

**Analyse der chemischen
Zusammensetzung von Eis- und
Wolkenresiduen mittels Einzelpartikel-
Massenspektrometrie und
Charakterisierung von Aerosolpartikeln
aus anthropogenen und natürlichen
Quellen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

Susan Schmidt

geboren in Berlin

Mainz, Dezember 2015

Zusammenfassung

Aerosolpartikel haben einen großen Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde, da sie diesen auf zweierlei Weise beeinflussen können: direkt und indirekt. Unter dem direkten Einfluss versteht man Streuung, Absorption oder Emission von Sonnen- und Wärmestrahlung durch die Aerosolpartikel selber. Der indirekte Einfluss beruht auf der Wirkung der Partikel als Eis- oder Wolkenkondensationskeim. Die Fähigkeit, als Wolkenkondensationskeim bzw. Eiskeim zu dienen, ist einerseits von der Größe und andererseits von der chemischen Zusammensetzung (insbesondere der Löslichkeit) abhängig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde während zwei Feldmesskampagnen (ACRIDICON-Zugspitze Kampagne 2012 und INUIT-JFJ Kampagne 2013) eine größen aufgelöste Analyse der chemischen Zusammensetzung von Eis- und Wolkenresiduen im Vergleich zum Hintergrundaerosol mithilfe des Einzelpartikel-Massenspektrometers ALABAMA (Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer) durchgeführt. Zur Extraktion der Residuen aus den Wolken wurde das Massenspektrometer mit einem virtuellen Gegenstromimpaktor (CVI) kombiniert. Zusätzlich wurden zur genaueren Charakterisierung von atmosphärisch relevanten Aerosolpartikeln zwei umfangreiche Laborstudien durchgeführt.

Zur Charakterisierung der Aerosolpartikel wurden verschiedene Partikeltypen natürlichen und anthropogenen Ursprungs im Hinblick auf ihr spezifisches Fragmentierungsmuster untersucht, deren resultierenden partikeltypischen Markerpeaks im Folgenden auf unbekannte Aerosolzusammensetzungen Anwendung finden sollen.

Die Ergebnisse der Klassifizierung der partikelspezifischen Markerpeaks wurden auf die Datensätze der ACRIDICON-Zugspitze Kampagne und der INUIT-JFJ Kampagne angewendet. Bei der ACRIDICON-Zugspitze Kampagne lag der Fokus auf der Analyse der Wolkenresiduen und bei der INUIT-JFJ Kampagne wurden neben dem Hintergrundaerosol Eisresiduen analysiert. Die Ergebnisse aus beiden

Feldmesskampagnen haben gezeigt, dass das Hintergrundaerosol von gealtertem Material dominiert wird, welches sich durch das Vorhandensein von sekundärem organischem und anorganischem Material auszeichnet. In Übereinstimmung mit vorangegangenen theoretischen und experimentellen Studien konnte gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung von Wolkenresiduen von leicht löslichem, sekundären anorganischen Material (Sulfat- und Nitratverbindungen) dominiert wird, wohingegen bei Eisresiduen primäre Substanzen, wie Biopartikel, Staub und Seesalz überwiegen.

Abstract

Aerosol particles have a high impact on the solar radiation budget, because they can influence it in two different ways: an indirect and a direct effect. The direct effect describes the scattering, absorption and emission of solar and terrestrial radiation by aerosol particles themselves. The indirect effect is that aerosol particles can act as ice nucleating or cloud condensation particles. The ability of particles to act as cloud condensation nuclei or ice nucleating particles depends, on the one hand, on the size of the particles and, on the other hand, on the chemical composition (especially the solubility).

Within this work, a size dependent analysis of the chemical composition of ice and cloud residuals in comparison to the background aerosol was done using the single particle mass spectrometer ALABAMA (Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer) during two field measurement campaigns (ACRIDICON-Zugspitze campaign 2012 and INUIT-JFJ campaign 2013). For the extraction of the residuals from the cloud, the mass spectrometer was connected with a counterflow virtual impactor (CVI). Additionally, two extensive laboratory studies were done to characterize atmospherically relevant aerosol particles. Therefore, different particle types of natural or anthropogenic origin were studied with respect to their specific fragmentation patterns. Hereinafter, the resulting characteristic markerpeaks of each particle type will be applied to unknown aerosol compositions.

The results of the classification of the characteristic markerpeaks have been applied to the data sets of the ACRIDICON-Zugspitze campaign and the INUIT-JFJ campaign. The aim of the ACRIDICON-Zugspitze campaign was the analysis of cloud residuals and during the INUIT-JFJ campaign ice residuals were measured in comparison to the background aerosol particles. Both field campaigns show that the background aerosol particles are dominated by aged material, which is characterized by the presence of secondary organic and inorganic material. According to previous theoretical and experimental studies the chemical composition of the cloud residuals is dominated by easily soluble, secondary material (sulfate and nitrate

compounds), whereas ice residuals are predominantly of primary material, like biological particles, dust and sea salt.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Klimarelevante Einflüsse von Aerosolpartikeln	3
1.2.1 Wolkenkondensationskeime (CCN).....	4
1.2.2 Eiskeime	7
1.2.3 Mischphasenwolken.....	9
2 Messtechnik	13
2.1 Einzelpartikel-Massenspektrometer (ALABAMA)	13
2.1.1 Größenkalibrierung des ALABAMAs.....	18
2.2 Einlasssysteme für CPR- und IPR-Messungen	20
2.2.1 Sammeln von Eisresiduen (IPR).....	20
2.2.2 Sammeln von Wolkenresiduen	25
3 Auswertung der Massenspektren	27
3.1 Einteilung der Massenspektren (Clustering).....	27
3.2 Identifizierung der Partikeltypen	35
4 Laborstudien	37
4.1 Laborstudie zur Charakterisierung organischen Aerosols	37
4.1.1 Aerosolgenerierung.....	38
4.1.2 Ergebnisse der Laborstudien am MPIC	47
4.2 FIN01-Messkampagne an der AIDA	56
4.2.1 Bestimmung partikelspezifischer Markerpeaks.....	59
4.2.2 Identifizierung einzelner Partikeltypen in Mischungen und Beschichtungen	65
4.2.2.1 Differenzierung von Mischpartikeln.....	66
4.2.2.2 Identifizierung von Coatings	73
4.2.3 Blind-Experiment.....	77

