Measurement Technologies, DMT) zur Messung der Tropfengrößenverteilung und ein PVM-100 (*particle volume monitor*, Zeitauflösung 1 min, Gerber Scientific Inc.) zur Bestimmung des LWC.

In den Talstationen Goldlauter und Gehlberg wurde ebenfalls ein AMS sowie jeweils ein CCNC 100 (*cloud condensation nuclei counter*, DMT) betrieben.

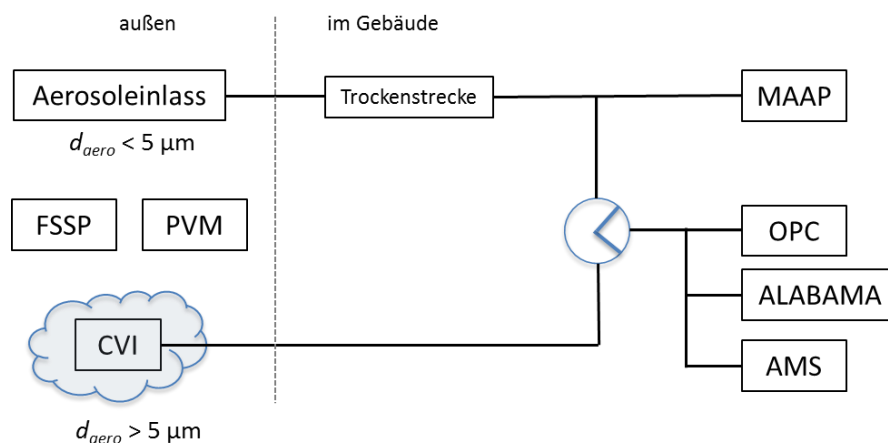


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Messaufbaus auf der Schmücke.

Im Rahmen der Kampagne wurden für die Messungen am CVI-Einlass bei Erfüllung der in Tabelle 2.7 aufgeführten Kriterien Wolkenereignisse (*full cloud event, FCE*) definiert. Voraussetzung dafür war, dass die Luftmassen alle drei Messstationen überströmen. Darüber hinaus sollten die Talstationen nebelfrei sein, so dass sich die Analyse aktivierter Aerosolpartikel auf die Bergmessstation begrenzt, sowie die Temperaturen größer als 0 °C, um die Bildung von Eisparkeln auszuschließen. Bei einigen Wolkenereignissen waren die Kriterien jedoch nicht optimal erfüllt.

Tabelle 2.7: Übersicht der notwendigen Kriterien für Wolkenereignisse während HCCT

Kriterien für Wolkenereignisse
LWC > 0,1 g/m ³
Lokale Windrichtung 200° - 250°
Windgeschwindigkeit 2 - 12 m/s
Talstationen nebelfrei
Niederschlag 0 mm an allen Messstandorten
Temperatur > 0°C

Insgesamt fanden 14 Wolkenereignisse statt (Tabelle 2.8). Diese wurden entsprechend des kontinuierlichen Flusses der Luftmassen entlang der Messstationen bestimmt (Tilgner et al., 2013). Die Einteilung basiert auf einer Kreuzkorrelation der Konzentrationszeitreihen des Spurengases Ozon als inerter Indikator an allen drei Messstationen sowie auf dem hydrodynamischen Flussparameter (dimensionslose Zahl, die den Luftstrom über oder um eine Barriere charakterisiert). Zusätzlich wurden vier Indikator-Experimente während der Wolkenereignisse durchgeführt. Dazu wurde das Indikatorgas SF₆ in Goldlauter freigesetzt und an acht Standorten in der Umgebung der Schmücke Luftproben genommen, die an der Universität in Frankfurt auf ihren SF₆-Gehalt untersucht wurden. Auf diese Weise konnte der Transportweg und die Geschwindigkeit der Luftmassen ermittelt werden. Diese Vorgehensweise wurde auch schon während der FEBUKO Experimente angewandt (Heinold et al., 2005).

Tabelle 2.8: Übersicht der definierten Wolkenereignisse während HCCT sowie der Anzahl der erhaltenen Massenspektren des ALABAMA

Wolkenereignis	Beginn	Ende	Dauer / h	Anzahl an Massenspektren
FCE1.1	14.09.2010 11:00	15.09.2010 01:50	14,8	1351
FCE1.2	15.09.2010 03:00	15.09.2010 06:20	3,3	128
FCE2.1	15.09.2010 23:00	16.09.2010 02:00	3	- ¹⁾
FCE4.1	16.09.2010 13:10	16.09.2010 15:00	1,8	5
FCE5.1	16.09.2010 21:40	16.09.2010 23:50	2,2	56
FCE7.1	24.09.2010 21:10	25.09.2010 00:50	3,7	238
FCE11.2	01.10.2010 20:50	02.10.2010 03:10	6,3	117
FCE11.3	02.10.2010 07:10	03.10.2010 00:30	17,3	974
FCE13.3	06.10.2010 06:50	07.10.2010 01:00	18,2	1131
FCE22.0	19.10.2010 01:50	19.10.2010 09:00	7,2	1561
FCE22.1	19.10.2010 21:10	20.10.2010 02:30	5,3	248
FCE24.0	21.10.2010 22:10	22.10.2010 10:00	11,8	588
FCE26.1	23.10.2010 23:40	24.10.2010 07:20	7,7	356
FCE26.2	24.10.2010 08:40	24.10.2010 12:20	3,7	30

¹⁾ Ausfall des Ablationslasers

Während eines Wolkenereignisses wurde auf der Schmiecke Wolkenwasser in einem einstufigen, drei- und fünfstufigen Wolkenwassersammler (Caltech *active strand cloudwater collector*, Demoz et al., 1996, Raja et al., 2008 bzw. Moore et al., 2002) beprobt und anschließend auf den pH-Wert sowie den Gehalt an organischen Verbindungen und Metallen untersucht.

Im Zeitraum der gesamten Messkampagne konnten mit dem ALABAMA insgesamt 286160 Einzelpartikelmassenspektren aufgenommen werden. Um zwischen wolkenfreien und bewölkten Messphasen zu unterscheiden, wurde der LWC als entscheidendes Kriterium verwendet. Für die Analyse des Hintergrundaerosols wurden nur Messphasen berücksichtigt, in denen der LWC < 0,05 g/m³ war (402 h). Im Gegensatz dazu wurden hinter dem CVI erhaltene Daten nur berücksichtigt, wenn der LWC > 0,1 g/m³ betrug. Daraus ergab sich eine Wolkenmesszeit von insgesamt 228 h, von denen 106 h während der 14 Wolkenereignisse war. Aus dem verbleibenden Datensatz des ALABAMA wurden zusätzlich monopolare Einzelpartikelmassenspektren aussortiert. Das Auftreten monopolarer Massenspektren wurde auch bei anderen Einzelpartikelmassenspektrometern beobachtet (Shields et al., 2007; Sodeman et al., 2005; Bein et al., 2005; Pratt et al., 2010a) und kann entweder auf technische Gegebenheiten (z. B. die Feineinstellungen der Hochspannungen) zurückgeführt werden oder darauf, dass nur Ionen einer Polarität entstehen (Sodeman et al., 2005). Da die negativen Massenspektren vor allem Informationen über sekundäre organische und anorganische Verbindungen (Nitrat, Sulfat) liefern, die auf den Mischungszustand eines Partikels schließen lassen und technische Ursachen nicht ausgeschlossen werden können, wurden nur bipolare Spektren für die Auswertung berücksichtigt. Von den 177800 ausgewerteten bipolaren Massenspektren charakterisieren 164595 das Hintergrundaerosol

und ein geringerer Anteil von 14306 die Wolkenresiduen. Davon wurden 4443 Einzelpartikelmassenspektren während der definierten Wolkenereignisse erhalten.

2.3.3 VERDI (*Vertical Distribution of Ice in Arctic Clouds*)

Das Ziel der Kampagne VERDI war die Untersuchung arktischer Mischphasenwolken, die sowohl Wolkentropfen als auch Eiskristalle enthalten, in der planetaren Grenzschicht. Dabei lag der Fokus auf der horizontalen und vertikalen Verteilung der Eiskristalle in der Wolke und wie diese die Albedo und damit die Strahlungsbilanz beeinflussen. Des Weiteren sollte der Einfluss des Aerosols auf die Wolkeneigenschaften analysiert werden. Als Ort für die Messkampagne vom 10. April bis 20. Mai 2012 wurde Inuvik (133°37'00'' W, 68°18'60'' N) in den Nordwest-Territorien in Kanada gewählt, da Mischphasenwolken bis ins späte Frühjahr auftreten und die Luftqualität nur gering durch anthropogene Quellen beeinflusst wird. Von Inuvik aus wurden Flugzeugmessungen mit dem Forschungsflugzeug Polar 5 (Basler BT 67) des Alfred-Wegener-Instituts (AWI, Bremerhaven) bis in etwa 3000 m Höhe durchgeführt, um die Wolken mittels Fernerkundungsmethoden sowie *in-situ* Messungen zu charakterisieren.

Die Außenluft wurde über einen in Flugrichtung gerichteten Diffusor-Einlass (Huebert et al., 2004; McNaughton et al., 2007; Wendisch und Brenguier, 2013) beprobt. Dieser bedingt isokinetische Strömungen an der Einlassspitze, um Partikelverluste beim Übergang von der Atmosphäre in die Flugzeugkabine zu minimieren. Als Absaugvorrichtung dient eine Venturi-Düse. Dabei ist die Flussrate abhängig von der Fluggeschwindigkeit. Mit einem Abbremsfaktor von etwa 40 durch den Diffusor (Durchmesser der Diffusor Spitze 3,5 mm, Durchmesser des Diffusorendes 22 mm, Scheider, 2012) ergibt sich bei den ausgeführten Fluggeschwindigkeiten zwischen 60 m/s und 80 m/s ein Fluss durch den Einlass von 34,2 l/min bis 45,6 l/min.

Im Innern des Flugzeugs waren das ALABAMA und der Sky-OPC über eine Einlassleitung aus Edelstahlrohr verbunden. Die Einlassleitung ist in Abbildung 2.13 schematisch dargestellt. Aufgrund der geringen gemessenen Partikelkonzentrationen während der ersten Messflüge wurde das Einlasssystem am 1.5.2012 noch einmal umgebaut. Ziel war es, die Geschwindigkeit des Luftstroms bis kurz vor den Instrumenteneinlass zu erhöhen und die Verweildauer der Probenluft in der Einlassleitung zu verkürzen. Dazu wurde der Saugstrom der Venturi-Düse umgeleitet sowie der Rohrdurchmesser vor dem Einlass mittels eines $\frac{1}{8}$ '' Rohrs verringert (Abbildung 2.13b).

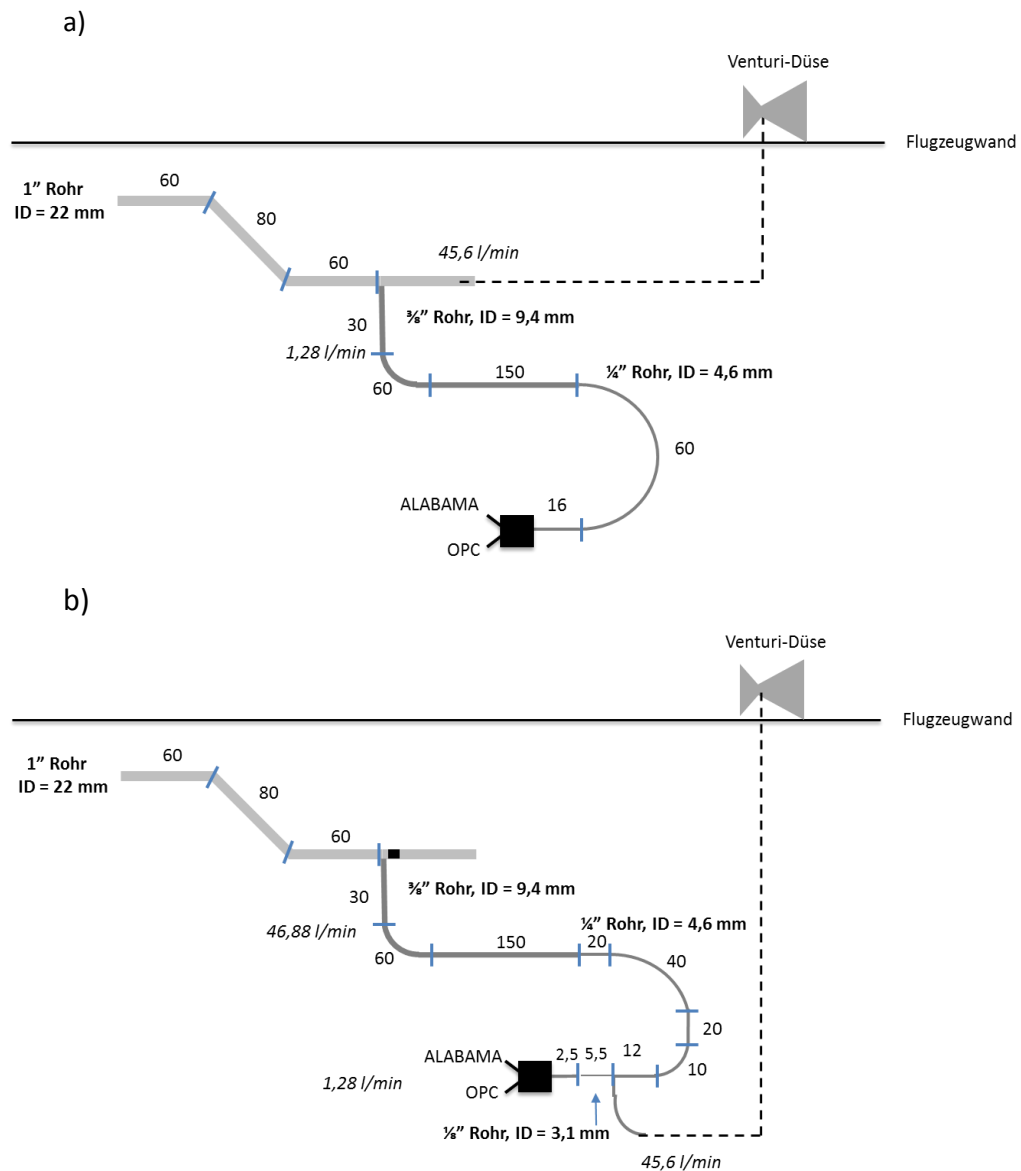


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Einlassleitung. Die Länge der markierten Abschnitte ist in cm, der innere Durchmesser (ID) der Rohre in mm angegeben. Die Flussrate bezieht sich auf die maximale Fluggeschwindigkeit von 80 m/s. a): Einlassleitung bis zum 1.5.2012. b): Einlassleitung nach dem Umbau.

Nach der Kampagne wurden beide Einlassleitungen mit dem *Particle Loss Calculator* (von der Weiden et al., 2009) auf Transportverluste der Partikel in der Leitung für eine maximale Flussrate von 45,6 l/min untersucht (Abbildung 2.14).

Für das ursprüngliche Einlasssystem war der Partikelverlust im Größenbereich zwischen 0,2 μm und 2 μm gering (bis zu ca. 12%). Es stellte sich heraus, dass der Umbau den Partikelverlust für Partikel größer als 70 nm erhöhte, so dass für Partikel größer als 1 μm mit einem Verlust von etwa 20% gerechnet werden muss. Aufgrund dessen werden die

OPC-Daten nur für einen Größenbereich bis 1 μm betrachtet. Das Verkürzen der Verweildauer führte zwar zu einer verbesserten Transmission für Partikel kleiner als 70 nm, diese werden jedoch weder vom OPC noch vom ALABAMA detektiert.

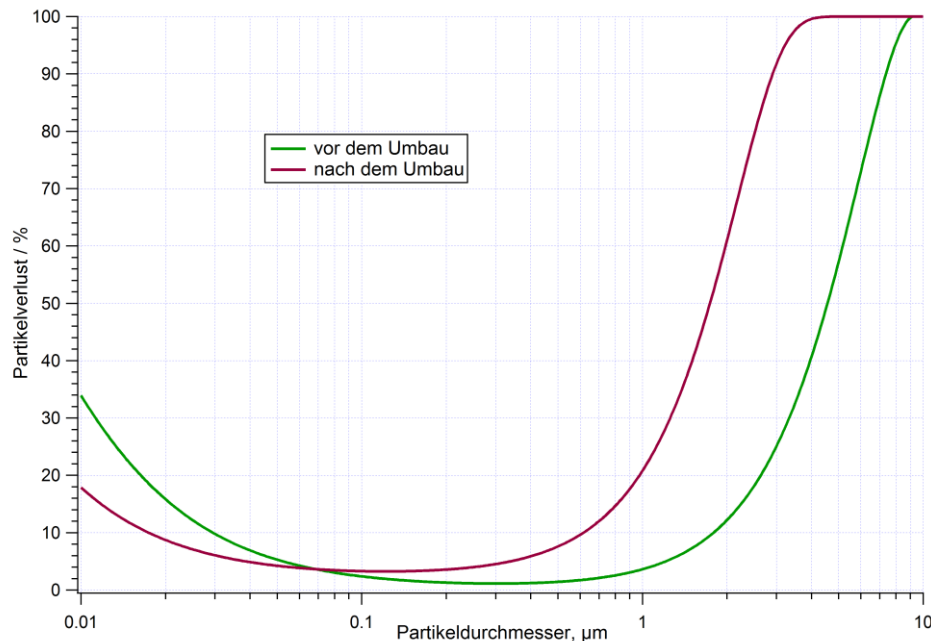


Abbildung 2.14: Berechnete Partikelverluste für die Einlassleitungen vor (grüne Kurve) und nach (rote Kurve) dem Umbau während VERDI.

Des Weiteren mussten folgende Probleme gehandhabt werden: Da das Flugzeug über Nacht nicht in einem beheizten Hangar untergestellt werden konnte, wurde das ALABAMA mit einer elektrischen Heizung unter einer Isolierdecke gewärmt, damit das Kühlwasser des Ablationslasers nicht einfriert. Dies hatte zur Folge, dass teilweise das Kühlwasser zu Beginn des nächsten Flugs zu warm war für den Betrieb des Lasers. Zusätzlich führten die starken Temperaturschwankungen vermutlich zur Defokussierung des Laserstrahlengangs. Weiterhin kam es häufig während des Flugbetriebs zum Neustart der V25 sowie zu elektrischen Überschlügen im Hochspannungsmodul, so dass die Hochspannungsversorgung der negativen Ionen defekt war. Darüber hinaus wurde ein unkontrolliertes Abschalten der Hochspannungen beobachtet.

Aufgrund der beschriebenen technischen Probleme sowie der generell niedrigen Aerosolkonzentration (siehe Abschnitt 4.2.3) wurden während der Messkampagne lediglich 172 Einzelpartikelmassenspektren erhalten. Davon wurde der Hauptanteil (140) vor oder nach dem Flug auf der Landebahn detektiert und nur 32 Massenspektren im Flug aufgenommen. Diese wurden hauptsächlich am 22.4.12 und am 10.5.12 erhalten. Tabelle 2.9 fasst die durchgeführten Messflüge mit dem Betriebsstatus der Messinstrumente zusammen. Die Flugrouten der einzelnen Flüge sind in Abbildung 2.15 die Flugrouten gezeigt.

Tabelle 2.9: Übersicht und Beschreibung der durchgeführten Flüge sowie Betriebsstatus der Messinstrumente während VERDI. Am 27.4.2012 fanden zwei Flüge statt.

Datum	Wissenschaftliches Ziel des Flugs	OPC	ALABAMA
22.04.2012	Bestimmung der Meereisdicke	✓	✓
23.04.2012	Bestimmung der Meereisdicke	✓	x
25.04.2012	<i>In-Situ</i> Testflug	✓	✓
27.04.2012_1	Niedrige Wolken über Meereis	✓	✓
27.04.2012_2	Niedrige Wolken über Meereis	✓	✓
29.04.2012	Niedrige Wolken über Meereis	✓	x
30.04.2012	Umfangreiche Mischphasenwolke	✓	x
03.05.2012	Uneinheitliche dünne Mischphasenwolke	✓	x
05.05.2012	Dünne Mischphasenwolke	✓	x
08.05.2012	Zwei Flüssigwolken-schichten	✓	✓
10.05.2012	Flüssigwolken-schicht	✓	✓
14.05.2012	Flüssigwolken-schicht	✓	✓
15.05.2012	Flüssigwolken-schicht mit großen Eiskristallen	✓	✓
16.05.2012	Flüssigwolken-schicht mit großen Eiskristallen	✓	✓
17.05.2012	Flüssigwolken-schicht mit Eiskristallen	✓	x

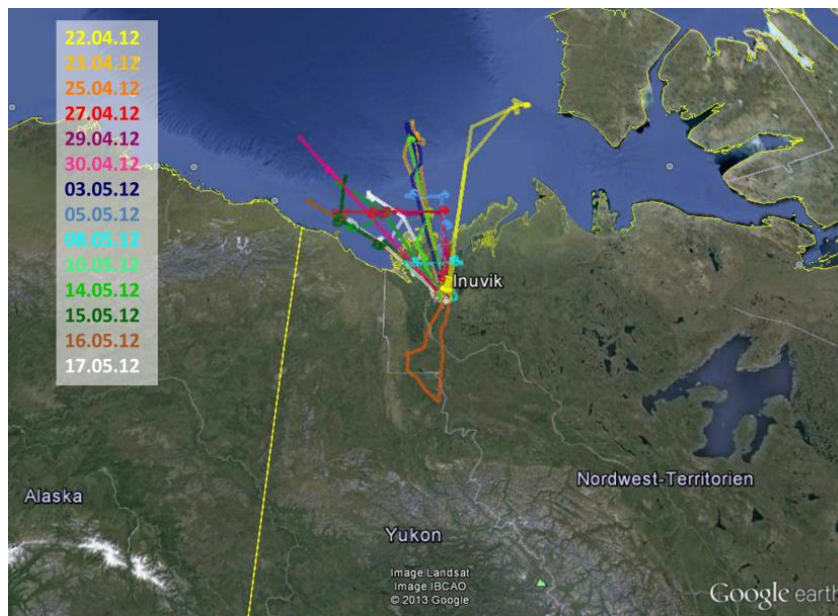


Abbildung 2.15: Übersicht der Flugrouten der durchgeführten Messflüge während VERDI.

2.4 Labormessungen

Zur Untersuchung der Effizienz der *Cluster*algorithmen wurden Einzelpartikel-massenspektren verschiedener im Jahr 2009 mit dem ALABAMA im Labor gemessener organischer und anorganischer Aerosolpartikel verwendet. Der prinzipielle Aufbau der Messung gleicht dem in Abschnitt 2.1.4. Für die vermessenen Lösungen der in Tabelle 2.10 aufgeführten Substanzen wurden einige Milligramm in etwa 80 ml Reinstwasser (Leitfähigkeit: 18 M Ω cm) gelöst. Weitere Details sind in Roth (2009) zu finden.

Tabelle 2.10 Übersicht der Substanzen, deren Einzelpartikel-massenspektren für die Validierung der Algorithmen verwendet wurden

Substanz	Molmasse in g/mol	Reinheit in %	Hersteller
PSL 600 nm	104,2	-	Duke Scientific Corporation
2-Naphthol	144,2	99	Acros
1,4-Phenylendiamin	108,1	97	Sigma-Aldrich
Natriumchlorid	58,0	-	Merck
Ammoniumnitrat	66,0	99	Labor Service

3 Auswertung der Einzelpartikelmassenspektren

3.1 CRISP (*Concise Retrieval of Information from Single Particles*)

Zur Auswertung der Einzelpartikelmassenspektren wurde die von Thomas Klimach (2012) programmierte Datenverarbeitungssoftware CRISP verwendet. Diese basiert auf der Programmierungssoftware IGOR Pro (Version 6.3, WaveMetrics). Sie beinhaltet zwei externe Programmbibliotheken (XOP), die in der Programmiersprache C und FORTRAN geschrieben sind sowie 20 IGOR Prozedurdateien (IPF).

Mittels CRISP ist die Verarbeitung und Verwaltung großer Datenmengen von Einzelpartikelmassenspektren möglich. Die Bearbeitung umfasst die Umrechnung der Flugzeitspektren in Massenspektren mithilfe einer im Fenster *MassCal* durchgeführten Massenkalisierung. Anschließend werden die Massenspektren so gespeichert, dass ein schneller Zugriff sowie eine effiziente Weiterverarbeitung gewährleistet werden. Das Klassifizieren ähnlicher Massenspektren in *Cluster* kann über einen der implementierten automatischen Algorithmen oder manuell (Fenster *ManualSort*) erfolgen. Darüber hinaus können Partikel anhand vorgegebener Kriterien oder zusätzlich geladener Daten mittels des *ExploreData* Fensters ausgewählt werden.

Nachdem eine passende Massenkalisierung bestimmt wurde, werden alle Partikelspektren in das Programm geladen. Dabei werden Spektren getrennt nach Ionensorte jeweils in einer Matrix (Ordnerpfad *root:cation:allspeks* bzw. *root:anion:allspeks*) gespeichert. Die Zeilennummer der Matrix entspricht gleichzeitig der Identifikationsnummer des Einzelpartikelspektrums. Weitere charakteristische Daten jedes Partikels wie beispielsweise der *UpCount*-Wert oder der Ablationszeitpunkt (*timeseries*) werden im Hauptordner (*root*) in einer „wave“ (zusammenhängende Datenpunkte) gespeichert. Die Parameter und Daten der ausgeführten Aktionen eines Fensters lassen sich unter *root:views* nachverfolgen (z. B. Massenkalisierung in *MassCal* oder in *ExploreData* verwendete Kriterien). Eine Übersicht über alle durchgeführten *Clusterings* bietet das Fenster *ClusteringOverview*. Die *Clusterings* werden im Hauptordner unter *root:Clusteringx* (x entspricht der Nummer des *Clusterings*, beginnend bei 0) abgelegt. Darüber hinaus ist es möglich, externe Daten wie z.B. meteorologischer Parameter, im Ordner *root:ExternalData* zu verwalten und diese in CRISP zu verwenden.

Weitere Details zur Datenstruktur sowie zu den angewandten Fenstern von CRISP sind in Klimach (2012) zu finden. Im Folgenden wird daher lediglich die jeweilige Funktion erläutert und auf Veränderungen der ursprünglichen Einstellungen eingegangen. Es wurde mit Version 1.121 von CRISP begonnen. Im Laufe dieser Arbeit wurde CRISP weiter entwickelt und anwenderfreundlicher gestaltet. Die Auswertung wurde daher mit Version 1.127 durchgeführt. Die Software befindet sich weiterhin im Entwicklungsprozess, so dass Beschreibungen von der aktuellsten Version abweichen können.

3.1.1 Systemanforderungen

Clusterings kleiner Datensätze oder nur einer Ionensorte konnten problemlos mit einem Arbeitsspeicher von 4 GB durchgeführt werden. Für große Datenmengen wie der Datensatz der HCCT Kampagne war es nicht möglich, alle Einzelpartikelmassenspektren in eine Datei zu laden. Darüber hinaus wurde die *Clusterbildung* eines reduzierten Datensatzes abgebrochen, da der verfügbare, zusammenhängende Arbeitsspeicher nicht ausreichend war. Um den Arbeitsspeicher auf 8 GB zu vergrößern, wurde die 64 Bit-Version des Betriebssystems Windows 7 installiert und ebenfalls IGOR Pro auf die 64 Bit-Version erweitert (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Übersicht der Systemeigenschaften

Systemtyp	64 Bit-Betriebssystem
Installierter Arbeitsspeicher (RAM)	8 GB
Software	IGOR Pro Version 6.3, 64 Bit
CRISP	Version 1.127

3.1.2 Funktion und Struktur der verwendeten Fenster in CRISP

MassCal

Bevor die ausgewählten Einzelpartikelspektren mittels des Fensters *MassCal* geladen werden, müssen einige Grundeinstellungen vorgenommen werden. Für Daten des ALABAMA muss für die korrekte Anzeige der Ionensorten *Anion first* ausgewählt werden. Weiterhin wird für die Berechnung der Partikelgröße die aus der Größenkalibrierung erhaltenen Parameter unter *sizecalpara* angegeben sowie, in der dafür angewendeten Funktion *upcount2size()*, die Variable *hz* auf $2,5 \cdot 10^7$ geändert (entsprechend der Taktfrequenz der Triggerkarte, siehe Abschnitt 2.1.4).

Für beide Ionensorten lassen sich für die Umrechnung der Flugzeit in m/z -Verhältnisse Startwerte und Intervalle für die Parameter a und b (*startA*, *startB*) aus Gleichung 2.2 auswählen. Diese liegen im Gegensatz zu den Grundeinstellungen von CRISP für Spektren des ALABAMA bei $a = 30$ und $b = 460$ (positive Ionen) bzw. $b = 430$ (negative Ionen). Mithilfe einer *Wavelet*-transformation wird über sehr intensive, breite Signale, die sich über mehrere m/z erstrecken, das Rauschen des Rohspektrums verringert und auf eine Grundlinie korrigiert. Im vorgegebenen Intervall sollten für jedes positive und negative Massenspektrum die optimalen Parameter a und b für die Massenkalisierung gefunden werden. Anschließend wird über die Fläche jedes Ionensignals zum entsprechenden m/z -Wert im Rohspektrum integriert. Der Flächeninhalt wird als Signalintensität (*Stick*) in Abhängigkeit von ganzzahligen m/z dargestellt. Über den Parameter *anz* kann bestimmt werden bis zu welchem m/z -Wert ein Massenspektrum berechnet und gespeichert werden soll. Im Fall des HCCT

Datensatzes wurden die positiven Massenspektren bis m/z 250 betrachtet. Da in den negativen Massenspektren keine signifikanten Signale für $m/z > 200$ beobachtet wurden, wurden diese nur bis zu einem m/z von 200 geladen. Dies hat den Vorteil, dass die benötigte Zeit für das Laden der Spektren und besonders für das später durchgeführte *Clustering* verkürzt ist.

ClusteringParameter

Über das Fenster *ClusteringParameter* lassen sich der Algorithmus sowie die Startparameter für die *Clusterbildung* auswählen (Abbildung 3.1). Letztere werden in Abschnitt 3.2.1 genauer erläutert. An dieser Stelle wird auf die Struktur der für die Auswertung verwendeten Prozeduren eingegangen, da einige Standardeinstellungen des *Clustering*s geändert wurden (siehe Abschnitt 3.1.3.2). Durch Änderungen der aufgezeigten Funktionen lassen sich die Algorithmen entsprechend den Vorstellungen des Benutzers abändern.

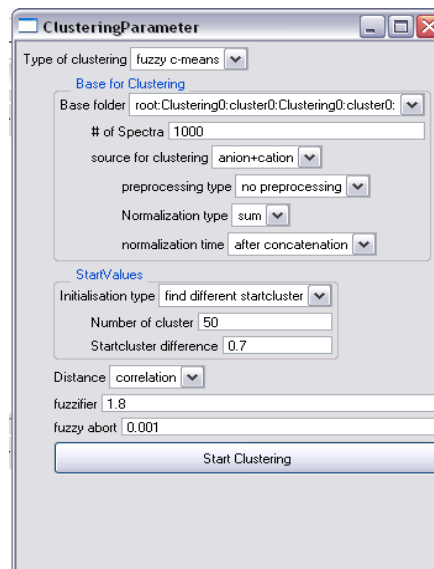


Abbildung 3.1: *ClusteringParameter* Fenster am Beispiel des *fuzzy c-means* Algorithmus.

Nachdem über den *StartClustering* Knopf der Vorgang gestartet wurde, laufen die in Abbildung 3.2 dargestellten Prozeduren ab. Die Funktion *doClustering()* fragt ab, wie die Startcluster gefunden werden sollen. Diese können zufällig vorgegeben oder durch konkrete Kriterien ausgewählt werden. Darüber hinaus wird entsprechend des vorbestimmten Algorithmus der Abstandsparameter (*distance d*) für den Vergleich zweier Massenspektren festgelegt. Im Fall von *k-means* lassen sich der euklidische Abstand oder der Manhattan-Abstand wählen. Beim *Clustering* mittels *fuzzy c-means* lässt sich neben dem euklidischen Abstand auch die Pearson-Korrelation bestimmen.

Alle für die *Clusterbildung* bestimmten Parameter werden an die Funktion *doClustering()* übergeben und entsprechend der Variable *clustTyp* wird *k-means* oder *fuzzy c-means*

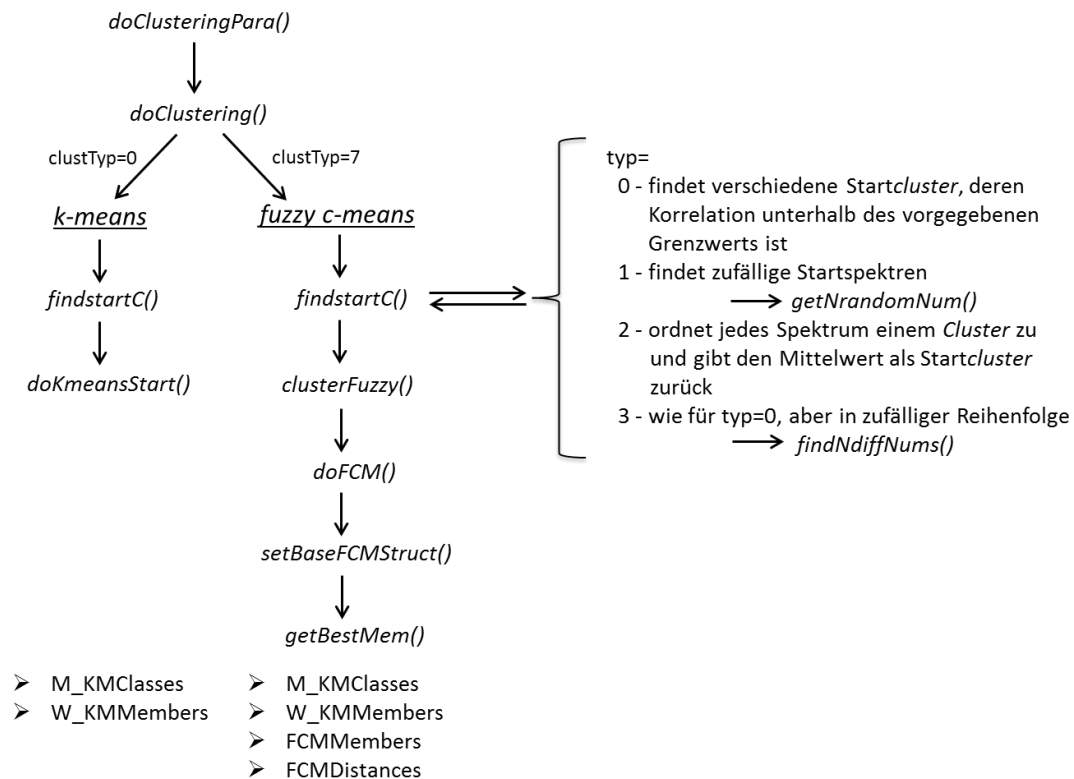


Abbildung 3.2: Übersicht der ablaufenden Prozeduren eines *Clusterings*. Die Funktion *findstartC()* sucht entsprechend dem Wert der Variable *typ* die Startreferenzen heraus.

ausgeführt. Mit der anschließenden Funktion *findstartC()* werden die *Startcluster* bestimmt. Im Fall von *k-means* erhält man nach Beendigung des *Clusterings* mittels der Prozedur *doKmeansStart()* eine Auflistung der gemittelten Massenspektren jeder Klasse (M_KMClasses) sowie eine Übersicht welchem *Cluster* jedes Spektrum zugeordnet wurde (W_KMMembers). Im Fall von *fuzzy c-means* wird das *Clustering* mittels *clusterfuzzy()* gestartet und resultiert zusätzlich zu M_KMClasses und W_KMMembers in Auflistungen des *membership* jedes Spektrums zu jeder Klasse (FCMMembers) sowie der berechnete Abstände jedes Spektrums zum Mittelwertspektrum jedes *Clusters* (FCMDistances).

ExploreData

Mithilfe dieses Fensters wurden Einzelpartikelspektren, die nur Signale einer Polarität aufwiesen, vor dem *Clustering* aussortiert. Dazu wurden Massenspektren, in denen die absolute Intensität des höchsten Signals einen vorgegebenen Grenzwert (45 mV bzw. 35 mV) nicht überschritten, herausgesucht (verwendete Parameter: hp+#<45; hp-#<35). Da das Signal-Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio*, SNR) für beide Polaritäten unterschiedlich ist, wurden verschiedene Grenzwerte verwendet.

Des Weiteren wurde *ExploreData* zusätzlich zum *Clustering* für die Einteilung der Massenspektren verwendet, indem die Einzelpartikelspektren ausgewählt wurden, die für einen Partikeltyp charakteristische Marker m/z aufwiesen (siehe Abschnitt 3.4 und 4.1.1). Darüber hinaus wurden die Windrichtung und Windgeschwindigkeit während der HCCT Kampagne geladen und mit den Aufnahmezeiten der Massenspektren zur Erstellung von Windrosen abgeglichen (siehe Abschnitt 4.1.2).

Im Gegensatz zum *Clustering* wurden für die Anwendung des *ExploreData* Fensters keine Standardeinstellungen geändert. Der Vollständigkeit halber und um dem Anwender mehr Transparenz im Umgang mit CRISP zu bieten, wird auch für dieses Fenster eine Übersicht der verwendeten Funktionen dargestellt (Abbildung 3.3). Nach Eingabe des Kriteriums wird die Ansicht des *ExploreData* Fensters mithilfe der Prozedur *UpdateExploreDataPanel()* aktualisiert. In der implementierten Funktion *GetMaskNValsfromCrit()* wird das Kriterium aufgetrennt (*parseCrit()*), eine Maske erstellt und die darauf zutreffenden Partikelspektren herausgesucht (*filterSpeks()*). Anschließend wird die Ansicht entsprechend der vom Benutzer gewählten Graphen aktualisiert. Die verwendeten Kriterien werden unter dem Pfad *root:views:ExploreData* in *criteria* gespeichert. In *critvals* sind alle Werte des Kriteriums der herausgefilterten Massenspektren aufgeführt. Weiterhin erhält man eine Auflistung der Einzelpartikelspektren, die auf das Kriterium bzw. die erstellte Maske zutreffen (*mask*).

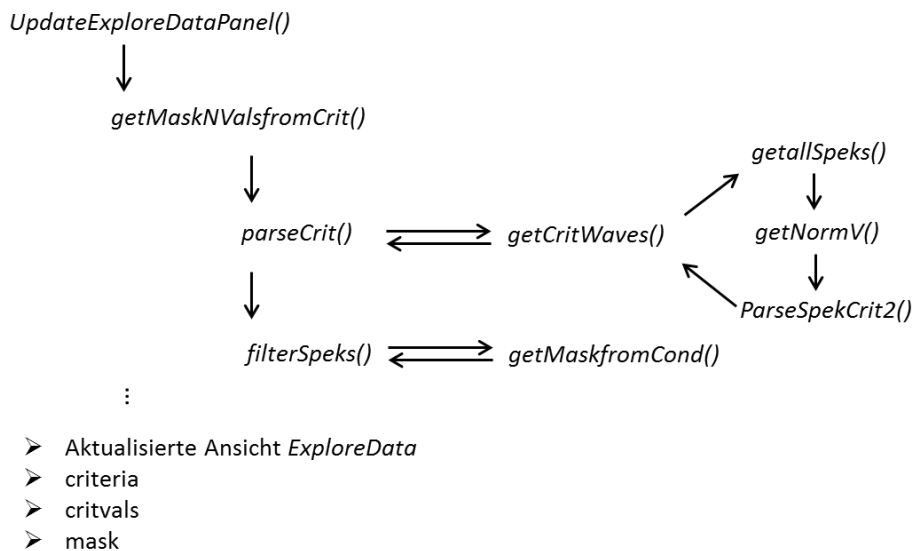


Abbildung 3.3: Übersicht der ablaufenden Prozeduren beim Filtern der Massenspektren nach einem vorgegebenen Kriterium im Fenster *ExploreData*.

3.1.3 Clustering mittels Algorithmen

Um aus den in CRISP implementierten Algorithmen den effektivsten und zuverlässigsten zu finden, wurden die zwei gängigen Algorithmen *k-means* und *fuzzy c-means* auf diese Eigenschaften untersucht. Im Folgenden werden die Algorithmen beschrieben, wie sie in Abschnitt 3.2 angewandt wurden. Aufgrund des verwendeten Programms und der vorgenommenen Änderungen kann es zu Abweichungen von der allgemeinen Beschreibung in der Literatur kommen (siehe Abschnitt 1.5).

3.1.3.1 K-means

Für die Auswahl der *Startcluster* wird das erste Partikelspektrum im Speicher als Startreferenz verwendet. Daraufhin werden die weiteren Massenspektren der Reihe nach überprüft, bis das vorgegebene Abstandskriterium zwischen den Massenspektren (*startcluster difference*) erfüllt ist. Ist dies der Fall, wird dieses Partikelspektrum als weitere Referenz gewählt. Dies wird so lange durchgeführt, bis die vorgegebene Anzahl an *Startclustern* und somit die Gesamtzahl an *Clustern* c erreicht ist. Anschließend wird jedes Spektrum i mit jedem *Startcluster* k verglichen und der euklidische Abstand d_{ik} bestimmt. Jedes Massenspektrum wird der Startreferenz mit dem kleinsten Abstand zugeordnet. Nachdem alle Spektren auf die *Startcluster* verteilt wurden, wird für jeden *Cluster* ein mittleres Massenspektrum v_k aus allen zugeordneten Massenspektren berechnet. Dieser ist das neue *Clusterzentrum* k . Anschließend erfolgt der nächste Durchlauf. Wieder wird jedes Massenspektrum mit den nun neuen *Clusterzentren* verglichen und dem ähnlichsten *Cluster* zugeordnet. Aus den in diesem Durchgang zugeordneten Massenspektren zu jedem *Cluster* wird wiederum jeweils ein neues gemittelttes Massenspektrum als *Clusterzentrum* bestimmt. Dieser Ablauf wird so lange wiederholt, bis sich die Zuordnung der Partikelspektren zu den *Clustern* nicht mehr ändert.

3.1.3.2 Fuzzy c-means

Die Auswahl der Startreferenzen erfolgt wie bei *k-means*. Das erste Massenspektrum wird als *Startcluster* definiert. Als weitere *Startcluster* werden Massenspektren der Reihe nach ausgewählt, die das Abstandskriterium erfüllen, bis die *Clusteranzahl* c erreicht ist. Für jedes Partikelspektrum i wird zu allen *Clusterreferenzen* k die Zugehörigkeit m_{ik} nach Gleichung 3.1 berechnet:

$$m_{ik} = \frac{1}{\sum_{k=0}^c \left(\frac{d_{ij}}{d_{ik}}\right)^{\frac{2}{F-1}}} \quad (3.1).$$

Der *fuzzifier* f ist ein Maß für die Unschärfe der *Clustereinteilung* und hat einen Wert von $1 \leq f < \infty$. Je größer f ist, desto unschärfer wird die Einteilung. Die Zugehörigkeiten zu den Referenzen unterscheiden sich nur gering. Für den Grenzwert $f \rightarrow 1$ werden die Partikelspektren wieder „hart“ nur einem *Cluster* zugeordnet, so dass dieser Fall *k-means* entspricht. Der Abstand d_{ij} ist der Abstand des Spektrums i zur betrachteten Referenz j . Dieser ergibt sich aus der Pearson-Korrelation r_{ij} des Spektrums i zur *Clusterreferenz* j durch die Beziehung:

$$d_{ij} = 1 - r_{ij} \quad (3.2).$$

Weiterhin gilt, dass die Summe aller *membership* Koeffizienten eines Spektrums i 1 ergibt. Jedes Massenspektrum wird mit der Startreferenz verglichen und der Abstand, die Zugehörigkeit und die Korrelation bestimmt. Anschließend wird für jede Klasse ein mittleres Massenspektrum v_k aus allen Massenspektren unter Berücksichtigung von m_{ik} berechnet. Im darauf folgenden Durchgang werden jeweils wieder der Abstand, die Zugehörigkeit und die Korrelation jedes Einzelpartikelmassenspektrums zu den neuen *Clusterzentren* berechnet. Dies wiederholt sich so lange, bis der Wert des Abbruchkriteriums *fuzzy abort* unterschritten wird. Dieser entspricht der Differenz aller m_{ik} zweier aufeinanderfolgenden Durchläufe. Nach dem Durchlauf des Algorithmus wird jedes Massenspektrum dem *Clusterzentrum* mit der größten Korrelation zugeordnet, sofern diese größer als der Grenzwert der Korrelation $r > 0,7$ (bzw. $d < 0,3$) ist. Wird diese Bedingung nicht erfüllt und die Korrelation eines Massenspektrums mit jeder *Clusterreferenz* ist kleiner als der Grenzwert, wird das Einzelpartikelspektrum in einen zusätzlichen *Cluster* (im Folgenden „*Restcluster*“ genannt) aussortiert.

Bis Version 1.122 von CRISP mussten Massenspektren einen Grenzwert von $m_{ik} > 0,2$ überschreiten, um einem Cluster zugeordnet zu werden. Dies hat sich als wenig praktikabel herausgestellt, da im Fall eines großen Datensatzes sehr viele Massenspektren in den „*Restcluster*“ aussortiert wurden, obwohl sie beim manuellen Durchsehen kleine Abstände ($d_{ik} < 0,4$) und ähnliche Fragmentierung zu bestehenden *Clustern* aufwiesen. Wie in Gleichung 3.1 ersichtlich wird, ist m_{ik} von der Anzahl der Klassen abhängig, welche vom Anwender vorgegeben wird. Für das *Clustering* der gleichen Massenspektren ergeben sich somit in Abhängigkeit der *Clusteranzahl* verschiedene Zugehörigkeiten. Der Wert von m_{ik} stellt also keine reproduzierbare Ähnlichkeit zwischen Massenspektrum und Referenz dar. Des Weiteren konnte Klimach (2012) bei einem Vergleich des euklidischen Abstands, des Manhattan-Abstands und der Pearson-Korrelation zeigen, dass die Ähnlichkeit von *Stickspektren* am ehesten durch den Korrelationskoeffizienten wiedergegeben wird. Der euklidische Abstand hingegen zeigt eine starke Abhängigkeit der Normierungsart der Massenspektren (siehe auch Abschnitt 3.2.1).

Daher wurde als notwendiges Kriterium für die Zuordnung eines Massenspektrums zu einer Referenz die Pearson-Korrelation verwendet. Dazu wurde abweichend von den

Grundeinstellungen des Programms die Variable *thresh* in der Funktion *clusterFuzzy()* auf 0,7 geändert.

Darüber hinaus muss beachtet werden, dass die maximale Anzahl der Durchläufe durch die Variable *maxit* auf 180 begrenzt ist. Diese wurde erhöht, um bei großen Datensätzen eine vorzeitige Beendigung des *Clusterings* vor Erreichen des Abbruchkriteriums zu verhindern.

3.2 Evaluierung von CRISP

Das Ergebnis einer durchgeführten *Clusterbildung* wird durch den vorgegebenen Algorithmus und die Startparameter beeinflusst. Die Auswahl letzterer wird anhand einiger Beispiele im ersten Abschnitt dieses Kapitels erläutert. Anschließend werden *Clusterings* mittels *k-means* und *fuzzy c-means* mit variierenden Parametern durchgeführt. Dabei wird sowohl das monopolare *Clustering*, bei dem nur positive Massenspektren betrachtet werden, als auch das *Clustering* unter Berücksichtigung der positiven und negativen Massenspektren untersucht. Diese werden jeweils auf eine Mischung von Massenspektren organischer bzw. organischer und anorganischer Partikeltypen angewendet und eine geeignete *Clusteringmethode* bestimmt.

3.2.1 Auswahl der Startparameter

Der Einfluss der gewählten Startparameter auf die Massenspektren und somit auf die *Clusterbildung* wird anhand eines reduzierten Datensatzes eines Wolkenereignisses der HCCT Kampagne (siehe Abschnitt 2.3.2) gezeigt. Dieser umfasst 306 Einzelpartikelmassenspektren. Als Startparameter lassen sich Normierungsart und -zeitpunkt, *preprocessing* (Vorbehandlung der Daten), *initialisation type* (Auswahl der Startcluster), die Clusteranzahl sowie *startcluster difference* (Abstand der Startcluster) auswählen. Im Fall des *fuzzy c-means* Algorithmus sind zusätzlich die Parameter *fuzzifier* und *fuzzy abort* zu bestimmen.

Normierung (normalization type)

Vor dem *Clustering* wurde jedes Massenspektrum auf die Summe der Signalintensitäten normiert. Auf diese Weise werden Effekte der Ionisierbarkeit der positiven bzw. negativen Ionen kompensiert. Die relativen Signalverhältnisse innerhalb eines Massenspektrums bleiben erhalten. Der Einfluss der absoluten Signalintensität wird durch die Normierungsart zwar verringert, da es sich aber um eine qualitative Methode handelt, ist dies vernachlässigbar.

Normierungszeitpunkt (normalization time)

Werden für ein *Clustering* beide Polaritäten der Einzelpartikelspektren berücksichtigt, werden das positive und das negative Spektrum in einem Gesamtmassenspektrum zusammengelegt. Dabei kann die Normierung einzeln für die Spektren jeder Polarität vor dem Zusammenlegen oder nach dem Zusammenlegen durchgeführt werden. Zusätzlich ist eine Normierung vor und nach der Vereinigung möglich.

Um einen geeigneten Algorithmus zu finden, wurden die gefundenen Einteilungen der Partikelspektren manuell nachvollzogen. Dazu wurde der Abstand d_{ij} der zugeordneten Massenspektren eines Clusters zur Clusterreferenz im Fenster *ManualSort* auf Einhaltung

des notwendigen Kriteriums ($d < 0,3$ bzw. $r > 0,7$) überprüft. Zusätzlich zu diesem wird auch der quadrierte Korrelationskoeffizient des betrachteten positiven Partikelmassenspektrums mit dem positiven Massenspektrum der Referenz (r_p^2) angezeigt sowie analog für das negative Massenspektrum (r_n^2). Im Fall des *fuzzy c-means* waren zwei Sachverhalte auffällig: 2% der zu einem *Cluster* zugeordneten Spektren wiesen eine Korrelation von $r_{ij} > 0,7$ auf, obwohl die separat betrachteten Korrelationskoeffizienten r_p^2 und r_n^2 jedoch kleiner waren als 0,46 (entspricht $r < 0,68$). Nach manueller Betrachtung wäre dieses Partikelspektrum dem *Cluster* also nicht zugeordnet worden, da das positive und negative Massenspektrum nicht ähnlich genug zu denen der Referenz waren. Des Weiteren war für 1% der nicht zugeordneten Partikelspektren zu beobachten, dass die Korrelation $r_{ij} < 0,7$ mit den gefundenen *Cluster* betrug. Die einzeln betrachteten Korrelationskoeffizienten r_p^2 und r_n^2 waren jedoch jeweils größer als 0,7 (entspricht $r > 0,83$). Unter separater Betrachtung der Polaritäten wäre dieses Massenspektrum dem *Cluster* also zugeordnet worden.

Diese beiden Beispiele verdeutlichen, dass die Pearson-Korrelation der zusammengelegten Massenspektren, entgegen der Erwartung, nicht zwingend die Ähnlichkeit zweier Massenspektren unter einzelner Betrachtung der Polaritäten wiedergibt. Dies lässt sich unter anderem durch den Normierungszeitpunkt erklären. Dieser Parameter beeinflusst die relativen Signalintensitäten innerhalb eines positiven bzw. negativen Spektrums sowie zwischen den Massenspektren. Abbildung 3.4 zeigt ein komplettes Einzelpartikelmassenspektrum aus den 306 *geclusterten* Partikelspektren des HCCT Datensatzes repräsentativ für das erste Beispiel. Beide Polaritäten wurden jeweils bis zu einem m/z von 250 behandelt.