4.3	Zusammenfassung der Laborstudien	83
5	Feldmessungen.....	87
5.1	Analyse von Eisresiduen und Hintergrundaerosol auf dem Jungfrauoch	87
5.1.1	Auswerteverfahren	92
5.1.2	Klassifizierung der Wolkenperioden	97
5.1.3	Ergebnisse	97
5.1.3.1	Chemische Zusammensetzung der IPR und potentielle Quellen	98
5.1.3.2	Variabilität der Eisresiduen aus verschiedenen Wolkenereignissen	101
5.1.3.3	Vergleich von Hintergrundaerosol und IPR.....	106
5.1.3.4	Einfluss der Luftmassenherkunft auf das Hintergrundaerosol	108
5.1.3.5	Größenverteilung der IPR und des Hintergrundaerosols.....	111
5.1.3.6	Genauere Klassifizierung der Partikeltypen.....	117
5.1.4	Zusammenfassung	124
5.2	Analyse von Wolkenresiduen und Hintergrundaerosol auf der Zugspitze	127
5.2.1	Ergebnisse	131
5.2.1.1	Vergleich der Hintergrundaerosolmessungen	135
5.2.1.2	Wolkenpartikel: CPR vs. interstitielles Aerosol	138
5.2.1.3	Vergleich von Hintergrundaerosol und CPR.....	142
5.2.1.4	Vergleich mit vorangegangenen CPR-Messungen	145
5.2.2	Zusammenfassung	147
5.3	Gegenüberstellung von Eisresiduen (IPR) und Wolkenresiduen (CPR).....	149
6	Zusammenfassung und Ausblick	153
	Anhang	157
	A: Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	157
	B1: Laborstudie MPIC.....	163
	B2: Laborstudie AIDA	176
	C1: INUIT-JFJ Kampagne.....	184
	C2: ACRIDICON-Zugspitze Kampagne.....	188
	Literaturverzeichnis	191
	Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen	208

Konferenzbeiträge 209

Danksagung Fehler! Textmarke nicht definiert.

Lebenslauf Fehler! Textmarke nicht definiert.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Aerosole, Suspensionen aus flüssigen oder festen Partikeln in einem Gas, haben in Abhängigkeit ihrer Größe und chemischen Zusammensetzung einen erheblichen Einfluss auf das Klima und die Gesundheit von Lebewesen (u.a. Donaldson et al., 2003; Pöschl, 2005; Schleicher et al., 2011 und Referenzen darin). Mit einem Partikeldurchmesser von wenigen Nanometern bis einigen hundert Mikrometern (Hinds, 1999) beträgt ihre Verweildauer in der Atmosphäre, in Abhängigkeit ihrer Größe und den meteorologischen Bedingungen, nur wenige Stunden bis zu einigen Wochen. Ultrafeine Partikel (< 100 nm) können in Abhängigkeit ihrer Größe unterschiedlich tief in die Lunge eindringen und dort Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen hervorrufen (Oberdörster et al., 2005). Welchen Einfluss Aerosolpartikel allerdings auf den Strahlungshaushalt der Erde haben, ist mit großen Unsicherheiten verbunden (IPCC, 2014; nähere Erklärungen dazu in Abschnitt 1.2).

Abgesehen von den gesundheitlichen Aspekten können Aerosolpartikel das Klima indirekt oder direkt beeinflussen (Lohmann and Feichter, 2005) indem sie sowohl Sonnenstrahlung als auch Wärmestrahlung streuen, absorbieren und emittieren (direkter Effekt). Indirekt beeinflussen Aerosolpartikel das Klima dadurch, dass sie als Wolkenkondensationskeime (CCN = cloud condensation nuclei) oder Eiskeime (INP = ice nucleating particles) fungieren und somit die Häufigkeit der Wolkenbildung und die Eigenschaften von Wolken ändern. Wolkentropfen und Eispartikel werden in der Atmosphäre durch Kondensation von übersättigtem Wasserdampf auf Aerosolpartikeln gebildet, wobei die einen die Fähigkeit besitzen flüssige Wolkentropfen zu bilden (CCN), während die anderen wiederum die Eisbildung initiieren (INP) (Andreae and Rosenfeld, 2008).

Im Gegensatz zu der Bildung von Wolkentröpfchen ist die Eiskeimbildung und damit zusammenhängend die Frage, welche chemischen und physikalischen Eigenschaften

ein Aerosolpartikel haben muss, um als Eiskeim zu fungieren, noch nicht vollständig erforscht. Zu diesem Zweck wurde die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderte Forschungsgruppe INUIT (Ice Nuclei research UNIT) ins Leben gerufen. Diese Gruppe setzt sich aus verschiedenen deutschen Forschungsinstituten und Universitäten zusammen und hat sich zum Ziel gesetzt, die heterogene Eisbildung in der Atmosphäre vor allem in Mischphasenwolken (Mischung aus unterkühlten Tröpfchen und Eispartikeln) mittels Labor- und Feldstudien zu erforschen und damit die chemischen und mikrophysikalischen Eigenschaften von atmosphärisch relevanten Eiskeimen zu charakterisieren.

Ziel dieser Arbeit war es die chemische Zusammensetzung von INP bzw. IPR (Ice particle residuals = verbleibendes, aktiviertes Partikel, nachdem das Eis verdampft wurde) in Mischphasenwolken zu untersuchen. Zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der INP/IPR wurde das Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA (Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer; Brands et al., 2011) in Verbindung mit einem virtuellem Gegenstromimpaktor (CVI = counterflow virtual impactor; Cziczo et al., 2003; Mertes et al., 2007) verwendet.