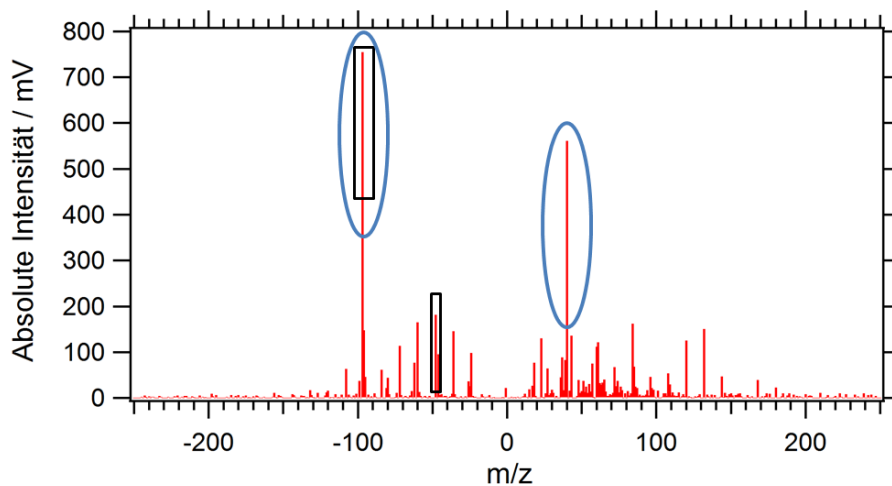


Abbildung 3.4: Zusammengelegtes negatives und positives Massenspektrum zur Betrachtung der Verhältnisse der Signalintensitäten innerhalb des negativen Massenspektrums (schwarz umrandet) sowie zwischen den Polaritäten des Massenspektrums (blau umkreist). Diese werden in Abhängigkeit des Normierungszeitpunkts und des angewandten *preprocessings* untersucht.

Um den Effekt des Normierungszeitpunkts zu verdeutlichen, wurde das Verhältnis zweier Signalintensitäten des positiven und des negativen Massenspektrums (blau umkreist) sowie für zwei Signale des negativen (schwarz umrandet) jeweils vor und nach der Normierung berechnet (Tabelle 3.2). Des Weiteren wurden jeweils die Pearson-Korrelation sowie der euklidische Abstand zum gemittelten Massenspektrum des zugehörigen *Clusters* angegeben. Ohne Normierung beträgt die Korrelation mit der *Clusterreferenz* $r = 0,69$, welche knapp unterhalb des vorgegebenen Grenzwerts liegt und die Ähnlichkeit der einzeln betrachteten Polaritäten zur Referenz gut wiedergibt. Das Partikelspektrum würde dem *Cluster* nicht zugeordnet werden. Das gleiche Ergebnis wird, wie erwartet, mit einer Normierung nach dem Zusammenlegen der Massenspektren erreicht. Für die Einstellung *before* sowie *before and after* wird das Verhältnis der Signalhöhen zwischen positivem und negativem Massenspektrum deutlich kleiner. Die Signalintensität im positiven Spektrum wird im Vergleich zum negativen also künstlich erhöht. Während die Pearson-Korrelation zur Referenz im Fall der Normierung vor dem Zusammenlegen der Spektren mit $r = 0,67$ vergleichbar ist zu der des nicht normierten Massenspektrums, suggeriert die unter Verwendung der Einstellung *before and after* erhaltene Korrelation $r = 0,41$, dass keine Ähnlichkeit zur *Clusterreferenz* vorhanden ist.

Weiterhin ist auffällig, dass die Werte des euklidischen Abstands nicht den Trend der Korrelation wiedergeben und, wie bereits erwähnt, von der Normierungsart und dem Normierungszeitpunkt abhängen.

Tabelle 3.2: Übersicht der Verhältnisse der Signalintensitäten zwischen positivem und negativem Massenspektrum sowie innerhalb des negativen in Abhängigkeit des Normierungszeitpunkts. Ebenfalls sind die Pearson-Korrelation und der euklidische Abstand zur Referenz angegeben.

Normierungszeitpunkt	Verhältnis der Signalintensität zwischen den Massenspektren	Verhältnis der Signalintensität innerhalb des Massenspektrums	Pearson-Korrelation r	Euklidischer Abstand
ohne Normierung	0,74	0,24	0,69	3252,30
<i>before</i>	0,55	0,24	0,67	0,30
<i>after</i>	0,75	0,25	0,69	0,14
<i>before and after</i>	0,57	0,28	0,41	0,19

Preprocessing type

Bevor die Massenspektren normiert werden, können diese einer Vorbehandlung unterzogen werden. In dieser Arbeit wird lediglich der *preprocessing type power each mz* mit einem Exponenten (*preprocessing power*) von 0,5 (Rebotier and Prather, 2007) betrachtet. Das bedeutet, dass jede Signalintensität mit 0,5 potenziert wird. Dadurch werden Massenlinien kleinerer Signalintensität im Verhältnis zu größeren innerhalb eines Spektrums erhöht. Bei der Berechnung des Abstands zu einer Referenz hat das Vorhandensein eines m/z in beiden

Spektren dann ein größeres Gewicht als die Übereinstimmung der Signalintensitäten. Anhand des in Abbildung 3.4 dargestellten Massenspektrums wurde analog zur Betrachtung des Normierungszeitpunkts vorgegangen. Tabelle 3.3 zeigt den Einfluss des *preprocessings* in Kombination mit der Auswahl des Normierungszeitpunkts.

Wie erwartet, erhöht sich durch die Vorbehandlung das Signalverhältnis innerhalb eines Massenspektrums (*preprocessing*, ohne Normierung). Daraus resultiert auch eine Änderung des Verhältnisses der Signalintensitäten zwischen positivem und negativem Massenspektrum unabhängig vom Normierungszeitpunkt. Das durchgeführte *preprocessing* ohne Normierung zeigt auch, dass die Pearson-Korrelation des zusammengelegten Massenspektrums zur Referenz unabhängig vom Normierungszeitpunkt erhöht ist im Vergleich zur Korrelation ohne Vorbehandlung der Spektren (ohne *preprocessing*, ohne Normierung). Zu vergleichende Massenspektren erscheinen durch das *preprocessing* also einander ähnlicher, was aber auch Fehlzuordnungen und folglich Unsicherheiten der *Clusterbildung* bedingt.

Tabelle 3.3: Übersicht der Verhältnisse der Signalintensitäten, der Pearson-Korrelation und des euklidischen Abstands zur Referenz unter Anwendung des *preprocessings* und in Abhängigkeit des Normierungszeitpunkts.

Normierungszeitpunkt	Verhältnis der Signalintensität zwischen den Massenspektren	Verhältnis der Signalintensität innerhalb des Massenspektrums	Pearson-Korrelation r	Euklidischer Abstand
ohne <i>preprocessing</i> , ohne Normierung	0,74	0,24	0,69	3252,30
<i>preprocessing</i> , ohne Normierung	0,86	0,49	0,85	88,04
<i>preprocessing, before</i>	0,57	0,49	0,84	0,08
<i>preprocessing, after</i>	0,86	0,48	0,84	0,05
<i>preprocessing, before and after</i>	0,57	0,48	0,84	0,04

Initialisation type

Die Auswahl der Referenzen zu Beginn des *Clusterings* kann zufällig erfolgen (*random*) oder es können zufällig verschiedene Partikelspektren unter Einhaltung des vorgegebenen Abstandskriteriums *startcluster difference* (siehe unten) aus dem Datensatz herausgesucht werden (*find different startcluster*). Darüber hinaus ist es möglich manuell Massenspektren als *Startcluster* auszuwählen. Diese Vorgehensweise ist allerdings subjektiv. Weiterhin ist bei Feldmessungen die Anzahl der vorhandenen Partikeltypen im beprobten Aerosol nicht bekannt. Dies kann bei großen Datensätzen dazu führen, dass mittels manueller Auswahl keine Referenz für Partikeltypen kleiner Fraktionen vorgegeben wird. Aufgrund dessen wurde die Einstellung *find different startcluster* angewandt.

Number of cluster

In Abbildung 3.5 ist die Anzahl der resultierenden *Cluster* der 306 betrachteten Partikelspektren in Abhängigkeit der vorgegebenen *Clusteranzahl* (15 bzw. 50 bei sonst konstanten Startwerten) für *k-means* und *fuzzy c-means* dargestellt. Für beide Algorithmen ist eine Abhängigkeit der resultierenden *Clusterzahl* von der Vorgabe ersichtlich. Bei einer Vorgabe von 50 *Clustern* wurden jeweils mehr als 15 *Cluster* erhalten. Wird die *Clusteranzahl* zu klein gewählt, werden gegebenenfalls *Clustertypen* nicht gefunden. Der zusätzliche *Cluster* im Fall von *fuzzy c-means* beinhaltet die zu keiner Klasse einsortierten Massenspektren („Restcluster“). Es ist sinnvoll, eine eher große Anzahl an Klassen vorzugeben, da so die resultierende *Clusterzahl* nicht durch die Vorgabe begrenzt wird. Wird diese zu klein gewählt, ist es möglich, dass vorhandene Partikeltypen nicht in eine separate Klasse eingeteilt werden.

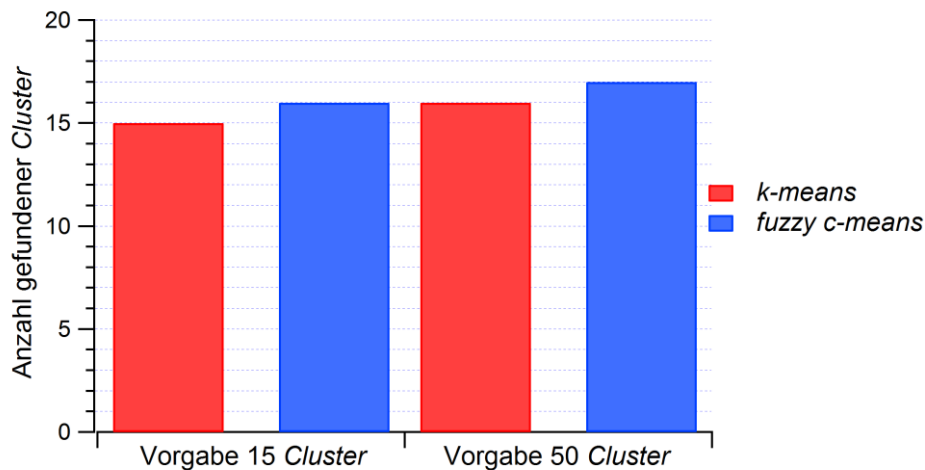


Abbildung 3.5: Anzahl der resultierenden *Cluster* in Abhängigkeit der vorgegebenen *Clusteranzahl* für das *Clustering* von 306 Massenspektren aus der HCCT Kampagne.

Startcluster difference

Wird als Initialisierungstyp der *Clusterbildung* *find different startcluster* gewählt, lässt sich der Abstand der Partikelspektren, die als Startreferenzen ausgesucht werden, mittels *startcluster difference* bestimmen ($0 \leq \text{startcluster difference} \leq 1$; 1 bedeutet, die Massenspektren sind identisch). Dieser Parameter beeinflusst ebenfalls die Zahl der resultierenden *Cluster*. In Abbildung 3.6 wurde dieser für die Algorithmen *k-means* und *fuzzy c-means* variiert und die aus dem *Clustering* hervorgehende *Clusteranzahl* aufgetragen.

Für beide Algorithmen steigt die Anzahl der resultierenden *Cluster* mit zunehmender Ähnlichkeit der Referenzspektren an und bleibt ab *startcluster difference* = 0,7 konstant. Die Daten werden in mehr, aber ähnlichere Klassen eingeteilt. Unterscheiden sich die Referenzspektren zu stark, gehen weniger Partikeltypen aus dem *Clustering* hervor. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass der vorgegebene Abstand den der vorhandenen

Partikelspektren übersteigt und derart verschiedene Massenspektren nur in kleiner Anzahl vorhanden sind.

Ein optimaler Wert würde eine Einteilung der Massenspektren in chemisch unterschiedliche *Cluster* ermöglichen, aber Massenspektren gleicher Partikeltypen mit variierenden Fragmentierungsmustern vereinen. Da durch den Prozess der Laserablation jedoch sehr unterschiedliche Fragmentierungen eines Partikeltyp möglich sind (Russo et al., 2002; Gonzales et al., 2002; Roth, 2009, vgl. Abschnitt 1.4), ist dies schwer zu realisieren. Daher scheint es sinnvoll, einen eher großen Wert für *startcluster difference* zu wählen, um viele ähnliche Referenzen zu erhalten. *Cluster*, die eine sehr ähnliche Fragmentierung aufweisen, können im Nachhinein vereint werden.

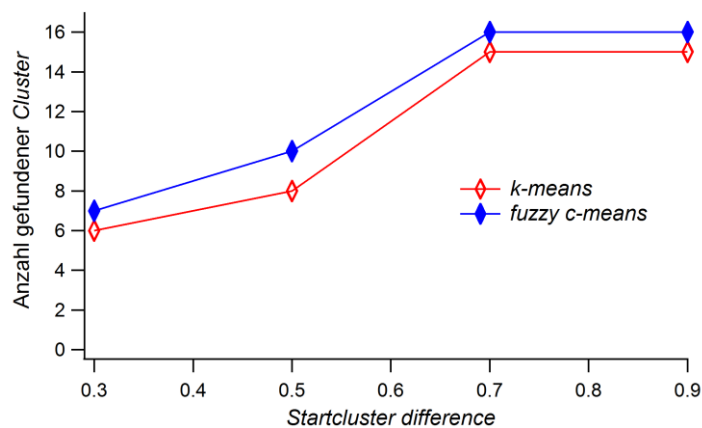


Abbildung 3.6: Anzahl der resultierenden *Cluster* (bei 306 Testspektren) in Abhängigkeit der Ähnlichkeit der Startcluster (*startcluster difference*).

Fuzzifier und fuzzy abort

Wird *fuzzy c-means* als Algorithmus gewählt, sind darüber hinaus die Parameter *fuzzifier* sowie *fuzzy abort* zu bestimmen. Um den Einfluss des Abbruchkriteriums *fuzzy abort* zu überprüfen, wurde dieses bei sonst konstanten Startparametern von 0,1 um jeweils ein Zehntel bis $1 \cdot 10^{-5}$ (entspricht der Standardeinstellung) verkleinert. Zwischen den Durchgängen mit 0,01 und 0,001 konnte keine Änderung in der Einteilung der Massenspektren festgestellt werden. Auch eine weitere Verringerung des Parameters brachte keine Veränderung mehr. Daher wird für die weiteren *Clusterings* *fuzzy abort* = 0,001 verwendet. Ein geeigneter Wert für den *fuzzifier* wird im folgenden Unterkapitel bestimmt.

3.2.2 Vergleich der Algorithmen *k-means* und *fuzzy c-means*

Das Ergebnis eines *Clusterings* ist maßgeblich von den Startbedingungen abhängig (Rebotier und Prather, 2007; Phares et al., 2001). Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, beeinflussen vor allem die Vorbehandlung der Massenspektren sowie der Normierungszeitpunkt den berechneten Abstand zu den Referenzen.

Um einen zuverlässigen Algorithmus mit geeigneten Startwerten zu bestimmen, wurden *k-means* und *fuzzy c-means* auf verschiedene, bekannte organische Partikeltypen sowie auf eine Mischung organischer und anorganischer Partikelspektren aus Labormessungen (siehe Abschnitt 2.4) angewendet. Die Algorithmen wurden jeweils mit und ohne Vorbehandlung der Spektren durchgeführt und die Parameter *startcluster difference*, *number of cluster* sowie für *fuzzy c-means* der *fuzzifier* variiert. Für das *Clustering* von nur positiven Massenspektren werden diese vorher normiert. Im Fall von bipolaren Massenspektren wurde als Normierungszeitpunkt *before and after* gewählt. Für jeden Durchlauf wurde die Anzahl der falsch einsortierten Spektren bestimmt. Dazu zählen Massenspektren, die nicht dem *Cluster* zugeteilt sind, dessen mittleres Massenspektrum den zugehörigen Partikeltyp repräsentiert. Diese können entweder einem falschen Partikeltyp zugeordnet oder in einem zusätzlichen *Cluster* einsortiert sein. Dies lässt sich anhand der Identifikationsnummern der Partikelspektren nachverfolgen. Der Anteil der falsch zugeordneten Spektren bezieht sich auf die Gesamtzahl der Massenspektren, die für das *Clustering* verwendet wurden.

3.2.2.1 Organische Substanzen

Um die Effizienz der Klassifizierung verschiedener organischer Substanzen zu untersuchen, wurde je ein Fragmentierungstyp der Massenspektren von PSL, Phenylendiamin (PDA) und Naphthol (Naph) verwendet.

Clustering nach Kationen

Die mittleren Massenspektren der betrachteten Partikeltypen weisen eine sehr hohe Ähnlichkeit zueinander auf, welche als Pearson-Korrelation bestimmt ist (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Übersicht der organischen Partikeltypen sowie die Spektrenanzahl für das *Clustering* der positiven Massenspektren. Ebenfalls sind die Korrelationen der gemittelten *Cluster*massenspektren miteinander angegeben.

Partikeltyp	Spektrenanzahl	$r_{\text{PSL,PDA}}$	$r_{\text{PSL,Naph}}$	$r_{\text{PDA,Naph}}$
PSL	55	0,65	0,85	-
PDA	36	0,65	-	0,64
Naphthol	34	-	0,85	0,64

Jede Substanz stellt einen *Clustertyp* dar, daher musste jedes Spektrum das notwendige Kriterium erfüllen und die Korrelation zum *Cluster*mittelwert mindestens 0,7 betragen. Die gemittelten Massenspektren jeder Klasse sind im Anhang (Abbildung A3.1) gezeigt. Der Anteil der Fehlzuordnungen in Abhängigkeit des variierten Parameters (*startcluster difference*, *Clusteranzahl* und *fuzzifizier*) für *fuzzy c-means* und *k-means* ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

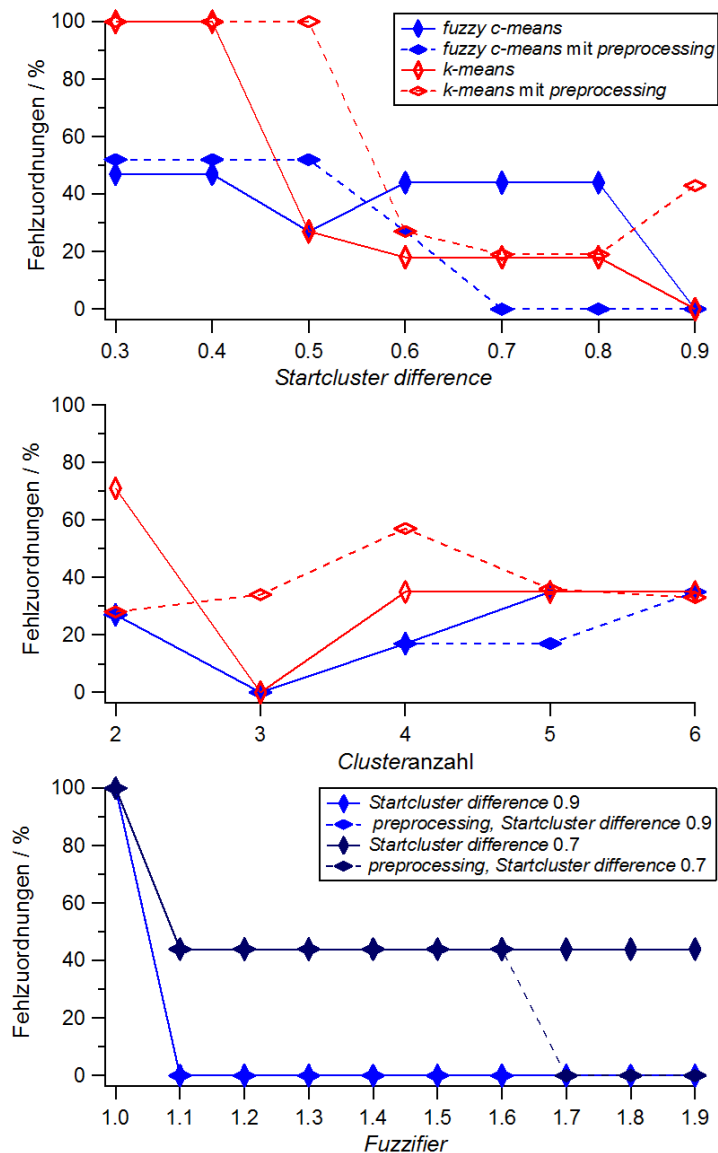


Abbildung 3.7: Anteil der Fehlzuordnungen pro *Clustering* der positiven Massenspektren organischer Partikeltypen in Abhängigkeit der Parameter *startcluster difference* (*Clusteranzahl* = 3, *fuzzifizier* = 1,7, oben), *Clusteranzahl* (*startcluster difference* = 0,9, *fuzzifizier* = 1,7, mittig) sowie *fuzzifizier* (*Clusteranzahl* = 3, *startcluster difference* = 0,9, unten). Die Linien zwischen den Werten dienen der besseren Sichtbarkeit des Trends.

Bei der Variation von *startcluster difference* wurde für die *Clusteranzahl* 3 sowie für den *fuzzifier* 1,7 vorgegeben. Letzterer hat sich durch ausprobieren als geeignet erwiesen.

Es zeigte sich, dass für Startreferenzen mit großem Abstand zueinander mittels *k-means* keiner der Partikeltypen korrekt klassifiziert wird. Darüber hinaus war der Anteil der Fehlzuordnungen für das *Clustering* mit Vorbehandlung der Massenspektren höher. Die korrekte Einteilung der Partikeltypen wurde mittels *k-means* ohne *preprocessing* für einen *startcluster difference* Wert von 0,9 erhalten.

Im Fall des *fuzzy c-means* ohne *preprocessing* war der Anteil der falsch einsortierten Massenspektren mit ungefähr 50% nahezu unabhängig vom Abstand der Startreferenzen. Auch hier wurde die richtige Zuordnung für einen Wert von 0,9 erreicht. Wurde der Algorithmus mit *preprocessing* durchgeführt, wurden die Partikelspektren über einen Wertebereich von 0,7 - 0,9 korrekt einsortiert.

Änderte man die Vorgabe der *Clusteranzahl*, so wurden die Partikeltypen, abgesehen vom *Clustering* mittels *k-means* mit *preprocessing*, für die korrekte *Clusterzahl* 3 fehlerlos aufgetrennt. Im Gegensatz zu *fuzzy c-means*, bei dem das *preprocessing* tendenziell den Anteil der Fehlzuordnungen verringert, war für *k-means* mit *preprocessing* ein erhöhter Anteil falsch einsortierter Massenspektren zu beobachten.

Der Anteil der Fehlzuordnungen aufgetragen gegen den *fuzzifier* verdeutlicht, dass auch dieser Parameter Einfluss auf die richtige Durchführung der *Clusterbildung* mittels *fuzzy c-means* besitzt. Die Variation dieses Parameters erfolgte für zwei verschiedene Werte der *startcluster difference*. Betrug dieser Wert 0,7, erfolgte eine korrekte Einteilung der Partikelspektren nur unter Auswahl von *preprocessing* für einen *fuzzifier* zwischen 1,7 und 1,9. Ohne *preprocessing* hingegen wurden die Massenspektren der Partikeltypen nicht fehlerfrei sortiert. Wurde *startcluster difference* auf 0,9 erhöht, wurden die Partikelspektren allerdings nahezu unabhängig vom *fuzzifier*, mit und ohne *preprocessing*, in die richtigen *Cluster* eingeordnet.

Im Fall des *fuzzy c-means* basieren die Fehlzuordnungen hauptsächlich darauf, dass der Algorithmus nicht zwischen Massenspektren von PSL und Naphthol unterscheiden konnte ($r_{\text{PSL,Naph}} = 0,85$). Darüber hinaus wurden für große *Clusterzahlen* die Massenspektren von Phenylendiamin auf zwei *Cluster* aufgeteilt. Neben diesen Aspekten ordnete der *k-means* Algorithmus zusätzlich vereinzelt Massenspektren von Naphthol der Klasse von PSL und Massenspektren von Phenylendiamin dem Naphtholcluster zu.

Als geeignet haben sich *fuzzy c-means* mit *preprocessing* und *k-means* (ohne *preprocessing*) für *startcluster difference* = 0,9 und *Clusteranzahl* = 3 erwiesen.

Clustering nach Kationen und Anionen

Für die *Clusterbildung* unter Berücksichtigung der positiven und negativen Massenspektren wurden dieselben Partikelspektren verwendet. Da nun beide Polaritäten betrachtet wurden, sollte das notwendige Kriterium durch die Korrelation jedes zusammgelegten Massenspektrums zum gemittelten Massenspektrum des Partikeltyps eingehalten werden. Auch hier wird wieder ersichtlich, dass das Kriterium erfüllt ist, auch wenn die Pearson-

Korrelation des negativen Spektrums zum gemittelten negativen Partikelspektrum kleiner als 0,7 ist. Unter den negativen Massenspektren von Phenylendiamin sind acht signalfreie vorhanden (maximale, absolute Signalintensität < 50 mV, Rauschen). Für diese wird der Grenzwert der Korrelation mit dem gemittelten *Clusterspektrum* von Phenylendiamin nicht überschritten. Unter realen Messbedingungen atmosphärischen Aerosols kann anhand monopolarer Partikelspektren keine definitive Aussage über die interne Mischung eines Partikels gemacht werden (siehe Abschnitt 2.3.2). Dies kann die Zuordnung zu einem Partikeltyp erschweren. Derartige Spektren sollte der Algorithmus idealerweise erkennen und aussortieren oder als eigene Klasse definieren. Daher gelten sie im Folgenden mathematisch betrachtet als falsch einsortiert, auch wenn sie Phenylendiamin zugeordnet werden. Da bei *k-means* kein zusätzlicher „Restcluster“ erstellt wird, wird als *Clusterzahl* 4 vorgegeben. Die mittleren negativen Massenspektren der organischen Partikeltypen befinden sich im Anhang (Abbildung A3.2).

Tabelle 3.5: Spektrenanzahl und Pearson-Korrelation der zusammengelegten, gemittelten organischen Partikelspektren untereinander, mit und ohne *preprocessing*.

Partikeltyp	Spektrenanzahl	ohne <i>preprocessing</i>			mit <i>preprocessing</i>		
		$\Gamma_{\text{PSL,PDA}}$	$\Gamma_{\text{PSL,Naph}}$	$\Gamma_{\text{PDA,Naph}}$	$\Gamma_{\text{PSL,PDA}}$	$\Gamma_{\text{PSL,Naph}}$	$\Gamma_{\text{PDA,Naph}}$
PSL	55	0,34	0,87	-	0,59	0,89	-
PDA	36	0,34	-	0,51	0,59	-	0,72
Naphthol	34	-	0,87	0,51	-	0,89	0,89

Abbildung 3.8 zeigt, dass mittels *k-means* die korrekte Trennung der Partikeltypen nicht erhalten wurde. Das *Clustering* mit diesem Algorithmus unter Berücksichtigung beider Polaritäten lieferte somit ein schlechteres Ergebnis als das *Clustering* der positiven Massenspektren. Der minimale Anteil an Fehlzuordnungen betrug 14%. Dabei wurden die Partikeltypen an sich richtig erkannt, aber die verwechselt Massenspektren nicht aussortiert. Dies könnte am euklidischen Abstand als Abstandsmaß liegen. Weiterhin war kein eindeutiger Trend zu erkennen, ob der Algorithmus mit oder ohne *preprocessing* der Massenspektren besser war. Dies spiegelt die unterschiedlichen Arten an Fehlzuordnungen wider, die mit der Änderung eines Parameters ebenfalls stark variierten. Auch unter Berücksichtigung der negativen Massenspektren basierten die Fehlzuordnungen darauf, dass *k-means* nicht zwischen PSL und Naphthol unterscheiden konnte. Darüber hinaus wurden PSL und PDA auf zwei *Cluster* aufgeteilt.

Im Gegensatz dazu wurde mit dem *fuzzy c-means* Algorithmus die richtige Einteilung der Partikelspektren für *Clusterings* mit *preprocessing* und den Parametern *startcluster difference* 0,8 - 0,9, *Clusteranzahl* = 3 und *fuzzifizier* 1,2 - 1,9 erhalten. Dies deckt sich mit den Parametern für das *Clustering* der monopolareren Massenspektren. Mittels *fuzzy c-means* scheint es daher prinzipiell möglich zu sein, organische Partikeltypen, trotz großer

Ähnlichkeit der Massenspektren, voneinander zu trennen. Darüber hinaus wurden mit *fuzzy c-means* die verrauschten Spektren richtig erkannt und in den „Restcluster“ aussortiert. Allerdings basierten die Fehlzuordnungen bei nicht korrekten Startparametern darauf, dass auch dieser Algorithmus nicht zwischen PSL und Naphthol unterscheiden konnte oder PDA auf zwei *Cluster* aufgeteilt hat.

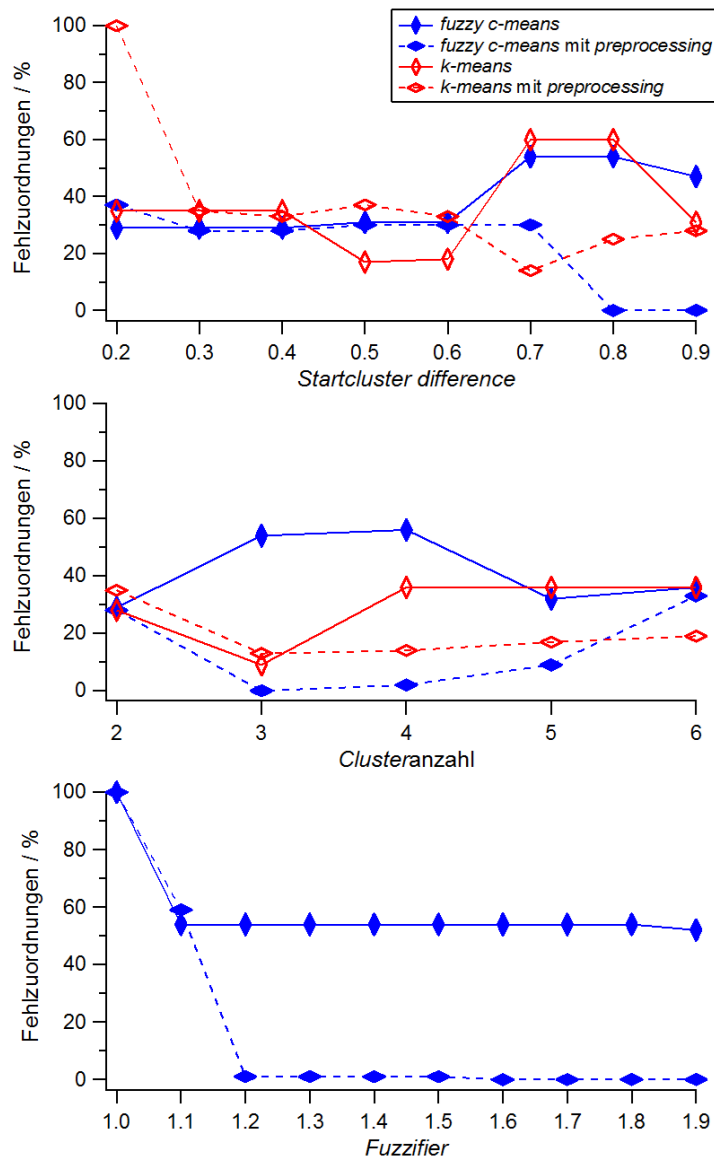


Abbildung 3.8: Anteil der Fehlzuordnungen pro *Clustering* der positiven und negativen Massenspektren organischer Partikeltypen in Abhängigkeit der Parameter *startcluster difference* (*Clusteranzahl* = 3, *fuzzifier* = 1,7, oben), *Clusteranzahl* (*startcluster difference* = 0,8, *fuzzifier* = 1,7, mittig) sowie *fuzzifier* (*Clusteranzahl* = 3, *startcluster difference* = 0,8, unten).

3.2.2.2 Organische und Anorganische Substanzen

Da in realen Aerosolpopulationen nicht nur organische Partikeltypen vorhanden sind, wird in diesem Unterkapitel eine Mischung aus organischen und anorganischen Partikeltypen betrachtet. Neben PSL und PDA werden Natriumchlorid (7 Massenspektren) und Ammoniumnitrat (25 Massenspektren) als anorganische Komponenten hinzugefügt.

Clustering nach Kationen

Die gemittelten positiven Massenspektren von NaCl und NH₄NO₃ sind im Anhang (Abbildung A3.3) hinzugefügt. Im Fall von Ammoniumnitrat muss berücksichtigt werden, dass diese Spektren Verunreinigungen beispielsweise durch Natrium (m/z 23) aufweisen. Daher ist das Signal bei m/z 108 auf das Fragment Na₂NO₃ zurückzuführen. Dies stellt für die Algorithmen einerseits die Herausforderung dar, organische und anorganische Partikeltypen korrekt zu trennen, da ebenfalls die Massenspektren von PDA bei m/z 108 den Molekülpeak zeigen. Andererseits soll auch zwischen den anorganischen Komponenten NaCl und NH₄NO₃ unterschieden werden können, da die gemittelten Spektren durch die Verunreinigung gut miteinander korrelieren (Tabelle 3.6). Die Kontamination ist daher nicht nachteilhaft, sondern stellt einen gealterten, intern gemischten Partikeltyp dar.

Tabelle 3.6: Übersicht der organischen und anorganischen Partikeltypen für das *Clustering* der positiven Massenspektren. Ebenfalls sind die Pearson-Korrelationen der gemittelten *Clusterspektren* miteinander angegeben.

Partikeltyp	Spektrenanzahl	$r_{\text{PSL,PDA}}$	$r_{\text{PSL,NaCl}}$	$r_{\text{PSL,NH}_4\text{NO}_3}$	$r_{\text{PDA,NaCl}}$	$r_{\text{PDA,NH}_4\text{NO}_3}$	$r_{\text{NaCl,NH}_4\text{NO}_3}$
PSL	55	0,65	0,02	0,23	-	-	-
PDA	36	0,65	-	-	0,08	0,52	-
NaCl	7	-	0,02	-	0,08	-	0,79
NH ₄ NO ₃	25	-	-	0,23	-	0,52	0,79

Der minimale Anteil an Fehlzuordnungen für den *k-means* Algorithmus betrug 1% (Abbildung 3.9). Dies ist auf die falsche Zuordnung eines NaCl-Spektrums zurückzuführen. Auch hier lässt sich wiederum, im Vergleich zum *fuzzy c-means*, kein positiver Effekt auf die Richtigkeit des *Clusterings* durch Anwendung von *preprocessing* erkennen. Ein gutes Ergebnis lieferte der *k-means* für *startcluster difference* 0,7 - 0,9 und *Clusteranzahl* = 4. Der Algorithmus konnte jedoch mit ungeeigneten Parametern weder zwischen den verschiedenen anorganischen noch den organischen Substanzen unterscheiden. Weiterhin wurden auch *Cluster* erhalten, die Massenspektren sowohl organischer als auch anorganischer Partikeltypen enthielten, obwohl diese schlecht miteinander korrelieren. Beispiele dafür sind Klassen, die Spektren von PSL, PDA und NH₄NO₃ oder PSL, PDA und NaCl aufwiesen. Vergleichbare Ergebnisse beobachteten auch Zelenyuk et al. (2006). Mittels des *k-means*

Algorithmus war eine Unterscheidung zwischen Massenspektren von Ammoniumsulfat, Bernsteinsäure sowie Ammoniumsulfat intern gemischt mit Bernsteinsäure nicht möglich.

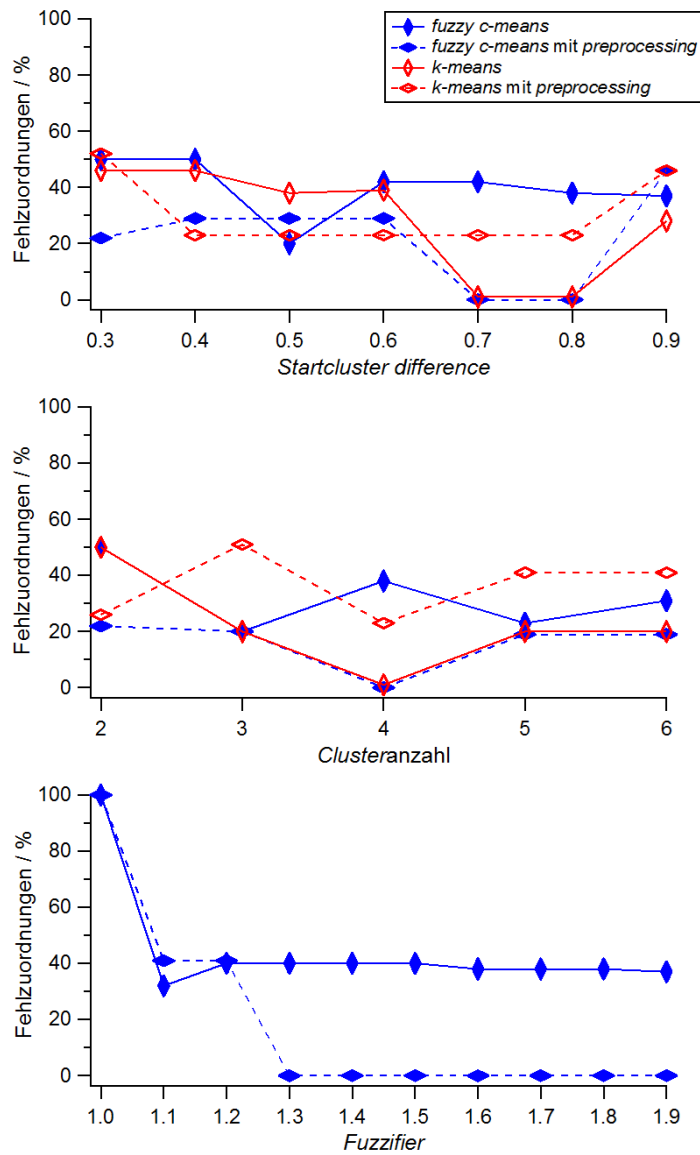


Abbildung 3.9: Anteil der Fehlzuordnungen pro Clustering der positiven Massenspektren organischer und anorganischer Partikeltypen in Abhängigkeit der Parameter *startcluster difference* (*Clusteranzahl* = 4, *fuzzifier* = 1,7, oben), *Clusteranzahl* (*startcluster difference* = 0,7, *fuzzifier* = 1,7, mittig) sowie *fuzzifier* (*Clusteranzahl* = 4, *startcluster difference* = 0,7, unten).

Im Fall von *fuzzy c-means* bewirkte das *preprocessing* einen geringeren Anteil an falsch sortierten Spektren. Die richtige Aufteilung der Partikeltypen wurde, ähnlich wie bei *k-means*, mit *startcluster difference* 0,7 - 0,8 und *Clusteranzahl* = 4 erhalten. Mit diesen Werten war die korrekte Einteilung nahezu unabhängig vom *fuzzifier*, der zwischen 1,3 und 1,9 gewählt werden konnte. Fehlzuordnungen sind darauf zurückzuführen, dass *fuzzy c-means* nicht zwischen den anorganischen Partikeltypen unterscheiden konnte oder auch PDA und NH_4NO_3 zusammen in einen *Cluster* einteilte. Darüber hinaus wurden PSL und PDA jeweils auf verschiedene *Cluster* aufgeteilt.

Clustering nach Kationen und Anionen

Zusätzlich zu den bereits in Abschnitt 3.2.2.1 beschriebenen negativ verrauschten Massenspektren von PDA, weist ebenfalls ein Partikelspektrum von NaCl ein signalfreies, negatives Massenspektrum auf (maximale, absolute Signalintensität beträgt 31 mV). Dieses wird ebenfalls zu den monopolen Massenspektren gezählt, die die Algorithmen idealerweise aussortieren sollen. Das Vorgehen ist analog zu dem in Kapitel 3.2.2.1 beschriebenem.

Das negative gemittelte Massenspektrum von NaCl zeichnet sich hauptsächlich durch ein Signal bei m/z -97, wahrscheinlich HSO_4^- -Kontamination, aus. NH_4NO_3 zeigt typische Signale für NO_2^- (m/z -46), NO_3^- (m/z -62) und $\text{H}(\text{NO}_3)_2^-$ (m/z -125). Die Ähnlichkeit der gemittelten Partikelmassenspektren, ohne und mit *preprocessing*, ist mittels der Pearson-Korrelation in Tabelle 3.7 aufgelistet.

Tabelle 3.7: Pearson-Korrelation der zusammengelegten, gemittelten organischen und anorganischen Partikelspektren miteinander, a) mit und b) ohne *preprocessing*.

a)

Partikeltyp	ohne <i>preprocessing</i>					
	$\Gamma_{\text{PSL,PDA}}$	$\Gamma_{\text{PSL,NaCl}}$	$\Gamma_{\text{PSL,NH}_4\text{NO}_3}$	$\Gamma_{\text{PDA,NaCl}}$	$\Gamma_{\text{PDA,NH}_4\text{NO}_3}$	$\Gamma_{\text{NaCl,NH}_4\text{NO}_3}$
PSL	0,34	0,09	0,08	-	-	-
PDA	0,34	-	-	0,09	0,38	-
NaCl	-	0,09	-	0,09	-	0,38
NH_4NO_3	-	-	0,08	-	0,38	0,38

b)

Partikeltyp	mit <i>preprocessing</i>					
	$\Gamma_{\text{PSL,PDA}}$	$\Gamma_{\text{PSL,NaCl}}$	$\Gamma_{\text{PSL,NH}_4\text{NO}_3}$	$\Gamma_{\text{PDA,NaCl}}$	$\Gamma_{\text{PDA,NH}_4\text{NO}_3}$	$\Gamma_{\text{NaCl,NH}_4\text{NO}_3}$
PSL	0,59	0,15	0,24	-	-	-
PDA	0,59	-	-	0,18	0,46	-
NaCl	-	0,15	-	0,18	-	0,33
NH_4NO_3	-	-	0,24	-	0,46	0,33

Ein minimaler Anteil von 2% an falsch sortierten Massenspektren wurde mittels *k-means* für *startcluster difference* = 0,6 und *Clusteranzahl* = 5 erhalten (Abbildung 3.10). Der Algorithmus sortierte dabei selten die verrauschten Spektren heraus. Weiterhin wurden, wie beim *Clustering* der positiven Massenspektren, viele Partikeltypen in *Clustern* miteinander vermischt. Dies wird beobachtet, obwohl die zusammengelegten Massenspektren nur gering miteinander korrelieren (Tabelle 3.7). Darüber hinaus wurden auch hier die Spektren von PDA und PSL auf jeweils mehr als einen *Cluster* aufgeteilt. Ein Nachteil des *k-means* Algorithmus ist, dass kein zusätzlicher *Cluster* erstellt wird, in den die verrauschten Spektren aussortiert werden. Daher müsste theoretisch für jede Art eines nicht zu einem *Cluster* passenden Spektrums die *Clusteranzahl* um eins erhöht werden, damit diese Spektren separat betrachtet werden. Bei einem unbekanntem Datensatz ist dies nicht praktikabel, da die vorzugebende *Clusteranzahl* nicht bekannt ist. Es ist daher vorteilhaft, verrauschte Massenspektren vor dem *Clustering* auszusortieren.

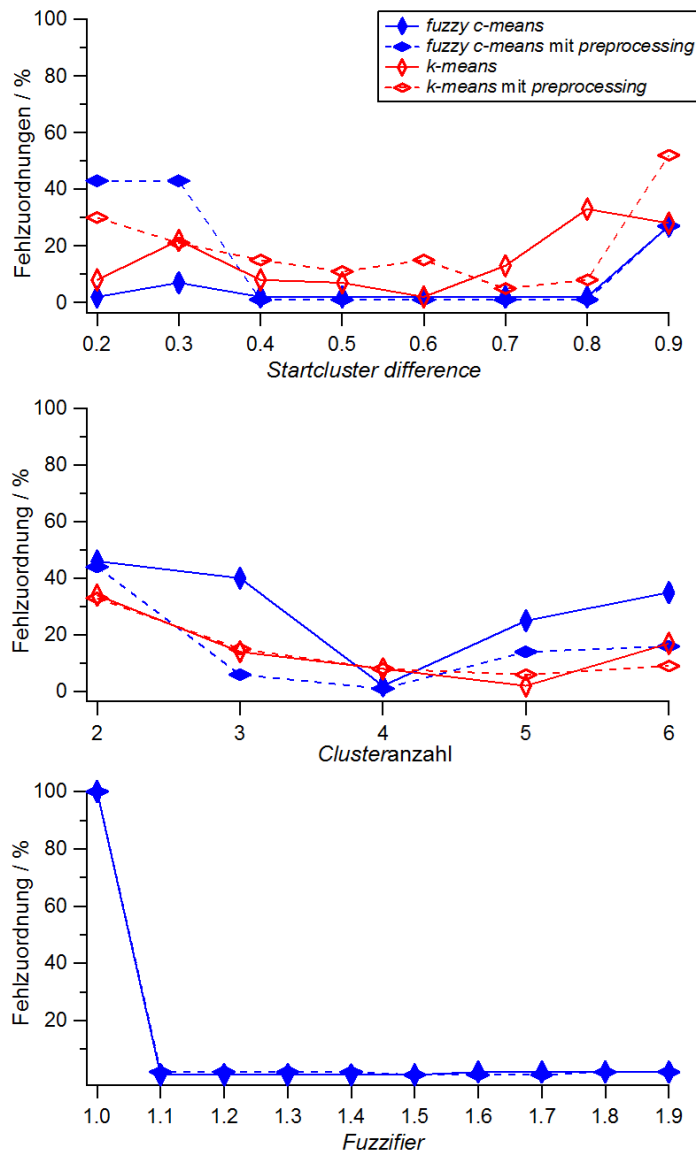


Abbildung 3.10: Anteil der Fehlzuordnungen pro Clustering der positiven und negativen Massenspektren organischer und anorganischer Partikeltypen in Abhängigkeit der Parameter *startcluster difference* (*fuzzy c-means*: Clusteranzahl = 4, *fuzzifier* = 1,7, *k-means*: Clusteranzahl = 5, oben), *Clusteranzahl* (*startcluster difference* = 0,7, *fuzzifier* = 1,7 mittig) sowie *fuzzifier* (*Clusteranzahl* = 4, *startcluster difference* = 0,7, *k-means*: Clusteranzahl = 5, *startcluster difference* = 0,7, unten).

Auch in diesem Fall weist der *fuzzy c-means* einen geringeren Anteil an Fehlzuordnungen auf verglichen mit *k-means*. Abgesehen davon, dass der Algorithmus Spektren von PDA und NH_4NO_3 gegebenenfalls in einem *Cluster* vereinte, wurden die organischen und anorganischen Partikeltypen gut aufgetrennt. Dies lässt sich auf die geringe Korrelation der Partikeltypen untereinander zurückführen und darauf, dass die Korrelation als Abstandsmaß

für das *Clustering* verwendet wurde, obgleich der minimale Wert der Fehlzuordnungen 1% war. Dieser ergibt sich aus dem monopolaren Massenspektrum von NaCl, das nicht in den „Restcluster“ aussortiert wurde. Dieses Ergebnis wurde allerdings für große Wertebereiche der Parameter gefunden. So konnten *startcluster difference* 0,4 - 0,8, Clusteranzahl = 4 und *fuzzifier* 1,1 bis 1,9 gewählt werden. Angewendet auf eine Mischung an bipolaren Massenspektren organischer und anorganischer Partikeltypen hat sich der *fuzzy c-means* zwar als zuverlässiger, aber nicht fehlerfreier Algorithmus herausgestellt.

3.2.2.3 Ergebnis und Zusammenfassung

Mit dem *k-means* Algorithmus war es nicht möglich, zuverlässige Ergebnisse für das *Clustering* organischer als auch für eine Mischung organischer und anorganischer Partikeltypen zu erhalten. Entgegen der Beobachtung von Rebotier und Prather (2007) konnte kein ersichtlicher Vorteil aus der Anwendung des *preprocessings*, bei dem jede Signalintensität mit dem Exponent 0,5 potenziert wird, für *k-means* festgestellt werden. Dies kann auf die Art der Normierung zurückgeführt werden. In dieser Arbeit wurden die Massenspektren auf die Summe der Signalintensität normiert, während Rebotier und Prather die euklidische Norm angewandt haben. Die Kombination aus Summennormierung und euklidischem Abstand als Abstandsmaß scheint demnach nicht geeignet zu sein. Ein weiterer Nachteil ist, dass der euklidische Abstand Werte von 0 bis ∞ annehmen kann. Daher ist der Wert an sich nicht repräsentativ für die Ähnlichkeit zweier Massenspektren, wie es bei der Korrelation der Fall ist. Darüber hinaus gibt es keinen Grenzwert des Abstandes zweier Massenspektren, der Bedingung für das Zuordnen eines Spektrums zu einem *Cluster* ist. Die Massenspektren werden dem *Cluster* der größten Ähnlichkeit zugeordnet. Dies führt dazu, dass auch Massenspektren, die nicht ähnlich sind, aber von allen betrachteten den kleinsten Abstand aufweisen, zu einem *Cluster* einsortiert werden. Dadurch verändert sich der Mittelwert der Referenz zu Ungunsten des ursprünglichen *Startclusters*, so dass sich im Verlauf des *Clusterings* die Referenz stark verändern kann. Ein derartiger Grenzwert für die Zuordnung eines Massenspektrums zu einem *Cluster* wurde von Zelenyuk et al. (2006) verwendet. Der *k-means* beginnt in diesem Fall mit einem zufällig ausgewählten Massenspektrum als Referenz. Als Abstandsmaß verwendete Zelenyuk $(1-r)$, wobei r die Pearson-Korrelation ist. Weist das anschließend betrachtete Massenspektrum zur Referenz einen Abstand kleiner als 0,3 auf, wird es der Referenz zugeordnet. Ist der Abstand größer als 0,3 wird das Massenspektrum als eine weitere Referenz hinzugefügt. Zelenyuk kam zu dem Schluss, dass die Wahl des Algorithmus eine untergeordnete Rolle spielt, solange die Massenspektren in sinnvoller Art und Weise organisiert werden.

Der *fuzzy c-means* Algorithmus hat sich in Kombination mit *preprocessing* als zuverlässiger Algorithmus herausgestellt, der sowohl zwischen gut korrelierenden Massenspektren organischer Partikeltypen als auch zwischen Organik und Anorganik unterscheiden kann. Unter Anwendung des *preprocessings* ist das Ergebnis des *Clusterings* nahezu unabhängig vom Wert des *fuzzifiers*. Die verwendete *preprocessing power* von 0,5, die von Rebotier und

Prather (2007) für *k-means* und ART-2a als gut befunden wurde, stellte sich auch für den *fuzzy c-means* als vorteilhaft heraus. Es konnte generell beobachtet werden, dass mit *preprocessing* der Anteil an Fehlzuordnungen geringer ist.

Tabelle 3.8 fasst die geeigneten Einstellungen der Parameter für die in Abschnitt 3.2.2.1 und 3.2.2.2 durchgeführten *Clusterings* zusammen. Dabei hat sich die Pearson-Korrelation als Abstandsmaß als gut erwiesen. Allerdings wurde das *Clustering* von organischen und anorganischen, bipolaren Partikelspektren nicht fehlerfrei durchgeführt. Es muss berücksichtigt werden, dass bei der *Clusterbildung* bipolarer Massenspektren die Vorbehandlung und der Normierungszeitpunkt das Spektrum verändern. Daher kann die Korrelation zu einer Referenz größer erscheinen, als es eigentlich für das nicht normierte Spektrum der Fall ist. Auch das Zusammenlegen des positiven und negativen Massenspektrums führt dazu, dass dieses anschließend den Abstand der separat betrachteten Polaritäten zu einer Referenz nicht korrekt repräsentiert. Das vereinte Massenspektrum kann anschließend besser oder schlechter mit der Referenz korrelieren.