Organisches Material ist für die Eiskeimbildung von großer Bedeutung (DeMott et al., 2003a; Cziczo et al., 2004b) und ist zudem ein großer Bestandteil des atmosphärischen Aerosols, weshalb im Rahmen einer Laborstudie verschiedene organische Substanzen anhand ihres Fragmentierungsmusters mithilfe des ALABAMAs charakterisiert wurden. Zusätzlich diente eine an der AIDA durchgeführte Messkampagne zur weiteren Charakterisierung von atmosphärisch relevantem mineralischem (Mineral- und Bodenstäube) und organischem Aerosol. Die in den Laborstudien gewonnenen Ergebnisse wurden anschließend auf die Ergebnisse aus zwei Feldstudien, die ACRIDICON-Zugspitze Kampagne und die INUIT-Jungfraujoch Kampagne, angewandt.

1.2 Klimarelevante Einflüsse von Aerosolpartikeln

Aerosolpartikel können primären und sekundären Ursprungs sein. Primäre Aerosolpartikel werden direkt aus natürlichen oder anthropogenen Quellen in die Atmosphäre emittiert, wohingegen sekundäre Aerosolpartikel erst durch Gas- oder Flüssigphasenreaktionen in der Atmosphäre gebildet werden. Sowohl natürliches als auch anthropogen verursachtes Aerosol hat einen großen Einfluss auf das Klima (direkter und indirekter Effekt). Einige Aerosolpartikel können aufgrund ihrer chemischen und mikrophysikalischen Eigenschaften das Klima indirekt beeinflussen, da sie als CCN oder INP die Wolkenbildung initiieren (Abb. 1.1). Wolken sind für den Strahlungshaushalt der Erde von großer Bedeutung, und in Abhängigkeit vom Wolkentyp haben diese einen unterschiedlichen Einfluss. Tiefliegende Wolken streuen die Sonnenstrahlung und haben somit einen kühlenden Effekt auf die Erdoberfläche (Kühleffekt ca. -48 W/m^2), wohingegen hohe Eiswolken aufgrund ihrer hohen Transparenz gegenüber Sonnenstrahlung eine ähnliche Wirkung auf die Erdoberfläche haben wie der Treibhauseffekt. Sie absorbieren und emittieren thermische Strahlung (Erwärmung um ca. $+30 \text{ W/m}^2$), wodurch der Gesamteffekt (Differenz aus beiden Effekten) von Wolken auf die Erdoberfläche kühlend ist (ca. -18 W/m^2) (Feichter et al., 2007). Kleine klimainduzierte Änderungen der makro- (Bedeckung, Struktur und Phase) und mikrophysikalischen (Tropfengröße und Phase) Eigenschaften der Wolken haben signifikante Auswirkungen auf das Klima (Lohmann and Feichter, 2005). Das Ansteigen der CCN- oder INP-Konzentration in der Atmosphäre kann verschiedene Effekte zur Folge haben (Pöschl, 2005). Eine höhere Anzahl an Aerosolpartikeln und die daraus resultierenden kleineren Wolkentröpfchen würden mehr Sonnenstrahlung reflektieren (Twomey-Effekt). Weiterhin verringern kleinere Wolkenpartikel die Niederschlagseffizienz (Einfluss auf die Lebenszeit der Wolken) und verhindern das Gefrieren (thermodynamischer Effekt). Eine höhere Anzahl an Eiskeimen würde dagegen die Niederschlagseffizienz erhöhen (Vereisungseffekt).

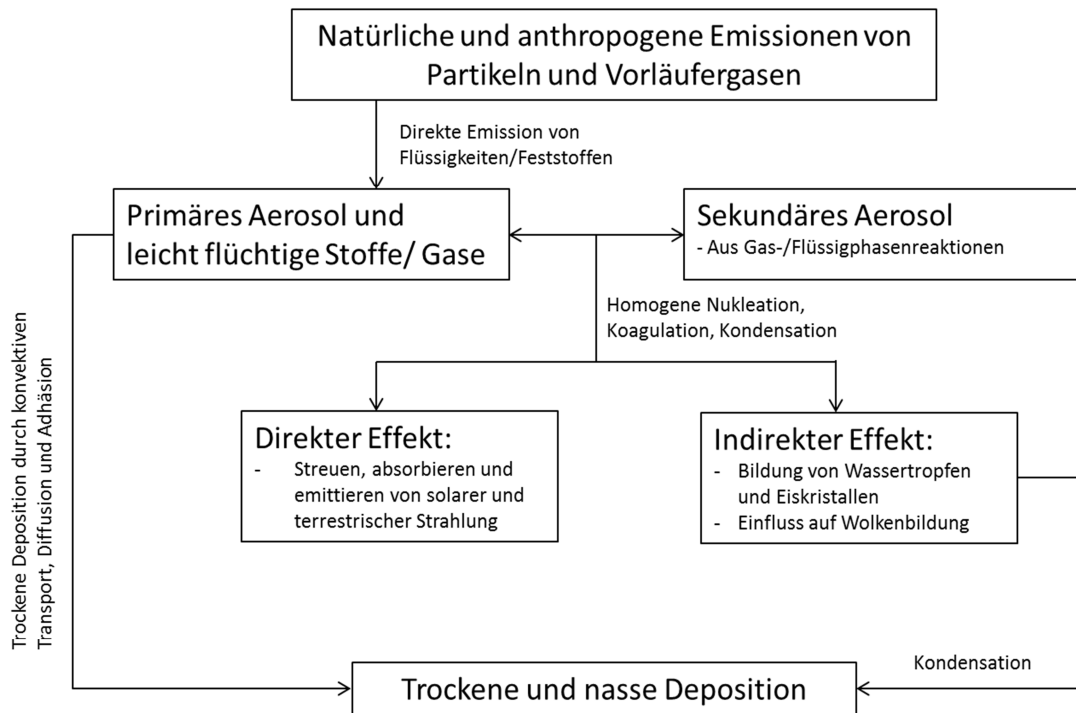


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Aerosolpartikel von der Quelle bis zur Deposition.