Tabelle 3.8: Zusammenfassung der geeigneten Startparameter (nach der Benennung in CRISP) für das *Clustering* mittels *fuzzy c-means*.

Partikeltyp	Verwendete Massenspektren	Clusteringparameter
Organik	positiv	<i>fuzzy c-means, power each m/z, preprocessing power 0,5, find different startcluster, number of cluster 3, startcluster difference 0,7 - 0,9, fuzzifier 1,7 - 1,9</i>
Organik	positiv und negativ	<i>fuzzy c-means, power each m/z, preprocessing power 0,5, find different startcluster, number of cluster 3, startcluster difference 0,8 - 0,9, fuzzifier 1,2 - 1,9</i>
Organik und Anorganik	positiv	<i>fuzzy c-means, power each m/z, preprocessing power 0,5, find different startcluster, number of cluster 4, startcluster difference 0,7 - 0,8, fuzzifier 1,3 - 1,9</i>
Organik und Anorganik	positiv und negativ	<i>fuzzy c-means, power each m/z, preprocessing power 0,5, find different startcluster, number of cluster 4, startcluster difference 0,4 - 0,8, fuzzifier 1,1 - 1,9</i>

Die geeigneten Wertebereiche der Parameter überschneiden sich für die durchgeführten *Clusterings*. Daher resultieren *startcluster difference* = 0,8 und *fuzzifier* = 1,8 als Startwerte. Diese werden im folgenden Abschnitt verwendet.

Die hier beschriebene Durchführung des *fuzzy c-means* Algorithmus weist signifikante Unterschiede zur Ausführung nach Trimborn (2004) auf. Bei Trimborn werden die in einem Vektor vereinten positiven und negativen Massenspektren nicht vorbehandelt und auf die höchste Signalintensität normiert. Darüber hinaus verwendete Trimborn als Abstandsmaß den euklidischen Abstand sowie einen *fuzzifier* von 1,3.

Ein Vergleich des Clusterings mittels *fuzzy c-means* und *k-means* für atmosphärisches Aerosol resultierte für beide Algorithmen in sieben identischen *Clustertypen* (Hinz et al., 2006). Die mittels *k-means* erhaltenen Massenspektren der *Clustertypen* waren denen durch *fuzzy c-means* ähnlich, was sich durch eine Variation der Signalintensitäten < 20% zeigte. Diese Abweichung wurde auf die „harte“ bzw. „weiche“ Zuteilung der Massenspektren zurückgeführt. Anschließend wurde die Anzahl der *Clustertypen* durch die Zuordnung zu Partikeltypen verringert und die aus *k-means* bzw. *fuzzy c-means* erhaltenen Aerosolzusammensetzungen wiesen lediglich Abweichungen kleiner als 10% für das Auftreten der verschiedenen Partikeltypen auf.

3.3 Anwendbarkeit und Grenzen von *fuzzy c-means*

Da reale Aerosolpartikel in höherem Maß intern gemischt sind als die Partikelspektren der Labormessungen (Kapitel 3.2.2.1 und 3.2.2.2), wird der *fuzzy c-means* Algorithmus im folgenden Abschnitt auf typische Partikeltypen atmosphärischen Aerosols angewendet. Dabei wird untersucht, inwiefern der Algorithmus zwischen unvermischten und intern gemischten Partikeltypen unterscheiden kann und wie sich das auf den Anteil falsch sortierter Massenspektren auswirkt. Dazu werden Spektren bekannter Partikeltypen, die im natürlichen Aerosol vorkommen, aus Messungen an der AIDA verwendet (siehe Abschnitt 2.3.1.). Anschließend wird der Algorithmus auf Einzelpartikelmassenspektren atmosphärischen Aerosols der HCCT Kampagne angewendet, um eine geeigneten Vorgabe der Clusteranzahl sowie Unsicherheiten des Algorithmus abzuschätzen.

3.3.1 Massenspektren typischer atmosphärischer Partikeltypen

In Abbildung 3.11 sind exemplarisch jeweils ein bipolares Massenspektrum der Partikeltypen Mineralstaub, mit sekundärer Organik beschichteter Mineralstaub, Ruß und eines biologischen Partikels aus den AIDA-Messungen dargestellt.

Exemplarisch für Mineralstaub ist hier ein Partikelspektrum von Saharastaub (SD) gezeigt. Dieses weist Na^+ (m/z 23), K^+ (m/z 39) und Fe^+ (m/z 56) im positiven sowie Chlor ($^{35}\text{Cl}^-$ und $^{37}\text{Cl}^-$ bei m/z -35 bzw. -37), Fragmentionen von Silikat (SiO_2^- , SiO_3^- , Si_2O_2^- bei m/z -60, -76, -88) und Phosphat (m/z -79 PO_3^-) im negativen Massenspektrum auf. Die chemische Zusammensetzung ist mit den Beobachtungen von Dall'Osto et al. (2010) übereinstimmend. Neben SD wurde auch Mineralstaub mit einer Quellregion in Asien („*asian dust*“, AD) an der AIDA gemessen. Die mittleren Massenspektren von SD und AD sind einander sehr ähnlich (Pearsons $r=0,99$), was auf eine vergleichbare chemische Zusammensetzung schließen lässt. Neben dem hier angeführten Partikelspektrum weisen beide Mineralstaubarten einen weiteren Fragmentierungstyp der Massenspektren auf (nicht gezeigt). Dieser zeichnet sich durch zusätzliche Signale im positiven Massenspektrum von Al^+ (m/z 27), Ti^+ (m/z 48) und TiO^+ (m/z 64) aus. Der zweite Fragmentierungstyp kann an dieser Stelle dadurch erklärt werden, dass die Mineralstaubproben keine einheitliche Zusammensetzung aufweisen und die Partikel nicht homogen gemischt sind.

Im Fall der mit sekundärer Organik beschichteten Mineralstaubpartikel (SDcSOA) lassen sich sekundäre organische Bestandteile lediglich durch Signale im negativen Massenspektrum identifizieren vergleichbar mit den Beobachtungen von Vogt et al. (2003) und Trimborn et al. (2002). Neben Cl^- und Si_2O_2^- ist das Signal für OH^- (m/z -17) im Vergleich zu reinem Mineralstaub viel intensiver. Die sekundäre Organik lässt sich an vielfältigen CHO-Fragmentationen bis m/z -185 erkennen, die Alkoholat-Anionen oder Carboxylat-Anionen organischer Säuren sein können ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-/\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ m/z -59, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^-$ m/z -73, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^-/\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^-$ m/z -85, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}^-/\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2^-$ m/z -185).

Auch bei der Messung von Rußpartikeln wurden zwei Fragmentierungstypen der Massenspektren erhalten. Da diese sehr verschieden voneinander sind (Pearsons $r = 0,40$) und zu ungefähr gleichen Anteilen vorkommen, sind hier beide Typen der Rußspektren gezeigt. Der Partikeltyp „Ruß_1“ weist stark fragmentierte Kohlenstoffclusterionen (C_n^+ , C_n^-) bis zu einem m/z von maximal 60 auf. Während bei „Ruß_2“ Signale hauptsächlich größerer C_n^+ und C_n^- (bis m/z 180 bzw. m/z 132) vorhanden sind. Die verschiedenen Fragmentierungen resultieren, wie schon in Abschnitt 1.4 erwähnt, aus Variationen der Energiedichte des Ablationslasers.

In Massenspektren von biologischen Partikeln sind hauptsächlich nur Signale von K^+ (m/z 39) und PO_3^- (m/z -79) vorhanden. Ein kleiner Anteil der Partikelspektren zeigt zusätzlich Signale geringer Intensität bei m/z 24, 30, 47, 70, 84 und 86. Diese Ionen sind nicht eindeutig Fragmenten zuzuordnen. Einige dieser Fragmente (m/z 30, 84, 86) könnten auf CHN-Verbindungen (CH_4N^+ , $C_5H_{10}N^+$ bzw. $C_4H_{12}N^+$) zurückzuführen sein.

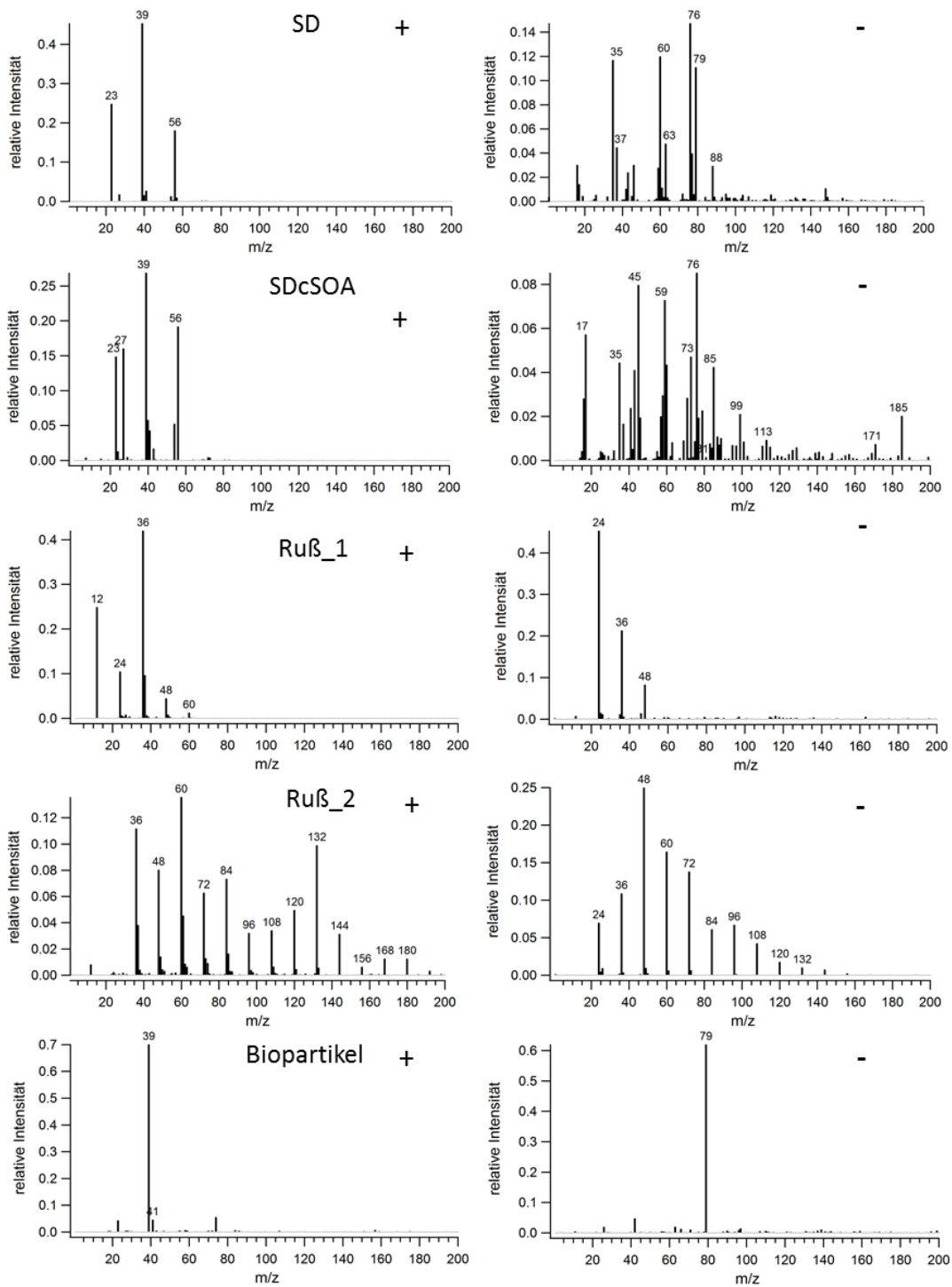


Abbildung 3.11: Positive (links) und negative (rechts) Massenspektren exemplarisch für Saharastaub (SD), beschichteten Saharastaub mit sekundärer Organik, Ruß (Ruß_1 und Ruß_2) sowie *Pseudomonas Syringae* (Biopartikel).

3.3.2 Clustering von Massenspektren atmosphärischer Partikeltypen

Für das *Clustering* der verschiedenen Partikeltypen atmosphärischen Aerosols wurde der *fuzzy c-means* Algorithmus mit *preprocessing* und den Parametern *startcluster difference* = 0,8, *fuzzifier* = 1,8 und *fuzzy abort* = 0,001 durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2.2.3 und 3.2.1). Die Clusteranzahl wurde entsprechend der verwendeten Partikeltypen vorgegeben.

AD und SD

Die Pearson-Korrelation der unnormierten, gemittelten Massenspektren der Mineralstaubsorten AD und SD beträgt $r = 0,99$ und spiegelt die Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung wider. Um das Ergebnis des *Clustering*s besser nachverfolgen zu können, wurde eine reduzierte Anzahl an Spektren (14 Spektren des Typs AD und 53 des Typs SD) verwendet. Der Algorithmus lieferte zwei *Cluster*, die die zwei Fragmentierungstypen (siehe Abschnitt 3.3.1) des Mineralstaubs repräsentieren. Die beiden Klassen umfassten jeweils Spektren von AD als auch von SD. Drei Massenspektren wurden aussortiert. Der Algorithmus konnte zwar nicht zwischen den Mineralstaubarten unterscheiden, klassifizierte die Massenspektren aber korrekt in die vorhandenen Fragmentierungstypen ein.

SDcSOA und SD

Von den 33 erhaltenen Einzelpartikelmassenspektren des beschichteten Mineralstaubs wurden für diesen Testlauf des Algorithmus nur die Partikelspektren berücksichtigt, in denen Signale von SOA identifiziert wurden (23). Der *fuzzy c-means* lieferte zwar zwei *Cluster*, deren mittlere Massenspektren die beiden verwendeten Partikeltypen repräsentierten, allerdings enthielten beide Klassen falsch einsortierte Spektren (Abbildung 3.12). Weitere zwei Massenspektren wurden aussortiert. Dem Algorithmus war es daher nicht möglich, zwischen nicht beschichteten und mit SOA beschichteten Mineralstaubpartikeln zu unterscheiden. Trotz der Anwendung des *preprocessings* sind die Intensitäten der SOA-Signale möglicherweise zu klein, um die Korrelation zweier Spektren zu beeinflussen.

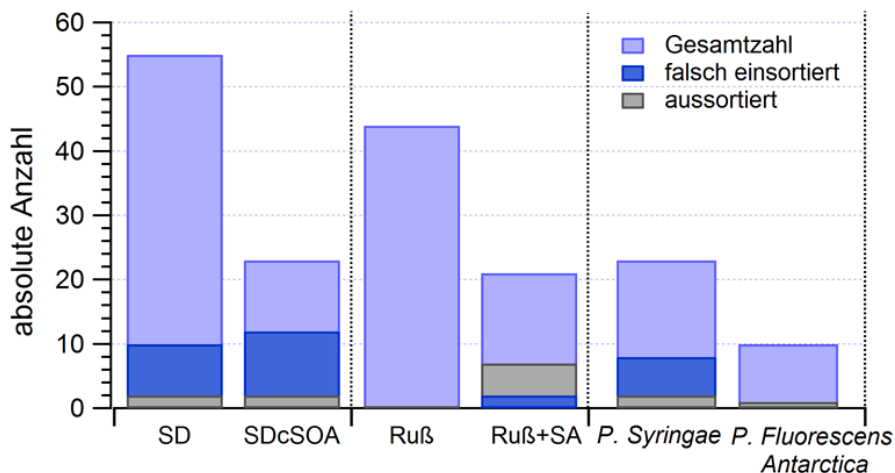


Abbildung 3.12: Übersicht der falsch einsortierten (dunkelblau) sowie aussortierten (grau) Massenspektren des *Clusterings* mit der Vorgabe *Clusteranzahl* = 2 für Mineralstaub (SD) und beschichteten Mineralstaub (SDcSOA, links), für Ruß und Ruß mit Schwefelsäure (Ruß + SA, mittig) sowie für zwei Bakterienarten (rechts).

Ruß und Ruß + SA

Die gemittelten Partikelspektren des Typs Ruß mit Schwefelsäure (*sulfuric acid*, SA) weisen eine starke Fragmentierung der Kohlenstoffclusterionen, vergleichbar mit „Ruß_1“, im positiven Massenspektrum auf. Das gemittelte negative Massenspektrum hingegen zeigt nur HSO_4^- (m/z -97, nicht gezeigt). Lediglich zwei negative Einzelpartikelmassenspektren der 21 betrachteten werden von der Intensität der C_n^- -Signale dominiert. Für das *Clustering* wurden 44 Massenspektren von Ruß beider in Abbildung 3.12 dargestellten Fragmentierungstypen verwendet.

Wird als *Clusteranzahl* zwei vorgegeben, erzeugt der Algorithmus zwei Klassen, die die betrachteten Partikeltypen darstellen und sieben aussortierte Spektren (Abbildung 3.12). Fünf der Partikelspektren, die keinem der beiden *Cluster* zugeordnet wurden, wiesen eine starke Fragmentierung von Ruß auf (vgl. „Ruß_1“ in Abbildung 3.11). Die zwei oben beschriebenen Spektren von Ruß + SA, deren negatives Massenspektrum von C_n^- dominiert wird, wurden fälschlicherweise in den Rußcluster einsortiert.

Wurde die *Clusteranzahl* auf drei erhöht, wurde eine zusätzliche Klasse erhalten, deren mittleres Massenspektrum dem stark fragmentierten Ruß entspricht. Folglich wurde eine geringere Anzahl an Spektren aussortiert (eins). Allerdings wird neben den wieder falsch zugeordneten zwei Partikelspektren von Ruß + SA ein weiteres falsch in den neuen *Cluster* einsortiert.

Prinzipiell resultierte das *Clustering* verschiedener Rußpartikeltypen mittels *fuzzy c-means* in den korrekten Partikeltypen. Dabei wurden Spektren des gleichen Partikeltyps aber anderer Fragmentierung aussortiert. Wurde die Vorgabe der *Clusteranzahl* erhöht, wurde der andere Fragmentierungstyp als weiterer *Cluster* identifiziert. Unterschiedliche Fragmentierungen

desselben Partikeltyps müssen daher in der Vorgabe der *Clusteranzahl* berücksichtigt werden.

Pseudomonas Syringae und Pseudomonas Fluorescens Antarctica

Die gemittelten Massenspektren von *P. Fluorescens Antarctica* unterscheiden sich aufgrund des Mediums, das für die Suspension verwendet wurde, von denen der *P. Syringae* durch signifikante Signale von Na^+ (m/z 23), Nitrat (NO_2^- m/z -46, NO_3^- m/z -62) und Sulfat (HSO_4^- m/z -97) (nicht gezeigt). Nach Sierau et al. (2012) können verschiedene Stämme von Bakterien anhand der Einzelpartikelmassenspektren (gemessen mit dem ATOFMS) nicht unterschieden werden. Daher wurde untersucht, ob die mit dem Medium intern gemischten *P. Fluorescens Antarctica* Partikel vom Algorithmus erkannt und korrekt von *P. Syringae* getrennt werden.

Auch in diesem Fall resultierte der *fuzzy c-means* in zwei *Clustern*, die die beiden Partikeltypen repräsentierten. Die manuelle Durchsicht zeigte jedoch, dass acht Massenspektren von *P. Syringae* zu dem Bakterientyp *P. Fluorescens Antarctica* einsortiert wurden. Der Algorithmus kann also weder zwischen den Bakterienarten noch den Medien der Suspension unterscheiden.

Aerosolmischung

Als weitere Variante wurde *fuzzy c-means* auf eine Mischung an Partikeltypen angewendet. Diese umfasst die Massenspektren der oben beschriebenen Testläufe von SD, Ruß, Ruß + SA sowie *P. Syringae*.

Mit der Vorgabe von vier *Clustern* waren zwei der vier resultierenden Klassen Rußpartikeltypen unterschiedlicher Fragmentierung (vgl. Abbildung 3.11). *P. Syringae* wurde nicht als Partikeltyp erkannt. Diese Spektren befanden sich unter den 28 aussortierten im „Restcluster“ (Abbildung 3.13). Weiterhin war auffällig, dass die zwei Fragmentierungstypen von Mineralstaub (Pearsons $r = 0,92$) in einem *Cluster* vereint wurden. Die drei falsch einsortierten Massenspektren gehörten dem Partikeltyp Ruß + SA an und wurden den Ruß*clustern* zugeordnet.

Wird die *Clusteranzahl* auf 5 erhöht, resultierte der Algorithmus in einem weiteren *Cluster*, dessen mittleres Massenspektrum *P. Syringae* darstellt. Die Anzahl der aussortierten Massenspektren sinkt demnach (Abbildung 3.13, Mitte).

Bei einer weiteren Erhöhung der *Clusteranzahl* wurden die Massenspektren des Mineralstaubs auf zwei *Cluster* aufgeteilt. Diese repräsentieren die unterschiedlichen Fragmentierungstypen. Dabei war jedoch ein Spektrum der falschen Mineralstaubklasse zugeordnet.

Es zeigte sich also bei der Anwendung des *fuzzy c-means* Algorithmus auf Partikeltypen atmosphärischen Aerosols, dass dieser bei einer zu kleinen Vorgabe der *Clusteranzahl*

Partikeltypen nicht fand und diese gegebenenfalls in den „Restcluster“ verschoben wurden. Weiterhin wurden Spektren des gleichen Partikeltyps, aber anderer Fragmentierung aussortiert. Beide Fehlerquellen konnten durch Erhöhung der *Clusteranzahl* vermieden werden. Dies führte folglich dazu, dass sich die Anzahl der Spektren, die zuvor keinem *Cluster* zugeordnet werden konnten, verringerte. Daher ist es vorteilhafter, dem Algorithmus eine größere Anzahl an *Clustern* vorzugeben. Potentielle Unsicherheiten des *fuzzy c-means* entstehen daraus, dass nicht eindeutig zwischen sehr ähnlichen Massenspektren von Ruß und intern gemischtem Ruß mit Schwefelsäure sowie zwischen Mineralstaub und Bakterien unterschieden werden kann.

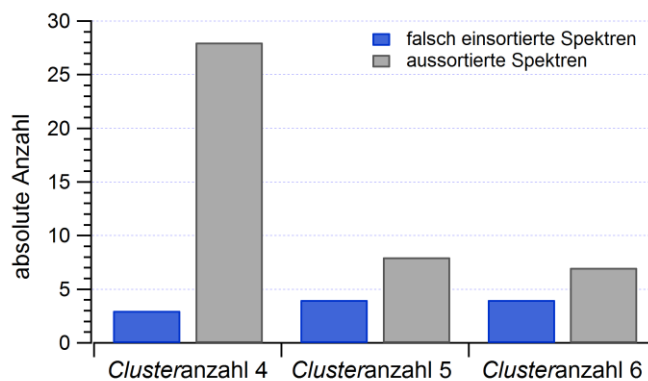


Bild 3.13: Übersicht der Anzahl an falsch einsortierten Massenspektren sowie an aussortierten Massenspektren für eine Aerosolmischung aus 147 Massenspektren in Abhängigkeit der vorgegebenen *Clusteranzahl*.

3.3.3 Anwendung von *fuzzy c-means* auf Einzelpartikelmassenspektren aus realem atmosphärischen Aerosol

Um die Zuverlässigkeit des Algorithmus bezüglich realer Daten zu untersuchen, wurde *fuzzy c-means* auf die erhaltenen Massenspektren der Außenluft- und Wolkenresiduenmessung an der AIDA angewendet (siehe Abschnitt 2.3.1.1). Da bei diesem Datensatz die Anzahl vorhandener Partikeltypen unbekannt ist, wurde das *Clustering* für drei verschiedene willkürliche Vorgaben der *Clusteranzahl* (5, 8, 10) durchgeführt. Darüber hinaus ist ebenfalls unbekannt, wieviele Einzelpartikelmassenspektren eines Partikeltyps vorliegen. In diesem Abschnitt gilt ein Massenspektrum daher als falsch einsortiert, wenn es einem falschen Partikeltyp zugeordnet wurde.

Der Anteil der Partikelspektren, die in die falschen Klassen einsortiert wurden, in Abhängigkeit von der *Clusteranzahl*, ist in Tabelle 3.9 dargestellt. Auch hier zeigt sich wieder, dass die Unsicherheit von der vorgegebenen *Clusteranzahl* abhängt. Ein eindeutiger Trend ließ sich allerdings nicht bestimmen.

Tabelle 3.9: Anteil der falsch einsortierten Massenspektren (Unsicherheit) des *Clusterings* atmosphärischen Aerosols in Abhängigkeit der vorgegebenen *Clusteranzahl*. Als beispielhafter Datensatz wurden Messungen von Außenluft sowie von Wolkenresiduen an der AIDA verwendet.

Messung	Anzahl Massenspektren	Clusteranzahl	Unsicherheit / %
Außenluft	221	5	19
		8	13
		10	16
Wolkenresidualpartikel	48	5	13
		8	10
		10	8

Bei dem gezeigten Beispiel hatte sich, sowohl für das *Clustering* der Außenluft als auch der Wolkenresiduen, acht als geeignete *Clusteranzahl* herausgestellt. Bei dieser Vorgabe war die Anzahl der nicht zugeordneten Massenspektren am geringsten. Bei einer kleineren Vorgabe wurde beispielsweise der Partikeltyp Mineralstaub nicht gefunden, obwohl zwei sehr ähnliche *Cluster* eines anderen Partikeltyps vorhanden waren. Bei einer größeren *Clusteranzahl* als acht wurden Klassen weiter aufgeteilt und kein neuer Partikeltyp erhalten, so dass dies keinen weiteren Vorteil brachte. Dies stimmt mit Beobachtungen von Trimborn (2004) zur Untersuchung einer geeigneten *Clusteranzahl* überein. Des Weiteren wurde das *Clustering* für Außenluft sowie für die Wolkenresiduen je zehn Mal durchgeführt. In beiden Fällen lieferte der *fuzzy c-means* reproduzierbare Ergebnisse. Abbildung 3.14 zeigt die chemische Zusammensetzung der Außenluft (oben) verglichen mit der der Wolkenresiduen (unten). Die einzelnen *Cluster* wurden hierbei manuell entsprechend ihrer mittleren Massenspektren einem Partikeltyp zugeordnet (vgl. Abschnitt 4.1.1).

Die Unsicherheit des Algorithmus lässt sich an der Klasse Ruß verdeutlichen. Diese beinhaltet verschiedene, intern gemischte Rußpartikeltypen. Neben elementarem Ruß wurden in dem *Cluster* auch Massenspektren von Ruß intern gemischt mit Natrium und Kalium bzw. mit Organik vereint. Auch Trimborn (2004) stellte fest, dass der in seiner Studie selten auftretende Partikeltyp „biogener Ruß“ (entspricht in dieser Arbeit dem Partikeltyp Biomasseverbrennung) bei einer zu kleinen *Clusteranzahl* mit Ruß in einer kohlenstoffdominierenden Klasse vereint wurde. Weiterhin ist auffällig, dass die Partikeltypen „sekundäre Organik“ (sek. Org) und „Kalium mit Nitrat“ (K, NO₃) nur bei den Wolkenresiduen auftraten. Dies erscheint nicht als sinnvolles Ergebnis für das *Clustering* der Außenluftspektren. Zwar können sich die Partikel durch in den Wolken ablaufende Prozesse verändern, so dass sie im Fall der Wolkenresiduen einen anderen Partikeltyp repräsentieren (möglich für sek. Org), allerdings ist das für Kalium sehr unwahrscheinlich. Daher wurde dieser Aspekt auf die Unsicherheit des Algorithmus zurückgeführt und die *Cluster* manuell nachsortiert. Dabei wurden neben dem Fragmentierungsmuster eines Massenspektrums die separat berechneten Pearson-Korrelationen r_p^2 und r_n^2 mit dem positiven bzw. negativen gemittelten Massenspektrum der Referenzen berücksichtigt. Wie in Abschnitt 3.3.2 gezeigt, stellte sich heraus, dass der Algorithmus nicht zwischen negativen Massenspektren mit und

ohne Signal von sekundärer Organik unterscheiden konnte. Darüber hinaus waren Partikelspektren der Klasse „Kalium mit Nitrat“ auf die Cluster „Organik“ und „Biomasseverbrennung“ verteilt. Letzterer enthielt ebenfalls Massenspektren, die zu der Klasse „Organik“ gehörten.

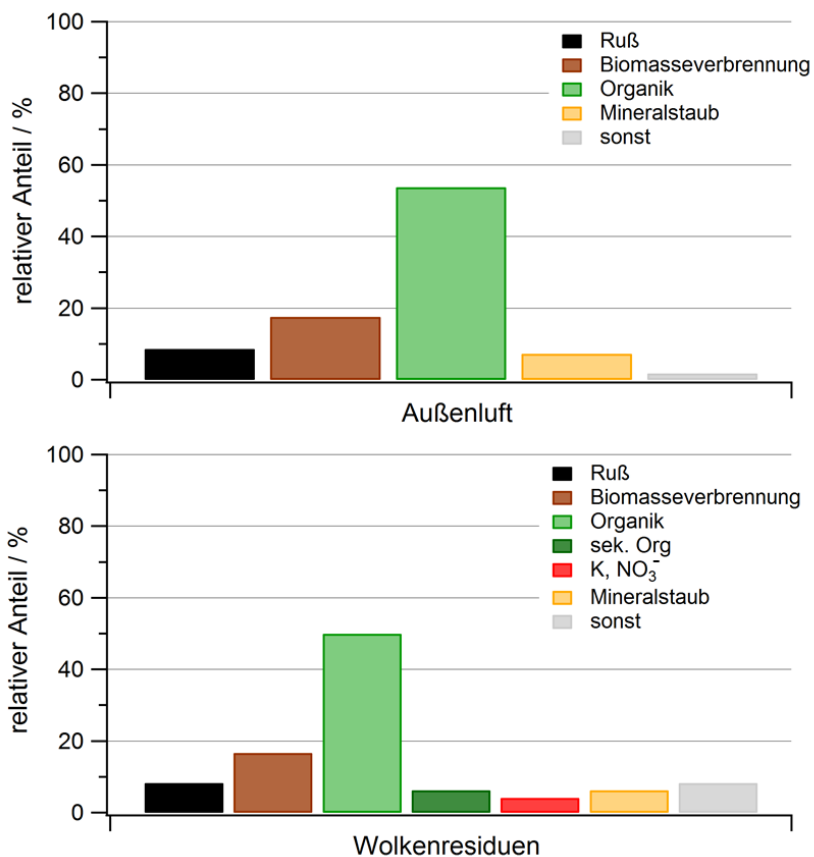


Abbildung 3.14: Ergebnisse des *Clusterings* atmosphärischen Aerosols am Beispiel von Außenluft (oben) und Wolkenresiduen (unten) mit *Clusteranzahl* = 8. Die Fraktion „Sonstiges“ (sonst) entspricht dem „Restcluster“.

Die korrigierte Einteilung der Massenspektren der Außenluftmessung ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Prinzipiell sind nun die gleichen Partikeltypen wie bei der Messung der Wolkenresiduen vorhanden. Allerdings fehlt beim *Clustering* der Wolkenresiduen die Fraktion „Ruß mit Organik“. Diese ist, wie oben beschrieben, in der Klasse „Ruß“ enthalten.

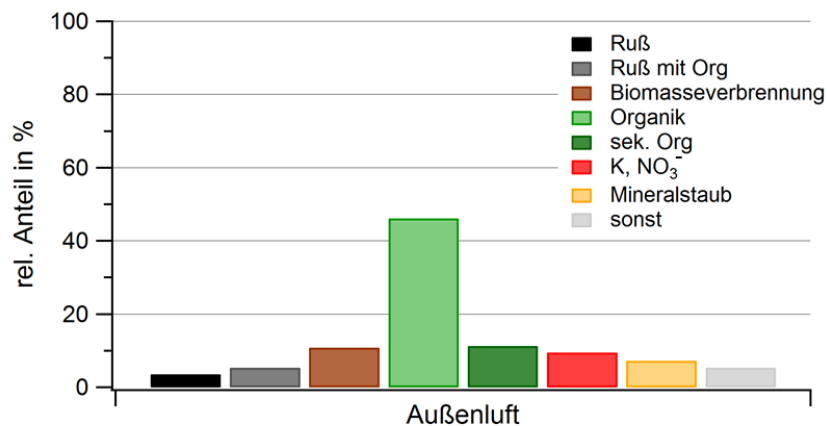


Abbildung 3.15: Aerosolzusammensetzung der Außenluft nach Korrektur der Einteilung mittels *fuzzy c-means*.

3.3.4 Abschätzung der Clusteranzahl

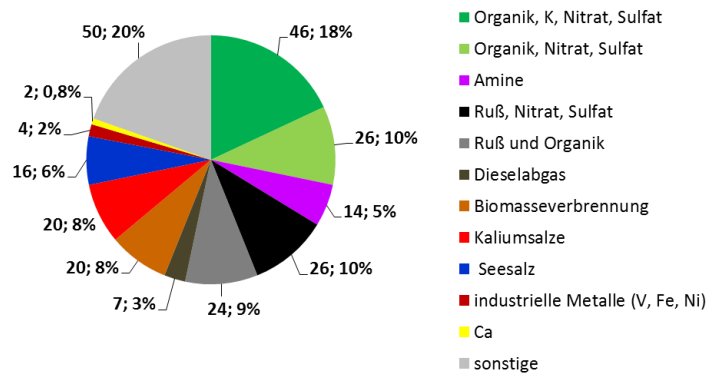
Um die Anzahl der *Cluster* für das *Clustering* der HCCT Daten abzuschätzen, wurde eine reduzierte Anzahl von 255 Einzelpartikelmassenspektren des Hintergrundaerosols und der Wolkenresiduen für die *Clusterbildung* verwendet. Es zeigte sich zuvor, dass es vorteilhaft ist, eine genügend große *Clusteranzahl* vorzugeben, da sowohl unterschiedliche Partikeltypen als auch verschiedene Fragmentierungen eines Partikeltyps jeweils einen *Cluster* darstellen. Der *fuzzy c-means* wurde daher mit einer *Clusterzahl* von 60 durchgeführt. Anschließend wurden *Cluster* mit ähnlichen gemittelten Massenspektren vereint. Somit erhielt man schließlich 24 verschiedene *Clustertypen* (ohne „Restcluster“). Jeder *Cluster* wurde anhand seines gemittelten Massenspektrums einem Partikeltyp zugeordnet. Auf diese Weise wurden 11 verschiedene Partikeltypen identifiziert (Abbildung 3.16, oben). Eine detaillierte Beschreibung der Kriterien für die Zuordnung der *Cluster* zu Partikeltypen ist in Abschnitt 4.1.1 zu finden.

Anschließend wurde das *Clustering* nochmals mit der Vorgabe der *Clusteranzahl* 24 bzw. 12 durchgeführt, um zu untersuchen, ob das gleiche Ergebnis erhalten wird. Abbildung 3.16 fasst die Ergebnisse der drei *Clusterings* zusammen. Für beide Vorgaben einer geringeren *Clusteranzahl* zeigte der *fuzzy c-means* Algorithmus nicht das gleiche Ergebnis wie der Durchlauf mit 60 *Clustern*.

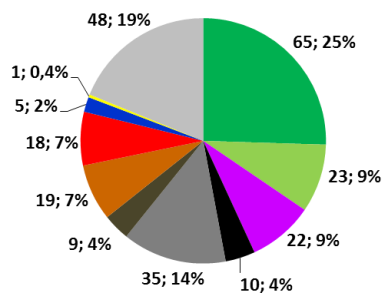
Die *Clusterbildung* mit der Vorgabe entsprechend der Anzahl der gefundenen *Clustertypen* (24) zeigte für mehrere Fraktionen (Ruß; Ruß und Organik; Organik, K, Nitrat, Sulfat) relativ große Abweichungen (bis zu 7%), so dass sich die Aerosolzusammensetzung signifikant von der des *Clusterings* mit 60 *Clustern* unterschied. Darüber hinaus wurde der Partikeltyp der industriellen Metalle nicht gefunden.

Wurde eine *Clusteranzahl* von 11, entsprechend der Zahl der identifizierten Partikeltypen, als Startwert gewählt, wiesen ebenfalls drei Fraktionen (Amine, Dieselabgas, Seesalz) eine

fuzzy c-means, Clusteranzahl 60



fuzzy c-means, Clusteranzahl 24



fuzzy c-means, Clusteranzahl 11

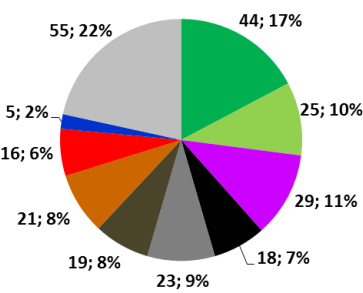


Abbildung 3.16: Ergebnisse des *Clusterings* mittels *fuzzy c-means* zur Abschätzung einer geeigneten *Clusteranzahl*. Oben: 60 *Cluster* wurden vorgegeben und schließlich zu 11 Partikeltypen zusammengefasst. Unten: *Clustering* mit der Vorgabe von 24 *Clustern* (links) sowie 11 *Clustern* (rechts). Für jede Fraktion sind jeweils die absolute Anzahl der Massenspektren sowie der relative Anteil angegeben.

vergleichbar große Abweichung (bis zu 6%) der relativen Anteile zum *Clustering* mit 60 *Clustern* auf. Ebenso wurde bei diesem Durchlauf die größte Anzahl an Massenspektren aussortiert. Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass die zwei Partikeltypen Calcium und industrielle Metalle aus diesem *Clustering* nicht hervor gehen und die zugehörigen Massenspektren keinem anderen *Cluster* zugeordnet werden konnten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keine der beiden niedrigeren Vorgaben der *Clusteranzahl* das Ergebnis der Aerosolzusammensetzung zufriedenstellend widerspiegelt. Durch eine zu niedrige Vorgabe der *Clusteranzahl* können Fraktionen selten vorkommender Partikel und somit Detailinformationen verloren gehen. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass während der HCCT Kampagne weitere Partikeltypen auftraten, die in diesem stichprobenartigen Datensatz nicht vorliegen. Eine Abschätzung der *Clusterzahl* ist daher für den Datensatz der HCCT Kampagne nicht möglich.

Auch bei der Überprüfung des *fuzzy c-means* und der Bestimmung einer geeigneten *Clusterzahl* durch Trimborn (2004) stellte sich heraus, dass eine nicht optimale Anzahl zu falschen Ergebnissen führen kann. Als Vorgehensweise wurde ebenfalls mit einer großen *Clusteranzahl* begonnen und ähnliche *Cluster* manuell vereint. Auch Trimborn beobachtete, dass bei *Clusterings* mit einer zu kleinen *Clusteranzahl* Fraktionen seltener vorkommender Partikel nicht mehr auftraten, da diese mit anderen Partikeltypen vereint wurden. Im Gegensatz zu den hier aufgeführten Ergebnissen waren diese Zusammenfassungen sinnvoll, so dass die Aerosolzusammensetzung durch das *Clustering* mit einer geringeren Klassenzahl gut wiedergegeben wurde. Daher wählte Trimborn den Ansatz des *Clusterings* mit einer reduzierten *Clusteranzahl*.

Da eine optimale Anzahl der *Cluster* nicht abgeschätzt werden konnte, werden für die Auswertung der 177 800 Massenspektren der HCCT Kampagne 200 *Cluster* vorgegeben. Auf diese Weise sollten theoretisch Fraktionen mit einem relativen Anteil von 0,5% durch den Algorithmus gefunden werden. Anschließend werden *Cluster* mit ähnlichem mittlerem Massenspektrum zusammengelegt und so die Anzahl der Klassen reduziert. Die resultierenden *Cluster* werden dann Partikeltypen zugeordnet, vergleichbar nach der Vorgehensweise von Dall'Osto et al. (2008, 2012) oder Shields et al. (2007). Auf diese Weise werden auch unterschiedliche Fragmentierungen eines Partikeltyps berücksichtigt.

3.3.5 Abschätzung der Unsicherheit des *Clusterings* mittels *fuzzy c-means*

Die Anzahl der falsch einsortierten Massenspektren ist neben der *Clusterzahl* auch abhängig von der Art der Massenspektren bzw. vom Partikeltyp. Bei großen Datensätzen ist es nicht mehr möglich, die Klassen manuell nach Fehlzuordnungen zu durchsuchen. Da die Unsicherheiten der erhaltenen Fraktionen für unterschiedliche *Clusterings* sehr variabel sind, sollen diese anhand eines repräsentativen, reduzierten Datensatzes der HCCT Kampagne für die Fraktionen der vorhandenen Partikeltypen abgeschätzt werden. Dazu wurden 1377 Einzelpartikelmassenspektren von Wolkenresidualpartikeln vom 14.9.2010 verwendet. Insgesamt wurden 16% aller Massenspektren bei der *Clusterbildung* mittels *fuzzy c-means* zu einem falschen Partikeltyp einsortiert. Abbildung 3.17 zeigt die relativen Anteile der resultierenden Partikeltypen. Eine detaillierte Beschreibung der Zuordnung der *Cluster* zu Partikeltypen ist in Abschnitt 4.1.1 zu finden.

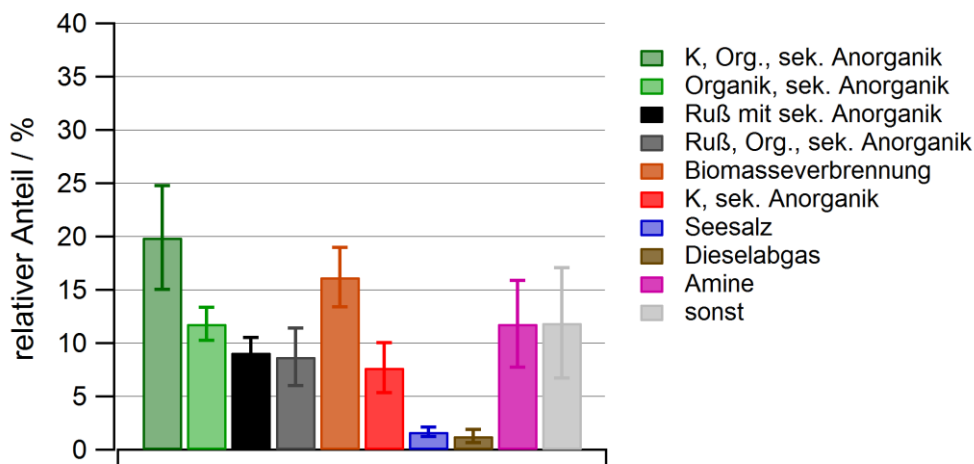


Abbildung 3.17: Relativer Anteil der aus dem *Clustering* hervorgehenden Partikeltypen mit den abgeschätzten Unsicherheiten anhand von 1377 Massenspektren des HCCT Datensatzes.

Die Unsicherheit jedes Partikeltyps ($\Delta_{\text{Partikeltyp}}$) berücksichtigt die Massenspektren, die fälschlich dem betrachteten Partikeltyp zugeordnet wurden ($\Delta_{\text{betrachteter Partikeltyp}}$) als auch die Massenspektren, die falsch in einen *Cluster* eines anderen Partikeltyps einsortiert worden sind ($\Delta_{\text{andere Partikeltypen}}$), Gleichung 3.3):

$$\Delta_{\text{Partikeltyp}} = \sqrt{\Delta_{\text{betrachteter Partikeltyp}}^2 + \Delta_{\text{andere Partikeltypen}}^2} \quad (3.3).$$

Für $\Delta_{\text{Partikeltyp}}$ bezogen auf die Spektrenanzahl jeder Fraktion ergeben sich stichprobenartige Unsicherheiten zwischen 13% und 48%. Die größten Unsicherheiten weisen die Klassen Dieselabgas (48%), Amine (34%), Ruß mit Organik (31%) sowie Kalium mit sekundärer Anorganik (30%) auf. Auch die große Unsicherheit des „Restcluster“ (sonstige, 44%) resultiert hauptsächlich daraus, dass viele Massenspektren aussortiert wurden, obwohl sie einer vorhandenen Klasse zugeordnet werden konnten.

Um die Unsicherheiten für weitere *Clusterings* zu bestimmen, wurde untersucht, ob eine lineare Beziehung zwischen der Anzahl der Fehlzuordnungen einer Klasse und dem gemittelten Korrelationskoeffizienten nach Pearson aller zugeordneten Massenspektren des *Clusters* besteht. Dies war jedoch nicht der Fall, wie in Abbildung 3.19 (oben) dargestellt ist, da das Bestimmtheitsmaß R^2 der Korrelation nur 0,06 beträgt. Es konnte kein linearer Zusammenhang festgestellt werden.

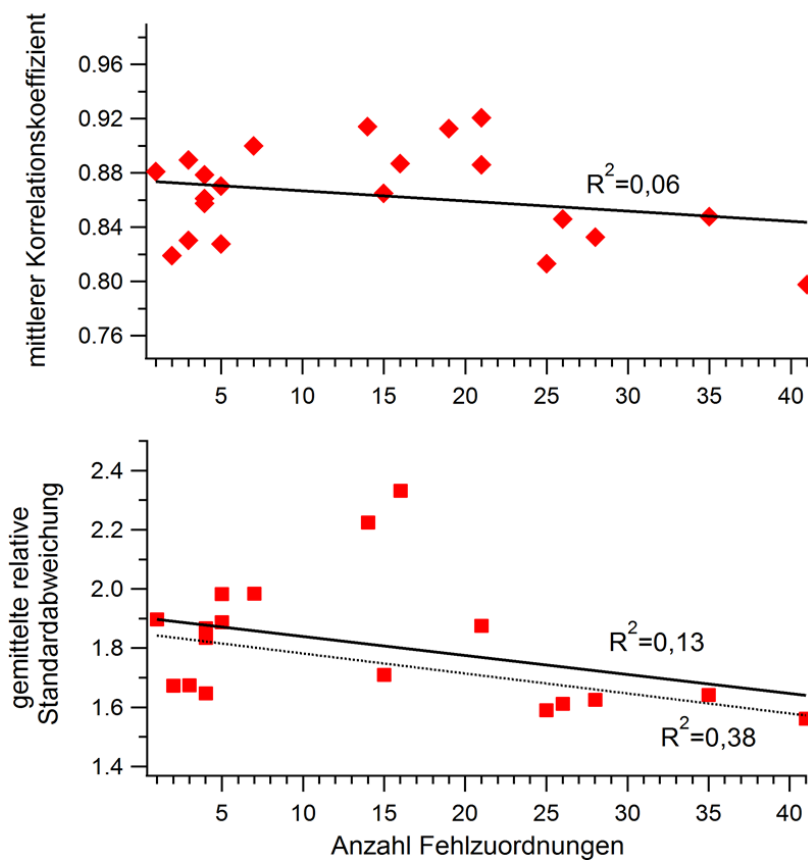


Abbildung 3.18: Auftragung des mittleren Korrelationskoeffizienten eines *Clusters* (oben) sowie die gemittelte relative Standardabweichung eines *Clusters* (unten) gegen die Anzahl der Fehlzuordnungen. Für letztere ist die lineare Regressionsgerade zusätzlich ohne die beiden abliegenden Werte $> 2,2$ bestimmt wurden (punktierte Gerade, $R^2 = 0,38$).

Je größer die Anzahl der falsch einsortierten Spektren zu einer Gruppe ist, desto größer sollte die Variabilität des gemittelten Massenspektrums sein. Daher wurde ebenfalls die gemittelte relative Standardabweichung der *Cluster* gegen die Anzahl der Fehlzuordnungen aufgetragen. Auch in diesem Fall konnte keine lineare Beziehung zwischen den Variablen festgestellt werden (Abbildung 3.18, unten). Es ist zwar ein Trend erkennbar, allerdings zeigt dieser entgegen der Erwartung eine abnehmende gemittelte relative Standardabweichung mit größerer Anzahl an Fehlzuordnungen. Nach dem Student t-Test ist der Trend jedoch nur signifikant, falls die beiden abliegenden Werte $> 2,2$ nicht berücksichtigt werden.

Weder die gemittelte Pearson-Korrelation eines *Clusters* noch die gemittelte relative Standardabweichung erlauben es, auf die Anzahl der falsch einsortierten Massenspektren eines *Clusters* zu schließen. Daher ist es nicht möglich, Unsicherheiten der einzelnen Partikeltypen für größere Datenmengen zu bestimmen. Aufgrund dessen werden die hier bestimmten relativen Unsicherheiten $\Delta_{\text{Partikeltyp}}$ repräsentativ verwendet.

Pratt und Prather (2010), Pratt et al. (2010) sowie Cahill et al. (2012) beispielsweise berechnen die Unsicherheit des *Clusterings* mittels der Poisson-Statistik. Dabei ergibt sich die Unsicherheit eines *Clusters* ($\Delta_{cluster}$) aus der Wurzel der Anzahl der zugeordneten Massenspektren n :

$$\Delta_{cluster} = \sqrt{n} \quad (3.4).$$

Dies erscheint jedoch ungeeignet, da in diesem Fall nur Unsicherheiten der Zählstatistik und keine Fehlzuordnungen durch den Algorithmus berücksichtigt werden. Da die Unsicherheit der Zählstatistik in der Regel keine Auswirkung auf $\Delta_{partikeltyp}$ zeigte, wird diese hier nicht berücksichtigt.

3.3.6 Ergebnis

Die Überprüfung des *fuzzy c-means* Algorithmus anhand bekannter Partikelspektren sowie an beispielhaften Datensätzen atmosphärischen Aerosols zeigte, dass der Anteil der Fehlzuordnungen der Klassen und die Qualität des *Clusterings* von der optimalen *Clusteranzahl* abhängig sind. Wurde eine zu geringe Zahl an *Clustern* vorgegeben, wurden verschiedene Fragmentierungstypen eines Partikeltyps nicht berücksichtigt und aussortiert. Darüber hinaus wurden auch selten auftretende Partikeltypen nicht in einer eigenen Klasse erhalten und entweder ebenfalls aussortiert oder mit einem anderen *Cluster* vereint. Der Ansatz, die optimale *Clusteranzahl* abzuschätzen, hat sich als nicht praktikabel erwiesen. Daher wird das *Clustering* mit einer ausreichend großen Anzahl an *Clustern* durchgeführt. Ähnliche Klassen werden anschließend manuell vereint. So können verschiedene Fragmentierungstypen und selten auftretende Partikeltypen berücksichtigt werden.

Unsicherheiten des Algorithmus ergaben sich aus Fehlzuordnungen von Massenspektren zu einem falschen Partikeltyp. Dabei konnte anhand von Einzelpartikelmassenspektren aus Labormessungen gezeigt werden, dass der Algorithmus nicht zwischen Mineralstaubpartikeln sowie mit sekundärer Organik beschichteten Mineralstaubpartikeln unterscheiden konnte. Charakteristische Signale von sekundärer Organik (CHO-Fragmente) traten lediglich mit kleiner Intensität in den negativen Massenspektren auf. Weiterhin konnte nicht zwischen Ruß und Ruß mit Schwefelsäure sowie zwischen zwei Bakterienarten in unterschiedlichen Suspensionsmedien unterschieden werden.

Damit vergleichbare Ergebnisse lieferte die Anwendung des *fuzzy c-means* Algorithmus auf Beispieldatensätze von Einzelpartikelmassenspektren atmosphärischen Aerosols. Auch in diesem Fall war es dem Algorithmus nicht möglich, rußhaltige Partikeltypen korrekt aufzutrennen. So wurden Massenspektren von elementarem Ruß mit denen von intern gemischtem Ruß mit Organik oder Kalium durchmischt. Darüber hinaus wurden Einzelpartikelspektren des Typs Kalium mit sekundärer Anorganik auch in *Cluster* von

Organik oder Biomasseverbrennung einsortiert. Für die hier verwendeten Beispieldatensätze der HCCT Kampagne war es möglich, die Fehlzusammenordnungen manuell zu beheben und Unsicherheiten für die Partikeltypen zu bestimmen (13% - 48%). Für den kompletten Datensatz ist dies nicht praktikabel, so dass die in diesem Kapitel abgeschätzten Unsicherheiten der Partikeltypen auf das *Clustering* des vollständigen Datensatzes übertragen werden. Trotz der teilweise großen Unsicherheiten einiger *Cluster* ist das *Clustering* eine objektive und effiziente Methode zur Einteilung der großen Anzahl von Einzelpartikelmassenspektren in Klassen ähnlicher Spektren und wird für die Auswertung angewandt.

3.4 Suchen nach charakteristischen Marker m/z

Bereits bei der Behandlung einer Untermenge der Massenspektren der HCCT Kampagne war auffällig, dass nahezu alle Partikeltypen intern mit Nitrat oder Sulfat gemischt sind. Besonders diese beiden Spezies sind im Hinblick auf ablaufende chemische Reaktionen innerhalb einer Wolke interessant (siehe Abschnitt 1.3). Daher werden die Einzelpartikelmassenspektren zusätzlich zum *Clustering* auf charakteristische Marker m/z untersucht. Somit lässt sich der relative Anteil der Partikel bestimmen, die z.B. mit Nitrat, mit Sulfat oder mit beiden anorganischen Spezies intern gemischt sind, unabhängig vom Partikeltyp. Ebenso kann der Datensatz mit dieser Methode auf spezielle Substanzen (z. B. Metalle) oder selten vorkommende Partikeltypen durchsucht werden (Tolocka et al., 2004; Snyder et al., 2009; Dall'Osto et al., 2004). Da die Methode des *Clusterings* Unsicherheiten mit sich bringt, wird die Aerosolzusammensetzung alternativ durch das Suchen nach charakteristischen Markern für jeden Partikeltyp bestimmt.

Die Methode nach gewünschten m/z zu suchen, lässt sich in CRISP mit dem Fenster *ExploreData* durchführen. Dazu wird der Befehl *mztic* verwendet. Dieser filtert alle Massenspektren heraus, dessen Signalintensität des vorgegebenen m/z Werts einen ebenfalls angegebenen Schwellwert überschreitet. Dabei ist zu beachten, dass es sich im Fall von *mztic* um die relative Intensität (RI) des auf die Summe normierten Massenspektrums handelt (positives oder negatives Massenspektrum).

Es ist abhängig vom Benutzer, ab welcher Intensität ein Signal im Massenspektrum als vorhanden bzw. nicht vorhanden gewertet wird. Vor allem bei kleinen Signalen ist die Bestimmung eines Grenzwerts willkürlich und subjektiv. Daher wurden hier zwei verschiedene Grenzwerte festgelegt, auch wenn dadurch Massenspektren nicht berücksichtigt werden, bei denen die Signalintensität zwischen diesen Werten liegt. Damit ein Peak im Massenspektrum als nicht vorhanden gilt, soll die relative Intensität kleiner als 0,01 sein. Als eindeutig vorhandenes Signal werden diese aber erst gewertet, wenn die Signalintensität größer als 0,03 ist. Letzterer Grenzwert wurde empirisch ermittelt. Das Kriterium dafür war, dass die Metalle im erhaltenen gemittelten Massenspektrum dominierende Signale aufweisen. Insbesondere Metalle, die isobar zu organischen Fragmenten sind (zwei Signale verschiedener Ionen werden beim gleichen m/z -Verhältnis detektiert), lassen sich auf diese Weise gut voneinander unterscheiden.

Ein Beispiel der Analyse der Einzelpartikelmassenspektren mittels Marker ist in Abbildung 3.19 gezeigt. In den bisherigen Testläufen des *Clusterings* von Massenspektren der HCCT Kampagne (Abschnitt 3.3.4 und 3.3.5) war keine Fraktion von Mineralstaub vorhanden. Typische positive Massenspektren dieses Partikeltyps weisen Na^+ , K^+ und Fe^+ auf (siehe Abschnitt 3.3.1; Dall'Osto et al., 2010; Silva et al., 2000; Hinz et al., 2006). Um diese von Massenspektren des Seesalzes unterscheiden zu können, ist das Vorhandensein von Eisen ausschlaggebend. Daher wurde der Datensatz auf Einzelpartikelmassenspektren mit m/z 56 durchsucht (Abbildung 3.20, a). Es wurden 2038 Massenspektren (1,1%) gefunden, in denen

das Kriterium erfüllt war. Das gemittelte Spektrum zeigt darüber hinaus Na^+ (m/z 23), C_3^+ (m/z 36), K^+ (m/z 39) sowie V^+ (m/z 51). Da Vanadium eher auf Kraftstoffverbrennung (Korn et al., 2007; Tolocka et al., 2004; Ault et al., 2010) oder industrielle Quellen wie Raffinerien (Dall'Osto et al., 2004; Ault et al., 2009) zurückzuführen ist, wurde in einem weiteren Durchgang das Kriterium hinzugefügt, dass m/z 51 und m/z 67 (VO^+) nicht vorkommen sollen, um so ausschließlich die Anzahl der Mineralstaubpartikel zu bestimmen (b). Schließlich wurde Eisen unter Ausschluss von Kalium gesucht (c) sowie Massenspektren, die durch Vanadium dominiert sind (d), um Mineralstaub auszuschließen und nur Massenspektren industrieller Metalle zu erhalten. Somit lassen sich eisenhaltige Partikel mit dieser Methode bezüglich ihrer Quelle unterscheiden (vgl. Abschnitt 4.1.3).

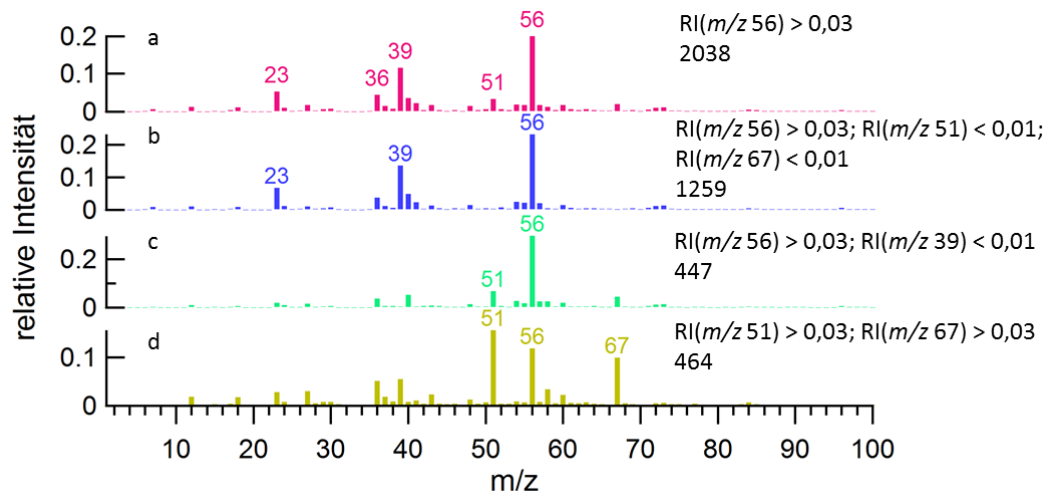


Abbildung 3.19: Mittlere Massenspektren eisenhaltiger Partikel (a), die mittels charakteristischer Marker m/z aus dem Datensatz der HCCT Kampagne herausgefiltert wurden. Durch die Spezifikation des Kriteriums lassen sich Mineralstaub (b) und vanadiumhaltige Eisenpartikel (c, d) unterscheiden. Unterhalb des Kriteriums ist die Anzahl der zutreffenden Massenspektren angegeben.

3.5 Zusammenfassung

Der Vergleich der Algorithmen *k-means* und *fuzzy c-means* zeigte, dass der *fuzzy c-means* Algorithmus in Kombination mit der Vorbehandlung der Massenspektren die geeignetere Methode zur Klassifizierung organischer und anorganischer Partikelspektren ist. Allerdings lieferte auch das *Clustering* mittels *fuzzy c-means* kein fehlerfreies Ergebnis. Auftretende Fehlzuordnungen von Massenspektren zu falschen *Clustern* lassen sich auf das Zusammenlegen der positiven und negativen Massenspektren sowie *preprocessing* zurückführen. Unsicherheiten durch Fehlzuordnungen sowie die Tatsache, dass selten auftretende Partikeltypen nicht als Klasse eines *Clusterings* hervor gehen, sind abhängig von der Anzahl der Startcluster. Der Versuch, die optimale Clusteranzahl für Daten der HCCT Kampagne abzuschätzen, lieferte kein zufriedenstellendes Ergebnis. Daher werden die ca. 177 000 Einzelpartikelmassenspektren mittels *fuzzy c-means* mit einer Clusteranzahl von 200 unterteilt. Ähnliche Cluster werden anschließend manuell zusammengefasst, bis eine sinnvolle Anzahl von Clustertypen erhalten wird. Eine lineare Beziehung zwischen dem mittleren Pearson-Korrelationskoeffizienten bzw. der gemittelten relativen Standardabweichung eines Clusters und der Anzahl der Fehlzuordnungen konnte nicht festgestellt werden. Daher wurde die Unsicherheit des relativen Anteils eines Partikeltyps durch das *Clustering* anhand eines reduzierten Datensatzes beispielhaft für jeden Partikeltyp abgeschätzt (13% - 48%).

Neben dem *Clustering* werden die Einzelpartikelmassenspektren auf charakteristische Marker untersucht. Diese Methode ist vorteilhaft, wenn nach bestimmten Spezies (Nitrat, Sulfat) oder selten vorkommenden Partikeltypen (Metalle) gesucht wird. Darüber hinaus wird im folgenden Kapitel untersucht, inwiefern die Analyse auf charakteristische Marker eine Alternative zum *Clustering* bietet.

4 Feldmessungen

4.1 HCCT

Dieses Kapitel befasst sich mit der Auswertung der 177 800 Einzelpartikelmassenspektren, die während der sechswöchigen Messkampagne HCCT mit dem ALABAMA aufgenommen wurden (siehe Abschnitt 2.3.2). Zu Beginn wird ein Vergleich der Auswertemethoden des *Clusterings* mittels *fuzzy c-means* und der Marker-Methoden betrachtet. Anschließend wird auf die meteorologischen Bedingungen während der Messkampagne eingegangen. Im Anschluss werden Ergebnisse des ALABAMA verglichen mit anderen Messmethoden aufgezeigt sowie die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols und der Wolkenresiduen beschrieben.

4.1.1 Vergleich der Auswertemethoden

4.1.1.1 *Clustering* mittels *fuzzy c-means*

Das *Clustering* mittels *fuzzy c-means* (Startparameter siehe Anhang, Abb. A4.1) benötigte ca. 7 Tage Rechendauer und resultierte in 200 *Clustern*, von denen 41 *Cluster* kein Massenspektrum enthielten und 9% aller Massenspektren in den „*Restcluster*“ aussortiert wurden. Acht Gruppen (entspricht 1,3% aller Massenspektren) wiesen eine falsche Massenkalisierung des positiven Massenspektrums auf. Diese zeigten hauptsächlich ein dominantes Signal bei m/z 38 und ein kleines bei m/z 40, was auf die Isotope von Kalium (m/z 39 und m/z 41) schließen lässt, so dass diese als kaliumhaltige Partikel mit berücksichtigt wurden. Um die Anzahl der erhaltenen Klassen zu reduzieren, wurden *Cluster*, deren gemittelte Einzelpartikelmassenspektren eine größere Pearson-Korrelation als 0,7 aufwiesen, vereint. Auf diese Weise verblieben 65 *Clustertypen* sowie der „*Restcluster*“. Abbildung 4.1 verdeutlicht die Vorgehensweise: Alle drei dargestellten, gemittelten Einzelpartikelmassenspektren der erhaltenen *Cluster* stammen von organischen Aerosolpartikeln. Da die Pearson-Korrelation für *Cluster* 38 (Massenspektrum 1) und *Cluster* 117 (Massenspektrum 2) $r = 1$ betrug, wurden diese vereint. Im Gegensatz dazu betrug die Korrelation von *Cluster* 38 mit *Cluster* 189 (Massenspektrum 3) $r = 0,68$, so dass diese nicht zusammengefasst wurden.

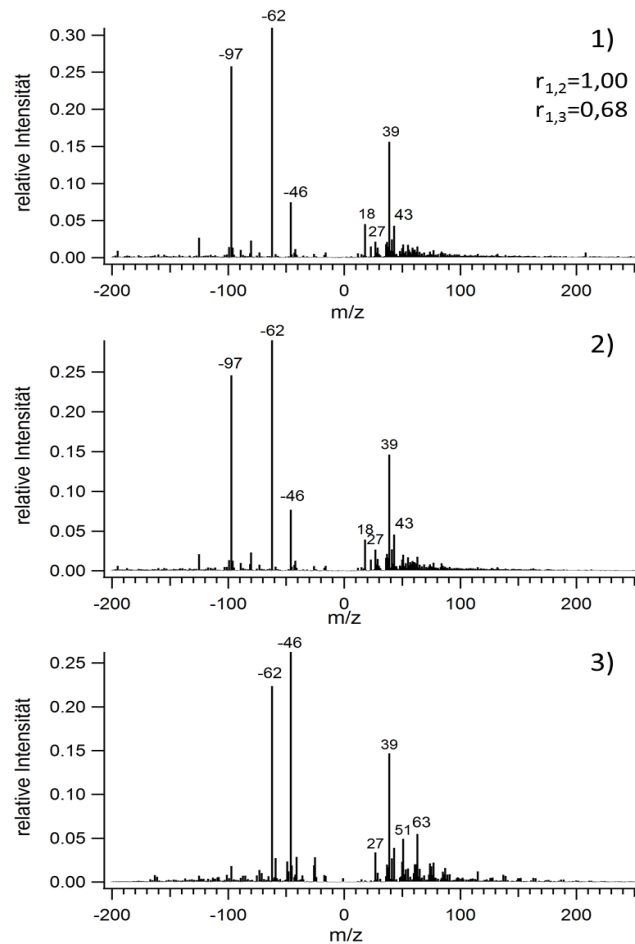


Abbildung 4.1: Gemittelte Einzelpartikelmassenspektren dreier Cluster (Cluster 38 (1), Cluster 117 (2) und Cluster 189 (3)) sowie die Korrelationskoeffizienten nach Pearson. Demnach werden 1) und 2) vereint, während 1) und 3) nicht zusammengefasst werden.

Tabelle 4.1 zeigt eine Übersicht von Zuordnungen bipolarer Einzelpartikelmassenspektren atmosphärischer Aerosole zu Partikeltypen. Weitere sind zu finden in Murphy et al. (2006), Bein et al. (2005), Dall'Osto et al. (2013), Healy et al. (2010) sowie Froyd et al. (2009, nur positive Massenspektren).

Tabelle 4.1: Zuordnung auftretender Fragmentierungsmuster von Massenspektren atmosphärischer Aerosolpartikel zu Partikeltypen. Die Aufzählung positiver und negativer Ionen ist durch ein Semikolon getrennt angegeben. Die Bezeichnung der Klasse entsprechend der Quelle ist kursiv in Klammern dargestellt.

Partikeltyp	Pratt und Prather 2010	Trimborn et al. 2002	Hinz et al. 1999	Dall'Osto und Harrison 2006	Corbin et al. 2012	Vogt et al. 2003
Ruß	C_n^+ ; C_n^- (EC)	C_n^+ ; C_n^- (BC)	C_n^+ , m/z 39 (K^+); C_n^- , -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-) (Ruß mit sek. Komponenten)	C_n^+ ; C_n^- (EC)	$C_{n \geq 7}^+$; C_n^- , m/z -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-) (EC)	C_n^+ ; C_n^- (EC) C_n^+ ; C_n^- , m/z -26 (CN^-), -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-) (EC & sek. Komponenten)
Ruß und Organik	m/z 12 (C^+), 24 (C_2^+), 36 (C_3^+), 37 (C_3H^+) (ECOC)	C_n^+ , m/z 18 (NH_4^+), 39 (K^+); -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-) (C+sek. Aerosol)		m/z 12 (C^+), 36 (C_3^+); -96 (SO_4^-), -97 (HSO_4^-) (ECOC)	m/z 27 ($C_2H_3^+$), 43 (CH_3CO^+), C_{1-5}^+ ; -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-) (OC/EC)	
Biomasseverbrennung	m/z 39 (K^+), weniger intensiv m/z 12 (C^+), 27 ($C_2H_3^+$), 36 (C_3^+), 37 (C_3H^+); -26 (CN^-)	m/z 23 (Na^+), 39 (K^+), C_n^+ ; -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -79 (PO_3^-), -97 (HSO_4^-)	m/z 39 (K^+); C_n^- , -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-)	m/z 39 (K^+), 113 (K_2Cl^+); -26 (CN^-), -42 (CNO^-), -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -79 (PO_3^-) (K-Cl) m/z 23 (Na^+), 39 (K^+); -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-) (K-SO _x)	m/z 39 (K^+), 43 (CH_3CO^+), C_{1-5}^+ ; -26 (CN^-), -42 (CNO^-), -45, -59, -71/-73 (Levoglucosan)	m/z 23 (Na^+), 39 (K^+); C_n^- , -26 (CN^-), -46 (NO_2^-), -59 ($C_2H_3O_2^-$), -62 (NO_3^-), -73 ($C_3H_5O_2^-$), -79 (PO_3^-) (kohlenstoffhaltige Partikel)
Organik	m/z 27 ($C_2H_3^+$ / CHN^+), 37 (C_3H^+)		m/z 12 (C^+), 18 (NH_4^+), 36 (C_3^+), 39 (K^+); -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-) (sekundäres Aerosol)	m/z 18 (NH_4^+), 27 ($C_2H_3^+$), 39 (K^+), 43 (CH_3CO^+); -62 (NO_3^-), -96 (SO_4^-) (C-SECI, C-SEC3)	m/z 18 (NH_4^+), 27 ($C_2H_3^+$), 39 (K^+), 43 (CH_3CO^+), C_{1-5}^+ ; -26 (CN^-), -42 (CNO^-) (K/OC)	
Aromatische Verbindungen	m/z 77 ($C_6H_5^+$), 91 ($C_7H_7^+$), weniger intensiv m/z 27 ($C_2H_3^+$ / CHN^+), 37 (C_3H^+)			m/z 51 ($C_4H_5^+$), 63 ($C_5H_3^+$), 77 ($C_6H_5^+$), 91 ($C_7H_7^+$) (C-SEC2)		
Salz / Seesalz	m/z 23 (Na^+), 39 (K^+); -35, -37 (Cl^-)	m/z 23 (Na^+), 24 (Mg^+), 39 (K^+); -46 (NO_2^-), -59 ($C_2H_3O_2^-$), -73 ($C_3H_5O_2^-$), -62 (NO_3^-) (gealtertes Seesalz) m/z 23 (Na^+), 39 (K^+), C_n^+ ; -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), C_n^- , -79 (PO_3^-) (Salz + C)	m/z 23 (Na^+), 39 (K^+); -35 (Cl^-), -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-)	m/z 23 (Na^+), 39 (K^+), 46 (Na_2^+), 81, 83 (Na_2Cl^+); -35 (Cl^-), -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-)	m/z 23 (Na^+); -35 (Cl^-), -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-)	m/z 23 (Na^+), 39 (K^+); -26 (CN^-), -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-) (anorganisches Salz) m/z 23 (Na^+), 39 (K^+); C_n^+ , -26 (CN^-), -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-) (anorganische & kohlenstoffhaltige Salze)

Mineralstaub	m/z 27 (Al ⁺), 39 (K ⁺), 40 (Ca ⁺); -79 (PO ₃ ⁻), -60 (SiO ₂ ⁻), -76 (SiO ₃ ⁻)	m/z 23 (Na ⁺), m/z 27 (Al ⁺), 39 (K ⁺), 43 (AlO ⁺), 56 (Fe ⁺); -37 (Cl ⁻), -79 (PO ₃ ⁻)	m/z 23 (Na ⁺), 39 (K ⁺), 43 (AlO ⁺), 56 (Fe ⁺); -46 (NO ₂ ⁻), -62 (NO ₃ ⁻), -79 (PO ₃ ⁻)	m/z 40 (Ca ⁺), 96 (Ca ₂ O ⁺); -46 (NO ₂ ⁻), -62 (NO ₃ ⁻) (<i>Staub_Ca</i>) m/z 23 (Na ⁺), m/z 27 (Al ⁺), 39 (K ⁺), 56 (Fe ⁺); -26 (CN ⁻), -46 (NO ₂ ⁻), -62 (NO ₃ ⁻) (<i>Staub_generell</i>) m/z 23 (Na ⁺), m/z 27 (Al ⁺), 39 (K ⁺); -46 (NO ₂ ⁻), -60 (SiO ₂ ⁻), -76 (SiO ₃ ⁻), -96 (SO ₄ ⁻) (<i>Staub_Si</i>)	m/z 27 (Al ⁺), 40 (Ca ⁺), 56 (CaO ⁺); -46 (NO ₂ ⁻), -62 (NO ₃ ⁻) m/z 23 (Na ⁺), 56 (Fe ⁺), 72 (FeO ⁺); -46 (NO ₂ ⁻), -62 (NO ₃ ⁻)	m/z 23 (Na ⁺), 39 (K ⁺), 56 (Fe ⁺), 64 (TiO ⁺); -46 (NO ₂ ⁻), -62 (NO ₃ ⁻), -76 (SiO ₃ ⁻), -79 (PO ₃ ⁻), -97 (HSO ₄ ⁻) (<i>mineralisch</i>) m/z 23 (Na ⁺), 39 (K ⁺), 40 (Ca ⁺); C _n ⁻ , -46 (NO ₂ ⁻), -62 (NO ₃ ⁻), -79 (PO ₃ ⁻), -97 (HSO ₄ ⁻) (<i>mineralisch & kohlenstoffhaltig</i>)
Metall	m/z 7 (Li ⁺), 56 (Fe ⁺), 138 (Ba ⁺)			m/z 56 (Fe ⁺), 138 (Ba ⁺), 154 (BaO ⁺); -88 (FeO ₂ ⁻) (<i>Car</i>) m/z 51 (V ⁺), 67 (VO ⁺) (<i>Vanadium</i>) m/z 54, 56, 57 (Fe ⁺) (<i>Eisen</i>) m/z 68 (CrO ⁺), 84 (CrO ₂ ⁺), 208 (Pb ⁺) (<i>Cr-Pb</i>)	m/z 51 (V ⁺), 56 (Fe ⁺), 65 (Zn ⁺), 208 (Pb ⁺), 43(CH ₃ CO ⁺), C ₁₋₅ ⁺ (<i>Metall/OC</i>)	
Abgas		m/z 23 (Na ⁺), 40 (Ca ⁺), weniger intensiv C _n ⁺ ; -46 (NO ₂ ⁻), -62 (NO ₃ ⁻), C _n ⁻ , -79 (PO ₃ ⁻)				m/z 23 (Na ⁺), 40 (Ca ⁺), C _n ⁺ ; C _n ⁻ (<i>Dieselabgas</i>)
Amine	m/z 58 (C ₃ H ₈ N ⁺), weniger intensiv m/z 27 (C ₂ H ₃ ⁺ / CHN ⁺), 37 (C ₃ H ⁺)					
Biopartikel	m/z 23 (Na ⁺), 39 (K ⁺), 40 (Ca ⁺) m/z 27 (C ₂ H ₃ ⁺ / CHN ⁺), 37 (C ₃ H ⁺); -26 (CN ⁻), -79 (PO ₃ ⁻)					

Fünf der 65 verbliebenen *Cluster* stellten Grenzfälle dar, für die die Zuordnung zu einem Partikeltyp nicht eindeutig war. Wie aus Tabelle 4.1 hervorgeht, könnte die Kombination von K^+ und CN^- sowohl auf biologische Partikel als auch auf Biomasseverbrennung zurückzuführen sein (Pratt et al., 2010). CN^- ist ein Indiz für Biomasseverbrennung (Silva et al., 1999; Pratt et al., 2011), wurde aber auch bei Labormessungen von Aminen und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen beobachtet (Silva und Prather, 2000). Darüber hinaus ist die Unterscheidung von biologischen Partikeln und Staub anhand charakteristischer Signale wie K^+ , Na^+ oder PO_3^- in den Einzelpartikelmassenspektren nicht eindeutig möglich (Sierau et al., 2012). Auch die Differenzierung zwischen Biomasseverbrennung und intern gemischter Organik mit Kalium ist nicht immer zweifelsfrei.

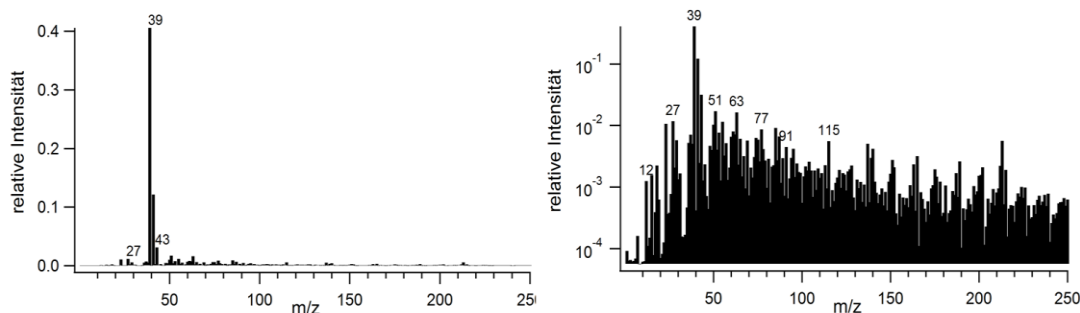


Abbildung 4.2: Positives Massenspektrum, das sowohl auf Biomasseverbrennung als auch Organik hinweist (links). Rechts: Dasselbe Massenspektrum mit logarithmisch aufgetragener y-Achse zeigt vorhandene Signale geringerer Intensität im Bereich des Rauschens.

Abbildung 4.2 zeigt ein Beispiel des positiven Massenspektrums eines *Clusters*, welches sich durch ein intensives Kaliumsignal auszeichnet (links). Viele Signale geringerer Intensität deuten das Vorhandensein organischer Fragmente an. Das negative Massenspektrum zeigt neben Nitrat und Sulfat zusätzlich CN^- (m/z -26), CNO^- (m/z -42) und organische Fragmente (z. B. m/z -59 und -73) (nicht gezeigt). Letztere lassen sich im Vergleich mit den Messungen an der AIDA auf sekundäre organische Verbindungen zurückführen. Diese entstehen durch Oxidation leichtflüchtiger organischer Komponenten (Seinfeld und Pandis, 2006). Eine weitere Möglichkeit ist, dass Signale bei m/z -45, -59, -71, die ebenfalls im negativen Massenspektrum auftreten, auf Levoglucosan zurückzuführen sind (Silva et al., 1999; Corbin et al., 2012), welche neben CN^- und CNO^- charakteristisch für Biomasseverbrennung sind. Der *Cluster* ließe sich daher sowohl Biomasseverbrennung als auch Organik zuordnen. Um Hinweise auf die Signale kleiner Intensitäten im Rauschen des positiven Massenspektrums zu bekommen, wurde die Signalintensität logarithmisch betrachtet (Abb. 4.2 rechts). Auf diese Weise lassen sich organische Fragmente erkennen. Im negativen Massenspektrum

wurde jedoch keine C_n^- -Signatur erkannt, so dass dieser *Cluster* als organischer Partikeltyp und nicht als Biomasseverbrennung interpretiert wurde. Im Fall der weiteren kritischen *Cluster* wurde analog vorgegangen. Aus der nicht eindeutigen Zuordnung einiger *Cluster* zu Partikeltypen, vor allem im Fall gealterter, intern gemischter Aerosolpartikel, gehen weitere Unsicherheiten der relativen Anteile hervor. Diese sind in den abgeschätzten Unsicherheiten (siehe Abschnitt 3.3.5) nicht berücksichtigt.

Bekannte charakteristische Signale der Partikeltypen sowie die Kombination auftretender Signale führten zu den in Tabelle 4.2 aufgelisteten Kriterien, nach denen die mittleren Massenspektren der *Cluster* 11 resultierenden Partikeltypen zugeordnet wurden. Eine Übersicht der *Clusterspektren* sortiert nach Partikeltypen befindet sich im Anhang (Abb. A4.2 – Abb. A4.5). Die Kategorie chemische Zusammensetzung in Tabelle 4.2 beschreibt die vorliegenden Partikeltypen während der HCCT Kampagne. Da alle Partikeltypen intern mit sekundären anorganischen Komponenten wie Nitrat und Sulfat gemischt waren, wurden diese in der Benennung der Klassen (Legende) nicht berücksichtigt. Wie erwartet, wurden im Fall organischer Partikel verschiedene Fragmentierungsmuster erhalten (vergleiche Abbildung 4.1), so dass dieser Partikeltyp nicht durch einen einzigen *Cluster* repräsentierbar ist. Darüber hinaus wurde unterschieden, ob Massenspektren organischer Fragmente mit oder ohne Kalium vorlagen. Entgegen der Darstellung in Tabelle 4.1, wurde die Klasse aromatischer organische Partikeltypen nicht extra betrachtet, da sie sich nur durch Signale geringer Intensität bei höheren m/z (77, 91) von denen der intern gemischten Organik mit Kalium, Nitrat und Sulfat unterschieden (Beispielspektren). Daher sind sie im übergreifenden Partikeltyp Organik enthalten. Das Massenspektrum des Eisenclusters deutet zwar auf Mineralstaub hin, wie bereits gezeigt wurde (Abschnitt 3.4), ist dies nicht die einzige Quelle. Daher wurde der *Cluster* allgemein als Eisen benannt.

Tabelle 4.2: Übersicht der charakteristischen Signale, nach denen die Massenspektren der *Cluster* einem Partikeltyp (vergleichbar Tabelle 4.1) zugeordnet wurden. Zusätzlich sind die chemische Zusammensetzung, die die Partikeltypen aufweisen, und deren Benennung im Folgenden (Legende) aufgeführt.

Partikeltyp	Charakteristische Signale	Chemische Zusammensetzung	Legende
Ruß	C_n^+ ; C_n^-	Ruß, Nitrat, Sulfat	Ruß
Ruß und Organik	m/z 18 (NH_4^+), 27 ($C_2H_3^+$), 43 ($C_3H_5^+/CH_3CO^+$), C_n^+ ; C_n^-	Ruß, Organik, Nitrat, Sulfat	Ruß und Org
Biomasseverbrennung	m/z 39 (K^+), C_n^+ ; C_n^- m/z 23 (Na^+), 39 (K^+), 43 ($C_3H_5^+/CH_3CO^+$), 51 ($C_4H_3^+$), C_n^+ ; C_n^- m/z 39 (K^+); m/z -26 (CN^-)	Biomasseverbrennung, Nitrat, Sulfat	Biomasseverbrennung
Organik	m/z 27 ($C_2H_3^+$), 39 (K^+), 43 ($C_3H_5^+/CH_3CO^+$), 51 ($C_4H_3^+$), 63 ($C_5H_3^+$), 77 ($C_6H_5^+$); m/z -59 ($C_3H_7O^+/C_2H_3O_2^-$), -73 ($C_4H_9O^+/C_3H_5O_2^-$) m/z 12 (C^+), 18 (NH_4^+), 27 ($C_2H_3^+$), 36 (C_3^+), 39 (K^+), 43 ($C_3H_5^+/CH_3CO^+$), 48 (C_4^+)	Organik, Kalium, Nitrat, Sulfat	Org, K
	m/z 27 ($C_2H_3^+$), 43 ($C_3H_5^+/CH_3CO^+$), C_{1-5}^+	Organik, Nitrat, Sulfat	Org
Salz	m/z 39 (K^+); m/z -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-)	Kalium, Nitrat, Sulfat	K
	m/z 23 (Na^+), 39 (K^+); m/z -46 (NO_2^-), -62 (NO_3^-), -97 (HSO_4^-)	Natrium, Kalium, Nitrat, Sulfat (gealtertes Seesalz)	Seesalz
Metall	m/z 56 (Fe^+)	Eisen, Phosphat, Nitrat Sulfat	Fe
	m/z 40 (Ca^+), 57 ($CaOH^+$)	Calcium, Ruß, Nitrat, Sulfat	Ca
Abgas	m/z 23 (Na^+), 40 (Ca^+), C_n^+ ; C_n^-	Ruß, Natrium, Calcium, Nitrat	Dieselabgas
Amine ¹⁾	m/z 18 (NH_4^+), 59 ($N(CH_3)_3^+$)	Amine, Organik, Nitrat, Sulfat	Amine

¹⁾ Angelino et al., 2001; Pratt et al., 2009b; Rehbein et al., 2011

Abbildung 4.3 zeigt die Größenverteilungen der Partikeltypen. Dieselabgas sowie Ruß mit Organik zeigen Maxima bei relativ kleinen vakuum-aerodynamischen Durchmessern von 300 nm bzw. 350 nm. Dies lässt darauf schließen, dass die Partikel zum Zeitpunkt der

Analyse noch nicht stark gealtert waren. Die Größenverteilungen der restlichen Partikeltypen weisen Maxima bei 500 nm bis 600 nm auf, was mit dem Größenbereich der maximalen Detektionseffizienz des ALABAMA übereinstimmt (vgl. Kapitel 4.1.3).

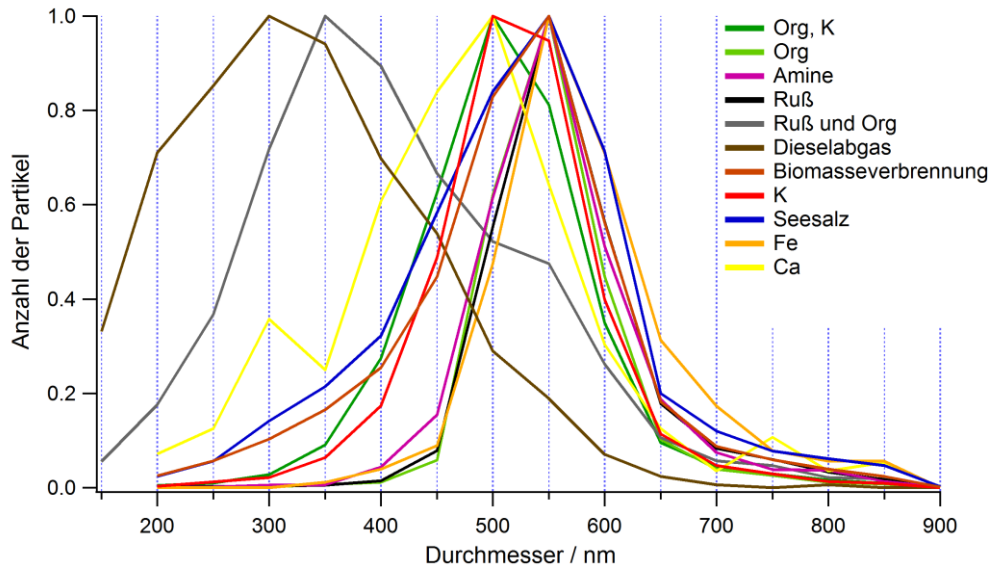


Abbildung 4.3: Größenverteilungen der aus dem *Clustering* resultierten Partikeltypen. Die Größenverteilungen sind auf die maximale Anzahl der Partikel pro Größenintervall (Breite 50 nm) normiert.

4.1.1.2 Marker m/z

Zur Analyse der Massenspektren nach charakteristischen Markern wurden diese so gewählt, dass die Partikeltypen unterscheidbar sind und eventuelle Überschneidungen der Kriterien möglichst eingegrenzt wurden (Tabelle 4.3). Um relative Signalverhältnisse zu berücksichtigen, wurde der Grenzwert für die relative Intensität der Signale bei m/z 72 für Ruß sowie Ruß mit Organik auf 0,01 herabgesetzt. Darüber hinaus wurden unterschiedliche Fragmentierungstypen von Biomasseverbrennung mittels zweier Kriterien einbezogen.

Tabelle 4.3: Übersicht der Partikeltypen mit entsprechenden Kriterien für charakteristische Marker m/z . Der Grenzwert bezieht sich auf die relative Intensität (RI).

Partikeltyp	Charakteristische Marker
Ruß	$RI(m/z\ 36, 48) > 0,03, RI(m/z\ 72) > 0,01$
Ruß und Org	$RI(m/z\ 36, 48, 27, 43) > 0,03, RI(m/z\ 72) > 0,01$
Biomasseverbrennung	$RI(m/z\ 39, -36, -48) > 0,03$ oder $RI(m/z\ 23, -36, -48) > 0,03$
Org, K	$RI(m/z\ 39, 43) > 0,03, RI(m/z\ 72) < 0,01$
Org	$RI(m/z\ 12, 36, 43) > 0,03, RI(m/z\ 72) < 0,01$
K	$RI(m/z\ 39, -62, -97) > 0,03, RI(m/z\ 36, 43) < 0,01$
Seesalz	$RI(m/z\ 23) > 0,03, RI(m/z\ 43) < 0,01$
Fe	$RI(m/z\ 56) > 0,03$
Ca	$RI(m/z\ 40) > 0,03, RI(m/z\ 38) < 0,01$
Dieselaabgas	$RI(m/z\ 23, 40, 36, 48) > 0,03$
Amine	$RI(m/z\ 59) > 0,03$

4.1.1.3 Ergebnis

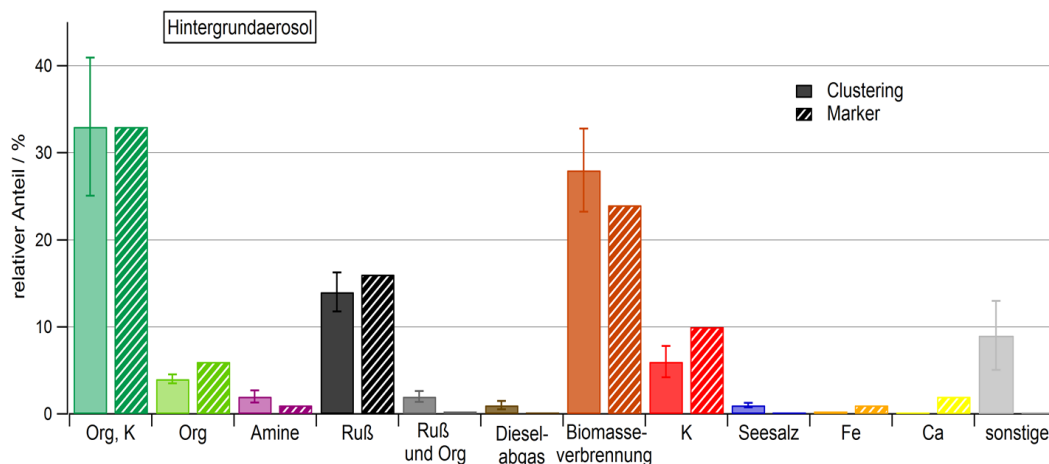


Abbildung 4.4: Vergleich der Aerosolzusammensetzung des Hintergrundaerosols ermittelt durch *Clustering* mittels *fuzzy c-means* (ausgefüllt) und durch Suchen nach charakteristischen Markern (schraffiert).

Abbildung 4.4 zeigt den Vergleich der Aerosolzusammensetzung bestimmt durch *Clustering* mittels *fuzzy c-means* sowie durch das Suchen charakteristischer Marker m/z anhand des Hintergrundaerosols. Generell ist die Aerosolzusammensetzung vergleichbar, auch wenn die Mehrheit der ermittelten Fraktionen anhand von Markern nicht im Bereich der abgeschätzten

Unsicherheiten der *Clustering*methode liegt. Für die Hauptklassen Org, K, Ruß und Biomasseverbrennung wurden vergleichbare relative Anteile erhalten. Für die Partikeltypen K, Fe und Ca waren mittels Marker generell größere relative Anteile zu beobachten. Dies lässt sich durch die Fehlzuordnungen des Algorithmus erklären und zeigt, dass Fraktionen selten auftretender Partikel durch die Markermethode genauer und zuverlässiger ermittelt werden können.

Während bei der Markermethode durch die verschiedenen Grenzwerte für Vorhandensein eines Markers und Nichtvorhandensein eines Markers uneindeutige Massenspektren ausgeschlossen wurden, sind diese beim *Clustering* berücksichtigt worden. Massenspektren, die somit mehr als einem Partikeltypen ähnlich sind, werden am Ende des *Clustering*s allerdings nur einem *Cluster* „hart“ zugeordnet, was eine mögliche Ursache der Fehlzuordnungen sein kann. Dies zeigt auch, dass das Ergebnis der Methode nach charakteristischen Markern zu suchen, ebenso wie das *Clustering*, von den Vorgaben des Benutzers abhängig ist.

Ein Nachteil der Methode der Marker ist, dass verschiedene Fragmentierungen eines Partikeltyps nicht notwendigerweise durch ein Kriterium beschrieben werden können. Bei einem unbekanntem Datensatz können so ebenfalls Massenspektren unterschiedlicher Fragmentierung eines Partikeltyps „verloren gehen“. Darüber hinaus kann nicht ausgeschlossen werden, dass mehrere Kriterien auf ein Einzelpartikelmassenspektrum zutreffen. Somit kann ein Massenspektrum mehr als einem Partikeltypen zugeordnet werden und die Summe aller relativen Anteile mehr als 100% betragen. Die Anzahl der Einzelpartikelmassenspektren des Hintergrundaerosols, die zwei Partikeltypen gleichzeitig zugeordnet wurden, ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die meisten Überschneidungen gab es für die Klassen Org, K, Ruß und Biomasseverbrennung. Das Maximum zeigte Ruß und Biomasseverbrennung, denen gleichzeitig ca. 10100 Massenspektren (entspricht 95% aller Rußspektren und 26% der Fraktion von Biomasseverbrennung) angehörten.

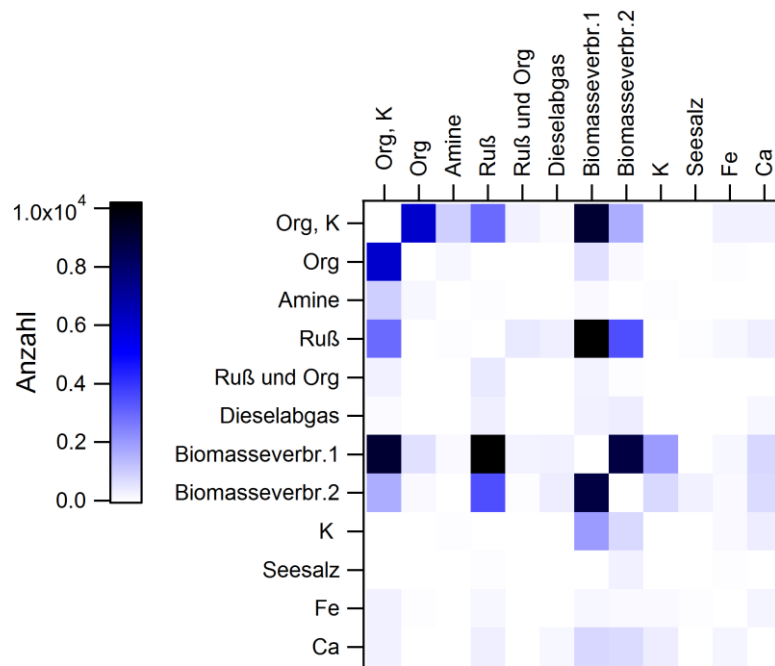


Abbildung 4.5: Anzahl der Massenspektren, die gleichzeitig die Kriterien zweier Partikeltypen erfüllten.

Beide Methoden zur Analyse der Einzelpartikelmassenspektren wiesen Vor- und Nachteile auf. Das *Clustering* ist hilfreich, um ähnliche Massenspektren eines unbekanntes Datensatzes in Klassen zu gruppieren und so einen Überblick über vorhandene Partikeltypen zu bekommen, jedoch zu Ungunsten selten auftretender Partikeltypen. Wie sich zeigte, sind Massenspektren z.B. von Metallen (Blei, Vanadium; siehe Abschnitt 4.1.3) im Datensatz der HCCT Kampagne vorhanden, die nicht als *Cluster* identifiziert wurden. Daher wird für die Analyse von Hintergrundaerosol und Wolkenresidualpartikeln eine kombinierte Methode angewandt. Das *Clustering* wird mittels *fuzzy c-means* Algorithmus durchgeführt. Anschließend werden alle nicht zugeordneten Massenspektren des „Restclusters“ mittels der Suche nach charakteristischen Markern auf weitere Partikeltypen untersucht (siehe Abschnitt 4.1.5).

4.1.2 Meteorologische Bedingungen

Zur Einteilung der beprobten Luftmassen nach ihrer Herkunft wurden die Rückwärtstrajektorien mithilfe des HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) Modells (Draxler und Rolph, 2012) berechnet. Die Quellregion der Luftmassen wurde auf diese Weise 96 h vor der Ankunft auf der Schmücke mit einer Zeitauflösung von 1 h bestimmt. Als Endpunkt wurden die Koordinaten der Schmücke in 500 m über dem Boden vorgegeben. Abbildung 4.6 zeigt die Luftmassenherkunft für die komplette HCCT Kampagne. In blau sind die Rückwärtstrajektorien während Wolkenereignissen und in grün Luftmassen aus nordöstlicher Richtung gekennzeichnet.

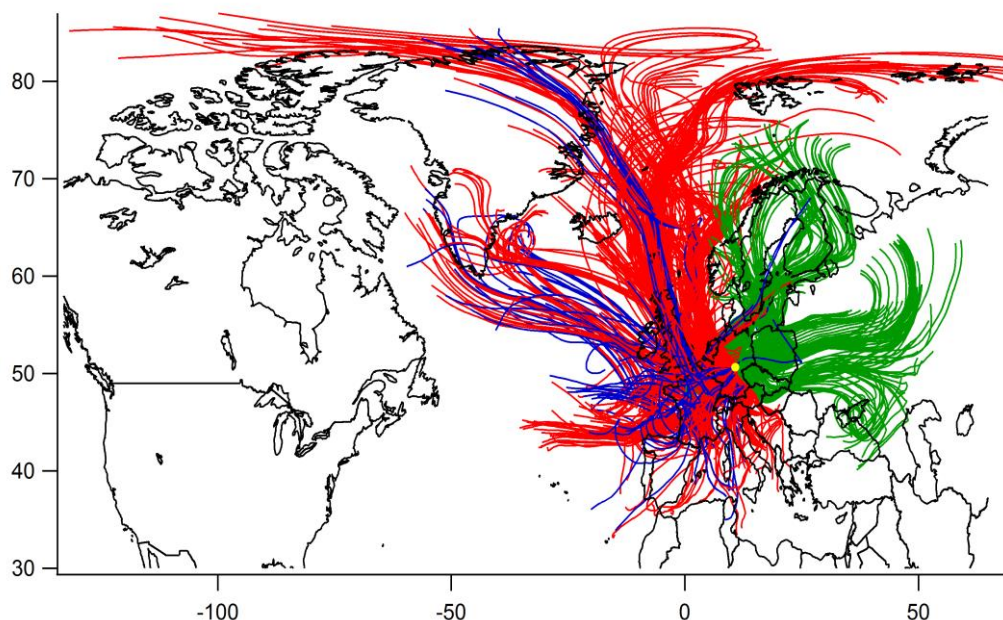


Abbildung 4.6: Darstellung der HYSPLIT Rückwärtstrajektorien für die komplette HCCT Kampagne und. In gelb ist der Standort der Schmücke markiert, in blau die Trajektorien der definierten Wolkenereignisse. In den Zeiträumen zwischen 28.9. - 1.10., 8.10. - 14.10. und 16.10. - 19.10. kamen die Luftmassen aus nördlicher bis östlicher Richtung (grün).

Anhand des Aufnahmezeitpunkts der Einzelpartikelmassenspektren wurde die Windrichtung und -geschwindigkeit auf der Schmücke bestimmt und eine Häufigkeitsverteilung während der HCCT Kampagne erstellt (Abbildung 4.7). Neben der erwarteten südwestlichen Herkunft der Luftmassen wurden ca. 25 % der Einzelpartikelmassenspektren bei nordöstlichem bzw. östlichem Wind (Windrichtung 34° - 102°) detektiert. Da die Windgeschwindigkeit in diesem Fall hauptsächlich 20 m/s betrug, lässt sich die Aerosolzusammensetzung auf lokale Quellen zurückführen. Im Fall südwestlicher Windrichtung betrug die Windgeschwindigkeit

bis 40 m/s (144 km/h), so dass neben lokalen Quellen auch der Transport der Luftmassen über weite Strecken die Aerosolzusammensetzung beeinflusst.

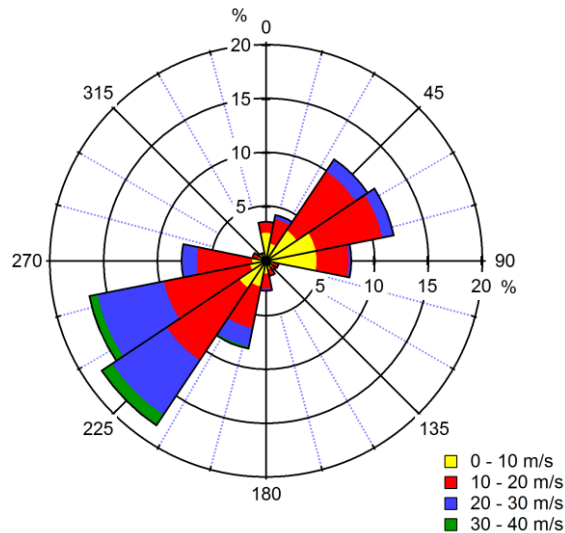


Abbildung 4.7: Häufigkeitsverteilung der Windrichtung und Windgeschwindigkeit anhand des Aufnahmezeitpunkts der Einzelpartikelmassenspektren während der HCCT Kampagne gemessen auf der Schmücke. Demnach betrug bei 18% der aufgenommenen Massenspektren die Windrichtung 225°, von denen 10% eine Windgeschwindigkeit von 30 - 40 m/s, 45% von 20 - 30 m/s, 40% von 10 - 20 m/s und 5% von 0 - 10 m/s aufwiesen.

Einfluss lokaler Quellen

Um den Einfluss lokaler Quellen abzuschätzen, wurde für jeden *Cluster* bestimmt, ob ein Tagesgang vorliegt. Dazu wurde die Zeitreihe jedes *Clusters* zusammen mit dem Tagesgang betrachtet. Als Beispiel ist die Klasse von Dieselabgas dargestellt (Abbildung 4.8). Zeigte der mittlere Tagesgang eine deutliche Struktur, die anhand der Zeitreihe nicht auf einzeln auftretende Ereignisse zurückzuführen ist, so lässt sich vermuten, dass der Transportweg der Aerosolpartikel von der Quelle bis zur Probenahme relative kurz war und von lokalen Quellen stammt. Für Dieselabgas steigt der mittlere Tagesgang zwischen 10h und 18h an, was mit einem erhöhten Verkehrsaufkommen tagsüber assoziiert werden kann.

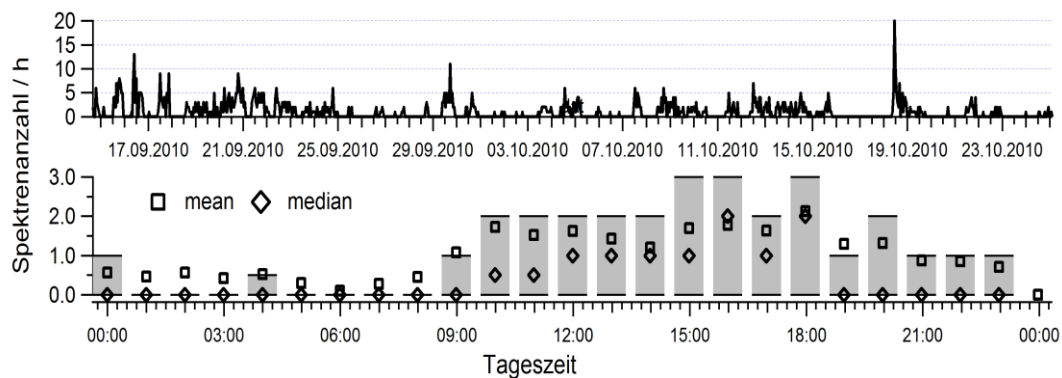


Abbildung 4.8: Zeitreihe (oben) und Tagesgang (unten) von Diesellabgas (*Cluster 13*) der HCCT Kampagne.