1.2.1 Wolkenkondensationskeime (CCN)

Ob ein Aerosolpartikel als CCN dient, ist vor allem von dessen Größe, seiner chemischen Zusammensetzung (z.B. Gunthe et al., 2009; Henning et al., 2010; Rose et al., 2011), der Löslichkeit, von seiner Benetzbarkeit und von der Wasserdampfsättigung in der Atmosphäre abhängig. Eine hohe Benetzbarkeit begünstigt die Tröpfchenbildung auf der Partikeloberfläche und führt zu einem Anwachsen der Partikel auch bei einer niedrigen Wasserdampfsättigung (Wallace and Hobbs, 2006). Damit sich ein Tropfen mit sehr kleinem Krümmungsradius durch homogene Nukleation (Zusammenschluss von Wassermolekülen in Abwesenheit von geeigneten Kondensationskeimen) bilden kann, ist eine Sättigungsrate (der tatsächliche Dampfdruck geteilt durch den Dampfdruck im Gleichgewicht über einer flachen Oberfläche) von 3,5 – 8 des Wasserdampfes erforderlich (Andreae and Rosenfeld, 2008). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass der Dampfdruck über

einer gekrümmten Oberfläche größer ist als über einer flachen Oberfläche (Kelvin-Effekt). Solch hohe Übersättigungen werden in der realen Atmosphäre nie erreicht. Zudem bestehen die Tropfen in der Atmosphäre nicht aus reinem Wasser, sondern sind wässrige Lösungen aus verschiedenen chemischen Substanzen. Das Vorhandensein von Aerosolpartikeln erleichtert die Kondensation von Wasserdampf (heterogene Nukleation), weil der Dampfdruck über einer Lösung kleiner ist als über reinem Wasser (Raoult-Effekt). Das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und Tropfen unter Berücksichtigung der Reduktion des Sättigungsdampfdruckes aufgrund des Lösungs- und Krümmungseffektes an Tropfen, wird durch die Köhler-Theorie beschrieben (Gleichung 1.1; Köhler, 1936; Seinfeld and Pandis, 2006). Diese bildet sich aus dem Verhältnis des Wasserdampfdruckes über der Oberfläche eines Tropfens einer wässrigen Lösung $p_W(D_p)$ mit dem Partikeldurchmesser D_p und dem Wasserdampfdruck p^0 .

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

$$\text{mit } A = \frac{4M_W\sigma_W}{RT\rho_W} \text{ und } B = \frac{6n_sM_W}{\pi\rho_W}$$

Wobei der Krümmungseffekt A von der molaren Masse des Wassers M_W , der Oberflächenspannung des Wassers σ_W , sowie der allgemeinen Gaskonstante $R = 8,314 \frac{J}{K \cdot mol^{-1}}$, der Temperatur T und der Dichte von Wasser ρ_W abhängig ist. Der Lösungseffekt B ist abhängig von der Stoffmenge der gelösten Substanz n_s , der molaren Masse M_W und der Dichte des Wassers ρ_W .

Wässrige Lösungen können im Gegensatz zu reinen Wassertropfen in einem stabilen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung existieren (Abb. 1.2). Ein Tropfen auf der Köhler-Kurve befindet sich in einem stabilen Gleichgewicht mit seiner Umgebung, wenn der Partikeldurchmesser kleiner als der kritische Partikeldurchmesser D_{krit} ist. Die Köhler-Theorie besagt, dass die Bildung von Wolkentropfen darauf basiert, dass für jedes trockene, lösliche Partikel eine

kritische Übersättigung S_{krit} existiert an welcher der Unterschied zwischen Raoult- und Kelvin-Effekt maximal wird. An diesem Punkt führt jede kleinste Zunahme der Tropfengröße zu einem spontanen Wachstum zu einem Wolkentropfen, da der Kelvin-Effekt mit Zunahme des Wolkentropfens abnimmt. Ist die Wasserdampfsättigung der Umgebung größer als S_{krit} verdampfen die Partikel bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist.

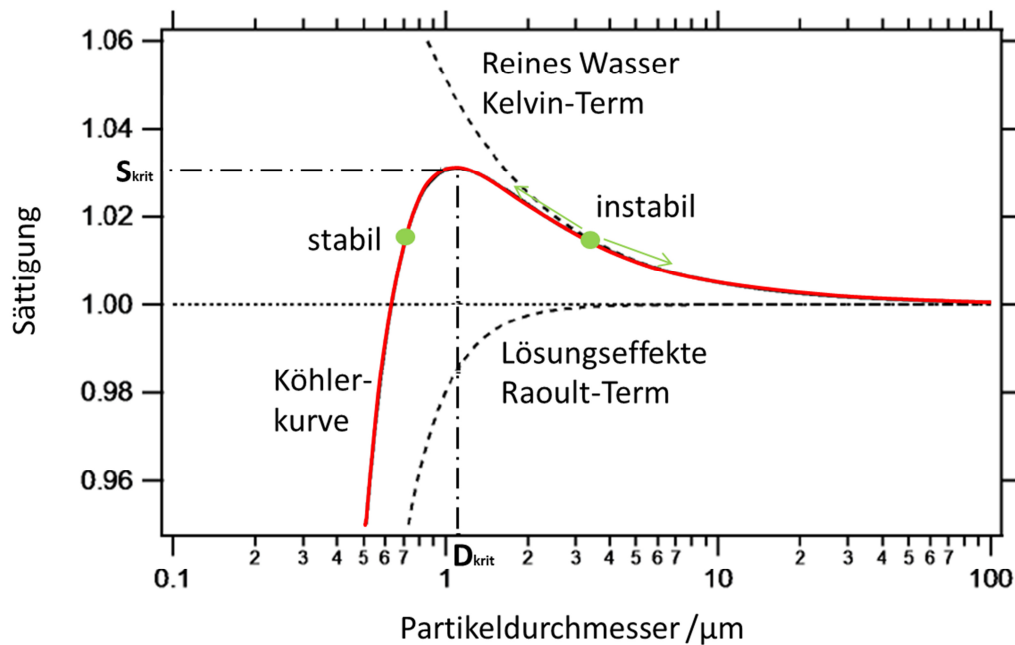


Abbildung 1.2: Köhler-Kurve einschließlich Kelvin- und Raoult-Term.

Die Partikelgröße hat nachweislich den größten Einfluss auf die Fähigkeit eines Partikels als CCN zu fungieren, da sich das Maß der Löslichkeit mit der dritten Potenz des Partikeldurchmessers ändert, aber nur linear mit der löslichen Fraktion (Dusek et al., 2006a; Zelenyuk et al., 2010). Partikel gleicher Größe mit unterschiedlichen Anteilen an gelösten, chemischen Komponenten zeigen eine deutliche Variation bezüglich der CCN-Aktivierung und dem damit verbundenen Anwachsen zu einem Tropfen (Dusek et al., 2006a). Je höher der Anteil an löslicher Substanz, desto höher ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Partikel CCN-

aktiv ist (Gunthe et al., 2009; Henning et al., 2010; Rose et al., 2011). Für anorganische Salze, wie Natriumchlorid (NaCl) und Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) wurde eine gute CCN-Aktivität nachgewiesen (Cruz and Pandis, 1997; Rose et al., 2008). Im Vergleich dazu sind organische Substanzen weniger CCN-aktiv, da sie zum Beispiel durch die Bildung eines hydrophoben Oberflächenfilms die CCN-Aktivität beeinflussen können (Kanakidou et al., 2005). Hingegen wirken hydrophile, lösliche organische Substanzen mit einer geringen molaren Masse (z.B. Levoglucosan, Saccharide oder kurzkettige Mono- und Dicarboxylsäuren) ähnlich wie anorganische Substanzen (Peng et al., 2001; Chan et al., 2005; Koehler et al., 2006; Rosenorn et al., 2006).

1.2.2 Eiskeime

Aufgrund ihres Einflusses auf den Lebenszyklus von Wolken und somit auf Niederschlag und den Strahlungshaushalt der Erde, ist die Eisbildung in Mischphasenwolken ein wichtiges Thema in der Atmosphärenforschung (Lohmann and Feichter, 2005). Eis kann sich in der Atmosphäre auf zwei unterschiedlichen Wegen bilden: homogen und heterogen. Die spontane Bildung von Eis innerhalb eines Tropfens bei Temperaturen von ungefähr -37 °C ohne Anwesenheit eines Katalysators wird homogene Eisbildung genannt (Cantrell and Heymsfield, 2005). Beim Vorhandensein eines Katalysators, der die Eisbildung bei Temperaturen oberhalb von -37 °C initiiert, wird von heterogener Eisbildung gesprochen. Diese Katalysatoren werden Eiskeime genannt. Es gibt vier verschiedene Wege, wie sich Eis in der Atmosphäre heterogen bilden kann (Pruppacher and Klett, 2010): Depositions-, Kondensations-, Immersions- und Kontaktgefrieren (Abb. 1.3). Beim Depositionsgefrieren wird der Wasserdampf ($T < 0$ °C) direkt von der Gasphase auf die Oberfläche des INP absorbiert und bei ausreichend niedriger Temperatur bildet sich Eis. Dafür muss die Umgebungsluft hinsichtlich Eis mit Wasser gesättigt sein. Wenn die Sättigung erreicht bzw. überschritten wurde, setzt das Kondensationsgefrieren ein. Dabei fungieren die Aerosolpartikel ($T < 0$ °C) als CCN,

die einen Tropfen bilden, welcher während der Kondensationsphase gefriert. Beim Immersionsgefrieren hingegen versinkt der INP in einem Tropfen ($T > T_{\text{gefrieren}}$) und die Eisbildung beginnt, sobald die Temperatur des Tropfens unter die Gefriertemperatur sinkt. Kontaktgefrieren wird die Art der Eisbildung genannt, bei welcher der Eiskeim die Eisbildung initiiert, sobald dieser in Kontakt mit einem unterkühlten Tröpfchen kommt. Da die heterogene Eisbildung vor der homogenen Eisbildung einsetzt, können die Eispartikel, welche durch INP gebildet wurden, schneller anwachsen und wahrscheinlich früher zu Niederschlag führen (DeMott et al., 1998).

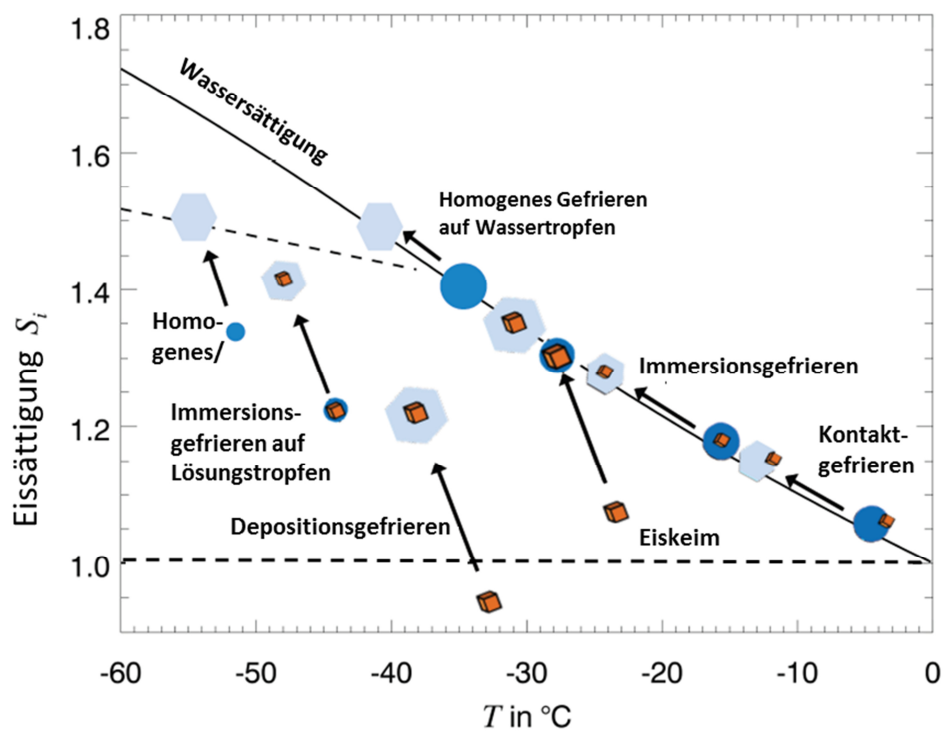


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der verschiedenen Nukleationsmodi. Modifiziert nach Hoose and Möhler (2012).