Der Anteil der *Cluster* mit Tagesgang in Bezug zum gesamten relativen Anteil eines Partikeltyps ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Insgesamt gehören ca. 63% der analysierten Partikel *Clustern* mit Tagesgang an, so dass die Aerosolzusammensetzung mehrheitlich durch lokale Quellen beeinflusst wird.

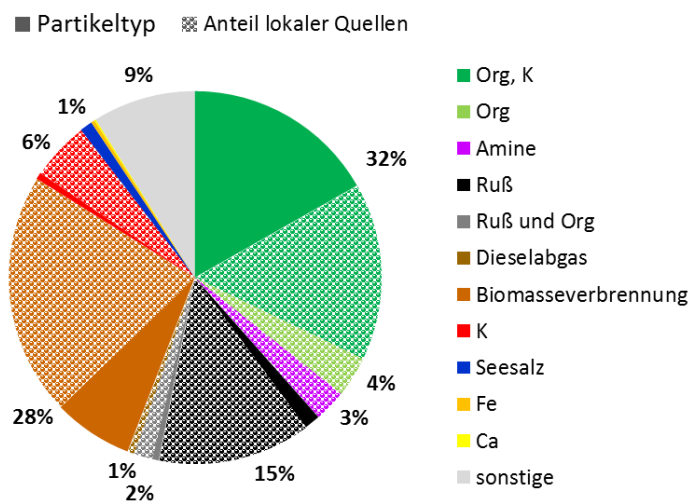


Abbildung 4.9: Aerosolzusammensetzung der HCCT Kampagne. Die Prozentzahlen geben den relativen Anteil der elf Partikeltypen wieder. Die gemusterten Flächen deuten den Anteil der Massenspektren eines Partikeltyps an, der auf lokale Quellen zurückzuführen ist.

4.1.3 Vergleich des Einzelpartikel-Massenspektrometers ALABAMA mit anderen Messmethoden

4.1.3.1 Größenverteilung und Anzahl

Für den Vergleich der Größenverteilung mit dem OPC wurden alle von den Detektionslasern des ALABAMA analysierten Partikel betrachtet (unabhängig davon, ob ein Massenspektrum erhalten wurde).

Abbildung 4.10 zeigt den Vergleich der Größenverteilung des ALABAMA (oben) und des OPC (unten) für Hintergrundaerosol und Wolkenresiduen. Da der OPC als zusätzliche Messung der Größenverteilung zum ALABAMA dient, wurden nur die Größenkanäle bis 1 μm betrachtet. Die Unsicherheiten des ALABAMA ergeben sich aus der Poisson-Statistik. Im Fall des OPC wird zusätzlich zur Unsicherheit der Poisson-Statistik noch 2% Unsicherheit nach Herstellerangaben einbezogen. Der Vergleich der Größenverteilungen von Hintergrundaerosol und Wolkenresiduen des OPC zeigt wie erwartet, dass die Anzahlkonzentration größerer Partikel ($> 300 \text{ nm}$) für Wolkenresiduen erhöht ist. Große Partikel begünstigen aufgrund des größeren Volumens die Kondensation des Wasserdampfes (vgl. Abschnitt 1.2). Die gemessenen Größenverteilungen mithilfe des ALABAMA sind hingegen gaußförmig und weisen ein Maximum für Partikel zwischen 500 nm und 600 nm auf. Dies lässt sich auf die Detektionseffizienz des ALABAMA (Anteil der detektierten Partikel von den in der Probenluft enthaltenen) zurückführen (Brands et al., 2011) und resultiert aus Transmissionsverlusten in der aerodynamischen Linse sowie aus der Divergenz und Achsenverkipfung des Partikelstrahls. Die Verluste variieren mit der Größe und Form der Partikel. Die beste Detektionsrate wurde von Brands für sphärische Partikel mit einem geometrischen Durchmesser im Bereich von 300 nm bis 500 nm erhalten. Da während der HCCT Kampagne mit dem ALABAMA hauptsächlich Partikel im Größenbereich zwischen 400 nm und 650 nm analysiert wurden und der kritische Durchmesser für die Aktivierung als Wolkenkondensationskeim (d_{krit}) zwischen 80 nm und 220 nm betrug (Mertes et al., 2012), wird erwartet, dass bei dieser Größe alle Partikel aktiviert wurden. Daher ist keine Aussage über den Einfluss der Partikelgröße auf die CCN-Aktivität möglich.

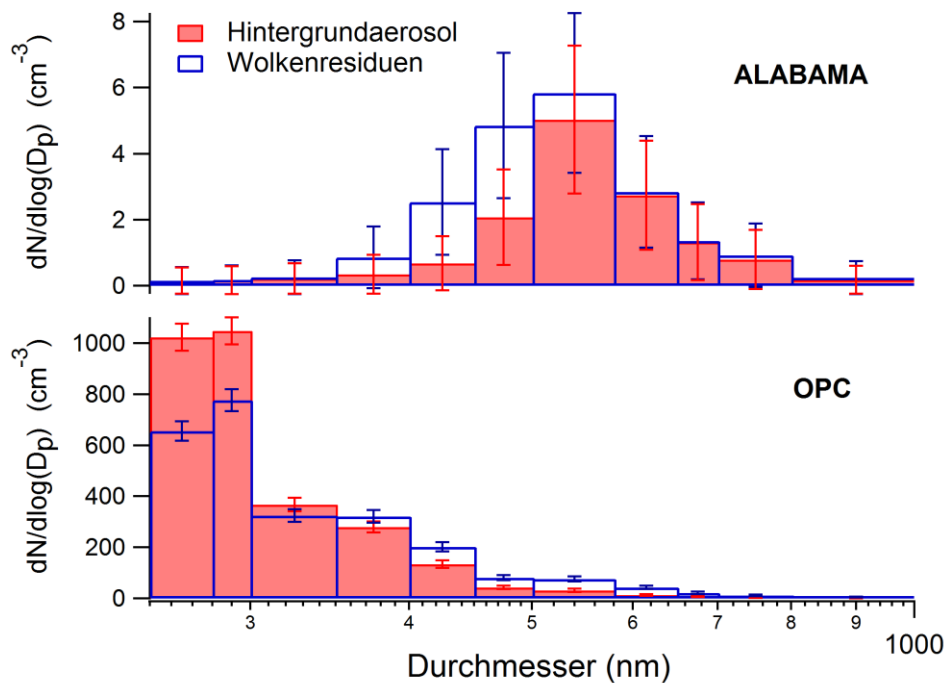


Abbildung 4.10: Größenverteilung gemessen mit dem ALABAMA (oben) und dem OPC (unten) für Hintergrundaerosol (rosa) und Wolkenresiduen (blauer Rahmen). Die Unsicherheiten ergeben sich für die Messung des ALABAMA aus der Poisson-Statistik, für den OPC aus der Poisson-Statistik und einer Unsicherheit von 2% nach Herstellerangaben.

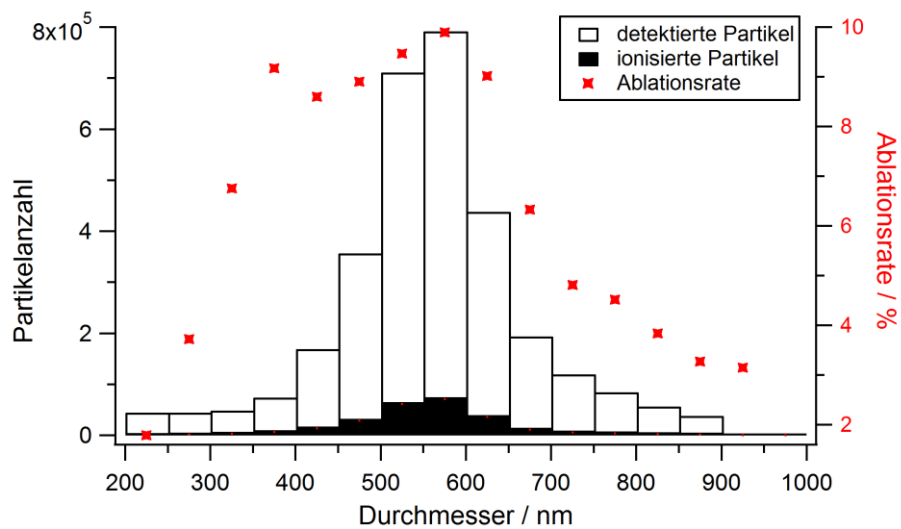


Abbildung 4.11: Histogramm der detektierten Partikel, der ionisierten Partikel sowie der größen aufgelösten Ablationsrate (rot).

Die Ablationseffizienz sowie die Größenverteilungen der detektierten bzw. der ionisierten Partikel gemessen mit dem ALABAMA sind in Abbildung 4.11 gezeigt. Der relative zählstatistische Fehler ist sehr klein und in dieser Darstellung vernachlässigbar. Die maximale, größen aufgelöste Ablationseffizienz betrug ca. 10%. Dies ist niedriger als die Ablationsrate von 25% gemittelt über alle „relevanten“ Flüge bei den Flugzeugmessungen während der MEGAPOLI Kampagne im Jahr 2009 (Brands, 2009). Eine größen aufgelöste Betrachtung zeigt, dass die Ablationsrate der Flugzeugmessungen für Partikel kleiner als 400 nm zwischen 17% und 30% waren, während sie für Partikel im Größenbereich zwischen 400 nm und 600 nm lediglich zwischen 10% und 15% betrug. Dies ist vergleichbar mit der hier aufgeführten Ablationseffizienz und kann vermutlich auf eine schlechtere Justage während HCCT zurückgeführt werden.

Ein Vergleich der Zeitreihe des ALABAMA (umgerechnet in Anzahl der Massenspektren pro cm^3) zeigt gute Übereinstimmung (Pearson Korrelation $r = 0,72$) mit der gemessenen Zeitreihe der Anzahlkonzentration des OPC (Abbildung 4.12). Gelegentliche Ausfälle des ALABAMA fallen nicht ins Gewicht. Die Gesamteffizienz des ALABAMA, die sich aus der Detektions- und Ablationseffizienz ergibt, bezogen auf den OPC beträgt somit 0,053%.

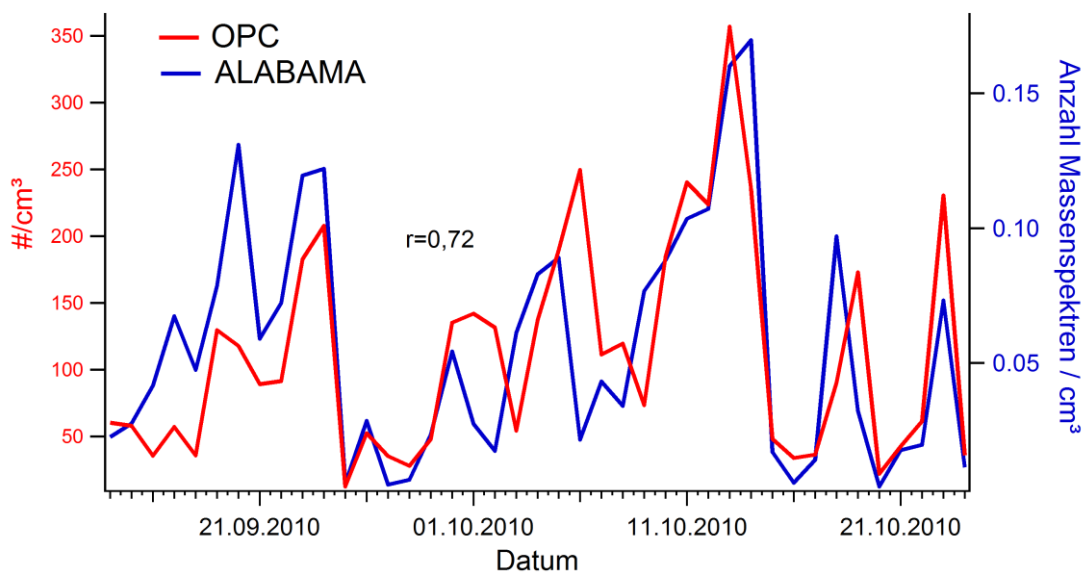


Abbildung 4.12: Zeitreihe der gemittelten Anzahlkonzentration pro Tag des OPC (rot) und der gemittelten Anzahlkonzentration an Massenspektren des ALABAMA pro Tag (blau).

4.1.3.2 Analyse des Wolkenwassers

Metalle

Die Einzelpartikelmassenspektren des HCCT Datensatzes wurden auf charakteristische Marker (siehe Abschnitt 3.4) verschiedener Metallspezies untersucht. Dazu wurden die von Snyder et al. (2009) identifizierten Marker m/z (identifizierendes Ion) jedes Metalls verwendet (Tabelle 4.4). Darüber hinaus lassen sich einige Metalle durch das zusätzliche Auftreten der Signale von Isotopen oder typischer Fragmente (Dall'Osto et al., 2006; Dall'Osto et al., 2008) eindeutig feststellen (bestätigendes Ion).

Tabelle 4.4: Übersicht der charakteristischen Marker verschiedener Metalle

Element	Identifizierendes Ion (m/z)	Bestätigendes Ion (m/z)
Fe	56	54; -88 (FeO_2^-) ¹⁾
Zn	64	66; 97 (ZnCl^+) ²⁾ , -169 (ZnCl_2^-) ²⁾
Cr	52	53; 68 (CrO^+) ¹⁾ , 84 (CrO_2^+) ¹⁾ , 105 (Cr_2H^+) ¹⁾
Pb	208	207
Cu	63	65
Mn	55	
Ni	58	62; 60 ²⁾
Co	59	
Ti	48	47; 64 (TiO^+) ³⁾
V	51	50; 67 (VO^+) ¹⁾
Hg	202	199
Ba	138	136; 154 (BaO^+) ¹⁾
Cd	114	112

¹⁾Dall'Osto et al., 2006

²⁾Dall'Osto et al., 2008

³⁾Silva et al., 2000; vgl. Abschnitt 3.3.1

Tabelle 4.5 zeigt den relativen Anteil der Metallspezies, das Isotopenverhältnis im gemittelten Massenspektrum sowie mit dem Metall auftretende Elemente bzw. Verbindungen.

Da einige Metalle isobar zu organischen Fragmenten sind, wurde zusätzlich zum identifizierenden Ion ein weiteres Kriterium angegeben, um organische Ionen ausschließen zu können und ausschließlich die Metallspezies zu identifizieren. Titan ist beispielsweise isobar zu C_4^+ , daher wurde $\text{RI}(36) < 0,01$ mit vorgegeben und das identifizierende Ion TiO^+ ($\text{RI}(64) > 0,03$) hinzugefügt. Analog wurde für Mangan ($\text{RI}(36) < 0,01$, $\text{RI}(43) < 0,01$),

Kobalt (RI(59) > 0,03 und RI(86) < 0,01, um Amine auszuschließen), Vanadium (RI(51) > 0,03, RI(67) > 0,03) und Kupfer (RI(63) > 0,03, RI(65) > 0,03) vorgegangen.

Tabelle 4.5: Übersicht der Metalle und ihr relativer Anteil im HCCT Datensatz. Zusätzlich sind das mittlere Isotopenverhältnis zum am häufigsten auftretenden Isotop sowie mit dem Metall auftretende Ionen aufgeführt. Die Referenzen der Isotopenverhältnisse wurden dem Isotopenrechner von Klimach (2013) entnommen.

Element	Relativer Anteil / %	Gemittelttes Isotopenverhältnis / % (Literaturwert / %)	Zusätzlich auftretende Ionen
Fe	1,4	9,8 (6,4)	K ⁺ , Na ⁺ , V ⁺ ; PO ₃ ⁻
Zn	0,2	21,7 (57,3)	Ca ⁺ , Na ⁺ , C _n ⁺ ; C _n ⁻ , PO ₃ ⁻
Cr	0,1	21,5 (11,3)	K ⁺ , Na ⁺ , Fe ⁺ , CrO ⁺ ; PO ₃ ⁻
Pb	0,5	48,5 (46,0)	K ⁺ , Na ⁺ , m/z 228
Cu	0,1	54,2 (44,6)	K ⁺ , Na ⁺ , Org, Pb ⁺
Mn	0,1		K ⁺ , Na ⁺ , Fe ⁺ , FeOH ⁺ ; m/z -88
Ni	0,9	28,1 (38,5)	K ⁺ , Org, Fe ⁺ , V ⁺ , VO ⁺ ,
Co	1,8		K ⁺ , Org, m/z 18
V	0,3	4,6 (0,3)	VO ⁺ , Fe ⁺ , Org
Hg	0,9	9,2 (77,4)	m/z 228, K ⁺ , Na ⁺ ; C _n ⁻
Ba	<0,1	4,8 (11,0)	Ba ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , m/z 69, 94; C _n ⁻
Cd	0,1	11,6 (42,5)	K ⁺ , m/z 57, 80, 137
Ti	<0,1	14,4 (10,0)	Na ⁺ , K ⁺ , Fe ⁺ ; C _n ⁻

Das gemittelte Isotopenverhältnis von Quecksilber ist stark abweichend vom Literaturwert. Die mit m/z 202 ebenfalls auftretenden Ionen K⁺, Na⁺ und C_n⁻ deuten auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (*polycyclic aromatic hydrocarbons* – PAH) hin (Shields et al., 2007). Durch das Auftreten in Kombination mit m/z 228 (Chrysen) ließe sich das Signal Pyren oder Fluoranthen (Molare Masse = 202 g/mol) zuordnen (Hankin und John, 1999; Silva und Prather, 2000). Daher ist es wahrscheinlich, dass die gefundenen Massenspektren für m/z 202 eher auf PAHs als auf Quecksilber zurückzuführen sind.

Kobalt weist den höchsten relativen Anteil auf, ist jedoch isobar zu dem Aminfragment N(CH₃)₃⁺ und besitzt keine Isotope. Da das resultierende gemittelte Massenspektrum anhand des Markers dem des Aminclusters sehr ähnlich ist und die Analyse des Wolkenwassers keine signifikanten Konzentrationen von Kobalt ergaben (Fomba et al., 2012), liegt die Vermutung nahe, dass es sich nicht um Kobalt, sondern um Amine handelt. Nur anhand des Markers sind diese beiden Partikeltypen nicht unterscheidbar.

Auch im Fall von Cadmium ist das Ergebnis nicht eindeutig. Neben der Abweichung des Isotopenverhältnisses vom Literaturwert kann auch für m/z 114 eine Aminverbindung vorliegen ((C₃H₇)₂NCH₂⁺ von Tripropylamin und Dipropylamin, Angelino et al., 2001). Allerdings lassen die weiteren Signale des mittleren Massenspektrums bei m/z 57, 80 und 137 nicht auf Fragmente von Aminverbindungen schließen.

Als eindeutig identifizierbar lassen sich Fe, Cr, Pb, Cu, V, Ba, Zn und Ni einstufen.

Wolkenwasserproben der Wolkenereignisse 1.1, 11.2, 11.3, 13.3 und 21.1 wurden auf den Gehalt der Metalle K, Fe, Ti, Cr, Ni, Co, Mn, V, Zn, Cu, Pb, Se, Rb, Sr und As analysiert (Fomba et al., 2012). Dabei wurden vor allem erhöhte Konzentrationen von Eisen, Kupfer, Mangan, Zink und Nickel festgestellt. Da die ermittelte Zeitreihe der Eisenkonzentration mit verschiedenen Spezies korrelierte, konnte Eisen auf verschiedene Quellen zurückgeführt werden. Dies stimmt mit den in Abschnitt 3.4 gezeigten Ergebnissen überein. Ein Vergleich der relativen Anteile der Einzelpartikelmassenspektren von Übergangsmetallen mit der ionenchromatographischen Analyse von Wolkenwasser ergab keine gute Übereinstimmung.

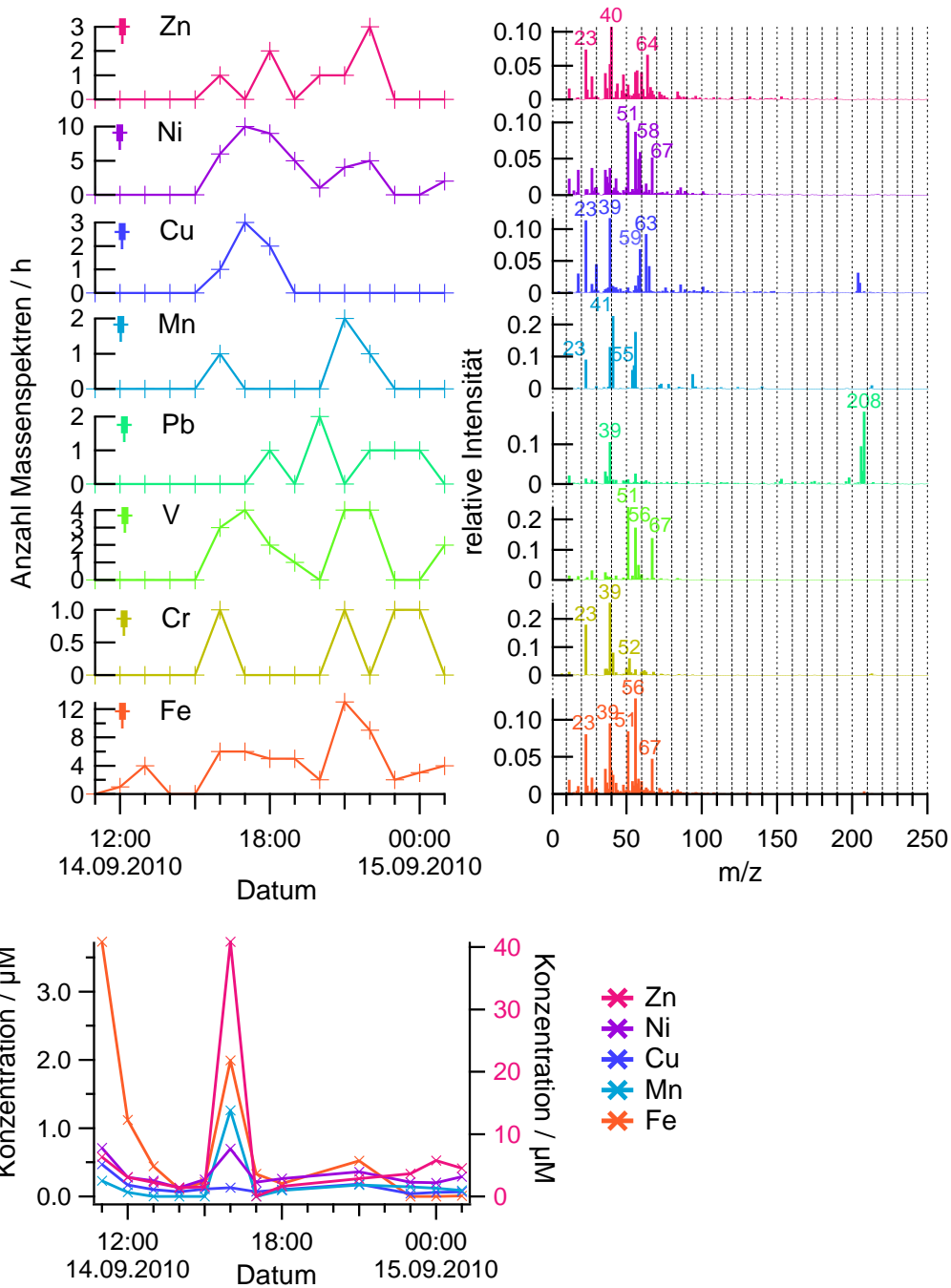


Abbildung 4.13: Übersicht der Zeitreihen (oben links) und mittleren Massenspektren (oben rechts) anhand charakteristischer Marker der Übergangsmetalle während des Wolkenereignisses 1.1. In schwarz ist jeweils die absolute Anzahl an Massenspektren angegeben. Unten: Zeitlicher Verlauf der mittels Ionenchromatographie analysierten Konzentrationen der Metalle.

Als Beispiel ist Wolkenereignis 1.1 vom 14.9.2010 gezeigt (Abbildung 4.13). Neben den Zeitreihen des ALABAMA der identifizierten Metalle ist das gemittelte Massenspektrum dargestellt. Am häufigsten wurden Eisen, Nickel und Vanadium detektiert. Die Zeitreihen von Nickel und Vanadium zeigen ein Maximum zwischen 16:00 und 18:00 während von Eisen gegen 21:00 die meisten Spektren aufgenommen wurden. Darüber hinaus zeigen die gemittelten Massenspektren, dass diese drei Metalle intern miteinander gemischt vorliegen. Eine genauere Betrachtung ergab, dass 16 Einzelpartikelmassenspektren sowohl das Kriterium für Eisen, Vanadium als auch Nickel erfüllten. Dies lässt darauf schließen, dass die intern gemischten, eisen-, vanadium- und nickelhaltigen Partikel von derselben Quelle stammen. Mittels Ionenchromatographie wurden während des Wolkenereignisses 1.1 signifikante Konzentrationen von Zink (Zn^{2+}), Kupfer (Cu^{2+}), Nickel (Ni^{2+}), Mangan (Mn^{2+}) und Eisen ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) festgestellt (Abbildung 4.13, unten). Der zeitliche Verlauf der Metallkonzentrationen zeigt im Gegensatz zum ALABAMA für alle Metalle außer Kupfer einen Anstieg gegen 16:00. Lediglich die Zeitreihen von Nickel stimmen für beide Methoden gut überein. Entgegen den Ergebnissen des ALABAMA wurden mittels IC keine signifikanten Konzentrationen von Vanadium festgestellt.

Unterschiede in den Ergebnissen der beiden Messmethoden können darauf zurückzuführen sein, dass die Anzahl der vom ALABAMA gemessenen Metallpartikel kein quantitatives Maß für die Massenkonzentration gelöster Metallionen im Wolkenwasser darstellt. Weiterhin können die für die Marker gewählten Kriterien Abweichungen zu den gemessenen Metallkonzentrationen bedingen. Darüber hinaus sind Mineralstaubpartikel hauptsächlich größer als $1\ \mu\text{m}$, da sie aus mechanischen Prozessen entstehen. Diese Partikel werden mit dem ALABAMA aufgrund des detektierbaren Größenbereichs zwischen 200 nm und 900 nm nicht analysiert. Da mit dem ALABAMA Wolkenresiduen analysiert wurden, sind in den Partikeln auch schwerlösliche Metallverbindungen enthalten, die nicht im Wolkenwasser in Lösung gehen und daher mittels IC nicht bestimmt werden.

Amine

Da Kobalt isobar zum Aminfragment $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ bei m/z 59 ist und daher anhand der Analyse nach charakteristischen Markern nicht eindeutig zwischen Metall und Aminverbindung unterschieden werden konnte, wurden die Wolkenwasserproben ebenfalls ionenchromatographisch auf Trimethylamin (TMA), Dimethylamin (DMA) und Methylamin (MA) untersucht. Dazu wurde ein Zeitabschnitt der Kampagne gewählt, in dem m/z 59 sehr häufig vom ALABAMA detektiert wurde. Da die Probenahme von Wolkenwasser nicht kontinuierlich durchgeführt wurde, sind die Zeitreihe der Konzentrationen der Aminspezies nur abschnittsweise mit der Zeitreihe des ALABAMA vergleichbar (Abbildung 4.14). Einigermaßen gute Übereinstimmung ist mit TMA zu erkennen (Pearsons $r = 0,60$). Da keine signifikanten Konzentrationen von Kobalt im Wolkenwasser nachgewiesen wurden (Fomba et al., 2012), lässt sich das Signal bei m/z 59 auf Aminverbindungen zurückführen.

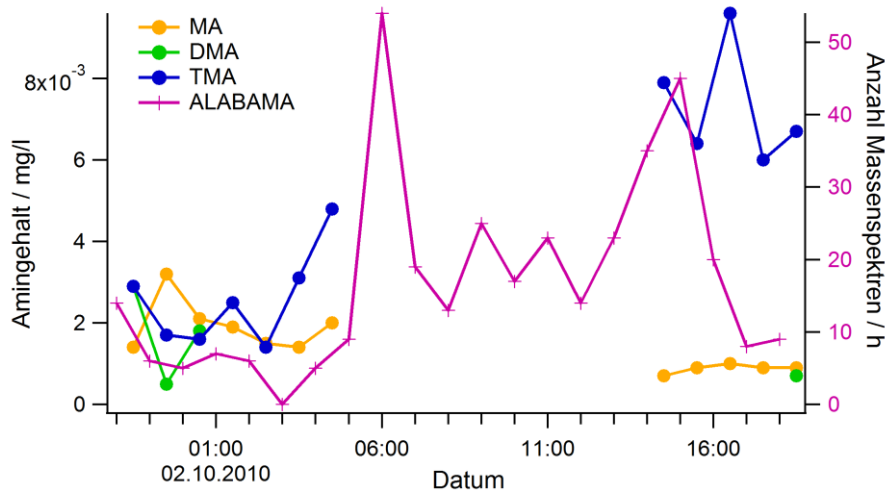


Abbildung 4.14: Zeitreihen der Konzentrationen der Aminverbindungen Methylamin (MA), Dimethylamin (DMA) und Trimethylamin (TMA) verglichen mit dem zeitlichen Verlauf der Anzahl an Massenspektren pro Stunde, die Amine aufwiesen.

4.1.3.3 Elementarer Kohlenstoff

Die Konzentration von äquivalentem elementarem Kohlenstoff (EBC) in der Luft wurde während HCCT mit einem MAAP gemessen. Abbildung 4.15 zeigt die Stundenmittelwerte der Rußkonzentration (schwarz). Die aufgetragene Zeitreihe der vom ALABAMA gemessenen Massenspektren des Partikeltyps Ruß (Alabama Ruß, blau) zeigte nur teilweise gute Übereinstimmung. Für den Vergleich des MAAP mit der Zeitreihe aller *Cluster*, die elementaren Kohlenstoff im mittleren Massenspektrum aufwiesen (ALABAMA kohlenstoffhaltige *Cluster*, braun), war eine bessere Übereinstimmung ($r = 0,47$) zu beobachten. Dies ließ sich auf zusätzlich betrachtete rußhaltige Partikeltypen wie hauptsächlich Biomasseverbrennung, aber auch Dieselabgas, Ruß intern gemischt mit Organik oder organische Partikeltypen zurückführen, da der MAAP die Absorption von Kohlenstoff misst.

Zusammen mit der vom AMS bestimmten Konzentration von organischem Biomasseverbrennungsaerosol (Schneider, 2013), abgeschätzt aus dem Marker m/z 60 (Weimer, 2008), der ein Marker für Levoglucosan und damit Biomasseverbrennung ist (Simoneit et al., 1999; Alfara et al., 2007), lassen sich Ereignisse erhöhter Rußkonzentration auf verschiedene Partikeltypen zurückführen. So ist das Ereignis am 24.9.2010 (markiert durch den blauen Kasten) durch Rußpartikel, die nicht aus Biomasseverbrennung sondern aus der Verbrennung von z. B. Kohle, Öl oder Autoabgasen hervor gehen, bedingt. Das Ereignis vom 10.10.2010 bis 15.10.2010 ist hingegen hauptsächlich auf

Biomasseverbrennung zurückzuführen. Dies lässt sich vor allem anhand der AMS-Daten auch für das Ereignis vom 17.9.2010 bis 19.9.2010 schließen. Das Fehlen von Massenspektren des ALABAMA am 17.9.2010 ist durch einen Ausfall des Instruments zu erklären. In Abhängigkeit von der Temperatur zeigt sich, dass die Rußkonzentration und der Anteil von Biomasseverbrennungspartikeln mit abnehmender Temperatur steigt. Dies lässt sich auf den Beginn der Heizperiode und folglich vermehrtes Heizen nach dem 1. Oktober zurückführen.

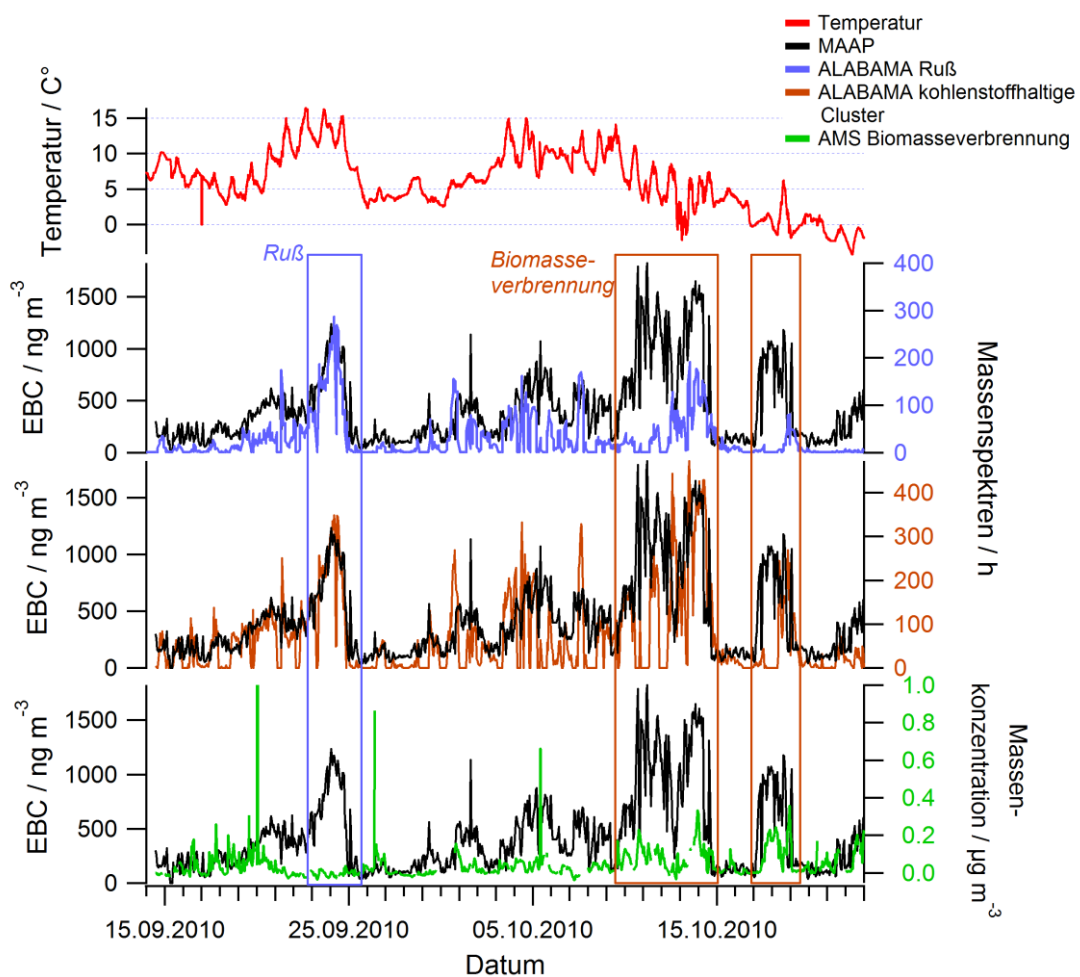


Abbildung 4.15: Vergleich von MAAP und ALABAMA. Oben: Zeitlicher Verlauf der Temperatur während HCCT. Darunter: Gegenüberstellung der gemessenen Konzentration von EBC des MAAP (schwarz) jeweils mit den Zeitreihen der detektierten Massenspektren des ALABAMA für Ruß (blau) bzw. Biomasseverbrennung (braun) sowie der Zeitreihe des Biomasseverbrennungsmarkers Levoglucosan des AMS.

4.1.3.4 Vergleich mit quantitativer Messung

Im Hinblick auf den Mischungszustand der Partikel sind der Sulfat- und Nitratgehalt interessant. Um zu verifizieren, ob das vom ALABAMA gemessene Verhältnis der Signale von Sulfat (m/z -97 HSO_4^-) und Nitrat (m/z -62 NO_3^-) relativ zueinander aussagekräftig ist, wurde dieses mit den vom C-ToF-AMS gemessenen Massenkonzentrationen verglichen. Dazu wurde mittels des *ExploreData* Fensters die Massenspektren des ALABAMA herausgefiltert, die sowohl Nitrat als auch Sulfat enthielten (siehe Abschnitt 4.1.5). Für das gemittelte negative Massenspektrum jeder Stunde wurde das Verhältnis der absoluten Signalintensitäten berechnet. Ein Vergleich der Zeitreihen über mehrere Tage zeigt, dass diese sehr gut miteinander korrelieren (Pearsons $r = 0,87$, Abbildung 4.16). Das relative Verhältnis des Sulfat- und Nitratsignals zueinander, gemessen mit dem ALABAMA, lässt daher Rückschlüsse auf den Gehalt der Spezies in einem Partikel zu. Abweichungen lassen sich durch auftretende Matrixeffekte beim Ionisationsprozess des ALABAMA erklären (siehe Abschnitt 1.4). Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass mit dem ALABAMA hauptsächlich Partikel mit einem d_{va} im Größenbereich zwischen 500 nm und 600 nm analysiert wurden, während das AMS einen Größenbereich von 40 nm bis 1000 nm abdeckt. Die Tatsache, dass das AMS auch kleinere Partikel als 500 nm misst und Sulfat im Gegensatz zu Nitrat häufig in kleineren Partikeln auftritt, führt zum höheren Sulfat-zu-Nitrat-Verhältnis des AMS.

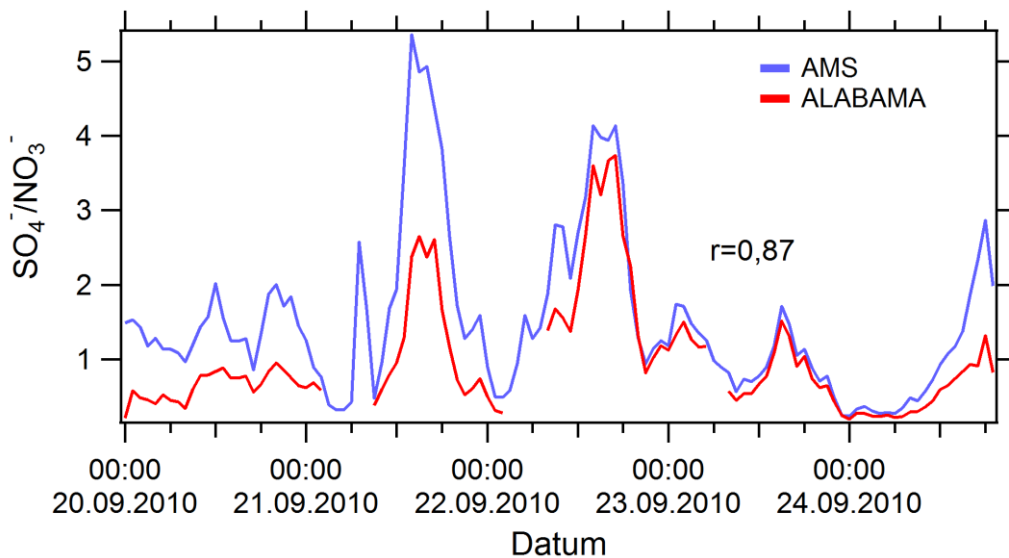


Abbildung 4.16: Vergleich der Zeitreihen des Sulfat-zu-Nitrat-Verhältnisses gemessen mit ALABAMA und AMS.

4.1.4 Wolkenereignisse

Die Aerosolkomposition der einzelnen Wolkenereignisse und die jeweiligen HYSPLIT Rückwärtstrajektorien (vergleiche Abschnitt 4.1.2) sind im Anhang (Abb. A4.6) aufgeführt. Anhand der Trajektorien konnten die Wolkenereignisse in zwei verschiedene Quellregionen unterteilt werden. In Abbildung 4.17 sind Rückwärtstrajektorien der Wolkenereignisse aus südlichen Regionen (orange) sowie Luftmassen aus westlicher Richtung (blau) dargestellt. Wolkenereignisse mit geringer statistischer Relevanz oder abweichenden Rückwärtstrajektorien wurden für die folgende Betrachtung nicht berücksichtigt.

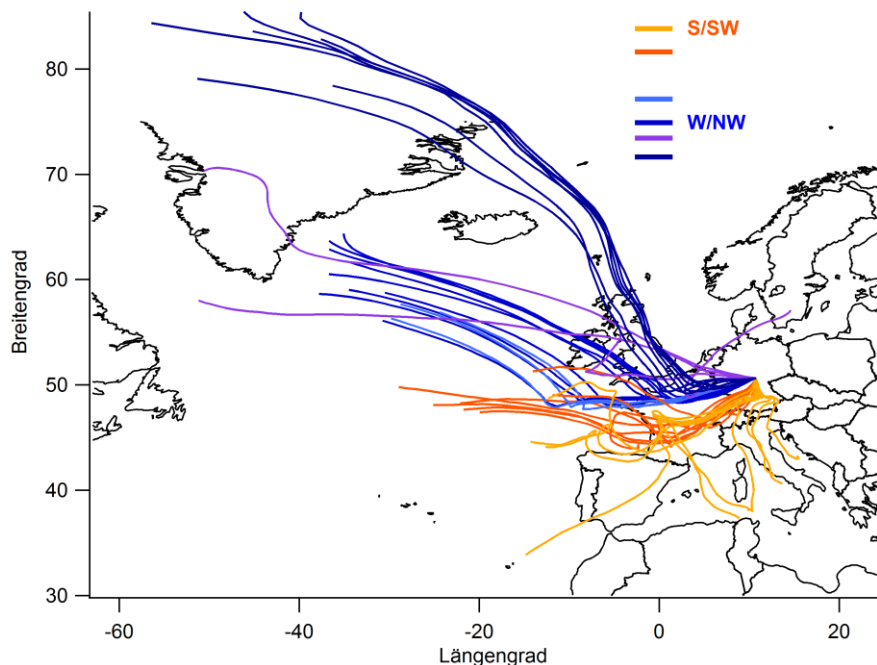


Abbildung 4.17: HYSPLIT Rückwärtstrajektorien (96h zurück, 500 m a.g.l) für Wolkenereignisse mit Luftmassen aus südlicher Richtung (orange) bzw. westlicher Richtung (blau).

Abbildung 4.18 veranschaulicht die gemittelte Aerosolzusammensetzung der Wolkenereignisse in Abhängigkeit von der Luftmassenherkunft. Es ist auffällig, dass Wolkenereignisse mit Luftmassen aus südlichen Regionen einen fast viermal so großen relativen Anteil an Ruß aufweisen. Durch Ruß verunreinigte Luftmassen wurden eher für Wolkenereignisse aus westlicher Richtung erwartet, da sich diese über Belgien und das Ruhrgebiet bewegten. Dies lässt darauf schließen, dass langfristiger Luftmassentransport nur einen geringen Einfluss auf die Aerosolkomposition besitzt. Zudem bewegen sich, lokal betrachtet, alle Luftmassen während eines Wolkenereignisses über die in südwestlicher Richtung von der Schmücke liegende Stadt Suhl. Wolkenereignisse, die westliche

Trajektorien vorweisen, werden hauptsächlich durch FCE 1.1 und 1.2 zu Beginn der Kampagne am 14. und 15.9. repräsentiert. Die Wolkenereignisse FCE 11.3 am 2.10. und FCE 13.3 am 6.10. hingegen fanden gegen Mitte der Kampagne statt. Es konnte bereits gezeigt werden, dass das Auftreten des Partikeltyps Ruß durch lokale Quellen beeinflusst wird (Abschnitt 4.1.2) und erhöhte Rußkonzentrationen ab dem 1.10. vermutlich durch vermehrtes Heizen der Haushalte erklärbar ist (Abschnitt 4.1.3). Daher lässt sich der höhere Rußanteil für Wolkenereignisse im Oktober (mit Luftmassen aus südlicher Richtung) eher auf lokale Quellen als auf die Luftmassenherkunft zurückführen.

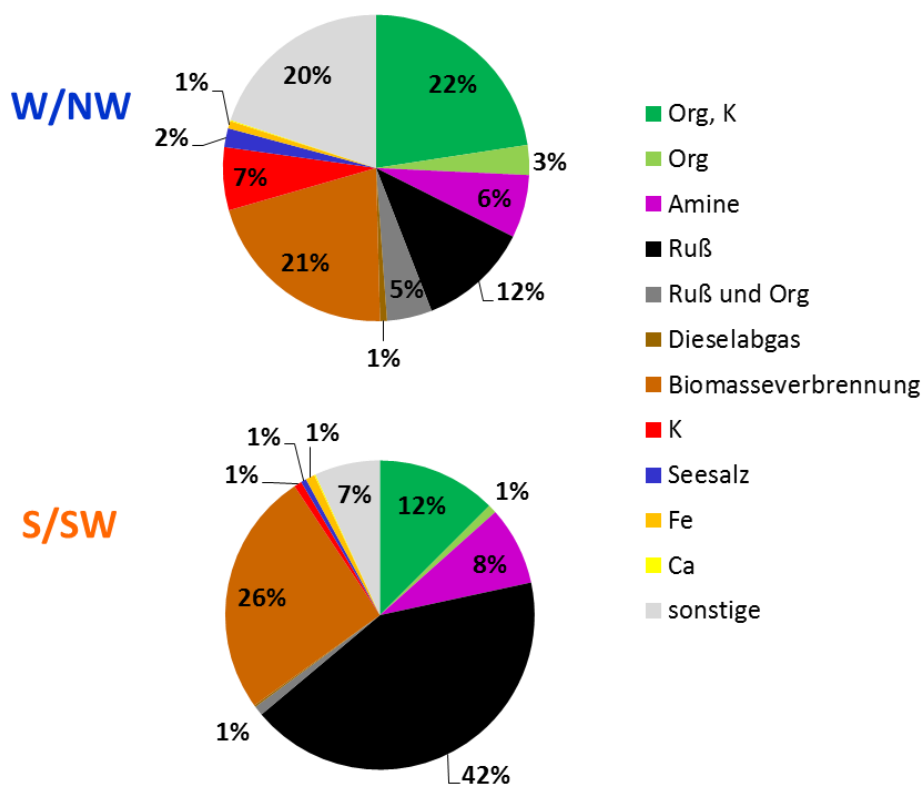


Abbildung 4.18: Aerosolzusammensetzung für Wolkenereignisse mit westlicher (oben) und südlicher (unten) Luftmassenherkunft.

4.1.5 Vergleich von Hintergrundaerosol und Wolkenresidualpartikeln

Der hier dargestellte Vergleich der Zusammensetzung des Hintergrundaerosols mit den Wolkenresidualpartikeln für die gesamte HCCT Kampagne (eingeteilt anhand des LWC, siehe Abschnitt 2.3.2) wurde mittels einer Kombination aus *Clustering* und dem Suchen nach charakteristischen Markern bestimmt. Die Analyse des kompletten Datensatzes auf das Vorkommen von Metallen (Abschnitt 4.1.3) zeigte, dass neben Eisen auch Nickel, Vanadium und Blei häufig auftraten, die durch das *Clustering* mittels *fuzzy c-means* jedoch nicht als eigener *Cluster* gefunden wurden. Daher wurde der „Restcluster“ der aussortierten Massenspektren (sonstiges) mittels Marker m/z nach den bereits beschriebenen Kriterien (Abschnitt 3.4 und 4.1.3) auf die benannten Metalle untersucht. Sowohl die Einzelpartikelmassenspektren als auch die Analyse des Wolkenwassers mittels Ionenchromatographie (Fomba et al., 2012) deuten darauf hin, dass Eisen von verschiedenen Quellen stammte. Daher wurde ebenfalls der aus dem *Clustering* resultierende *Cluster* des Partikeltyps Eisen entsprechend den in Abschnitt 3.4 beschriebenen Kriterien nach unterschiedlichen internen Mischungen, die auf Mineralstaub bzw. industrielle Metalle (Partikeltyp Fe, V) hindeuten, differenziert.

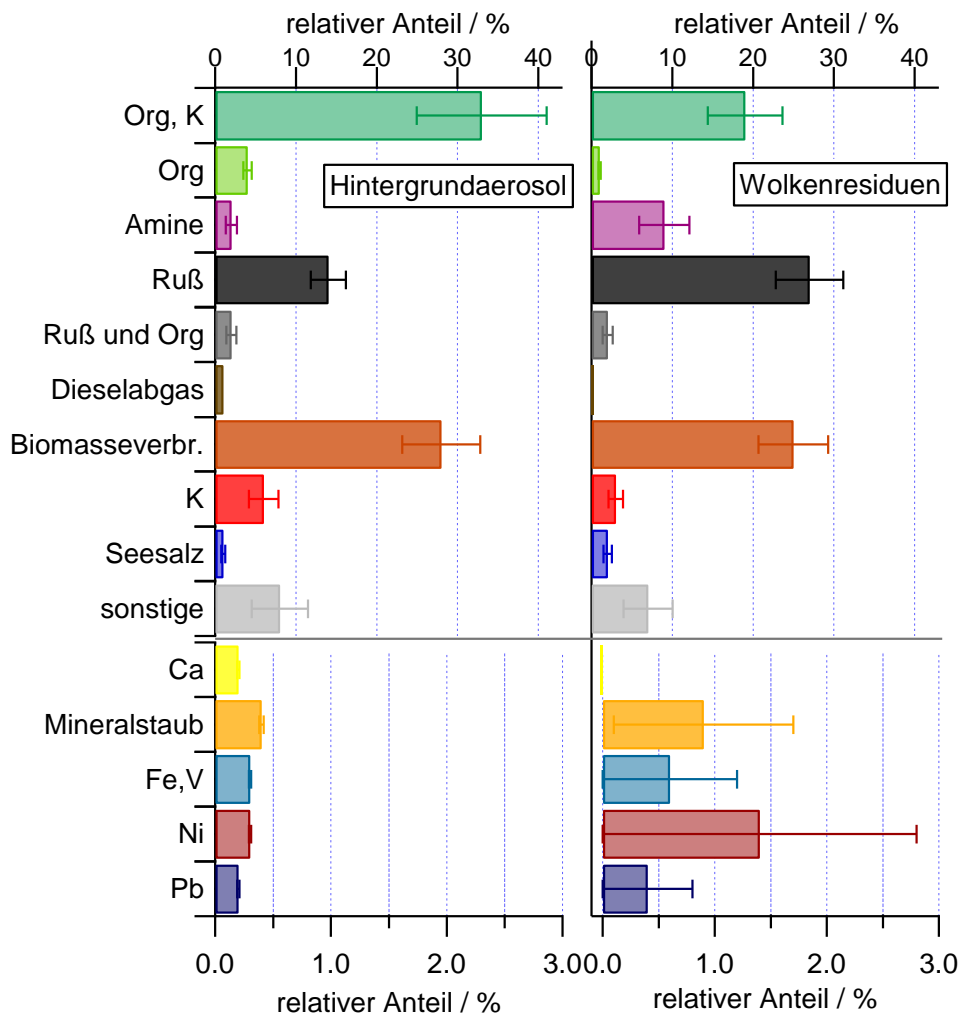


Abbildung 4.19: Aerosolzusammensetzung für Hintergrundaerosol (links) und Wolkenresiduen (rechts) für die gesamte HCCT Kampagne. Unsicherheiten des *Clusterings* wurden aus Fehlzuordnungen abgeschätzt bzw. basieren auf der Poisson-Statistik für Partikeltypen, die mittels charakteristischer Marker ermittelt wurden.

Beide Fraktionen organischer Partikeltypen sind für Wolkenresidualpartikel verringert (Abbildung 4.19). Möglicherweise bedingen hydrophobe organische Verbindungen, wie beispielsweise häufig beobachtete aromatische Fragmente, dass diese Partikel weniger effiziente CCN sind verglichen mit anorganischen Verbindungen (Gunthe et al., 2009). Darüber hinaus ist die Effizienz von möglichem *in-cloud scavenging* organischer Partikel abhängig von der Löslichkeit der organischen Verbindungen (Limbeck und Puxbaum, 2000). Dagegen weisen Amine einen erhöhten relativen Anteil für Wolkenresiduen auf. Dies ist plausibel, da für Aminverbindungen bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit und tiefen Temperaturen ein vermehrter Übergang aus der Gasphase in die Partikelphase beobachtet wurde (Rehbein et al., 2011; Zhang et al., 2012). Ein Vergleich mit der Analyse des

Wolkenwassers mittels IC (Abschnitt 4.1.3) zeigte, dass hauptsächlich Trimethylamin vorhanden war. Die Fragmentierung einiger Einzelpartikelmassenspektren deutete anhand der zusätzlich auftretenden Signale bei m/z 86 ($(C_2H_5)_2NCH_2^+$) und m/z 101 (Molekülpeak von Triethylamin) darauf hin, dass ebenfalls Triethylamin detektiert wurde (Angelino et al., 2001). In der Atmosphäre auftretende Aminverbindungen können von verschiedenen Quellen stammen (Ge et al., 2011). So wurden TMA, DMA und MA in Verbindung mit Tierhaltung, Biomasseverbrennung (Schade und Crutzen, 1995) und industriellen Prozessen (Ge et al., 2011) auch in Umgebungsluft (Chang et al., 2003; Sellegri et al., 2005) nachgewiesen.

Eine weitere Auffälligkeit ist der erhöhte relative Anteil von Ruß bezüglich der Wolkenresiduen. Frisch emittierte Rußpartikel sind hydrophob und bei realen kritischen Übersättigungen kein CCN (Dusek et al., 2006b; Koehler et al., 2009). Trotzdem wurde beobachtet, dass Ruß effektiver aktiviert wird als Organik (Sellegri et al., 2003; Hitzenberger et al., 2000). Die Größenverteilung aller Rußpartikel zeigte ein Maximum bei ca. 550 nm (vgl. Abschnitt 4.1.1.1), was darauf schließen lässt, dass hauptsächlich gealterte Rußpartikel analysiert wurden. Darüber hinaus wiesen die Rußcluster interne Mischungen mit löslichen anorganischen Spezies wie Nitrat oder Sulfat auf, was die Aktivierung der Partikel bei geringeren kritischen Übersättigungen ermöglicht (Dusek et al., 2006b; Henning et al., 2010). Diese können durch Kondensation sekundärer Verbindungen oder durch Koagulation mit hygrokopischen Partikeln oder Wolkentropfen entstehen. Da die Größenverteilung hauptsächlich von Partikeln des Hintergrundaerosols bestimmt wird (86%) und diese bereits mit sekundären anorganischen Spezies intern gemischt sind, lässt sich der erhöhte relative Anteil an Ruß in Wolkenresiduen eher auf gute CCN-Aktivität durch erhöhte Hygrokopizität der Rußpartikel des Aerosols erklären als durch mögliches *in-cloud scavenging*. Die Alterung atmosphärischer Rußpartikel durch Beschichtung mit Sulfat und Nitrat wurde auch von Pratt und Prather (2010) sowie Moffet und Prather (2009) beobachtet. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass sich der Alterungsprozess der Rußpartikel in städtischer Umgebung von Mexico City innerhalb von 3h vollzog.

Der relative Anteil von Partikeln aus Biomasseverbrennung ändert sich kaum. Dies lässt darauf schließen, dass Biomasseverbrennungsaerosol effektive CCN sind, was mit bisherigen Beobachtungen gut übereinstimmt (Ross et al., 2003; Carrico et al., 2010) und auf den hohen Anteil löslicher organischer und anorganischer Verbindungen im Partikel zurückzuführen ist (Silva et al., 1999; Pratt et al., 2011; Posfai et al., 2003; Andreae und Rosenfeld, 2008).

Der generell große Anteil an Partikeltypen, die auf Verbrennungsmechanismen zurückzuführen sind (Ruß, Biomasseverbrennung), lässt sich durch Emissionen der in südwestlicher Richtung liegenden Stadt Suhl erklären.

Änderung des Mischungszustands

Alle Partikeltypen wiesen interne Mischung mit Nitrat, Sulfat oder beiden Spezies auf. Durch das *Clustering* war nicht ersichtlich, wie der Mischungszustand der Partikel vor und innerhalb der Wolke ist oder sich ändert. Daher wurden die Partikel auf den

Mischungszustand mit den Spezies Nitrat und Sulfat anhand der dafür charakteristischen Signale bei m/z -62 NO_3^- bzw. m/z -97 HSO_4^- untersucht.

Dazu wurden vergleichbare Luftmassen für Messperioden des Hintergrundaerosols und der Wolkenresidualpartikel anhand der Rückwärtstrajektorien bestimmt. Neben diesem Aspekt wurde zusätzlich darauf geachtet, dass die lokale Windrichtung während der Messphasen auf der Schmücke konstant war. Die in Tabelle 4.6 aufgeführten Ereignisse erfüllten die vorgegebenen Kriterien. Die mit HYPPLIT berechneten Trajektorien sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

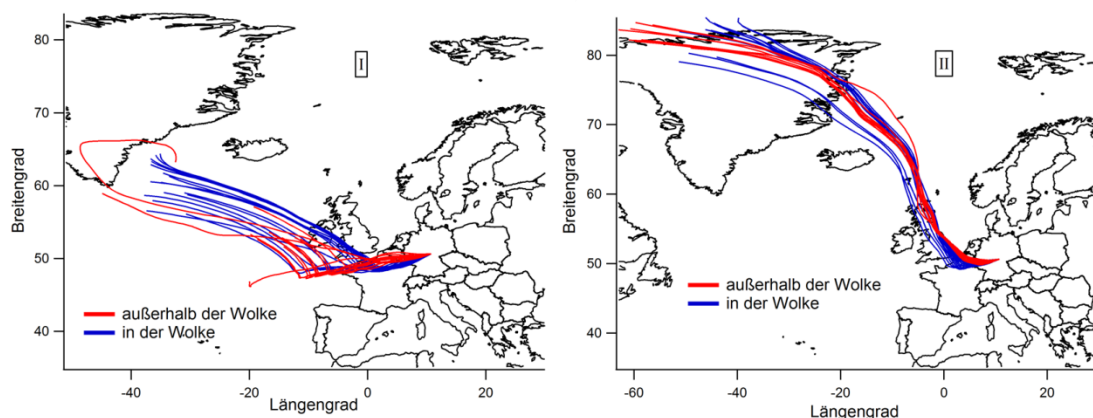


Abbildung 4.20: Darstellung der HYSPLIT Rückwärtstrajektorien zur Einteilung vergleichbarer Luftmassenherkunft für Hintergrundaerosol (rot) und Wolkenresiduen (blau).

Tabelle 4.6: Übersicht der Ereignisse „I“ und „II“

Ereignis	Hintergrundaerosol			Wolkenresiduen		
	Start	Ende	Massenspektren	Start	Ende	Massenspektren
I	15.09.2010	15.09.2010	1732	14.09.2010	15.09.2010	1351
	11:00 h	23:30 h		11:00 h	2:00 h	
II	21.10.2010	21.10.2010	1410	21.10.2010	22.10.2010	577
	14:15 h	22:15 h		23:24 h	9:29 h	

Im Folgenden werden die Ereignisse „I“ und „II“ betrachtet. Diese unterscheiden sich anhand der überquerten Region mit der längsten Verweildauer der Luftmassen in Europa. Während „I“ kamen die Luftmassen mehr über Frankreich, während sie sich für „II“ mehr über England bewegten.

Es zeigte sich, dass weniger als 1% der Partikel des Hintergrundaerosols für beide Ereignisse weder Nitrat noch Sulfat enthielten (nicht gezeigt). Das bedeutet, dass 99% der Partikel bereits vor dem Passieren der Wolke mit sekundären anorganischen Spezies intern gemischt waren. Derart hohe Anteile intern gemischter Partikel mit sekundärer Anorganik wurden auch mittels Einzelpartikel-Massenspektrometrie in Kalifornien (Cahill et al., 2012) oder Harrow (Jeong et al., 2011) beobachtet. Die Analyse auf Vorhandensein der

charakteristischen Marker m/z -97 oder m/z -62 in den Einzelpartikelmassenspektren der Ereignisse „I“ und „II“ zeigte, dass der relative Anteil der Partikel, die intern mit Nitrat oder mit Sulfat gemischt sind, für Wolkenresiduen jeweils erhöht war (Abbildung 4.21). Eine genauere Analyse des Mischungszustands wurde durch Differenzierung zwischen Partikeln, die nur Nitrat, nur Sulfat oder sowohl Nitrat als auch Sulfat aufwiesen, durchgeführt (Abbildung 4.22).

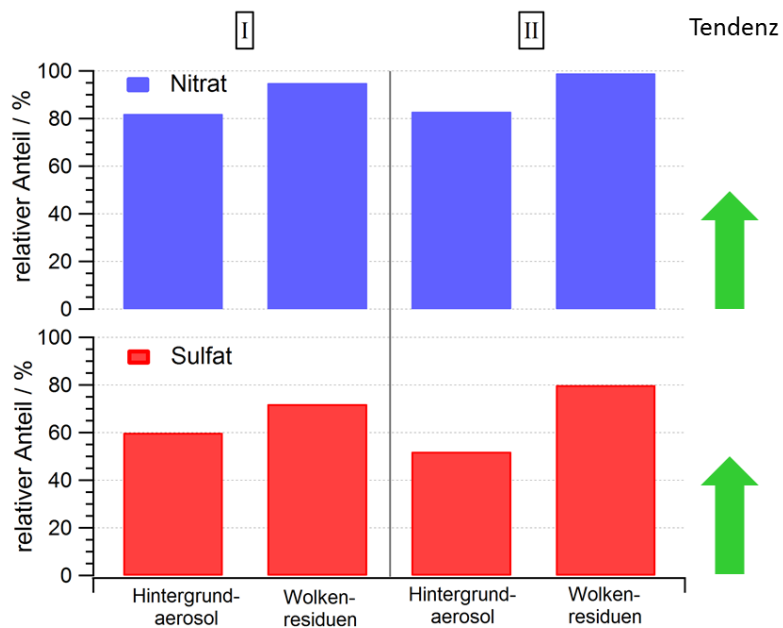


Abbildung 4.21: Relativer Anteil der Partikel, die Nitrat (blau) oder Sulfat (rot) enthielten für Hintergrund-aerosol und Wolken-residuen der Ereignisse „I“ und „II“.

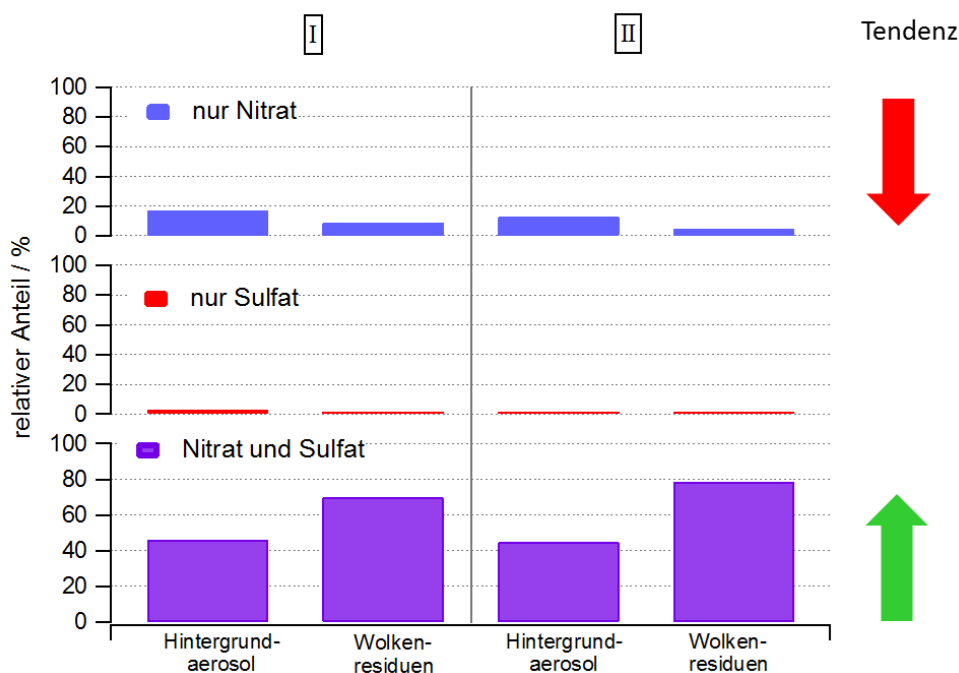


Abbildung 4.22: Übersicht des Mischungszustands der Partikel für die Ereignisse „I“ und „II“. Dargestellt sind die relativen Anteile der Partikel für Hintergrundaerosol und Wolkenresiduen, die nur mit Nitrat, nur mit Sulfat sowie mit Nitrat und Sulfat gemischt sind. Abweichungen des zuvor bestimmten Anteils von Hintergrundaerosolpartikeln die intern gemischt sind, ergeben sich aus den verwendeten Grenzwerten der relativen Signalintensität.

Partikel, die nur mit Sulfat intern gemischt waren, wiesen generell nur einen geringen Anteil (< 3%) auf. Der Anteil der Partikel, die nur Nitrat enthielten, war für beide Ereignisse für Wolkenresidualpartikel geringer, während sich der Anteil der Partikel, die intern mit Nitrat und Sulfat gemischt waren, für Wolkenresiduen vergrößerte. Dieser Anstieg weist auf eine Sulfatzunahme der nitrathaltigen Partikel hin. Die aufsummierten relativen Anteile der mit sekundärer Anorganik intern gemischten Hintergrundpartikel beider Ereignisse beträgt jeweils weniger als die zuvor bestimmten 99%. Dies lässt sich auf die unterschiedlich gewählten Grenzwerte für Vorhandensein und Nichtvorhandensein einer Spezies im Massenspektrum zurückführen (vgl. Abschnitt 3.4).

Für das Ereignis I sinkt das gemittelte Verhältnis der Signalintensität von Sulfat zu Nitrat von 0,67 des Hintergrundaerosols auf 0,45 der Wolkenresiduen. Dies kann durch die Abnahme von Sulfat oder die Zunahme von Nitrat bedingt sein. Da eine größere Anzahl der Wolkenresiduen Nitrat und Sulfat aufweist, verglichen mit Hintergrundaerosol, der Sulfatanteil im Partikel bezogen auf Nitrat aber geringer ist, deutet dies auf eine Sulfatzunahme der Partikel innerhalb der Wolke hin. Eine zusätzliche Zunahme an Nitrat kann allerdings nicht ausgeschlossen werden. Für das Ereignis II ändert sich das Verhältnis von Sulfat zu Nitrat für Hintergrundaerosol und Wolkenresiduen nicht. Da die Anzahl an

Partikeln, die Nitrat und Sulfat enthalten jedoch stieg, kann daraus geschlossen werden, dass sowohl der Nitrat- als auch Sulfatgehalt der Partikel innerhalb der Wolke zunimmt. Diese Vermutung wird durch die Tatsache, dass die Größenverteilung größere Partikel für Wolkenresiduen zeigte (Abbildung 4.23), unterstützt. Für beide betrachteten Ereignisse liegen relativ betrachtet für Wolkenresiduen also mehr Einzelpartikelmassenspektren vor, in denen die Signale für HSO_4^- und NO_3^- den Grenzwert der relativen Intensität von 0,03 überschreiten. Dies verdeutlicht, dass sich der Mischungsstatus der Partikel durch ablaufende chemische Prozesse in der Wolke verändert. Dies wurde auch früher schon in zahlreichen Studien beobachtet (z. B. Zelenyuk et al., 2010; Hayden et al., 2008; Sellegri et al., 2003; Laj et al., 1997a; Brüggemann et al., 2005; McFiggans et al., 2006).

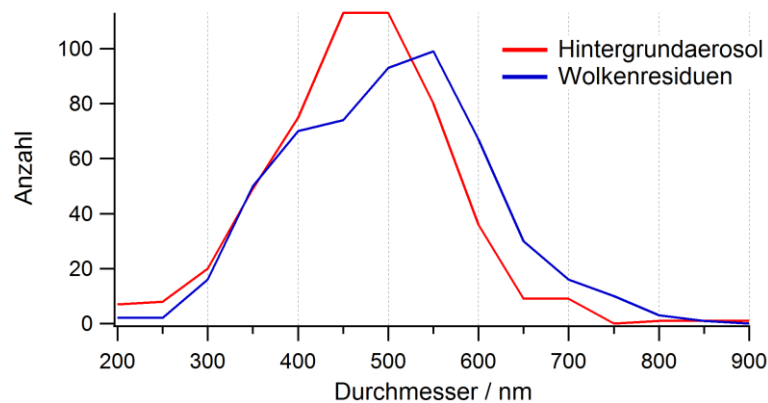


Abbildung 4.23: Größenverteilung von Hintergrundaerosol und Wolkenresiduen des Ereignisses „II“.

Die Anreicherung von Nitrat konnte auch durch parallele Messungen mit einem AMS bestätigt werden, mit welchem eine erhöhte Massenkonzentration von Nitrat in Wolkenresiduen verglichen zum Hintergrundaerosol nachgewiesen werden konnte (Schneider et al., 2013).

Die Zunahme von Nitrat in Wolkentröpfchen wird im Allgemeinen durch die Aufnahme gasförmiger Salpetersäure in die Wolkentropfen erklärt (Hayden et al., 2008; Tilgner et al., 2005).

Die Zunahme an Sulfat innerhalb der Wolke lässt sich durch unterschiedliche Reaktionen erklären. Neben der Koagulation ultrafeiner Partikel ($d_{aero} < 100$ nm) ist die Zunahme von Sulfat in feinen Partikeln ($d_{aero} < 1$ μm) innerhalb der Wolke hauptsächlich auf die Kondensation von H_2SO_4 zurückzuführen, während die Oxidation von SO_2 von geringerer Bedeutung ist (Harris et al., 2013a). Darüber hinaus konnten Harris et al. (2013b) nachweisen, dass die Bildung von Sulfat durch Aufnahme von SO_2 und anschließender Oxidation, neben dem bekannten Reaktionsweg mit H_2O_2 , durch Übergangsmetalle katalysiert wird. Trotz der geringen Anzahlkonzentration aktivierter Mineralstaubpartikel zeigte sich, dass SO_2 während der HCCT Kampagne hauptsächlich durch die davon gelösten

Übergangsmetalle oxidiert wurde. Wurde Mineralstaub nicht aktiviert, war die SO_2 -Oxidation mittels H_2O_2 der dominierende Reaktionsweg.

Darüber hinaus wurde die Hygroskopizität des Aerosols vor und nach der Wolkenbildung in den Talstationen analysiert. Einhergehend mit den bereits beschriebenen Resultaten, stieg die Hygroskopizität (um 50%) an (Henning et al., 2013). Durch die beschriebenen Prozesse reichert sich beim Passieren der Wolke lösliches Material in den Partikeln an, das nach dem Verdampfen der Wolke in den Partikeln verbleibt und die Hygroskopizität erhöht.

Die beobachtete Massezunahme für Partikel kleiner als 300 nm während der Vorläuferkampagne FEBUKO wurde mittels Modellrechnungen hauptsächlich durch Aufnahme von HNO_3 in die Wolkentropfen erklärt (Tilgner et al., 2005). Dennoch wurde auch ein Anstieg der Sulfatkonzentration für Partikel bis 140 nm nachgewiesen. Die hier dargestellten Ergebnisse der HCCT Kampagne widersprechen dem nicht, sondern verdeutlichen, dass durch umfangreichere Analysemethoden eine detailliertere Einsicht in die ablaufenden Prozesse innerhalb der Wolken möglich war.

Beim Great Dun Fell Experiment wurde lediglich ein Anstieg der Sulfatkonzentration des Aerosols nach dem Passieren der Wolke durch Oxidation von SO_2 analysiert (Laj et al., 1997a). Vergleichbare Ergebnisse der HCCT Kampagne wurden bei Untersuchungen von Wolken auf dem Puy de Dôme in Frankreich erhalten. Anorganische Spezies wurden unabhängig von der Partikelgröße sehr effizient aktiviert (Sellegrie et al., 2003). Auch dort wurde eine Anreicherung von Nitrat und Sulfat in Wolkenresidualpartikeln beobachtet, wobei die Änderung der Nitratkonzentration von größerem Ausmaß war. Eine Schlussfolgerung, ob die Nitratanreicherung auf Kondensation oder Lösung von gasförmiger HNO_3 zurückzuführen ist oder durch Oxidation von NO_2 in der flüssigen Phase der Wolkentropfen gebildet wird, konnte nicht gezogen werden. Des Weiteren wies Ruß ebenfalls eine größere Fraktion aktivierter Partikel auf als Organik, was auf interne Mischung von Ruß mit Nitrat oder Sulfat und folglich höhere Hygroskopizität geschlossen wurde.

Die Änderung des Mischungszustands der Partikel durch Zunahme von Nitrat und Sulfat in der Wolke verdeutlicht die Zunahme löslicher Verbindungen in den Partikeln. Zusammen mit dem damit einhergehenden Wachstum der Partikelgröße steigt die Anzahl an CCN, die nach dem Verdampfen der Wolke zur Verfügung steht.

Darüber hinaus können Partikel aufgrund der modifizierten chemischen Zusammensetzung nach dem Passieren der Wolke eine Veränderung der Strahlungseigenschaften bzgl. Streuung oder Absorption aufweisen. Besonders intern gemischte Rußpartikel weisen eine größere Absorption auf als pure Rußpartikel (Jacobsen et al., 2001) und können somit dem abkühlenden Effekt der Wolken entgegenwirken.

4.1.6 Zusammenfassung

Für die Analyse des Datensatzes der HCCT Kampagne wurde die Methode des *Clusterings* mittels *fuzzy c-means* sowie basierend auf charakteristischen Markern gewählt. Die resultierenden Aerosolzusammensetzungen des Hintergrundaerosols für beide Methoden zeigten eine unerwartet gute Übereinstimmung. Darüber hinaus wurde anhand spezifischer Signale der Datensatz auf Metallspezies untersucht. Trotz des geringen relativen Anteils konnten die Metalle Fe, V, Ni, Pb, Cr, Cu, Zn und Ba eindeutig identifiziert werden, während keine eindeutige Aussage zum Auftreten von Ti, Mn, Co, Cd und Hg getroffen werden konnte, da diese Ionen isobar zu organischen Fragmentationen sind. Neben Mineralstaub wurde jedoch ein weiterer eisenhaltiger Partikeltyp in Wolkenresiduen während HCCT nachgewiesen. Dieser zeichnete sich durch intern gemischte Partikel aus Eisen, Vanadium und Nickel aus. Ein Vergleich mit der Analyse des Wolkenwassers mittels IC lieferte für Metalle keine gute Übereinstimmung. Im Gegensatz dazu trug diese aber zur Identifikation von Aminen bei. Es konnte somit gezeigt werden, dass hauptsächlich Trimethylamin vorhanden war. Die Kombination der Ergebnisse des Einzelpartikelmassenspektrometers ALABAMA mit Daten anderer Instrumente (OPC, AMS MAAP) lieferten weitere wichtige Informationen. Anhand der aus dem *Clustering* resultierenden Partikeltypen Ruß und Biomasseverbrennung konnte die gemessene Rußkonzentration und auftretende Ereignisse erhöhter Konzentrationen den verschiedenen Partikeltypen zugeordnet werden. So war nach dem 1. Oktober zusammen mit sinkender Temperatur ein Anstieg von Partikeln aus Biomasseverbrennung zu sehen, was mit dem Beginn der Heizperiode zu erklären ist. Der Einfluss von Ruß und Biomasseverbrennung lokaler Quellen, vor allem aus der in südwestlicher Richtung liegenden Stadt Suhl, machte sich auch bei der Betrachtung der Wolkenereignisse in Abhängigkeit der Luftmassenherkunft bemerkbar. Letztere wiesen jedoch einen geringeren Einfluss auf die Aerosolzusammensetzung auf.

Um die größtmögliche Information aus dem Datensatz zu erhalten, wurde eine kombinierte Methode aus *Clustering* und dem Suchen nach Markern zur Auswertung von Hintergrundaerosol und Wolkenresiduen gewählt. Nach dem *Clustering* wurden alle aussortierten Massenspektren auf die am häufigsten auftretenden Metalle (Fe, V, Ni und Pb) anhand charakteristischer Marker untersucht sowie zwischen den eisenhaltigen Partikeltypen Mineralstaub und Eisen mit Vanadium und Nickel unterschieden. Amine und Ruß wiesen in Wolkenresiduen eine höhere Fraktion auf als im Hintergrundaerosol. Dies ist durch einen begünstigten Übergang der Amine aus der Gas- in die Partikelphase bei hoher RH und tiefen Temperaturen (Rehbein et al., 2011; Zhang et al., 2012) bzw. durch eine gute CCN-Aktivität intern gemischte Rußpartikel mit Nitrat und/oder Sulfat zu erklären. Organische Partikeltypen zeigten einen geringeren relativen Anteil für Wolkenresiduen, was auf hydrophobe Verbindungen zurückgeführt werden kann.

Eine genaue Betrachtung des Mischungszustands der Partikel unter wolkenfreien und bewölkten Bedingungen wurde anhand der typischen Signale bei m/z -62 für Nitrat und

m/z -97 für Sulfat durchgeführt. Es zeigte sich, dass sowohl der Nitrat- als auch der Sulfatgehalt der Partikel innerhalb der Wolke stiegen, was durch Aufnahme von HNO₃ bzw. hauptsächlich durch Kondensation von H₂SO₄ und Oxidation von SO₂ in den Wolkenröpfchen bedingt wird (Harris et al., 2013a).

4.2 VERDI

Da während VERDI vielfältige Probleme auftraten (Abschnitt 2.3.3), wird nur kurz auf Ergebnisse der Kampagne anhand einiger Beispiele eingegangen. Details zu den meteorologischen Bedingungen der Messflüge sind in Bär (2012) zu finden.

4.2.1 Bestimmung der Luftmassenherkunft mittels HYSPLIT

Zur Einteilung der Luftmassen anhand ihrer Herkunft wurden die Rückwärtstrajektorien entlang der Flugrouten mit dem NOAA HYSPLIT Modell (Draxler und Rolph, 2012) mithilfe von CRISP berechnet. Als Startpunkt wurden Koordinaten der Flugroute mit entsprechender Flughöhe (über dem Boden) vorgegeben. Als Startzeitpunkt wurde der Beginn des Fluges gewählt und mit einer zeitlichen Auflösung von 1h für die gesamte Flugdauer die Entwicklung der Trajektorien für die letzten 8 Tage berechnet.

Im Verlauf der Kampagne war ein Umschwung der Luftmassenherkunft zu beobachten (Abbildung 4.24). Bis zum 24.9.2012 wiesen die Trajektorien hauptsächlich Quellregionen in Kanada und Alaska auf (1). In einer anschließenden Übergangsphase kamen die beprobten Luftmassen aus sehr unterschiedlichen Richtungen wie Kanada, dem Pazifik und dem Nordpol (2). Zum Ende der Kampagne ab dem 15.5.2012 wurden hauptsächlich der Pazifik und Russland als Quellregionen festgestellt (3).

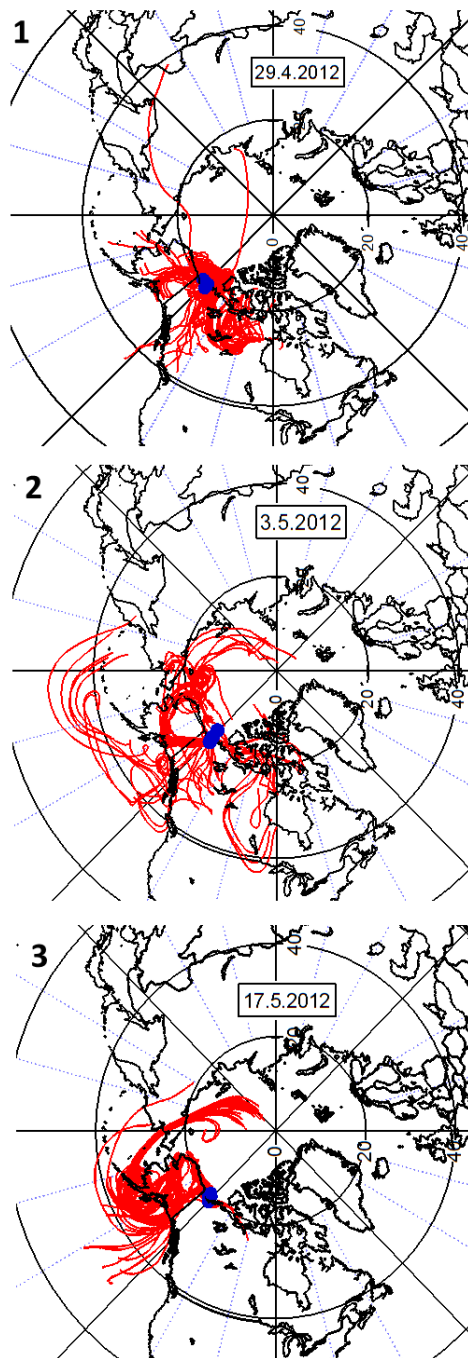


Abbildung 4.24: Darstellung der mit HYSPLIT berechneten Rückwärtstrajektorien (rot) mit Startpunkten entlang der Flugroute (blau). Die Quellregionen der ankommenden Luftmassen kamen zu Beginn der Kampagne aus Kanada und Alaska (1) und änderten ihre Richtung kommend vom Pazifik und arktischem Meer gegen Ende der Kampagne (3).

4.2.2 ALABAMA

Größenbestimmung

Die Umrechnung der *UpCount*-Werte in d_{va} in Abhängigkeit vom äußeren Druck wurde entsprechend Kapitel 2.1.4 durchgeführt. Dazu wurde zum Aufnahmezeitpunkt des *UpCount*-Werts der Außendruck ermittelt und mit den entsprechenden Parametern der Größenkalibrierung die Partikelgröße berechnet. Bereits viele unrealistische *UpCount*-Werte ($UpCount < 14000$ oder $UpCount > 33000$) sowie eine vergleichbare Häufigkeit der Werte wurden beobachtet (Abbildung 4.25), die wahrscheinlich auf das häufige Neustarten der V25 und elektrische Überschlüsse zurückzuführen sind. Die Größenverteilungen der einzelnen Flüge wiesen kein erkennbares Maximum auf (nicht gezeigt). Darüber hinaus ergaben sich aus den *UpCount*-Werten eine hohe Anzahl an Partikelgrößen, die oberhalb des detektierbaren Größenbereichs des ALABAMA sind. Dies wurde bei darauffolgenden Messungen im Labor nicht beobachtet. Da die erhaltenen Größeninformationen keine zuverlässigen Ergebnisse lieferten, wurden diese für die weitere Betrachtung nicht berücksichtigt. Für Informationen zur Größenverteilung des arktischen Aerosols wurde auf die OPC Daten zurückgegriffen.

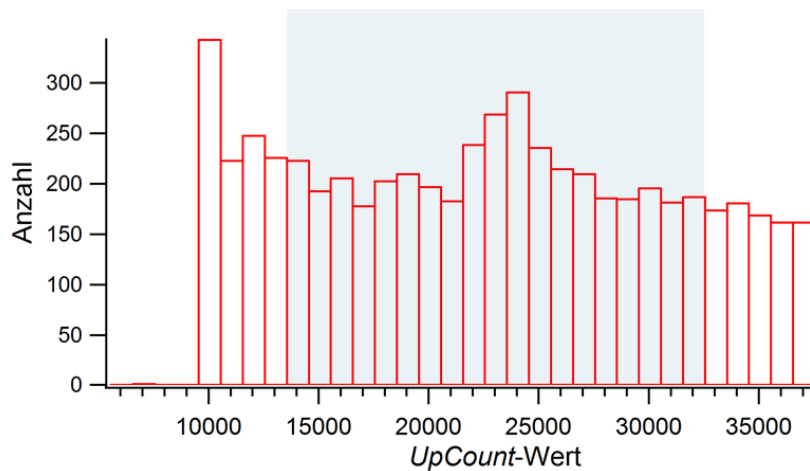


Abbildung 4.25: Größenverteilung gemessen mit dem ALABAMA während des Flugs am 14.5.2012. In blau ist der detektierbare Größenbereich verdeutlicht.

Einzelpartikelmessungen

Aufgrund der auftretenden Probleme und der geringen Anzahl an Einzelpartikelmassenspektren wird nur anhand eines Beispielflugs vom 22.4.2012 auf die Aerosolzusammensetzung eingegangen. Abbildung 4.26 zeigt die Flugroute mit Höhenprofil. Während des gesamten Flugs wurden 22 Massenspektren erhalten und weitere 17 bevor bzw. nach dem Flug auf der Landebahn. Das jeweilige mittlere positive Massenspektrum ist in

Abbildung 4.27 dargestellt. Bei den im Flug gemessenen Partikelspektren dominierten Kalium (m/z 39), Ammonium (m/z 18) sowie Organik (m/z 24, 27, 43), während das gemittelte Massenspektren von Aerosol auf der Landebahn wie erwartet von Ruß (m/z 12, 24, 36) dominiert ist.

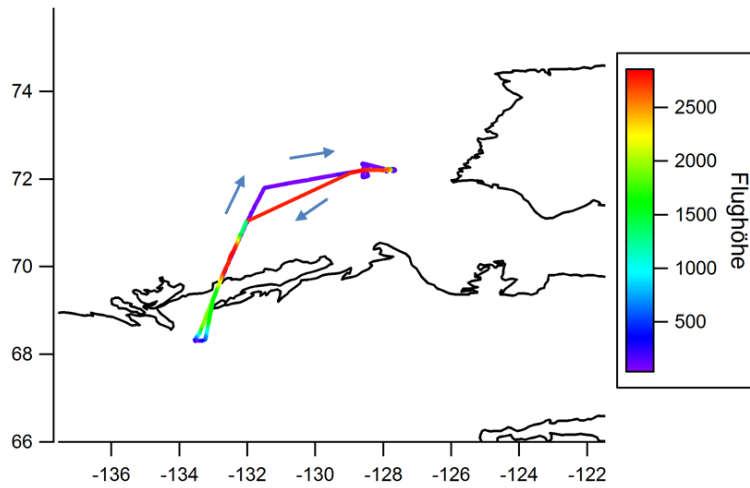


Abbildung 4.26: Flugroute und Höhenprofil für den Flug am 22.4.2012.

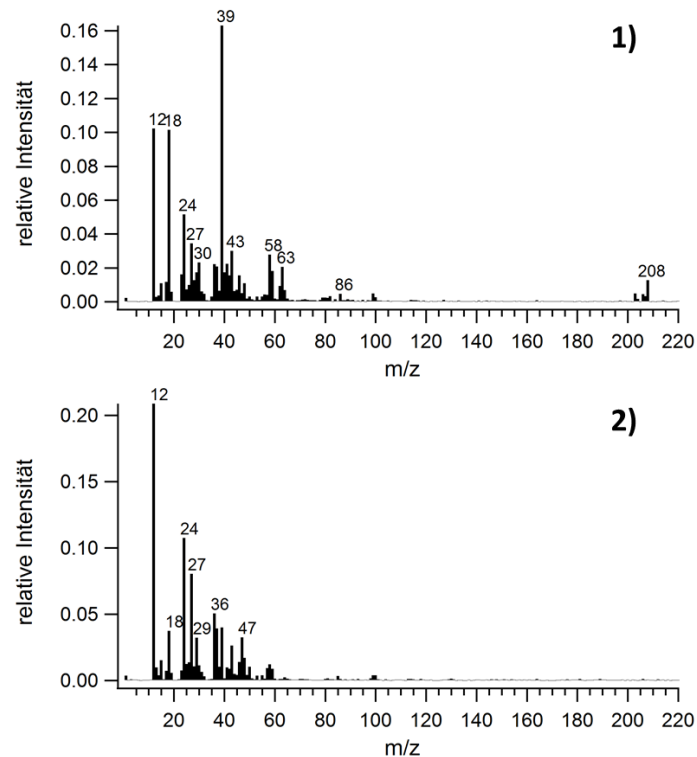
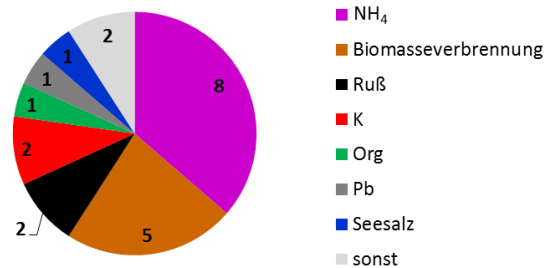


Abbildung 4.27: Mittlere positive Massenspektren aufgenommen während des Flugs (1, 22 Einzelpartikelmassenspektren) und vor bzw. nach dem Flug auf der Landebahn (2, 17 Einzelpartikelmassenspektren) am 22.4.2012.

Die Häufigkeit der einzelnen gemessenen Partikeltypen ist in Abbildung 4.28 dargestellt. Die detektierten Einzelpartikelmassenspektren auf der Landebahn zeigten hauptsächlich Ruß und Organik. Während des Flugs erhaltene Partikelspektren ließen sich weitestgehend Biomasseverbrennung zuordnen sowie einem Partikeltyp, der von einem Ammoniumsignal bei m/z 18 dominiert wurde und weitere Signale geringer Intensität von organischen Fragmenten (m/z 24, 27, 37, 43) aufwies. Ammonium könnte als Ammoniumnitrat oder -sulfat vorliegen, die sich durch den Übergang aus der Gasphase in die Partikelphase in Aerosolpartikeln anreichern können (Seinfeld und Pandis, 2006) und ein Indiz für stark gealterte Partikel mit einem weiten Transportweg sind (Giorio et al., 2012).

während des Flugs



vor und nach dem Flug

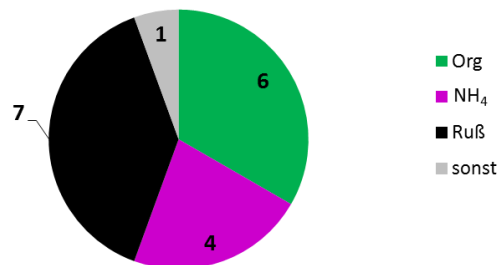


Abbildung 4.28: Aerosolzusammensetzung der erhaltenen Einzelpartikelmassenspektren vor dem Flug (oben) sowie vor bzw. nach dem Flug (unten) am 22.4.2012.

Die meisten Einzelpartikelmassenspektren dieses Flugs wurden auf einer Flughöhe von 100 m erhalten. Daher wurden die HYSPLIT Rückwärtstrajektorien für eine Höhe von 100 m für 7 Tage zurück berechnet (Abbildung 4.29). Die Trajektorien deuten eine Herkunft der Luftmassen aus Alaska bei der Industriestadt Anchorage an, was die These des Transports des Aerosols über lange Strecken unterstützt. Die geringe Anzahl an Einzelpartikelmassenspektren sowie fehlende Informationen negativer Ionen erschweren die Identifikation unterschiedlicher Partikeltypen und liefern keine statistisch relevante Aussage über die Aerosolzusammensetzung.

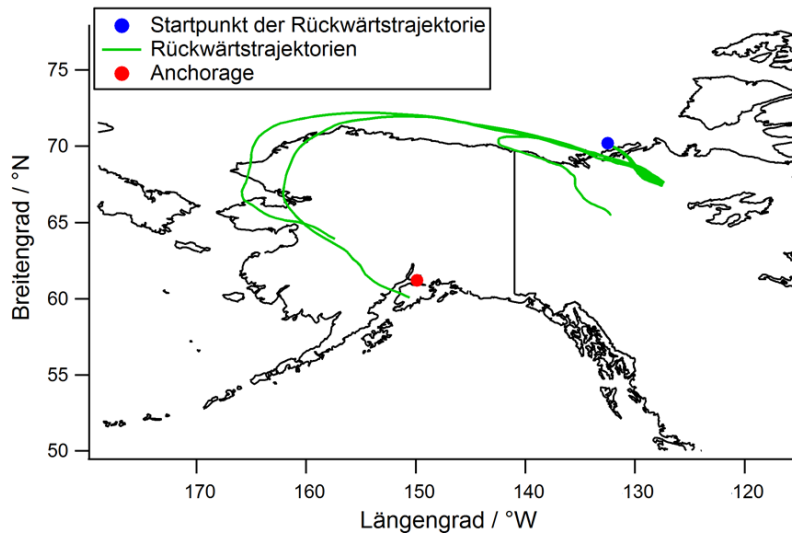


Abbildung 4.29: HYSPLIT Rückwärtstrajektorien für die detektierten Partikel während des Flugs am 22.4.2012 mit einer Startzeit von 19h, 20h, und 21h (70,2°N, 132,5° W, Höhe 100 m a.g.l., 168h).

4.2.3 OPC-Daten

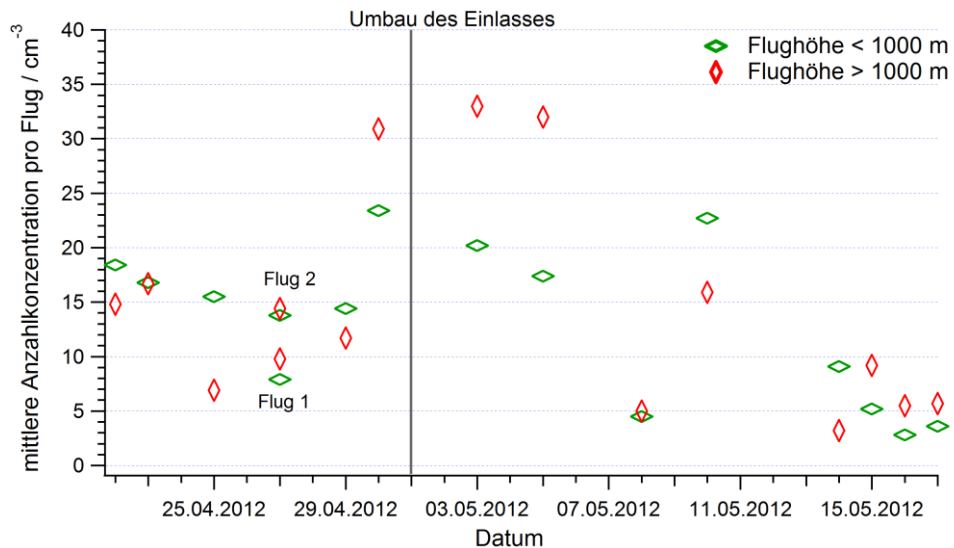


Abbildung 4.30: Zeitverlauf der mittleren Anzahlkonzentration pro Flug für Flughöhen < 1000 m (grün) und Flughöhen > 1000 m (rot) gemessen mit dem OPC während der VERDI Kampagne. Die graue Linie verdeutlicht den Zeitpunkt des Einlassumbaus.

Abbildung 4.30 zeigt die gemessene mittlere Anzahlkonzentration pro Flug unterteilt in Flughöhen niedriger als 1000 m (grün) und Flughöhen höher als 1000 m (rot) gemessen mit

dem OPC. Dabei ist auffällig, dass die Maximalkonzentration am 3.5.2012 von 33 cm^{-3} sehr gering ist. Dies verdeutlicht den geringen Einfluss regionaler anthropogener Quellen, weshalb die Beaufortsee unter anderem als Umgebung für die Kampagne gewählt wurde. Besonders am Ende der Kampagne wurden die geringsten mittleren Anzahlkonzentrationen beobachtet (3 cm^{-3}). Das könnte auf den Umschwung der Luftmassenherkunft zurückgeführt werden. Durch die Quellregionen im Pazifik und dem Arktischen Ozean weisen die Rückwärtstrajektorien am Ende der Kampagne nur eine kurze Verweildauer über Land auf, was eine Analyse des arktischen Hintergrunds darstellt, während sich die Luftmassen zu Beginn der Kampagne hauptsächlich über ländlichen Regionen fortbewegten (vgl. Abschnitt 4.2.1).

4.2.4 Vergleich mit Lidarmessungen

Im Folgenden wird ein Vergleich der OPC-Daten mit den Messergebnissen des Lidar AMALi (*Airborne Mobile Aerosol Light Detection and Ranging*) des AWI Potsdam anhand des Flugs am 10.5.2012 erläutert. Mithilfe des Lidar lassen sich die Höhe von Wolken sowie Aerosolschichten durch die Rückstreuung und Depolarisation eines Laserstrahls der Wellenlänge 532 nm bestimmen (Stachlewska et al., 2010).

Abbildung 4.31 zeigt die Flughöhe (schwarz) und die Zeitreihe der Anzahlkonzentration gemessen mit dem OPC (blau, oben) sowie die Vertikalprofile des OPC und Lidars. Das Vertikalprofil des OPC zeigt den gesamten Flug, während die Profile des Lidars nur kurze Zeitabschnitte von 15 bis 30 Sekunden darstellen. Mithilfe des Lidars konnte eine Aerosolschicht bei ca. 2100 m (gegen 17:06 h) und eine Wolken-schicht bei 700 m festgestellt werden (Schmidt, 2013). Weiterhin konnte anhand der Depolarisation eine über der Wolke liegende Aerosolschicht bestimmt werden (nicht gezeigt). Diese Schichten sowie eine Altostratusschicht lassen sich durch erhöhte Anzahlkonzentrationen auch im Vertikalprofil des OPC erkennen. Während des ersten Aufstiegs (ca. 16:50 h) und Abstiegs (ca. 18:30 h) wurde mittels des OPC keine Aerosolschicht detektiert. Der zeitliche Verlauf der Anzahlkonzentration wies während des stufenartigen Anstiegs ab 18:45 h innerhalb der Wolke eine Erhöhung der Anzahlkonzentration mit der Höhe auf. Eine weitere Zunahme wurde oberhalb der Wolkenoberkante auf ca. 800 m (19:10 h, rot) festgestellt, was ebenfalls auf das Vorhandensein einer Aerosolschicht über der Wolke hinweist. Weitere Details zu diesem Sachverhalt, der sich zusammen mit einer bimodalen Größenverteilung von Wolkenpartikeln an der Wolkenoberkante beobachten ließ, sind in Klingebiel et al. (2013) zu finden. Die bimodalen Größenverteilungen lassen sich auf die Aktivierung neu eingetragener CCN an der Wolkenoberkante durch Vermengung mit Umgebungsluft zurückführen (Lawson et al., 2001). Weiterhin wurde beim Abstieg gegen 20 h eine Aerosolschicht bei ca. 2000 m passiert. Bei dieser könnte es sich um dieselbe handeln, die das Lidar zu Beginn des Flugs detektiert hat.

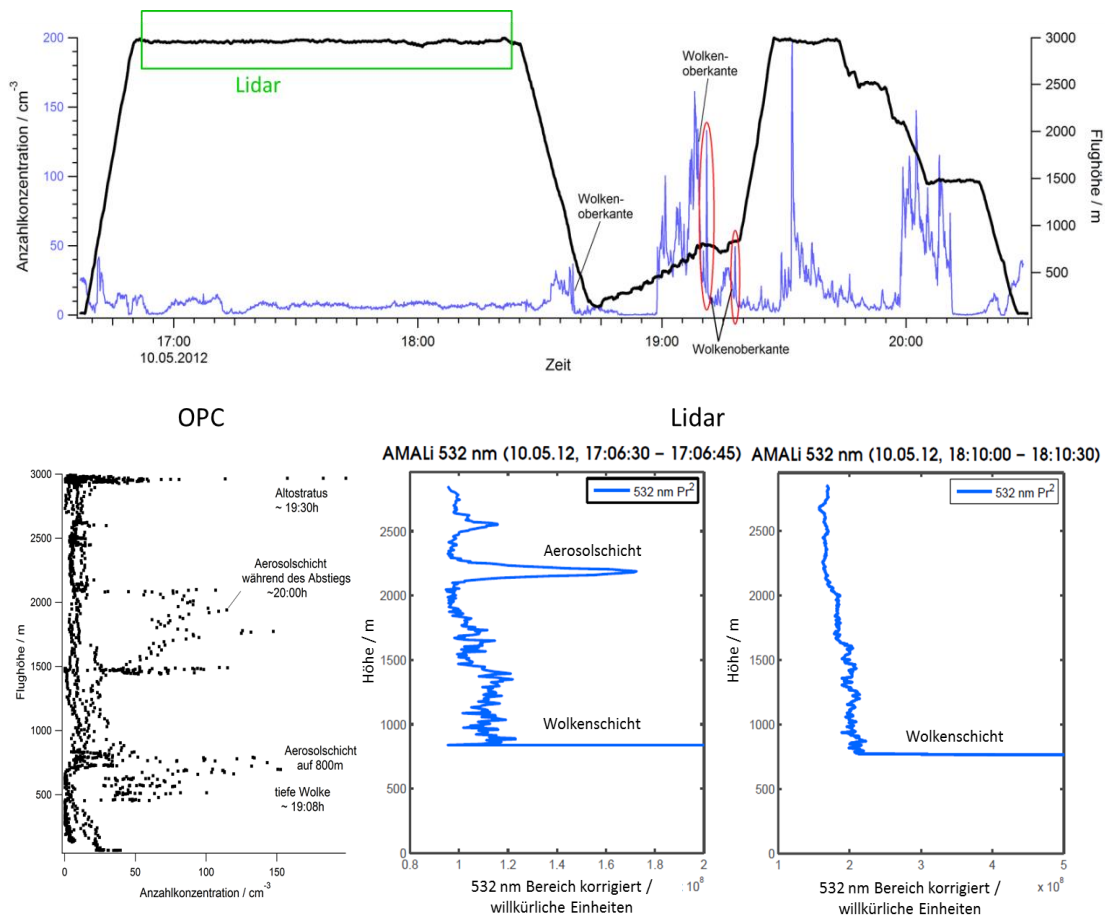


Abbildung 4.31: Oben: Zeitlicher Verlauf der Flughöhe (schwarz) sowie der gemessenen Anzahlkonzentration des OPC (blau). In grün ist die Messzeit des Lidar verdeutlicht. Unten: Vertikalprofil des OPC für den gesamten Flug am 10.5.2012 (links) sowie zwei Vertikalprofile der gemessenen abgeschwächten Rückstreuung des Lidar am 17:06 h und 18:10 h (Schmidt, 2013).

Anhand der Daten des Lidar, OPC und des globalen Positionsbestimmungssystems konnten zwei verschiedene Aerosolpopulationen identifiziert werden. Diese sind in Abbildung 4.32 mit der Flugroute dargestellt. Diese Annahme wird durch die HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien mit einer Starthöhe von 2000 m (69°19'N, 134°46'W) bzw. 800 m (70°12'N, 134°28'W) über dem Boden bestätigt. Die Trajektorien wiesen für die Herkunft der Luftmassen sehr verschiedene Quellregionen auf (Abbildung 4.33). Die Aerosolschicht oberhalb der Wolke bei 800 m kam aus südöstlicher Richtung aus Höhen von 2500 m aus Kanada herab, während die Luftmassen der Aerosolschicht auf 2000 m vom Pazifik stammten und ab Erreichen der Küste von Bodenhöhe angehoben wurden. Die Größenverteilungen zeigten hingegen keinen Unterschied (nicht gezeigt).