Aufgrund der geringen Anzahlkonzentration der Partikel, die in Abhängigkeit ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften als INP dienen können, ist die Eiskeimbildung sehr selektiv. Nur eins von 10^5 atmosphärischen Aerosolpartikeln (Rogers et al., 1998; DeMott et al., 2010) hat die Eigenschaft in der Atmosphäre als

Eiskeim zu fungieren. Zu den Eigenschaften gehören (Pruppacher and Klett, 2010): Wasserunlöslichkeit, eine spezifische Größe (0,1 – 15 μm), die Existenz einer „eisaktiven Stelle“ (Sullivan et al., 2010) und die richtigen chemischen Bindungen und kristallografischen Eigenschaften.

Während zahlreicher Labor- und Feldstudien wurde festgestellt, dass einige Mineralstäube aufgrund ihrer Häufigkeit zu den wichtigsten Eiskeimen gehören (z.B. DeMott et al., 2003a; DeMott et al., 2003b; Cantrell and Heymsfield, 2005; Kamphus et al., 2010; Hoose et al., 2010; Hartmann et al., 2011; Murray et al., 2011; Hoose and Möhler, 2012; Murray et al., 2012; Atkinson et al., 2013; Diehl et al., 2014). Biologische Partikel, wie Sporen, Bakterien oder Pollen (z.B. Diehl et al., 2001; von Blohn et al., 2005; Möhler et al., 2007; Pratt et al., 2009; Prenni et al., 2009; Diehl and Wurzler, 2010) sind hingegen die effizientesten Eiskeime (Hoose et al., 2010). Außerdem wurden bei Ruß (z.B. Cozic et al., 2008a; Pratt and Prather, 2010; Pratt et al., 2010), bleihaltigen Partikeln (z.B. Cziczo et al., 2009; Ebert et al., 2011), effloreszierenden Salzen (z.B. Abbatt et al., 2006; Wise et al., 2012), Seesalz (Wilson et al., 2015) und glasartigen organischen Materialien (z.B. Froyd et al., 2010; Murray et al., 2010) gute Eiskeimfähigkeiten nachgewiesen.

1.2.3 Mischphasenwolken

Wolken haben einen wesentlichen Einfluss auf den Wasserhaushalt der Erde, das Wettergeschehen und das Klima. Wolken entstehen sobald die relative Feuchte in einer Luftmasse einen Wert von 100 % erreicht, was überwiegend beim Abkühlen der Luftmassen geschieht, während diese aufsteigen (Curtius and Bingemer, 2008). Zunächst bilden sich einige Mikrometer kleine flüssige Wolkentröpfchen, welche schließlich um ein Vielfaches ihrer Größe anwachsen müssen um als Regentropfen aus der Wolke auf die Erdoberfläche zu fallen. Dies ist aber nur selten der Fall, da diese Wolken meistens wieder verdampfen. Es regnet in etwa nur jede zehnte Wolke aus (Möhler et al., 2007).

In den gemäßigten Breitengraden sind vor allem die Eispartikel für die Entstehung von Niederschlag verantwortlich (Abb. 1.4). Nur Eispartikel können in den Wolken zu einer Größe anwachsen bei der sie schwer genug sind um als Niederschlag aus der Wolke zu fallen. Für die Entstehung dieser Eispartikel sind Eiskeime von existenzieller Bedeutung (Abschnitt 1.2.2). Dabei ist das Zusammenspiel von unterkühlten flüssigen Tröpfchen und Eispartikeln, welche bei Temperaturen zwischen -35 °C und 0 °C nebeneinander koexistieren können (Hutchison et al., 1997; Giraud et al., 2001), von wesentlicher Relevanz. Die Wolken, in denen unterkühlte flüssige Tröpfchen als auch Eiskristalle gleichzeitig vorkommen, heißen Mischphasenwolken.

Die unterkühlten flüssigen Tröpfchen verdampfen, da bei gleicher Temperatur der Gleichgewichtsdampfdruck über Eis niedriger ist als über Wasser. Der entstandene Wasserdampf gefriert wieder an den Eiskristallen, wodurch diese auf Kosten der Wassertropfen anwachsen (Bergeron-Findeisen-Prozess; Pruppacher and Klett, 2010). Die Eispartikel wachsen durch diesen Prozess auf eine Größe von etwa $50\text{ }\mu\text{m}$ an. Das weitere Wachstum der Eiskristalle auf eine Größe von mehr als $100\text{ }\mu\text{m}$ geschieht hauptsächlich durch das Zusammenstoßen mit kleinen unterkühlten Tröpfchen, die an der Oberfläche der Eiskristalle gefrieren. Diese Eiskristalle werden so groß und schwer, dass sie schließlich aus der Wolke fallen, wobei sie in den wärmeren Luftschichten unterhalb der Wolke schmelzen und als Regen zu Boden fallen.