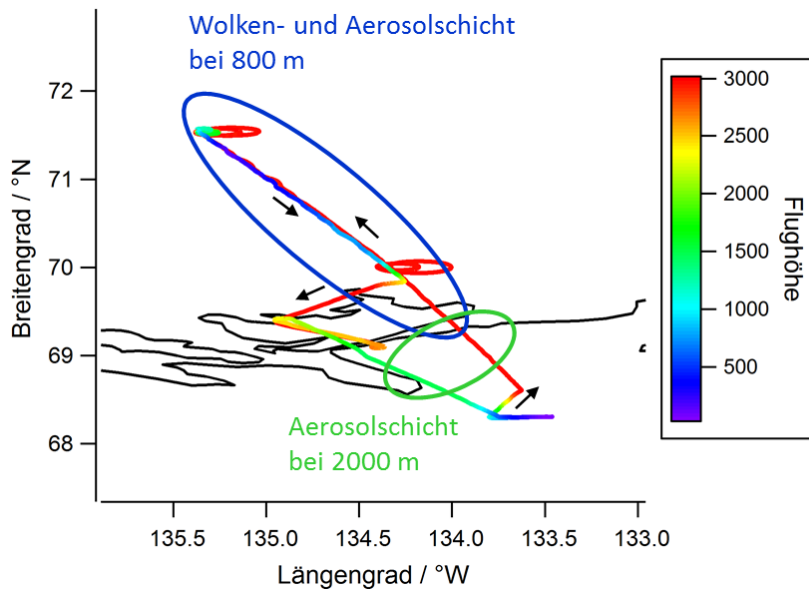


Abbildung 4.32: Flugroute mit Höhenprofil für den Flug am 10.5.2012. Ebenfalls sind die Reichweiten der identifizierten Aerosolschichten bei 800 m (blau) und 2000 m (grün) entlang der Flugroute veranschaulicht.

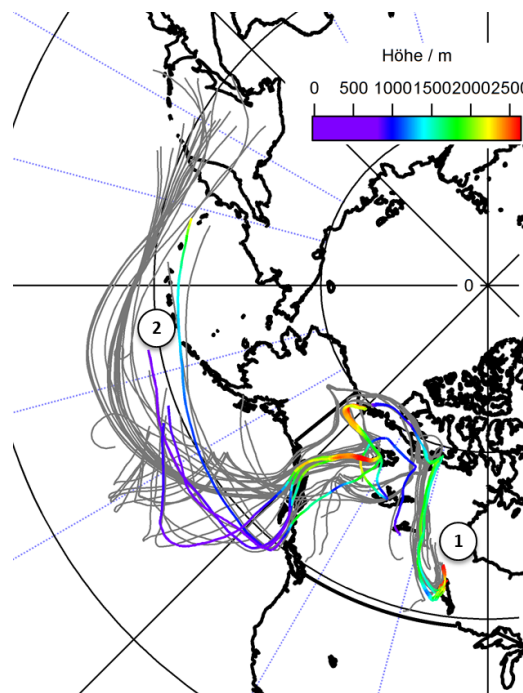


Abbildung 4.33: Darstellung der HYSPLIT Rückwärtstrajektorien für den Flug am 10.5.2012 (grau). Die Rückwärtstrajektorien der Aerosolschichten entlang der Flugroute mit entsprechender Endhöhe von 800 m (1) bzw. 2000 m (2) sind mit dem Höhenprofil angegeben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Charakterisierung von Hintergrundaerosol sowie Wolkenresidualpartikeln der Messkampagne HCCT 2010 mithilfe des Einzelpartikel-Laserablations-Massenspektrometers ALABAMA und eines OPC durchgeführt. Für die Auswertung der Einzelpartikelmassenspektren wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt. Einerseits wurde der Datensatz mithilfe eines *Clustering*algorithmus in Gruppen ähnlicher Massenspektren unterteilt, die dann Partikeltypen zugeordnet wurden. Andererseits wurden die Daten mittels charakteristischer chemischer Merkmale auf bestimmte Spezies (z. B. Metalle, Nitrat, Sulfat) untersucht. Dafür wurde die Auswertesoftware CRISP verwendet und evaluiert.

Anhand von Labordaten wurden die implementierten Algorithmen *k-means* und *fuzzy c-means* auf Richtigkeit der *Clustereinteilung* und Auswahl der Startparameter untersucht. Es stellte sich heraus, dass *fuzzy c-means* in Kombination mit der Vorbehandlung der Massenspektren trotz auftretender Fehlzuordnungen der geeignetere Algorithmus zur Unterscheidung organischer und anorganischer Einzelpartikelmassenspektren war. Für diesen wurden als optimale Startwerte *preprocessing power* = 0,5, *startcluster difference* = 0,8 und *fuzzfier* = 1,8 gefunden. Darüber hinaus musste für die Zuordnung eines Massenspektrums zu einem *Cluster* eine Mindestkorrelation von 0,7 bestehen. Beobachtete Fehlzuordnungen von Massenspektren zu falschen *Clustern* ließen sich auf das Zusammenlegen der positiven und negativen Massenspektren sowie das *preprocessing* zurückführen. Diese wurden anhand eines reduzierten exemplarischen Datensatzes der HCCT Kampagne für die auftretenden Partikeltypen abgeschätzt und betrug zwischen 13% und 48% des relativen Anteils. Die auf den Fehlzuordnungen basierenden Unsicherheiten sowie der unerwünschte Effekt, dass selten auftretende Partikeltypen nicht als separate *Cluster* aus dem *Clustering* hervorgingen, sind abhängig von der Anzahl der vorgegebenen *Startcluster*. Um den größtmöglichen Informationsgehalt aus den ca. 177000 Einzelpartikelmassenspektren der HCCT Kampagne zu erhalten, wurde das *Clustering* mit 200 *Clustern* durchgeführt und *Cluster* ähnlicher gemittelter Massenspektren (Pearsons $r > 0,7$) anschließend manuell vereint. Die verbliebenen *Cluster* wurden entsprechend auftretender Signale der Massenspektren Partikeltypen zugeordnet. Auf diese Weise wurden unterschiedliche Fragmentierungsmuster gleicher Partikeltypen berücksichtigt. Darüber hinaus wurden aussortierte Massenspektren mittels charakteristischer Marker auf selten auftretende Metalle untersucht. Mit dieser kombinierten Methode konnte zwischen den eisenhaltigen Partikeltypen Mineralstaub und Eisen intern gemischt mit Vanadium und Nickel unterschieden werden.

Die beprobten Luftmassen kamen während der HCCT Kampagne hauptsächlich aus südwestlicher Richtung. Anhand der Tagesgänge der *Cluster* konnte der Einfluss lokaler Quellen auf die Aerosolzusammensetzung zu ca. 63% bestimmt werden, wobei die

Partikeltypen Ruß und Biomasseverbrennung nahezu ausschließlich darauf zurückzuführen waren.

Ein Vergleich der Messungen des ALABAMA mit dem OPC wies zwar eine gute Übereinstimmung des zeitlichen Verlaufs der gemessenen Anzahlkonzentration auf, die Größenverteilungen zeigten jedoch signifikante Unterschiede. Die Größenverteilung des ALABAMA ließ ein Maximum für Partikel zwischen 500 nm und 600 nm erkennen, so dass die Gesamteffizienz des ALABAMA bezogen auf den OPC 0,053% betrug. Die Zeitreihe der mit dem MAAP gemessenen Konzentration von EBC sowie die Zeitreihe aller rußhaltigen *Cluster* des ALABAMA zeigten einigermaßen gute Übereinstimmung. Zudem konnten Ereignisse erhöhter Konzentration von EBC anhand des ALABAMA auf unterschiedliche Partikeltypen aus Biomasseverbrennung bzw. auf Ruß aus Autoabgasen, Kohle und Öl zurückgeführt werden. Lediglich die ionenchromatographische Bestimmung von Metallionen im Wolkenwasser wiesen große Unterschiede im Auftreten der einzelnen Spezies (Fe, Ti, Cr, Ni, Co, Mn, V, Zn, Cu, Pb) sowie dem zeitlichen Verlauf auf.

Die Analyse der Wolkenresiduen ergab, dass der relative Anteil von Ruß und Aminen verglichen mit dem Hintergrundaerosol erhöht war. Dies ließ sich für Amine auf den begünstigten Übergang aus der Gas- in die Partikelphase bei niedrigen Temperaturen und hohen RH zurückführen (Rehbein et al., 2011; Zhang et al., 2012). Darüber hinaus konnte mittels einer Analyse des Wolkenwassers mit IC hauptsächlich die Aminspezies Trimethylamin festgestellt werden. Im Fall von Ruß ließen intern gemischte Partikel mit Nitrat und Sulfat im Hintergrundaerosol sowie ein Maximum der Größenverteilung bei 550 nm auf gute CCN-Aktivität schließen. Die verringerten relativen Anteile organischer Partikeltypen wurden auf hydrophobe Verbindungen zurückgeführt.

Alle aus dem *Clustering* hervorgegangenen Partikeltypen wiesen interne Mischungen mit den sekundären anorganischen Verbindungen Nitrat und/oder Sulfat auf. Eine detailliertere Analyse des Mischungszustands wurde anhand der charakteristischen Marker m/z -62 und m/z -97 für Nitrat bzw. Sulfat durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bereits im Hintergrundaerosol weniger als 1% der Partikel weder Nitrat noch Sulfat enthielten. Weiterhin wurde deutlich, dass sich der Mischungszustand der Partikel innerhalb der Wolke durch Zunahme von Nitrat und Sulfat verändert. Dies konnte durch die Aufnahme von HNO_3 aus der Gasphase sowie durch die Kondensation von H_2SO_4 als auch die Oxidation von SO_2 durch Übergangsmetalle und H_2O_2 in den Wolkentropfen erklärt werden (Harris et al., 2013a).

Bestandteil weiterer Untersuchungen könnte neben Nitrat und Sulfat die Analyse nach dem Marker m/z 18 von Ammonium sein. Der relative Anteil könnte im Hinblick auf den Mischungszustand, das Auftreten mit Sulfat und/oder Nitrat und ablaufende Säure-Base-Gleichgewichte interessant sein. Darüber hinaus könnten anhand von Marker m/z weitere aufgetretene Substanzen wie Methansulfonat (m/z -95), das auf einen marinen Einfluss der Luftmassen, und Hydroxymethansulfonat (m/z -111), das auf vorangegangene Prozesse innerhalb von Wolken hindeutet, genauer analysiert werden. Auch vorgekommene Säureanionen der organische Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure

(m/z -90, -104, -118) verglichen mit den bestimmten Konzentrationen im Wolkenwasser mittels Ionenchromatographie wären interessant, konnten allerdings aus Zeitgründen nicht mehr im Detail untersucht werden.

Besonders im Hinblick auf die Auswertung der Einzelpartikelmassenspektren nach charakteristischen Markern wäre es vorteilhaft, mehrere Kriterien nicht nur wie bisher mit einem logischen „und“ sondern auch mit einem „oder“ verknüpfen zu können. Darüber hinaus war die benötigte Rechendauer des *Clusterings* von 7 Tagen verglichen mit anderen Programmen für die verwendete Spektrenanzahl vergleichsweise lang und muss noch optimiert werden. Des Weiteren könnten Fehlzuordnungen des *fuzzy c-means* Algorithmus verringert werden, indem für den Vergleich der Einzelpartikelmassenspektren während des *Clusterings* positive und negative Massenspektren separat verglichen und nicht zusammengelegt werden, was hingegen die Rechendauer erhöht. Eine weitere Möglichkeit wäre, eine Methode zu finden, bei der das zusammengelegte Massenspektrum die Ähnlichkeit des einzelnen positiven und negativen Massenspektrums wiedergibt. Weiterhin sollte der *k-means* Algorithmus mit der Korrelation als Abstandsmaß durchgeführt werden. Zusammen mit einem Mindestwert der Korrelation als Voraussetzung für die Zuordnung eines Massenspektrums zu einer Referenz können die Fehlzuordnungen verringert werden. Auf diese Weise werden nur ähnliche Massenspektren den Referenzen zugeordnet, so dass sich die ursprüngliche Referenz durch das Mitteln am Ende jedes Durchgangs nur gering ändert. Bisher war es nicht möglich die Korrelation als Abstandsmaß für den *k-means* Algorithmus anzuwenden. Die genannten Änderungen werden in Zukunft in CRISP mit aufgenommen.

Für eine weitere Kampagne zur Analyse orographischer Wolken und ablaufender chemischer Prozesse wäre es vorteilhaft zwei Einzelpartikelmassenspektrometer im Luv und Lee des Bergs zu stationieren. Auf diese Weise können die selben Luftmassen vor und nach dem Passieren der Wolke analysiert werden und genauere Aussagen über ablaufende Prozesse und Änderungen der chemischen Zusammensetzung sowie des Mischungszustands gemacht werden.

Die nicht zufriedenstellenden Flugzeugmessungen während VERDI ließen aufgrund geringer Statistik und fehlender Information negativer Massenspektren keine Schlüsse auf die arktische Aerosolzusammensetzung zu. Lediglich der OPC zeigte gute Übereinstimmung mit Ergebnissen des Lidar und konnte zur Identifizierung von Aerosolschichten beitragen. Für folgende Kampagnen muss die Versorgung der negativen Hochspannungen des Massenspektrometers über die V25 sowie der generelle Betrieb zuverlässiger werden. Weitere Umbaumaßnahmen bezüglich der Detektionslaser und deren Halterung sowie die Reduzierung optischer Elemente zum Umlenken des Strahlengangs des Ablationslasers wurden nach diesen Erfahrungen durchgeführt und Ende 2013 fertiggestellt.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ACE-2	<i>The Second Aerosol Characterization Experiment</i>
ACI03	<i>aerosol cloud interaction 03</i>
AD	<i>Asian dust</i>
a.g.l.	<i>above ground level</i>
AIDA	<i>Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere</i>
ALABAMA	<i>Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer</i>
AMALi	<i>Airborne Mobile Aerosol Light Detection and Ranging</i>
AMS	<i>Aerosolmassenspektrometer</i>
ART-2a	<i>adaptive resonance theory</i>
ATOFMS	<i>Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer</i>
AWI	<i>Alfred-Wegener-Institut</i>
CCN	<i>cloud condensation nuclei</i>
CCNC	<i>cloud condensation nuclei counter</i>
CRISP	<i>Concise Retrieval of Information from Single Particles</i>
C-ToF-AMS	<i>Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer</i>
CVI	<i>counterflow virtual impactor</i>
DMA	<i>Dimethylamin</i>
EBC	<i>equivalent black carbon</i>
EC	<i>elemental carbon</i>
Enchilada	<i>Environmental Chemistry through Intelligent Atmospheric Data Analysis</i>
FCE	<i>full cloud event</i>
FEBUKO	<i>Field Investigations of Budgets and Conversions of Particle Phase Organics in Tropospheric Cloud Processes</i>
FSSP	<i>forward scattering spectrometer probe</i>
HCCT	<i>Hill Cap Cloud Thuringia</i>
HR-ToF-MS	<i>High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer</i>
HYSPLIT	<i>Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory</i>
ID	<i>innerer Durchmesser</i>
IDL	<i>Interactive Data Language</i>
IN	<i>ice nuclei</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
ISDAC	<i>Indirect and Semi-direct Aerosol Campaign</i>
KN	<i>Kondensationsniveau</i>
LAMPAS	<i>Laser Mass Analysis of Particles in the Airborne State</i>
Lidar	<i>Light Detection and Ranging</i>
LWC	<i>liquid water content</i>
MA	<i>Methylamin</i>
MAAP	<i>multi-angle absorption photometer</i>

Abkürzung	Bedeutung
MATLAB	<i>Matrix Laboratory</i>
MCP	<i>multi-channel plate</i>
MEGAPOLI	<i>Megacities: Emissions, Urban, Regional, and Global Atmospheric Pollution and Climate Effects, and Integrated Tools for Assessment and Mitigation</i>
MS	Massenspektrometer
Naph	Naphthol
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
Nd:YVO ₄	Neodym-Yttrium-Vanadat
OPC	<i>optical particle counter</i>
<i>P.</i>	<i>Pseudomonas</i>
PAH	<i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i>
PALMS	<i>Particle Analysis by Mass Spectrometry</i>
PDA	Phenylendiamin
PMT	<i>photo multiplier tube</i>
PSL	Polystyrol-Latex
PVM	<i>particle volume monitor</i>
RH	<i>relative humidity</i>
RI	relative Intensität
RSMS	<i>Rapid Single Particle Mass Spectrometry</i>
Ruß + SA	Ruß mit Schwefelsäure
Scint	Szintillator
SA	<i>sulfuric acid</i>
SD	<i>Saharan dust</i>
SDcSOA	Saharastaub beschichtet mit sekundärem organischen Aerosol
SNR	<i>signal-to-noise ratio</i>
SOA	sekundäres organisches Aerosol
SPASS	<i>Single Particle Analysis and Sizing System</i>
SPLAT	<i>Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer</i>
TMA	Trimethylamin
ToF	<i>time-of-flight</i>
TPS	<i>ToF power supply</i>
V25	elektronische Steuerungseinheit des ALABAMA
VERDI	<i>Vertical Distribution of Ice in Arctic Clouds</i>

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
a	Fitparameter der quadratischen Gleichung
a	Achsenabschnittsparameter der Massenkabrierungsgeraden
A	Faktor des Kelvin-Terms
anz	Anzahl der m/z -Werte
b	Fitparameter der quadratischen Gleichung
b	Steigungsparameter der Massenkabrierungsgeraden
B	Faktor des Raoult-Terms
c	Fitparameter der quadratischen Gleichung
c	Clusteranzahl
$clustType$	Clusteralgorithmus
$\Delta_{andere\ Partikeltypen}$	Unsicherheit des relativen Anteils eines Partikeltyps durch Fehlzugeordnungen zu anderen Partikeltypen
$\Delta_{betrachteter\ Partikeltyp}$	Unsicherheit des relativen Anteils eines Partikeltyps durch Fehlzugeordnungen zum betrachteten Partikeltyp
$\Delta_{Cluster}$	Unsicherheit der Anzahl zugeordneter Spektren zu einem Cluster
$\Delta_{Partikeltyp}$	Unsicherheit des relativen Anteils eines Partikeltyps
d	Abstandsparameter
d_{aero}	aerodynamischer Durchmesser in nm
d_{ik}	Abstand des Massenspektrums i zum Cluster k
d_{krit}	kritischer Durchmesser für die Wolkenaktivierung in nm
d_p	Partikeldurchmesser in nm
d_{va}	vakuum-aerodynamischer Partikeldurchmesser in nm
d_{ve}	volumenäquivalenter Partikeldurchmesser in nm
f	Brennweite in mm
f	<i>fuzzifier</i>
Γ_d	trockenadiabatischer Temperaturgradient, $\Gamma_d = 1 \frac{^\circ\text{C}}{100\text{ m}}$
Γ_f	Feuchtadiabatischer Temperaturgradient, $\Gamma_f = 0,65 \frac{^\circ\text{C}}{100\text{ m}}$
h_{KN}	Höhe des Kondensationsniveaus in m
i	Index
j	Index
k	Konstante
k	Index
λ	Wellenlänge in nm
$maxit$	maximale Anzahl an Iterationen
m_{ik}	<i>membership</i> des Spektrums i zum Cluster k
M_w	Molare Masse von Wasser, 18 g/mol
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis

Symbol	Bedeutung
n	Anzahl
n_s	Stoffmenge der gelösten Substanz in mol
p	Druck in mbar
p^0	Dampfdruck von Wasser über einer ebenen Oberfläche in Pa
p_w	Dampfdruck von Wasser über einer gekrümmten Oberfläche in Pa
ρ_0	Standarddichte, 1 g/cm ³ ,
ρ_p	Partikeldichte in g/cm ³
r_{ij}	Pearson-Korrelationskoeffizient des Spektrums i zur Referenz j
r_n^2	quadrierter Pearson-Korrelationskoeffizient zweier negativer Massenspektren
r_p^2	quadrierter Pearson-Korrelationskoeffizient zweier positiver Massenspektren
R	allgemeine Gaskonstante, $R = 8,314 \frac{J}{Kmol}$
S_{krit}	kritische Übersättigung für die Wolkenaktivierung
σ	Standardabweichung
σ_w	Oberflächenspannung von Wasser in N/m
t	Zeit in s
T	Temperatur in K
T_0	Ausgangstemperatur in K
$thresh$	Grenzwert der Pearson-Korrelation
T_{KN}	Temperatur des Kondensationsniveaus in K
typ	Auswahl der Startcluster
v_0	Partikelgeschwindigkeit in der aerodynamischen Linse in m/s
v_G	Gasgeschwindigkeit in der aerodynamischen Linse in m/s
vk	mittleres Massenspektrum des Clusters k
v_p	Partikelgeschwindigkeit nach Verlassen der aerodynamischen Linse in m/s
χ	Formfaktor

Anhang

Tabelle A2.1: Übersicht der Parameter der Triggereinheit der V25 sowie die eingestellten Werte während der durchgeführten Messkampagnen.

Parameter	HCCT	VERDI
GateSet	70 - 500	100
GateUpDiv	54 096	53 724 - 54 284
Threshld0	28 - 33	9 - 17
Threshld1	15 - 17	30 - 66
TriggerTmax	25 000	37 000 - 40 000
TriggerTmin	8000	8000

Tabelle A2.2: Übersicht der angelegten Hochspannungen des ToF-MS (in Volt) für die durchgeführten stationären (links) und flugzeuggetragenen (rechts) Kampagnen.

ACI03, Bioclouids, HCCT – TPS-Box				VERDI – V25			
PEx1	1000	NEx1	1000	PEx1	1000	NEx1	1000
PEx2	1100	NEx2	2500	PEx2	1100	NEx2	1500
PExL	880	NExL	600	PExL	880	NExL	660
PRL	950	NRL	700	PRL	950	NRL	900
PRLb	1000	NRLb	500	PRLb	1000	NRLb	250
PRM	700	NRM	1100	PRM	700	NRM	700
PRB	100	NRB	200	PRB	100	NRB	100
PDrift	4400	NDrift	2700	PDrift	3300	NDrift	2500
PMCP	780	NMCP	380	PMCP	900	NMCP	800
PScint	3800	NScint	2000	PScint	3000	NScint	2500
PPM	620	NPM	650	PPM	800	NPM	850

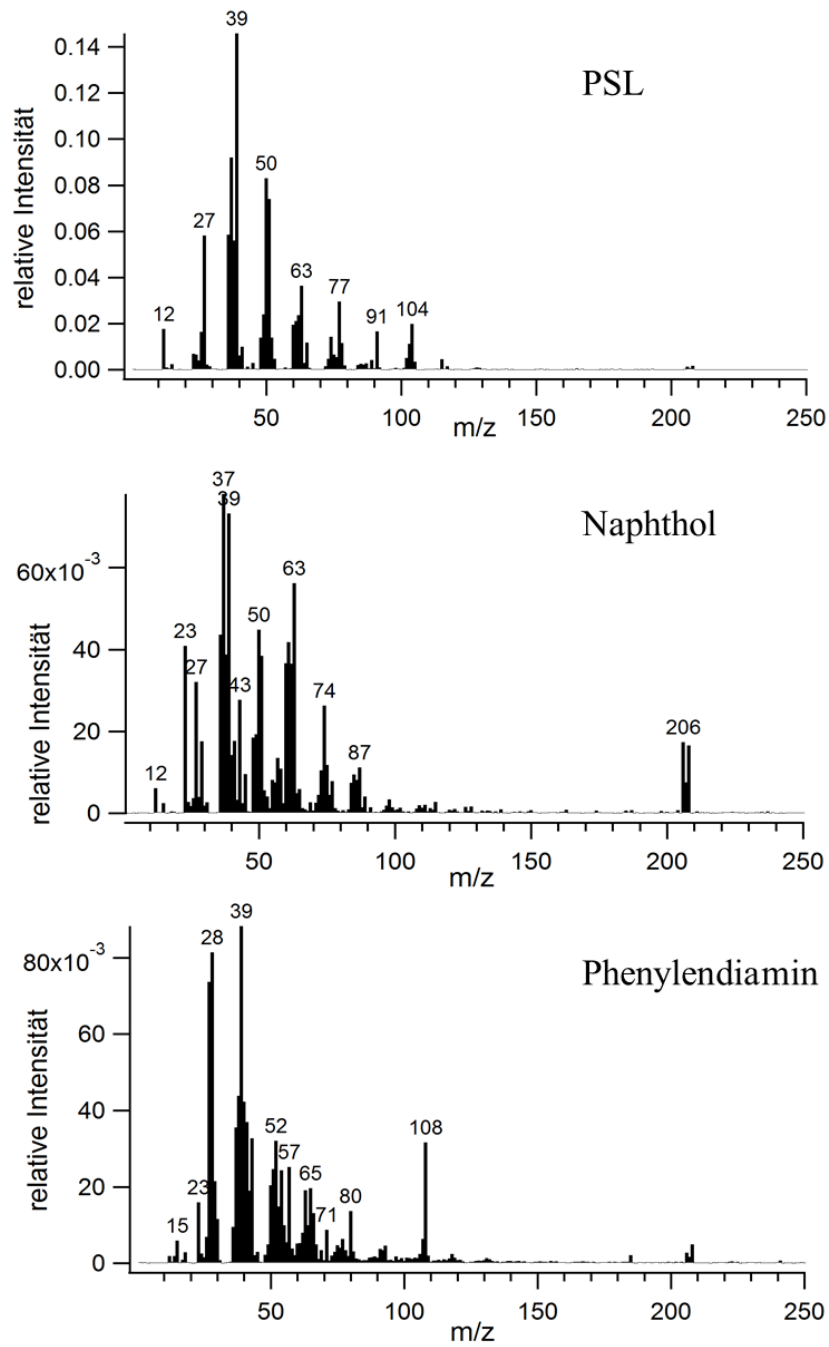


Abbildung A3.1: Mittlere positive Massenspektren von PSL (oben), Naphthol (mittig) und Phenylendiamin (unten), die für den Vergleich der Algorithmen *k-means* und *fuzzy c-means* (Abschnitt 3.2.2) verwendet wurden.

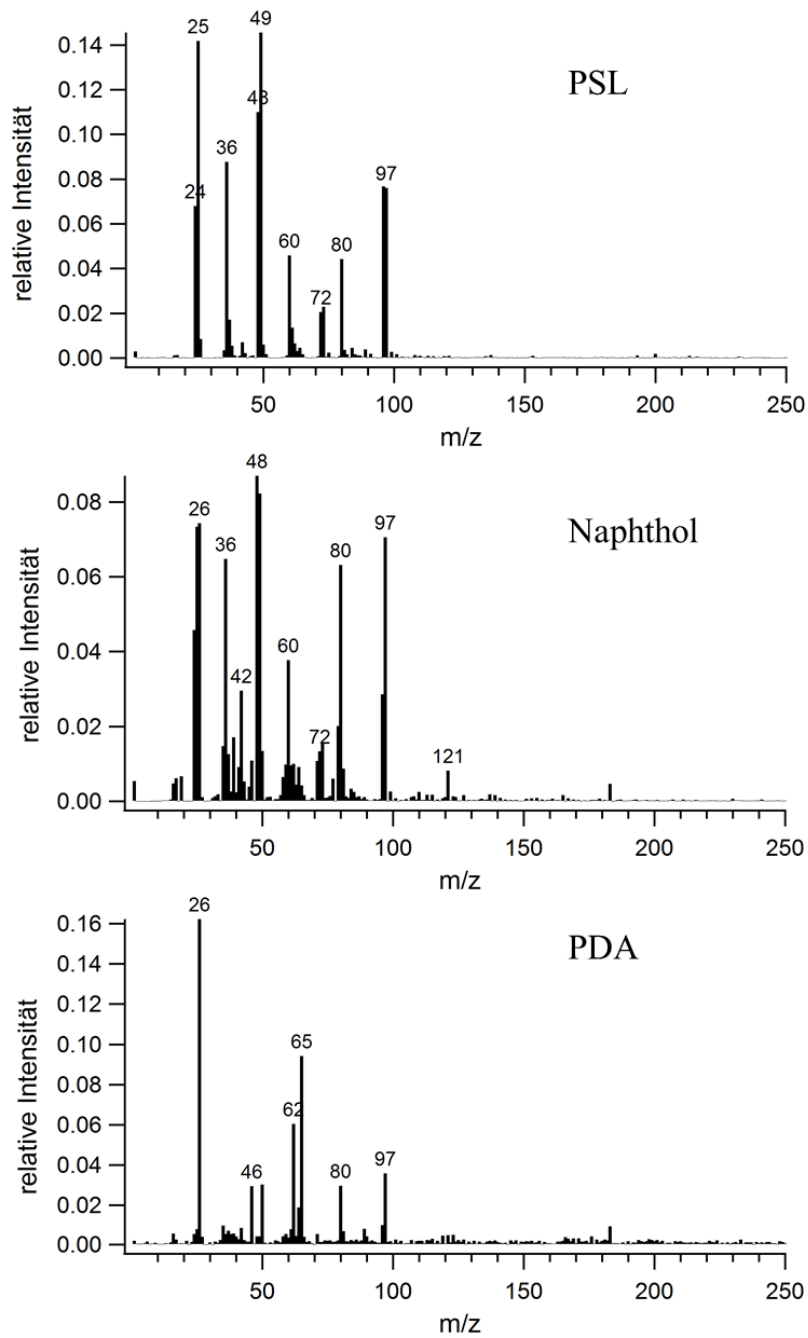


Abbildung A3.2: Mittlere negative Massenspektren von PSL (oben), Naphthol (mittig) und Phenylendiamin (unten), die für den Vergleich der Algorithmen *k-means* und *fuzzy c-means* (Abschnitt 3.2.2) verwendet wurden.

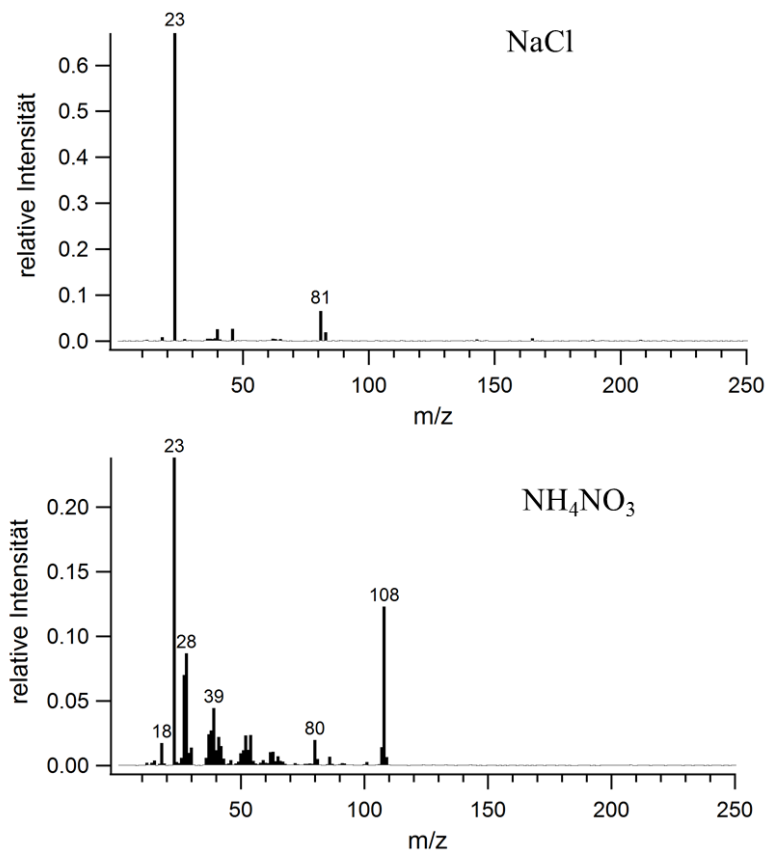


Abbildung A3.3: Mittlere positive Massenspektren der anorganischen Substanzen NaCl (oben) und Ammoniumnitrat (unten), die für den Vergleich der Algorithmen *k-means* und *fuzzy c-means* (Abschnitt 3.2.2) verwendet wurden.

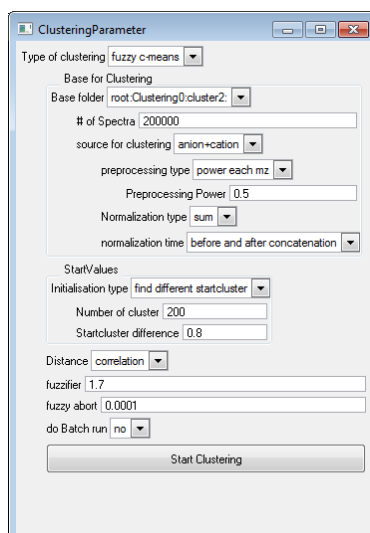


Abbildung A4.1: Gewählte Startparameter des Clusterings mittels fuzzy c-means des Datensatzes der HCCT Kampagne.

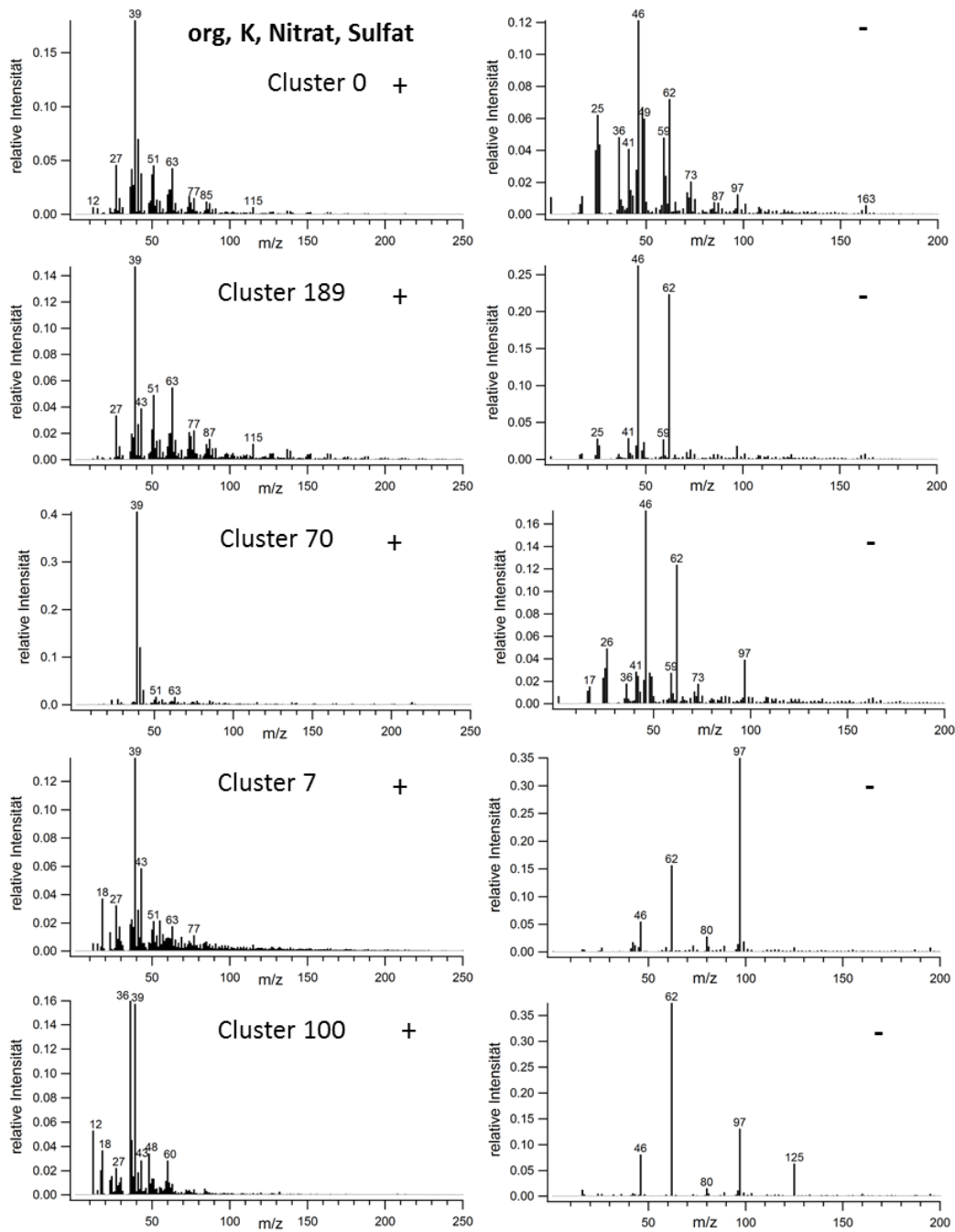


Abbildung A4.2: Gemittelte, repräsentative positive (links) und negative (rechts) Massenspektren der Clustertypen, die dem Partikeltyp „org, K, Nitrat, Sulfat“ zugeordnet wurden. Die gleiche Fragmentierung wie Cluster 0 zeigten auch Cluster 2, 34, 50, 74, 85; wie Cluster 189 auch Cluster 1, 31,157; wie Cluster 70 auch Cluster 19 und 23; wie Cluster 7 auch Cluster 79, 97, 38, 53, 178; wie Cluster 100 auch Cluster 51 und 73.

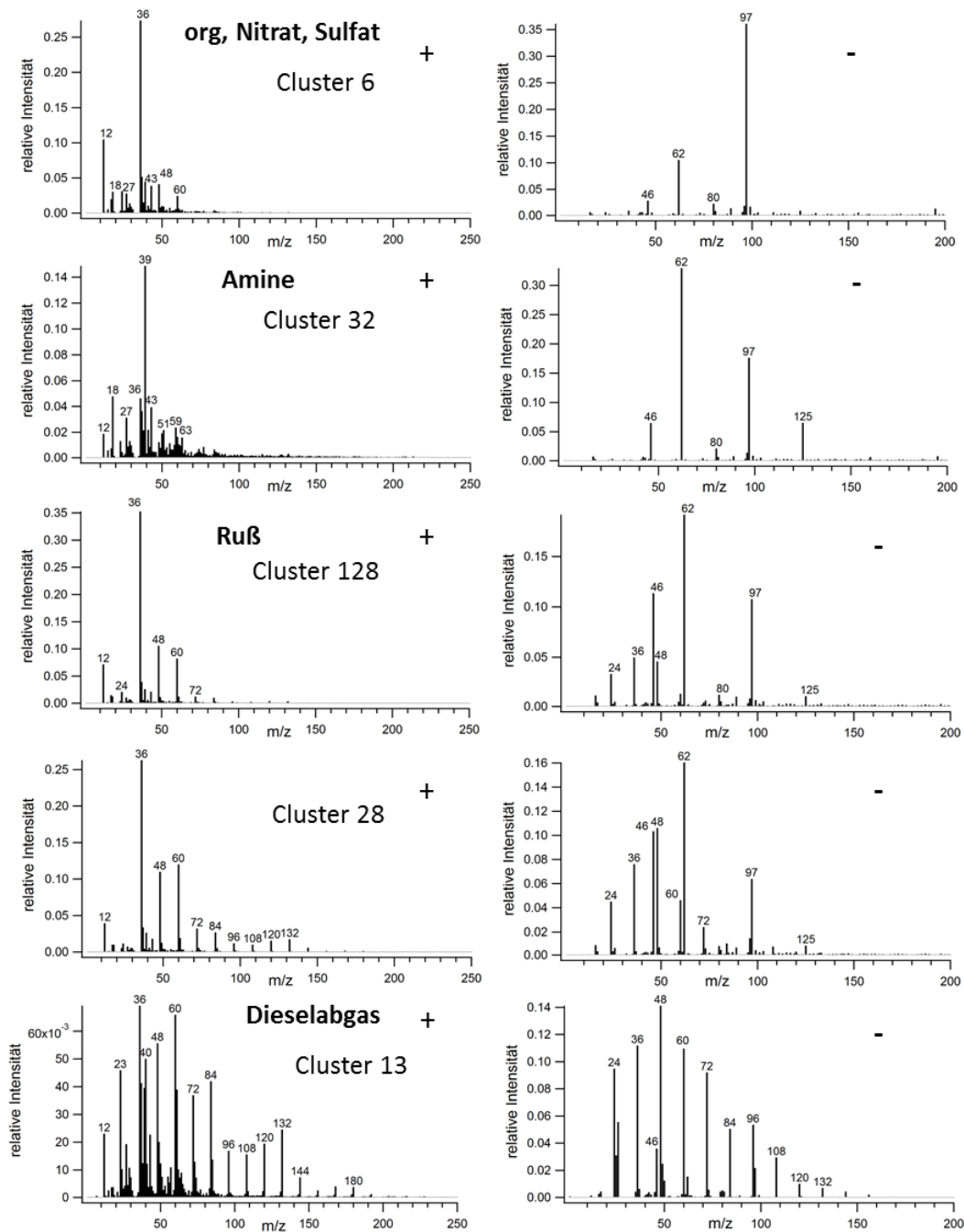


Abbildung A4.3: Gemittelte, repräsentative positive (links) und negative (rechts) Massenspektren der Clustertypen, die den Partikeltypen „org, Nitrat, Sulfat“, „Amine“, „Ruß“ und „Dieselabgas“ zugeordnet wurden. Die gleiche Fragmentierung wie Cluster 6 zeigten auch Cluster 99 und 158; wie Cluster 128 auch Cluster 5 und 56; wie Cluster 28 auch Cluster 25.

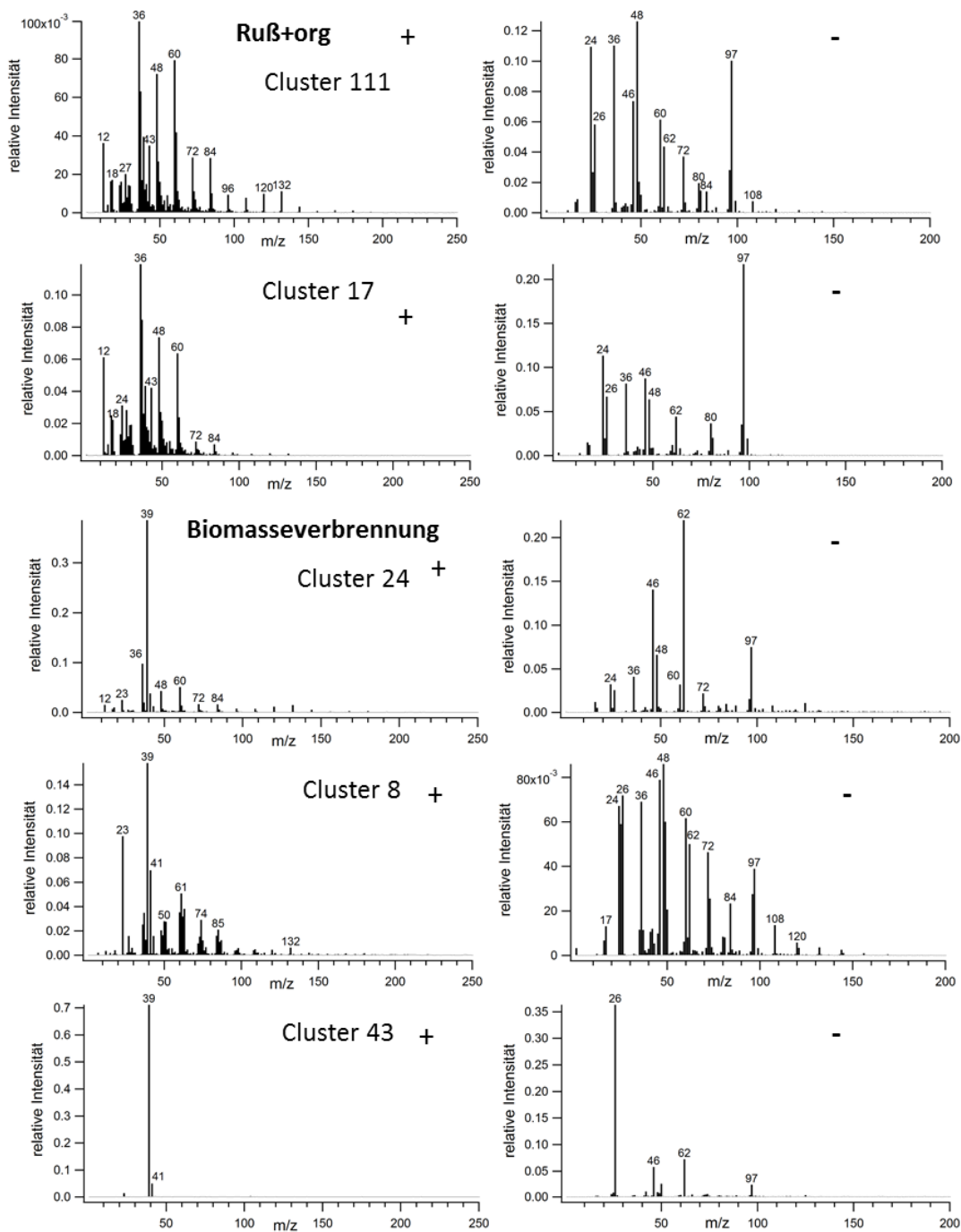


Abbildung A4.4: Gemittelte, repräsentative positive (links) und negative (rechts) Massenspektren der Clustertypen, die den Partikeltypen „Ruß + org“ sowie „Biomasseverbrennung“ zugeordnet wurden. Die gleiche Fragmentierung wie Cluster 111 zeigten auch Cluster 15 und 114; wie Cluster 24 auch Cluster 21, 140, 155, 170; wie Cluster 8 auch Cluster 10, 83, 102, 110, 125, 132, 159, 169; wie Cluster 43 auch Cluster 45, 66, 82.

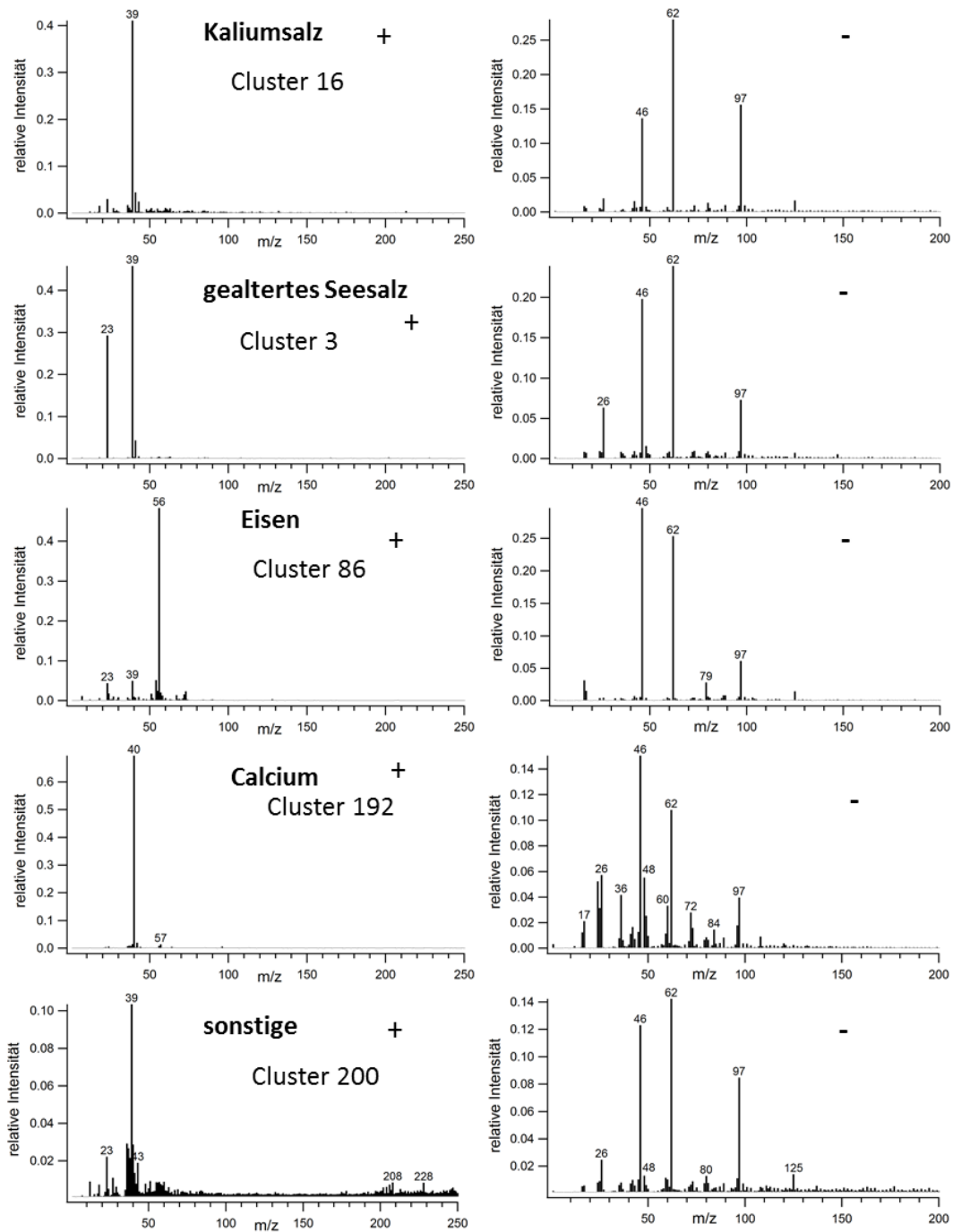


Abbildung A4.5: Gemittelte, positive (links) und negative (rechts) Massenspektren der Clustertypen, die den Partikeltypen „Kaliumsalz“, „gealtertes Seesalz“, „Eisen“, „Calcium“ zugeordnet wurden sowie der Cluster „sonstige“, der die aussortierten Massenspektren enthält. Die gleiche Fragmentierung wie Cluster 16 zeigten auch Cluster 40, 133, 184.

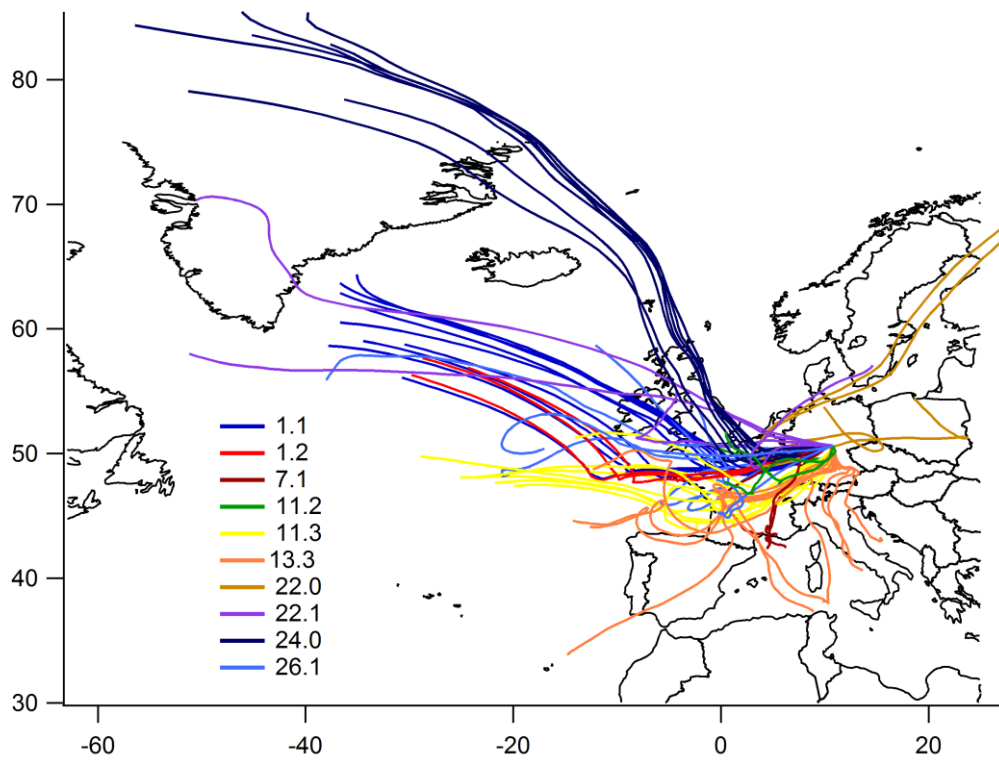


Abbildung A4.6: Darstellung der HYSPLIT Rückwärtstrajektorien (500 m a.g.l., 96 h zurück) für alle definierten Wolkenereignisse während der HCCT Kampagne (vgl. Abschnitt 2.3.2, Tab. 2.8).

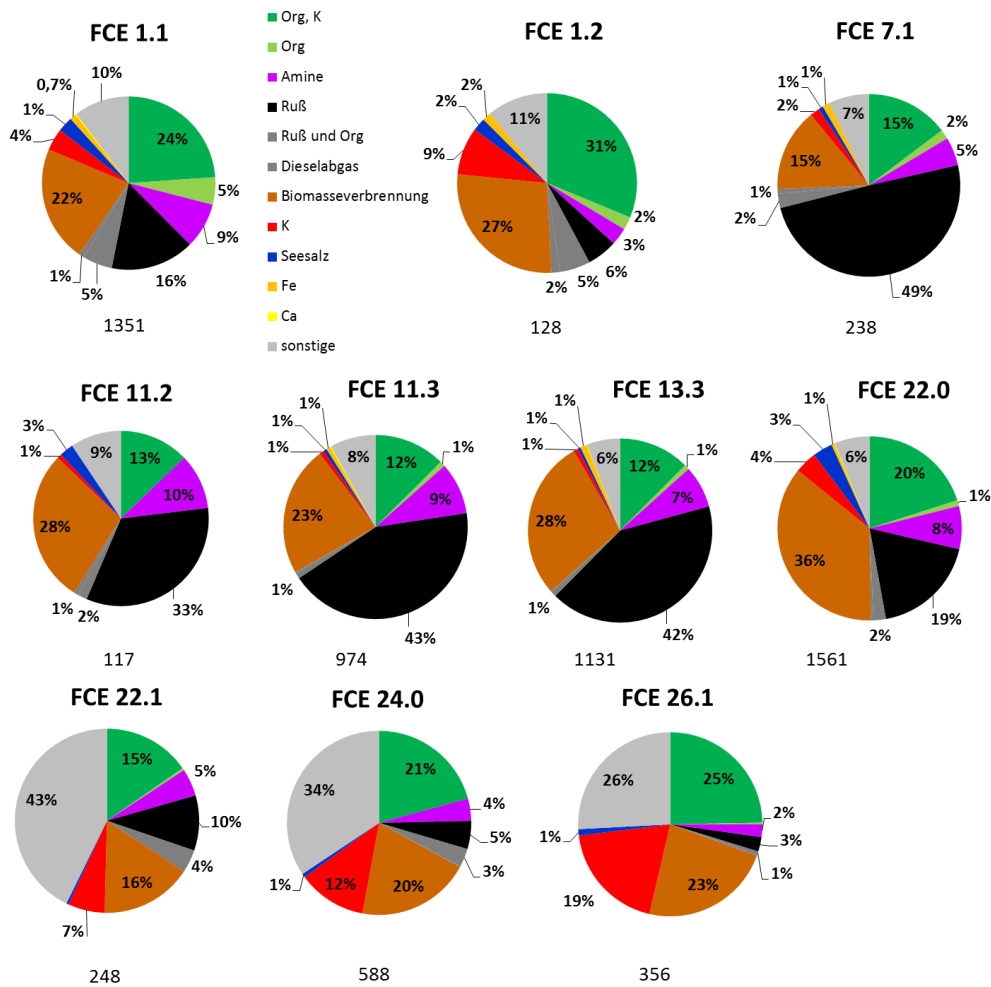


Abbildung A4.7: Aerosolzusammensetzung aller definierten Wolkeneignisse (FCE) während der HCCT Kampagne mit der Anzahl der erhaltenen Einzelpartikelmassenspektren (jeweils unter dem Kuchendiagramm).

Literaturverzeichnis

Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V. A., Schreiber, D., Mohr, M. und Baltensperger, U. (2007): Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 16, 5770-5777.

Andreae, M. O. und Rosenfeld, D. (2008): Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Sci. Rev.*, 89, 1-2, 13-41.

Angelino, S., Suess, D. T. und Prather, K. A. (2001): Formation of aerosol particles from reactions of secondary and tertiary alkylamines: Characterization by aerosol time-of-flight mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 15, 3130-3138.

Ault, A. P., Moore, M. J., Furutani, H. und Prather, K. A. (2009): Impact of Emissions from the Los Angeles Port Region on San Diego Air Quality during Regional Transport Events, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 10, 3500-3506.

Ault, A. P., Gaston, C. J., Wang, Y., Dominguez, G., Thiemens, M. H. und Prather, K. A. (2010): Characterization of the Single Particle Mixing State of Individual Ship Plume Events Measured at the Port of Los Angeles, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6, 1954-1961.

Bär, J. (2012): Charakterisierung der synoptischen Situation während der Messkampagne VERDI (April/Mai 2012), Bachelorarbeit, Institut für Meteorologie, Universität Leipzig.

Bein, K. J., Zhao, Y. J., Wexler, A. S. und Johnston, M. V. (2005): Speciation of size-resolved individual ultrafine particles in Pittsburgh, Pennsylvania, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110, D7.

Bernstein, J. A., Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I. L., Bernstein, J. A., Nel, A., Peden, D., Diaz-Sanchez, D., Tarlo, S. M. und Williams, P. B. (2004): Health effects of air pollution, *J. Allergy Clin. Immunol.*, 114, 5, 1116-1123.

Bezdek, J. C., Ehrlich, R. und Full, W. (1984): FCM - THE FUZZY C-MEANS CLUSTERING-ALGORITHM, *Comput. Geosci.*, 10, 2-3, 191-203.

Bower, K. N., Choulaton, T. W., Gallagher, M. W., Colvile, R. N., Wells, M., Beswick, K. M., Wiedensohler, A., Hansson, H. C., Svenningsson, B., Swietlicki, E., Wendisch, M., Berner, A., Kruisz, C., Laj, P., Facchini, M. C., Fuzzi, S., Bizjak, M., Dollard, G., Jones, B., Acker, K., Wieprecht, W., Preiss, M., Sutton, M. A., Hargreaves, K. J., StoretonWest, R. L., Cape, J. N. und Arends, B. G. (1997): Observations and modelling of the processing of aerosol by a hill cap cloud, *Atmos. Environ.*, 31, 16, 2527-2543.

Bower, K. N., Choulaton, T. W., Gallagher, M. W., Beswick, K. M., Flynn, M. J., Allen, A. G., Davison, B. M., James, J. D., Robertson, L., Harrison, R. M., Hewitt, C. N., Cape, J. N., McFadyen, G. G., Milford, C., Sutton, M. A., Martinsson, B. G., Frank, G., Swietlicki, E., Zhou, J., Berg, O. H., Menten, B., Papaspiropoulos, G., Hansson, H. C., Leck, C., Kulmala, M., Aalto, P., Vakeva, M., Berner, A., Bizjak, M., Fuzzi, S., Laj, P., Facchini, M. C., Orsi, G., Ricci, L., Nielsen, M., Allan, B. J., Coe, H., McFiggans, G., Plane, J. M. C., Collett, J. L., Jr., Moore, K. F. und Sherman, D. E. (2000): ACE-2 HILLCLOUD. An overview of the ACE-2 ground-based cloud experiment, *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology*, 52B, 2, 750-778.

Brands, M. (2009): Aufbau und Charakterisierung eines flugzeuggetragenen Einzelpartikel-Massenspektrometers, Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.

Brands, M., Kamphus, M., Bottger, T., Schneider, J., Drewnick, F., Roth, A., Curtius, J., Voigt, C., Borbon, A., Beekmann, M., Bourdon, A., Perrin, T. und Borrmann, S. (2011): Characterization of a Newly Developed Aircraft-Based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer (ALABAMA) and First Field Deployment in Urban Pollution Plumes over Paris During MEGAPOLI 2009, *Aerosol Science and Technology*, 45, 1, 46-64.

Bruckmann, P. und Eikmann, T. (2007): Feinstäube und menschliche Gesundheit, *Chemie in Unserer Zeit*, 41, 248-253.

Brüggemann, E., Gnauk, T., Mertes, S., Acker, K., Auel, R., Wieprecht, W., Moller, D., Collett, J. L., Chang, H., Galgon, D., Chemnitzer, R., Rud, C., Junek, R., Wiedensohler, W. und Herrmann, H. (2005): Schmucke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (I): Particle size distribution, mass, and main components, *Atmos. Environ.*, 39, 23-24, 4291-4303.

Burkart, J., Steiner, G., Reischl, G., Moshhammer, H., Neuberger, M. und Hitzenberger, R. (2010): Characterizing the performance of two optical particle counters (Grimm OPC1.108 and OPC1.109) under urban aerosol conditions, *J. Aerosol. Sci.*, 41, 10, 953-962.

Cahill, J. F., Suski, K., Seinfeld, J. H., Zaveri, R. A. und Prather, K. A. (2012): The mixing state of carbonaceous aerosol particles in northern and southern California measured during CARES and CalNex 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 22, 10989-11002.

Carpenter, G. A., Grossberg, S. und Rosen, D. B. (1991): ART 2-A - AN ADAPTIVE RESONANCE ALGORITHM FOR RAPID CATEGORY LEARNING AND RECOGNITION, *Neural Networks*, 4, 4, 493-504.

Carrico, C. M., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., Sullivan, A. P., McMeeking, G. R., Levin, E. J. T., Engling, G., Malm, W. C. und Collett, J. L. (2010): Water uptake and chemical composition of fresh aerosols generated in open burning of biomass, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11, 5165-5178.

Carson, P. G., Neubauer, K. R., Johnston, M. V. und Wexler, A. S. (1995): ONLINE CHEMICAL-ANALYSIS OF AEROSOLS BY RAPID SINGLE-PARTICLE MASS-SPECTROMETRY, *J. Aerosol. Sci.*, 26, 4, 535-545.

Chang, I. H., Lee, C. G. und Lee, D. S. (2003): Development of an automated method for simultaneous determination of low molecular weight aliphatic amines and ammonia in ambient air by diffusion scrubber coupled to ion chromatography, *Anal. Chem.*, 75, 22, 6141-6146.

Chou, C. (2011): Investigation of ice nucleation properties onto soot, bioaerosol and mineral dust during different measurement campaigns, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich.

Choulaton, T. W., Colvile, R. N., Bower, K. N., Gallagher, M. W., Wells, M., Beswick, K. M., Arends, B. G., Mols, J. J., Kos, G. P. A., Fuzzi, S., Lind, J. A., Orsi, G., Facchini, M. C., Laj, P., Gieray, R., Wieser, P., Engelhardt, T., Berner, A., Kruisz, C., Moller, D., Acker, K., Wieprecht, W., Luttke, J., Levens, K., Bizjak, M., Hansson, H. C., Cederfelt, S. I., Frank, G., Mentes, B., Martinsson, B., Orsini, D., Svenningsson, B., Swietlicki, E., Wiedensohler, A., Noone, K. J., Pahl, S., Winkler, P., Seyffer, E., Helas, G., Jaeschke, W., Georgii, H. W., Wobrock, W., Preiss, M., Maser, R., Schell, D., Dollard, G., Jones, B., Davies, T., Sedlak, D. L., David, M. M., Wendisch, M., Cape, J. N., Hargreaves, K. J., Sutton, M. A., StoretonWest, R. L., Fowler, D., Hallberg, A., Harrison, R. M. und Peak, J. D. (1997): The Great Dun Fell Cloud Experiment 1993: An overview, *Atmos. Environ.*, 31, 16, 2393-2405.

Corbin, J. C., Rehbein, P. J. G., Evans, G. J. und Abbatt, J. P. D. (2012): Combustion particles as ice nuclei in an urban environment: Evidence from single-particle mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 51, 286-292.

Cross, E. S., Slowik, J. G., Davidovits, P., Allan, J. D., Worsnop, D. R., Jayne, J. T., Lewis, D. K., Canagaratna, M. und Onasch, T. B. (2007): Laboratory and ambient particle density determinations using light scattering in conjunction with aerosol mass spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, 41, 4, 343-359.

Cruz, C. N. und Pandis, S. N. (1997): A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei, *Atmos. Environ.*, 31, 15, 2205-2214.

Cziczo, D. J., Thomson, D. S., Thompson, T. L., DeMott, P. J. und Murphy, D. M. (2006): Particle analysis by laser mass spectrometry (PALMS) studies of ice nuclei and other low number density particles, *Int. J. Mass Spectrom.*, 258, 1-3, 21-29.

Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Hoose, C., Jensen, E. J., Diao, M., Zondlo, M. A., Smith, J. B., Twohy, C. H. und Murphy, D. M. (2013): Clarifying the Dominant Sources and Mechanisms of Cirrus Cloud Formation, *Science*, 340, 6138, 1320-1324.

Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Kinnersley, R. P., Harrison, R. M., Donovan, R. J. und Heal, M. R. (2004): Characterization of individual airborne particles by using aerosol time-of-flight mass spectrometry at Mace Head, Ireland, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 109, D21.

Dall'Osto, M. und Harrison, R. M. (2006): Chemical characterisation of single airborne particles in Athens (Greece) by ATOFMS, *Atmos. Environ.*, 40, 39, 7614-7631.

- Dall'Osto, M., Booth, M. J., Smith, W., Fisher, R. und Harrison, R. M. (2008): A study of the size distributions and the chemical characterization of airborne particles in the vicinity of a large integrated steelworks, *Aerosol Science and Technology*, 42, 12, 981-991.
- Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Highwood, E. J., O'Dowd, C., Ceburnis, D., Querol, X. und Achterberg, E. P. (2010): Variation of the mixing state of Saharan dust particles with atmospheric transport, *Atmos. Environ.*, 44, 26, 3135-3146.
- Dall'Osto, M., Drewnick, F., Fisher, R. und Harrison, R. M. (2012): Real-Time Measurements of Nonmetallic Fine Particulate Matter Adjacent to a Major Integrated Steelworks, *Aerosol Science and Technology*, 46, 6, 639-653.
- Dall'Osto, M., Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., Martin, D., Healy, R. M., O'Connor, I. P., Kourtchev, I., Sodeau, J. R., Wenger, J. C. und O'Dowd, C. (2013): Characterization of urban aerosol in Cork city (Ireland) using aerosol mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 9, 4997-5015.
- DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P. und Jimenez, J. L. (2004): Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory, *Aerosol Science and Technology*, 38, 12, 1185-1205.
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R. und Jimenez, J. L. (2006): Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Anal. Chem.*, 78, 24, 8281-8289.
- Demoz, B. B., Collett, J. L. und Daube, B. C. (1996): On the Caltech Active Strand Cloudwater Collectors, *Atmos. Res.*, 41, 1, 47-62.
- Draxler, R. R. und Rolph, G. D. (2012): HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Modellzugriff über NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S. und Worsnop, D. R. (2005): A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) - Instrument description and first field deployment, *Aerosol Science and Technology*, 39, 7, 637-658.
- Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S. und Andreae, M. O. (2006a): Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles, *Science*, 312, 5778, 1375-1378.
- Dusek, U., Reischl, G. P. und Hitzenberger, R. (2006b): CCN activation of pure and coated carbon black particles, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4, 1223-1230.

- Erdmann, N., Dell'Acqua, A., Cavalli, P., Gruning, C., Omenetto, N., Putaud, J. P., Raes, F. und Van Dingenen, R. (2005): Instrument characterization and first application of the single particle analysis and sizing system (SPASS) for atmospheric aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 39, 5, 377-393.
- Ervens, B., Feingold, G. und Kreidenweis, S. M. (2005): Influence of water-soluble organic carbon on cloud drop number concentration, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110, D18.
- Ettner-Mahl, M. (2006): Entwicklung und Charakterisierung eines Laserablationsmassenspektrometers zur Echtzeit-Analyse von atmosphärischen Aerosolpartikeln, Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- Feichter, J., Schurath, U. und Zellner, R. (2007): Air chemistry and climate, *Chemie in Unserer Zeit*, 41, 3, 138-150.
- Flynn, M. J., Bower, K. N., Choulaton, T. W., Wobrock, W., Makela, J. M., Martinsson, B., Frank, G., Hansson, H. C., Karlsson, H. und Laj, P. (2000): Modelling cloud processing of aerosol during the ACE-2 HILLCLOUD experiment, *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 52, 2, 779-800.
- Fomba, K. W., Müller, K. und Herrmann, H. (2012): Trace metal analysis in cloud water during HCCT2010, Posterpräsentation auf der European Aerosol Conference (EAC), Granada.
- Froyd, K. D., Murphy, D. M., Sanford, T. J., Thomson, D. S., Wilson, J. C., Pfister, L. und Lait, L. (2009): Aerosol composition of the tropical upper troposphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 13, 4363-4385.
- Fuzzi, S. (1994a): THE KLEINER-FELDBERG CLOUD EXPERIMENT 1990 - INTRODUCTION, *J. Atmos. Chem.*, 19, 1-2, 1-2.
- Fuzzi, S., Facchini, M. C., Schell, D., Wobrock, W., Winkler, P., Arends, B. G., Kessel, M., Mols, J. J., Pahl, S., Schneider, T., Berner, A., Solly, I., Krusiz, C., Kalina, M., Fierlinger, H., Hallberg, A., Vitali, P., Santoli, L. und Tigli, G. (1994b): MULTIPHASE CHEMISTRY AND ACIDITY OF CLOUDS AT KLEINER-FELDBERG, *J. Atmos. Chem.*, 19, 1-2, 87-106.
- Fuzzi, S. (1997): The Great Dun Fell Cloud Experiment 1993 - EUROTRAC sub-project Ground-based Cloud Experiment (GCE), *Atmos. Environ.*, 31, 16, 2391-2392.
- Gard, E., Mayer, J. E., Morrical, B. D., Dienes, T., Ferguson, D. P. und Prather, K. A. (1997): Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable ATOFMS, *Anal. Chem.*, 69, 20, 4083-4091.
- Ge, X., Wexler, A. S. und Clegg, S. L. (2011): Atmospheric amines - Part I. A review, *Atmos. Environ.*, 45, 3, 524-546.

- Giorio, C., Tapparo, A., Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Beddows, D. C. S., Di Marco, C. und Nemitz, E. (2012): Comparison of three techniques for analysis of data from an Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer, *Atmos. Environ.*, 61, 316-326.
- Gonzales, J., Mao, X. L., Roy, J., Mao, S. S. und Russo, R. E. (2002): Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 1108-1113.
- Gross, D. S., Atlas, R., Rzeszutarski, J., Turetsky, E., Christensen, J., Benzaid, S., Olson, J., Smith, T., Steinberg, L., Sulman, J., Ritz, A., Anderson, B., Nelson, C., Musicant, D. R., Chen, L., Snyder, D. C. und Schauer, J. J. (2010): Environmental chemistry through intelligent atmospheric data analysis, *Environ. Modell. Softw.*, 25, 6, 760-769.
- Gunthe, S. S., King, S. M., Rose, D., Chen, Q., Roldin, P., Farmer, D. K., Jimenez, J. L., Artaxo, P., Andreae, M. O., Martin, S. T. und Poschl, U. (2009): Cloud condensation nuclei in pristine tropical rainforest air of Amazonia: size-resolved measurements and modeling of atmospheric aerosol composition and CCN activity, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 19, 7551-7575.
- Hallberg, A., Noone, K. J., Ogren, J. A., Svenningsson, I. B., Flossmann, A., Wiedensohler, A., Hansson, H. C., Heintzenberg, J., Anderson, T. L., Arends, B. G. und Maser, R. (1994b): PHASE PARTITIONING OF AEROSOL-PARTICLES IN CLOUDS AT KLEINER-FELDBERG, *J. Atmos. Chem.*, 19, 1-2, 107-127.
- Hallberg, A., Ogren, J. A., Noone, K. J., Okada, K., Heintzenberg, J. und Svenningsson, I. B. (1994a): THE INFLUENCE OF AEROSOL-PARTICLE COMPOSITION ON CLOUD DROPLET FORMATION, *J. Atmos. Chem.*, 19, 1-2, 153-171.
- Hankin, S. M. und John, P. (1999): Laser time-of flight mass analysis of PAHs on single diesel particulates, *Anal. Chem.*, 71, 6, 1100-1104.
- Harris, E., Sinha, B., van Pinxteren, D., Schneider, J., Collett, J., Fahlbusch, B., Foley, S., Fomba, K. W., Gnauk, T., Lee, T., Mertes, S., Roth, A., Borrmann, S., Hoppe, P. und Herrmann, H. (2013a): In-cloud sulfate addition to single particles resolved with sulfur isotope analysis during HCCT 2010, in Vorbereitung für ACP.
- Harris, E., Sinha, B., van Pinxteren, D., Tilgner, A., Fomba, K. W., Schneider, J., Roth, A., Gnauk, T., Fahlbusch, B., Mertes, S., Lee, T., Collett, J., Foley, S., Borrmann, S., Hoppe, P. und Herrmann, H. (2013b): Enhanced Role of Transition Metal Ion Catalysis During In-Cloud Oxidation of SO₂, *Science*, 340, 6133, 727-730.
- Hartigan, J. A. und Wong, M. A. (1979): A K-means clustering algorithm, *Appl. Stat.*, 28, 1, 100-108.
- Hayden, K. L., Macdonald, A. M., Gong, W., Toom-Saunty, D., Anlauf, K. G., Leithead, A., Li, S. M., Leitch, W. R. und Noone, K. (2008): Cloud processing of nitrate, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 113, D18, 18.

- Healy, R. M., Hellebust, S., Kourtchev, I., Allanic, A., O'Connor, I. P., Bell, J. M., Healy, D. A., Sodeau, J. R. und Wenger, J. C. (2010): Source apportionment of PM_{2.5} in Cork Harbour, Ireland using a combination of single particle mass spectrometry and quantitative semi-continuous measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 19, 9593-9613.
- Hegg, D. A. (2000): Impact of gas-phase HNO₃ and NH₃ on microphysical processes in atmospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 15, 2201-2204.
- Heinold, B., Tilgner, A., Jaeschke, W., Haunold, W., Knoth, O., Wolke, R. und Herrmann, H. (2005): Meteorological characterisation of the FEBUKO hill cap cloud experiments, Part II: Tracer experiments and flow characterisation with nested non-hydrostatic atmospheric models, *Atmos. Environ.*, 39, 4195-4207.
- Henning, S., Wex, H., Hennig, T., Kiselev, A., Snider, J. R., Rose, D., Dusek, U., Frank, G. P., Poschl, U., Kristensson, A., Bilde, M., Tillmann, R., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T. F., Walter, S., Schneider, J., Wennrich, C. und Stratmann, F. (2010): Soluble mass, hygroscopic growth, and droplet activation of coated soot particles during LACIS Experiment in November (LEXNo), *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 115.
- Henning, S., Dieckmann, K., Ignatius, K., Schäfer, M., Zedler, P., Harris, E., Sinha, B., van Pinxteren, D., Mertes, S., Birmili, W., Merkel, M., Wu, Z., Wiedensohler, A., Mentel, T. F., Wex, H. und Stratmann, F. (2013): Influence of Cloud Processing on CCN Activation Behavior in the Thuringian Forest, Germany during HCCT-2010, eingereicht bei ACP.
- Herrmann, H. und Wolke, R. (2005): Introduction to FEBUKO and MODMEP, *Atmos. Environ.*, 39, 23-24, 4167-4167.
- Herrmann, H., Wolke, R., Muller, K., Brüggemann, E., Gnauk, T., Barzagli, P., Mertes, S., Lehmann, K., Massling, A., Birmili, W., Wiedensohler, A., Wierprecht, W., Acker, K., Jaeschke, W., Kramberger, H., Svrčina, B., Bachmann, K., Collett, J. L., Galgon, D., Schwirn, K., Nowak, A., van Pinxteren, D., Plewka, A., Chemnitzer, R., Rud, C., Hofmann, D., Tilgner, A., Diehl, K., Heinold, B., Hinneburg, D., Knoth, O., Sehili, A. M., Simmel, M., Würzler, S., Majdik, Z., Mauersberger, G. und Müller, F. (2005): FEBUKO and MODMEP: Field measurements and modelling of aerosol and cloud multiphase processes, *Atmos. Environ.*, 39, 23-24, 4169-4183.
- Herrmann, H., Jaeschke, W. und Moeller, D. (2007): Chemistry in clouds, fog and precipitation, *Chemie in Unserer Zeit*, 41, 3, 254-265.
- Hinds, W. C. (1999): *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles* 2. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Hinz, K. P. und Spengler, B. (2007): Instrumentation, data evaluation and quantification in on-line aerosol mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 42, 7, 843-860.
- Hinz, K. P., Kaufmann, R. und Spengler, B. (1994): LASER-INDUCED MASS ANALYSIS OF SINGLE PARTICLES IN THE AIRBORNE STATE, *Anal. Chem.*, 66, 13, 2071-2076.

Hinz, K. P., Greweling, M., Drews, F. und Spengler, B. (1999): Data processing in on-line laser mass spectrometry of inorganic, organic, or biological airborne particles, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 10, 7, 648-660.

Hinz, K. P., Erdmann, N., Gruning, C. und Spengler, B. (2006): Comparative parallel characterization of particle populations with two mass spectrometric systems LAMPAS 2 and SPASS, *Int. J. Mass Spectrom.*, 258, 1-3, 151-166.

Hitzenberger, R., Berner, A., Kromp, R., Kasper-Giebl, A., Limbeck, A., Tscherwenka, W. und Puxbaum, H. (2000): Black carbon and other species at a high-elevation European site (Mount Sonnblick, 3106 m, Austria): Concentrations and scavenging efficiencies, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, D20, 24637-24645.

Huebert, B. J., Howell, S. G., Covert, D., Bertram, T., Clarke, A., Anderson, J. R., Lafleur, B. G., Seebaugh, W. R., Wilson, J. C., Gesler, D., Blomquist, B. und Fox, J. (2004): PELTI: Measuring the Passing Efficiency of an Airborne Low Turbulence Aerosol Inlet, *Aerosol Science and Technology*, 38, 803-826.

IPCC (2013): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Summary for Policymakers, Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report*, Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-P., Tignor, M. M. B., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, M. M., http://www.climatechange2013.org/images/uploads/WGI_AR5_SPM_brochure.pdf, letzter Zugriff: 30.12.2013.

Jacobson, M. Z. (2001): Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature*, 409, 6821, 695-697.

Jeong, C. H., McGuire, M. L., Godri, K. J., Slowik, J. G., Rehbein, P. J. G. und Evans, G. J. (2011): Quantification of aerosol chemical composition using continuous single particle measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 14, 7027-7044.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U. und Worsnop, D. R. (2009): Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science*, 326, 5959, 1525-1529.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. und Wilson, J. (2005): Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053-1123.

Kane, D. B. und Johnston, M. V. (2000): Size and composition biases on the detection of individual ultrafine particles by aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 23, 4887-4893.

Klimach, T. (2012): Chemische Zusammensetzung der Aerosole: Design und Datenauswertung eines Einzelpartikel-Laserablationsmassenspektrometers, Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.

Klimach, T. (2013): <http://www.staff.uni-mainz.de/klimach/isotop.xhtml>, letzter Zugriff: 30.12.2013

Klingebiel, M., Molleker, S., Weigel, R., Roth, A., Schmidt, L., Wendisch, M. und Borrmann, S. (2013): Evaluation of bimodal size distributions at the top of liquid water clouds in the arctic springtime atmosphere, in Vorbereitung für ACP.

Koehler, K. A., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., Popovicheva, O. B., Petters, M. D., Carrico, C. M., Kireeva, E. D., Khokhlova, T. D. und Shonija, N. K. (2009): Cloud condensation nuclei and ice nucleation activity of hydrophobic and hydrophilic soot particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 36, 7906-7920.

Köhler, H. (1936): The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets, *Transactions of the Faraday Society*, 32, 2, 1152-1161.

Korn, M. D. A., dos Santos, D. S. S., Welz, B., Vale, M. G. R., Teixeira, A. P., Lima, D. D. und Ferreira, S. L. C. (2007): Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels - A review, *Talanta*, 73, 1, 1-11.

Kraus, H. (2004): Die Atmosphäre der Erde: Eine Einführung in die Meteorologie, 3. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg.

Kulkarni, P., Baron, P. A. und Willeke, K. (2011): *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications* 3. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.

Kulmala, M., Laaksonen, A., Korhonen, P., Vesala, T., Ahonen, T. und Barrett, J. C. (1993): THE EFFECT OF ATMOSPHERIC NITRIC-ACID VAPOR ON CLOUD CONDENSATION NUCLEUS ACTIVATION, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 98, D12, 22949-22958.

Kulmala, M., Toivonen, A., Mattila, T. und Korhonen, P. (1998): Variations of cloud droplet concentrations and the optical properties of clouds due to changing hygroscopicity: A model study, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, D13, 16183-16195.

Laj, P., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Orsi, G., Berner, A., Kruisz, C., Wobrock, W., Hallberg, A., Bower, K. N., Gallagher, M. W., Beswick, K. M., Colvile, R. N., Choulaton, T. W., Nason, P. und Jones, B. (1997a): Experimental evidence for in-cloud production of aerosol sulphate, *Atmos. Environ.*, 31, 16, 2503-2514.

Laj, P., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Lind, J. A., Orsi, G., Preiss, M., Maser, R., Jaeschke, W., Seyffer, E., Helas, G., Acker, K., Wieprecht, W., Moller, D., Arends, B. G., Mols, J. J., Colvile, R. N., Gallagher, M. W., Beswick, K. M., Hargreaves, K. J., StoretonWest, R. L. und Sutton, M. A. (1997b): Cloud processing of soluble gases, *Atmos. Environ.*, 31, 16, 2589-2598.

Lawson, R. P., Baker, B. A., Schmitt, C. G. und Jensen, T. L. (2001): An overview of microphysical properties of Arctic clouds observed in May and July 1998 during FIRE ACE, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 106, D14, 14989-15014.

Lighty, J. S., Veranth, J. M. und Sarofim, A. F. (2000): Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 50, 9, 1565-1618.

Limbeck, A. und Puxbaum, H. (2000): Dependence of in-cloud scavenging of polar organic aerosol compounds on the water solubility, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 105, D15, 19857-19867.

Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B. und McMurry, P. H. (1995a): GENERATING PARTICLE BEAMS OF CONTROLLED DIMENSIONS AND DIVERGENCE .1. THEORY OF PARTICLE MOTION IN AERODYNAMIC LENSES AND NOZZLE EXPANSIONS, *Aerosol Science and Technology*, 22, 3, 293-313.

Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B. und McMurry, P. H. (1995b): GENERATING PARTICLE BEAMS OF CONTROLLED DIMENSIONS AND DIVERGENCE .2. EXPERIMENTAL EVALUATION OF PARTICLE MOTION IN AERODYNAMIC LENSES AND NOZZLE EXPANSIONS, *Aerosol Science and Technology*, 22, 3, 314-324.

Liu, P. S. K., Deng, R., Smith, K. A., Williams, L. R., Jayne, J. T., Canagaratna, M. R., Moore, K., Onasch, T. B., Worsnop, D. R. und Deshler, T. (2007): Transmission efficiency of an aerodynamic focusing lens system: Comparison of model calculations and laboratory measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, 41, 8, 721-733.

Mallina, R. V., Wexler, A. S., Rhoads, K. P. und Johnston, M. V. (2000): High speed particle beam generation: A dynamic focusing mechanism for selecting ultrafine particles, *Aerosol Science and Technology*, 33, 1-2, 87-104.

Martinsson, B. G., Frank, G., Cederfelt, S. I., Berg, O. H., Mentes, B., Papaspiropoulos, G., Swietlicki, E., Zhou, J. C., Flynn, M., Bower, K. N., Choulaton, T. W., Makela, J., Virkkula, A. und Van Dingenen, R. (2000): Validation of very high cloud droplet number concentrations in air masses transported thousands of kilometres over the ocean, *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 52, 2, 801-814.

- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M. C., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U., Mentel, T. F., Murphy, D. M., O'Dowd, C. D., Snider, J. R. und Weingartner, E. (2006): The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2593-2649.
- McNaughton, C. S., Clarke, A. D., Howell, S. G., Pinkerton, M., Anderson, B., Thornhill, L., Hudgins, C., Winstead, E., Dibb, J. E., Scheuer, E. und Maring, H. (2007): Results from the DC-8 Inlet Characterization Experiment (DICE): Airborne versus surface sampling of mineral dust and sea salt aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 41, 2, 136-159.
- Mertes, S., Lehmann, K., Nowak, A., Massling, A. und Wiedensohler, A. (2005a): Link between aerosol hygroscopic growth and droplet activation observed for hill-capped clouds at connected flow conditions during FEBUKO, *Atmos. Environ.*, 39, 23-24, 4247-4256.
- Mertes, S., Galgon, D., Schwirn, K., Nowak, A., Lehmann, K., Massling, A., Wiedensohler, A. und Wieprecht, W. (2005b): Evolution of particle concentration and size distribution observed upwind, inside and downwind hill cap clouds at connected flow conditions during FEBUKO, *Atmos. Environ.*, 39, 23-24, 4233-4245.
- Mertes, S., Otto, R., Birmili, W., Schneider, J., Roth, A., Van Pinxteren, D., Stratmann, F. und Herrmann, H. (2012): Physico-chemical analysis of cloud drop residues and interstitial particles sampled inside clouds within Hill Cap Cloud Thuringia (HCCT 2010), Posterpräsentation auf der European Aerosol Conference (EAC), Granada.
- Milford, C., Sutton, M. A., Allen, A. G., Karlsson, A., Davison, B. M., James, J. D., Rosman, K., Harrison, R. M. und Cape, J. N. (2000): Marine and land-based influences on atmospheric ammonia and ammonium over Tenerife, *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 52, 2, 273-289.
- Moffet, R. C. und Prather, K. A. (2009): In-situ measurements of the mixing state and optical properties of soot with implications for radiative forcing estimates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 106, 29, 11872-11877.
- Möhler, O., Stetzer, O., Schaefers, S., Linke, C., Schnaiter, M., Tiede, R., Saathoff, H., Kramer, M., Mangold, A., Budz, P., Zink, P., Schreiner, J., Mauersberger, K., Haag, W., Karcher, B. und Schurath, U. (2003): Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 211-223.
- Moore, K. F., Sherman, D. E., Reilly, J. E. und Collett, J. L. (2002): Development of a multi-stage cloud water collector Part 1: Design and field performance evaluation, *Atmos. Environ.*, 36, 1, 31-44.
- Möhler, O., Buttner, S., Linke, C., Schnaiter, M., Saathoff, H., Stetzer, O., Wagner, R., Kramer, M., Mangold, A., Ebert, V. und Schurath, U. (2005): Effect of sulfuric acid coating on heterogeneous ice nucleation by soot aerosol particles, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110, D11.

- Murphy, D. M. und Thomson, D. S. (1995): Laser Ionization Mass Spectroscopy of Single Aerosol Particles, *Aerosol Science and Technology*, 22, 237-249.
- Murphy, D. M., Thomson, D. S. und Mahoney, T. M. J. (1998): In situ measurements of organics, meteoritic material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers, *Science*, 282, 5394, 1664-1669.
- Murphy, D. M., Middlebrook, A. M. und Warshawsky, M. (2003): Cluster analysis of data from the Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry (PALMS) instrument, *Aerosol Science and Technology*, 37, 4, 382-391.
- Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Hudson, P. K., Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., Peltier, R. E., Sullivan, A., Thomson, D. S. und Weber, R. J. (2006): Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles, *J. Geophys. Res., D, Atmos.*, 111, D23, 1-15.
- Murphy, D. M. (2007a): The design of single particle laser mass spectrometers, *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 2, 150-165.
- Murphy, D. M., Hudson, P. K., Cziczo, D. J., Gallavardin, S., Froyd, K. D., Johnston, M. V., Middlebrook, A. M., Reinard, M. S., Thomson, D. S., Thornberry, T. und Wexler, A. S. (2007b): Distribution of lead in single atmospheric particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 12, 3195-3210.
- Neubauer, K. R., Johnston, M. V. und Wexler, A. S. (1997): On-line analysis of aqueous aerosols by laser desorption ionization, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 163, 1-2, 29-37.
- Ogren, J. A., Heintzenberg, J. und Charlson, R. J. (1985): INSITU SAMPLING OF CLOUDS WITH A DROPLET TO AEROSOL CONVERTER, *Geophys. Res. Lett.*, 12, 3, 121-124.
- Peters, T. M., Ott, D. und O'Shaughnessy, P. T. (2006): Comparison of the Grimm 1.108 and 1.109 portable aerosol spectrometer to the TSI 3321 aerodynamic particle sizer for dry particles, *Ann. Occup. Hyg.*, 50, 8, 843-850.
- Petters, M. D. und Kreidenweis, S. M. (2007): A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 8, 1961-1971.
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S. M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A. und Zhang, X. Y. (2013): Recommendations for reporting "black carbon" measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 16, 8365-8379.
- Phares, D. J., Rhoads, K. P., Wexler, A. S., Kane, D. B. und Johnston, M. V. (2001): Application of the ART-2a algorithm to laser ablation aerosol mass spectrometry of particle standards, *Anal. Chem.*, 73, 10, 2338-2344.

- Pöschl, U. (2005): Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects, *Angewandte Chemie-International Edition*, 44, 46, 7520-7540.
- Pöschl, U. (2011): Gas-particle interactions of tropospheric aerosols: Kinetic and thermodynamic perspectives of multiphase chemical reactions, amorphous organic substances, and the activation of cloud condensation nuclei, *Atmos. Res.*, 101, 3, 562-573.
- Posfai, M., Simonics, R., Li, J., Hobbs, P. V. und Buseck, P. R. (2003): Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 1. Compositions and size distributions of carbonaceous particles, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, D13.
- Pratt, K. A. und Prather, K. A. (2010): Aircraft measurements of vertical profiles of aerosol mixing states, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 115, 10.
- Pratt, K. A. und Prather, K. A. (2012): Mass spectrometry of atmospheric aerosols: Recent developments and applications. Part II: On-line mass spectrometry techniques, *Mass Spectrom. Rev.*, 31, 1, 17-48.
- Pratt, K. A., Mayer, J. E., Holecek, J. C., Moffet, R. C., Sanchez, R. O., Rebotier, T. P., Furutani, H., Gonin, M., Fuhrer, K., Su, Y. X., Guazzotti, S. und Prather, K. A. (2009a): Development and Characterization of an Aircraft Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer, *Anal. Chem.*, 81, 5, 1792-1800.
- Pratt, K. A., Hatch, L. E. und Prather, K. A. (2009b): Seasonal Volatility Dependence of Ambient Particle Phase Amines, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 14, 5276-5281.
- Pratt, K. A., Twohy, C. H., Murphy, S. M., Moffet, R. C., Heymsfield, A. J., Gaston, C. J., DeMott, P. J., Field, P. R., Henn, T. R., Rogers, D. C., Gilles, M. K., Seinfeld, J. H. und Prather, K. A. (2010): Observation of playa salts as nuclei in orographic wave clouds, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 115, 17.
- Pratt, K. A., Murphy, S. M., Subramanian, R., DeMott, P. J., Kok, G. L., Campos, T., Rogers, D. C., Prenni, A. J., Heymsfield, A. J., Seinfeld, J. H. und Prather, K. A. (2011): Flight-based chemical characterization of biomass burning aerosols within two prescribed burn smoke plumes, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 24, 12549-12565.
- Pruppacher, H. R. und Klett, J. D. (1997): *Microphysics of Clouds and Precipitation*, 2. Auflage, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Raes, F., Bates, T., McGovern, F. und Van Liedekerke, M. (2000): The 2nd Aerosol Characterization Experiment (ACE-2): general overview and main results, *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 52, 2, 111-125.
- Raja, S., Raghunathan, R., Yu, X. Y., Lee, T. Y., Chen, J., Kommalapati, R. R., Murugesan, K., Shen, X., Qingzhong, Y., Valsaraj, K. T. und Collett, J. L. (2008): Fog chemistry in the Texas-Louisiana Gulf Coast corridor, *Atmos. Environ.*, 42, 9, 2048-2061.

- Rebotier, T. P. und Prather, K. A. (2007): Aerosol time-of-flight mass spectrometry data analysis: A benchmark of clustering algorithms, *Anal. Chim. Acta*, 585, 1, 38-54.
- Rehbein, P. J. G., Jeong, C. H., McGuire, M. L., Yao, X. H., Corbin, J. C. und Evans, G. J. (2011): Cloud and Fog Processing Enhanced Gas-to-Particle Partitioning of Trimethylamine, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 10, 4346-4352.
- Reilly, P. T. A., Lazar, A. C., Gieray, R. A., Whitten, W. B. und Ramsay, J. M. (2000): The elucidation of charge-transfer-induced matrix effects in environmental aerosols via real-time aerosol mass spectral analysis of individual airborne particles, *Aerosol Science and Technology*, 33, 135-152.
- Reinard, M. S. und Johnston, M. V. (2008): Ion formation mechanism in laser desorption ionization of individual nanoparticles, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 19, 3, 389-399.
- Rose, D., Gunthe, S. S., Mikhailov, E., Frank, G. P., Dusek, U., Andreae, M. O. und Poschl, U. (2008): Calibration and measurement uncertainties of a continuous-flow cloud condensation nuclei counter (DMT-CCNC): CCN activation of ammonium sulfate and sodium chloride aerosol particles in theory and experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5, 1153-1179.
- Rose, D., Gunthe, S. S., Su, H., Garland, R. M., Yang, H., Berghof, M., Cheng, Y. F., Wehner, B., Achtert, P., Nowak, A., Wiedensohler, A., Takegawa, N., Kondo, Y., Hu, M., Zhang, Y., Andreae, M. O. und Poschl, U. (2011): Cloud condensation nuclei in polluted air and biomass burning smoke near the mega-city Guangzhou, China -Part 2: Size-resolved aerosol chemical composition, diurnal cycles, and externally mixed weakly CCN-active soot particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6, 2817-2836.
- Ross, K. E., Piketh, S. J., Bruintjes, R. T., Burger, R. P., Swap, R. J. und Annegarn, H. J. (2003): Spatial and seasonal variations in CCN distribution and the aerosol-CCN relationship over southern Africa, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, D13.
- Roth, A. (2009): Untersuchung des Einflusses der Laserwellenlänge in der Einzelpartikel-Laserablations-Aerosol-Massenspektrometrie, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- Russo, R. E., Mao, X. L., Liu, H. C., Gonzales, J. und Mao, S. S. (2002): Laser ablation in analytical chemistry - a review, *Talanta*, 57, 425-451.
- Sarnat, J. A., Schwartz, J. und Suh, H. H. (2001): Fine particulate air pollution and mortality in 20 US cities, *New England Journal of Medicine*, 344, 16, 1253-1254.
- Schade, G. W. und Crutzen, P. J. (1995): EMISSION OF ALIPHATIC-AMINES FROM ANIMAL HUSBANDRY AND THEIR REACTIONS - POTENTIAL SOURCE OF N₂O AND HCN, *J. Atmos. Chem.*, 22, 3, 319-346.

- Schmidt, L. (2013): Aufbereitung der VERDI-Lidarmessungen vom 10.5.2012, persönliche Mitteilung.
- Schneider, J. (2012): Abmessungen des verwendeten Diffusor-Einlasses während VERDI, persönliche Mitteilung.
- Schneider, J. (2013): abgeschätzte Konzentration von organischem Biomasseverbrennungsaerosol gemessen mit dem AMS anhand des Markers m/z 60, persönliche Mitteilung.
- Schneider, J. et al. (2013): In situ mass spectrometric analysis of cloud residual composition in orographic clouds during HCCT2010: Evidence for uptake of nitric acid in cloud droplets, in Vorbereitung für ACPD.
- Sedlak, D. L., Hoigne, J., David, M. M., Colville, R. N., Seyffer, E., Acker, K., Wiepercht, W., Lind, J. A. und Fuzzi, S. (1997): The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, UK, *Atmos. Environ.*, 31, 16, 2515-2526.
- Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N. (2006): *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Sellegrì, K., Laj, P., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S. und Putaud, J. P. (2003): Size-dependent scavenging efficiencies of multicomponent atmospheric aerosols in clouds, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 108, D11, 15.
- Sellegrì, K., Umann, B., Hanke, M. und Arnold, F. (2005): Deployment of a ground-based CIMS apparatus for the detection of organic gases in the boreal forest during the QUEST campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 357-372.
- Shields, L. G., Suess, D. T. und Prather, K. A. (2007): Determination of single particle mass spectral signatures from heavy-duty diesel vehicle emissions for PM_{2.5} source apportionment, *Atmos. Environ.*, 41, 18, 3841-3852.
- Sierau, B., Freutel, F., Roth, A., Schneider, J., Oehm, C., Möhler, O. und Mensah, A. A. (2012): Single particle mass spectrometry of bacteria – laboratory measurements as reference for the identification of ambient “bioaerosols”, Vortrag auf der European Aerosol Conference (EAC), Granada.
- Silva, P. J. und Prather, K. A. (2000): Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time-of-flight mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 72, 15, 3553-3562.
- Silva, P. J., Liu, D. Y., Noble, C. A. und Prather, K. A. (1999): Size and chemical characterization of individual particles resulting from biomass burning of local Southern California species, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 18, 3068-3076.
- Silva, P. J., Carlin, R. A. und Prather, K. A. (2000): Single particle analysis of suspended soil dust from Southern California, *Atmos. Environ.*, 34, 11, 1811-1820.

- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F. und Cass, G. R. (1999): Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, 33, 2, 173-182.
- Snyder, D. C., Schauer, J. J., Gross, D. S. und Turner, J. R. (2009): Estimating the contribution of point sources to atmospheric metals using single-particle mass spectrometry, *Atmos. Environ.*, 43, 26, 4033-4042.
- Sodeman, D. A., Toner, S. M. und Prather, K. A. (2005): Determination of single particle mass spectral signatures from light-duty vehicle emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 12, 4569-4580.
- Song, X. H., Hopke, P. K., Fergenson, D. P. und Prather, K. A. (1999): Classification of single particles analyzed by ATOFMS using an artificial neural network, ART-2A, *Anal. Chem.*, 71, 4, 860-865.
- Stachlewska, I. S., Neuber, R., Lampert, A., Ritter, C. und Wehrle, G. (2010): AMALi - the Airborne Mobile Aerosol Lidar for Arctic research, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6, 2947-2963.
- Struckmeier, C. (2013): Entwicklung und Charakterisierung einer Fluoreszenzdetektionseinheit für ein Einzelpartikel-Aerosolmassenspektrometer, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- Svenningsson, B., Hansson, H. C., Wiedensohler, A., Noone, K., Ogren, J., Hallberg, A. und Colvile, R. (1994): HYGROSCOPIC GROWTH OF AEROSOL-PARTICLES AND ITS INFLUENCE ON NUCLEATION SCAVENGING IN-CLOUD - EXPERIMENTAL RESULTS FROM KLEINER-FELDBERG, *J. Atmos. Chem.*, 19, 1-2, 129-152.
- Tilgner, A., Heinold, B., Nowak, A. und Herrmann, H. (2005): Meteorological characterisation of the FEBUKO hill cap cloud experiments, Part I: Synoptic characterisation of measurement periods, *Atmos. Environ.*, 39, 23-24, 4185-4194.
- Tilgner, A., Schöne, L., Bräuer, P., van Pinxteren, D., Hoffmann, E., Birmili, W., Mertes, S., Otto, R., Merkel, M., Weinhold, K., Deneke, H., Spindler, G., Haunold, W., Engel, A., Weber, A., Wiedensohler, A. und Herrmann, H. (2013): Critical assessment of meteorological conditions and flow connectivity during HCCT-2010, in Vorbereitung für ACPD.
- Tolocka, M. P., Lake, D. A., Johnston, M. V. und Wexler, A. S. (2004): Number concentrations of fine and ultrafine particles containing metals, *Atmos. Environ.*, 38, 20, 3263-3273.
- Topinka, J., Milcova, A., Schmuczerova, J., Krouzek, J. und Hovorka, J. (2013): Ultrafine particles are not major carriers of carcinogenic PAHs and their genotoxicity in size-segregated aerosols, *Mutation research*, 754, 1-2, 1-6.

- Trimborn, A., Hinz, K. P. und Spengler, B. (2002): Online analysis of atmospheric particles with a transportable laser mass spectrometer during LACE 98, *J. Geophys. Res.*, 107, LAC 13-11 - LAC 13-10.
- Trimborn, A. (2004): Massenspektrometrische on-line-Analytik von luftgetragenen Mikropartikeln, Doktorarbeit, Justus-Liebig Universität, Gießen.
- Twomey, S. und Warner, J. (1967): COMPARISON OF MEASUREMENTS OF CLOUD DROPLETS AND CLOUD NUCLEI, *J. Atmos. Sci.*, 24, 6, 702-&.
- Twomey, S. (1974): POLLUTION AND PLANETARY ALBEDO, *Atmos. Environ.*, 8, 12, 1251-1256.
- Vogt, R., Kirchner, U., Scheer, V., Hinz, K. P., Trimborn, A. und Spengler, B. (2003): Identification of diesel exhaust particles at an Autobahn, urban and rural location using single-particle mass spectrometry, *J. Aerosol. Sci.*, 34, 3, 319-337.
- von der Weiden, S.-L., Drewnick, F. und Borrmann, S. (2009): Particle Loss Calculator – a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems, *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 479-494.
- Weimer, S. (2008): Particle emission traffic and wood combustion and its impact on spatial distributions of submicron particulate matter, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
- Wendisch, M. und Brenguier, J.-L. (2013): Airborne Measurements for Environmental Research: Methods and Instruments, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Wenzel, R. J. und Prather, K. A. (2004): Improvements in ion signal reproducibility obtained using a homogeneous laser beam for on-line laser desorption/ionization of single particles, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18, 13, 1525-1533.
- Wobrock, W., Schell, D., Maser, R., Jaeschke, W., Georgii, H. W., Wieprecht, W., Arends, B. G., Mols, J. J., Kos, G. P. A., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Orsi, G., Berner, A., Solly, I., Krusiz, C., Svenningsson, I. B., Wiedensohler, A., Hansson, H. C., Ogren, J. A., Noone, K. J., Hallberg, A., Pahl, S., Schneider, T., Winkler, P., Winiwarter, W., Colvile, R. N., Choularton, T. W., Flossmann, A. I. und Borrmann, S. (1994): THE KLEINER-FELDBERG CLOUD EXPERIMENT 1990 - AN OVERVIEW, *J. Atmos. Chem.*, 19, 1-2, 3-35.
- Zelenyuk, A. und Imre, D. (2005): Single particle laser ablation time-of-flight mass spectrometer: An introduction to SPLAT, *Aerosol Science and Technology*, 39, 6, 554-568.
- Zelenyuk, A., Cabalo, J., Baer, T. und Miller, R. E. (1999): Mass spectrometry of liquid aniline aerosol particles by IR/UV laser irradiation, *Anal. Chem.*, 71, 9, 1802-1808.
- Zelenyuk, A., Imre, D., Cai, Y., Mueller, K., Han, Y. P. und Imrich, P. (2006): SpectraMiner, an interactive data mining and visualization software for single particle mass spectroscopy: A laboratory test case, *Int. J. Mass Spectrom.*, 258, 1-3, 58-73.

Zelenyuk, A., Yang, J., Choi, E. und Imre, D. (2009): SPLAT II: An Aircraft Compatible, Ultra-Sensitive, High Precision Instrument for In-Situ Characterization of the Size and Composition of Fine and Ultrafine Particles, *Aerosol Science and Technology*, 43, 5, 411-424.

Zelenyuk, A., Imre, D., Earle, M., Easter, R., Korolev, A., Leitch, R., Liu, P., Macdonald, A. M., Ovchinnikov, M. und Strapp, W. (2010): In Situ Characterization of Cloud Condensation Nuclei, Interstitial, and Background Particles Using the Single Particle Mass Spectrometer, SPLAT II, *Anal. Chem.*, 82, 19, 7943-7951.

Zhang, G. H., Bi, X. H., Chan, L. Y., Li, L., Wang, X. M., Feng, J. L., Sheng, G. Y., Fu, J. M., Li, M. und Zhou, Z. (2012): Enhanced trimethylamine-containing particles during fog events detected by single particle aerosol mass spectrometry in urban Guangzhou, China, *Atmos. Environ.*, 55, 121-126.