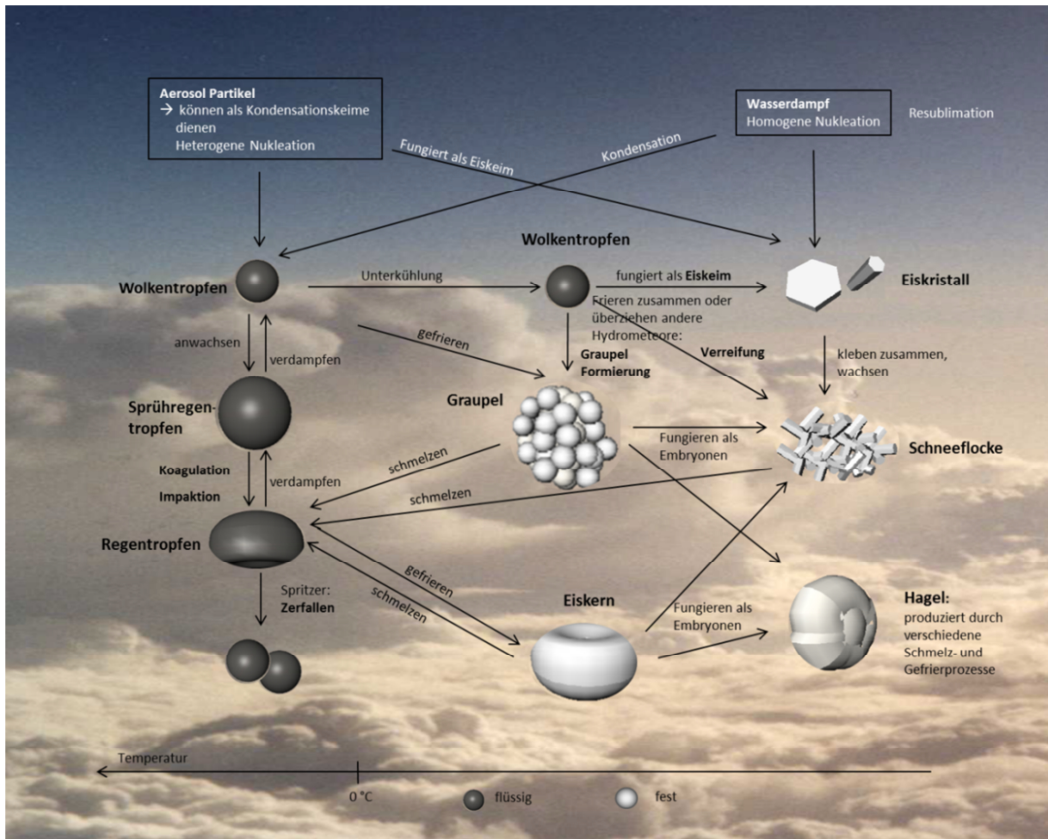


Abbildung 1. 4: Schematische Darstellung der Bildung von Regentropfen in Mischphasenwolken (Borrmann, Wintersemester 2015/16).

Wie in Abschnitt 1.2.2 bereits erwähnt, können nicht alle Aerosolpartikel als Eiskeim fungieren. Zurzeit wird noch untersucht, welchen Einfluss anthropogen verursachte Aerosolpartikel auf die Wolkenbildung und somit auf die Bildung von Niederschlag haben. Unter anderen haben Rosenfeld and Woodley (1999) beobachtet, dass in verschmutzten Gebieten rauchige Wolken keinen Niederschlag bilden aber zur gleichen Zeit ähnliche Wolken in sauberer Luft 20 – 25 Minuten nach ihrer Bildung abregnen.

2 Messtechnik

2.1 Einzelpartikel-Massenspektrometer (ALABAMA)

Die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel wurde mit dem Einzelpartikel-Massenspektrometer (SPMS = Single Particle Mass Spectrometer) ALABAMA untersucht. In dieser Arbeit wird nur kurz auf die Funktionsweise des ALABAMAs eingegangen, dazu werden bauliche Veränderungen zu den Beschreibungen in Brands et al. (2011) und Roth (2014) erläutert (Abb. 2.2).

Das ALABAMA ist ein flugzeuggetragenes Laserablations-Einzelpartikel-Massenspektrometer, welches speziell für on-line Aerosolmessungen auf dem Höhenforschungsflugzeug HALO und anderen mobilen Plattformen entwickelt wurde (Einbau in einem Rack, welches weniger als $0,45 \text{ m}^3$ Volumen fasst). Das ALABAMA ist in drei Messeinheiten gegliedert: Einlasssystem, Detektionsbereich und den Ablations-/Ionisationsbereich. Das Einlasssystem besteht aus einer kritischen Düse und einer aerodynamischen Linse (Liu-Typ; Liu et al., 1995b; Liu et al., 1995a; Liu et al., 2007). Die aerodynamische Linse fokussiert mithilfe von sechs Lochblenden, mit zum Ausgang hin abnehmendem Durchmesser (5 – 3 mm), die Aerosolpartikel zu einem schmalen Partikelstrahl und überführt diese in das Vakuumsystem (erste Pumpstufe $2,5 \cdot 10^{-2}$ hPa), wodurch die Partikel gegenüber der Umgebungsluft stark angereichert und je nach Partikelgröße auf 50 – 100 m/s beschleunigt werden. Zudem bietet sie eine Transmission größer als 90 % für einen Partikelgrößenbereich zwischen 150 nm und 400 nm, welche für größere Partikel schnell abnimmt (Liu et al., 2007). Die kritische Düse ist direkt vor der aerodynamischen Linse positioniert. Damit ideale Arbeitsbedingungen (Druckbereich zwischen 0,5 und 5 hPa) gewährleistet werden, limitiert die kritische Düse unter Standardbedingungen (25 °C, 1000 hPa) den Fluss auf $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ und reduziert den Vordruck der Linse auf 3,8 hPa. Abhängig vom Vordruck und dem Durchmesser der kritischen Düse stellt diese einen konstanten Volumenfluss sicher. Zur Gewährleistung eines konstanten Drucks in der Linse ist ein konstanter Massenfluss nötig. Zum Ausgleich von Vordruckänderungen müssen

dementsprechend Maßnahmen getroffen werden. Für die Messkampagne auf dem Jungfraujoch (2013) wurde dies durch eine kritische Düse mit variablen Durchmesser verbunden mit einer Messung des Linsendrucks realisiert (abweichend zu dem in Brands et al. (2011) und Roth (2014) beschriebenen Aufbau). Im Zuge der Vorbereitungen auf diverse Flugzeugkampagnen im Jahre 2014 wurde das ALABAMA dahingehend modifiziert, dass zum Ausgleich von Druckschwankungen während Flugzeugmessungen ein elektronisch druck geregelter Einlass anstelle der kritischen Düse installiert wurde. Dieser reagiert auf kleinste Druckschwankungen im Einlasssystem und regelt diesen durch das Verändern der Düsenöffnung. Zur Stabilisierung der aerodynamischen Linse wurde eine Halterung eingebaut (abweichend zu den Beschreibungen in Brands et al. (2011) und Roth (2014)). Das Ende der aerodynamischen Linse liegt nun in einem Kugellager, welches sowohl eine Stabilisierung der Linse als auch eine sensible Justierung in zwei Raumrichtungen ermöglicht.

Das Einlasssystem und der Detektionsbereich sind durch einen Skimmer getrennt. Der in Brands et al. (2011) beschriebene Aufbau wurde dahingehend modifiziert, dass die sich im Größenmessbereich befindlichen Dauerstrichlaser (Nd:YVO₄; $\lambda = 532$ nm) zur besseren Handhabbarkeit durch zwei UV-Laserdioden (Blu-Ray-Laser; InGaN, $\lambda = 405$ nm) ersetzt wurden. Zudem besitzen die Laserdioden eine kleinere Wellenlänge und damit eine höhere Energie, wodurch eine bessere Detektion der atmosphärischen Aerosolpartikel erreicht wird. Zur genaueren Justierung der Laser wurden zusätzlich neue Laserhalterungen konzipiert (Abb. 2.1).

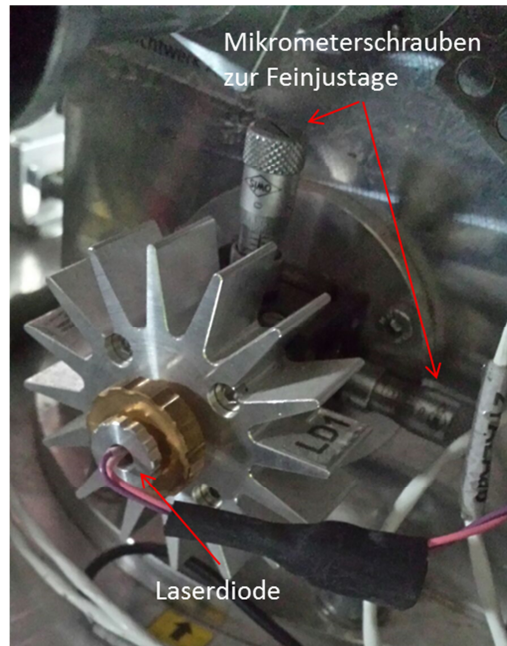


Abbildung 2.1: Neue Laserhalterung der Detektionslaser (Foto von F. Köllner).

Anhand von Abbildung 2.2 kann der weitere Weg der Aerosolpartikel innerhalb des ALABAMAs verfolgt werden.

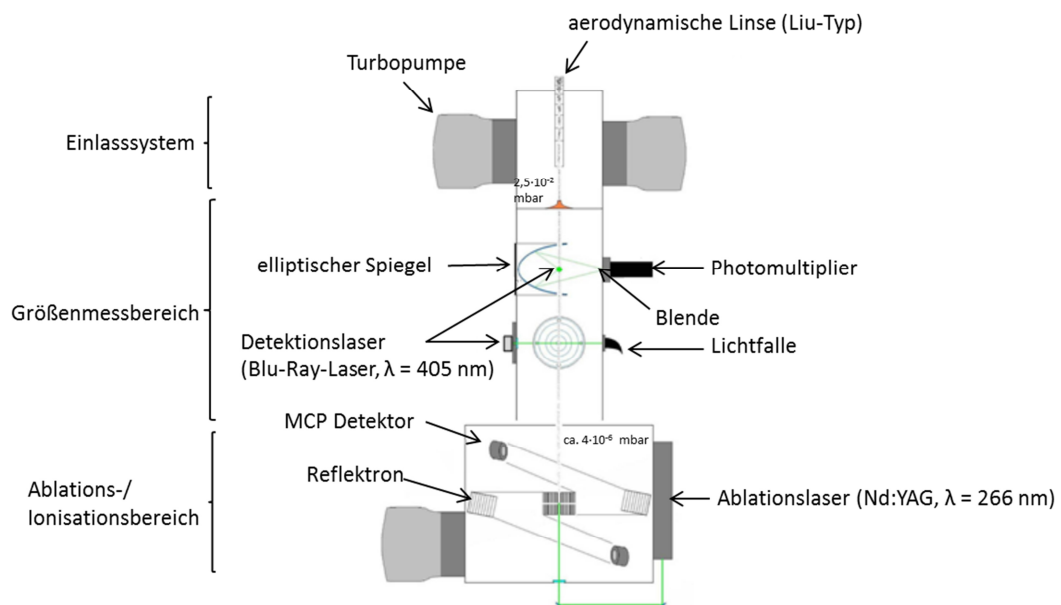


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des ALABAMA (modifiziert nach Brands, 2009)

Innerhalb des Detektionsbereichs passieren die Aerosolpartikel den kontinuierlichen Laserstrahl der beiden Detektionslaser, das gestreute Licht wird jeweils an einem elliptischen Spiegel reflektiert und von einem Photomultiplier (PMT) detektiert. Um den verbleibenden Laserstrahl zu absorbieren, ist eine Lichtfalle gegenüber dem einfallenden Laserstrahl angebracht. Zusätzlich befindet sich vor der Lichtfalle ein Fenster mit Antireflexbeschichtung. Da beide Detektionslaser sich in einem definierten Abstand zu einander befinden (7 cm), kann aus der Zeit, die ein Partikel für diese Distanz benötigt, die Partikelgeschwindigkeit bestimmt werden. Zur Umrechnung der Geschwindigkeit in Partikelgröße ist eine Kalibrierung mit Referenzpartikeln bekannter Größe nötig. Der auf diese Weise bestimmte Äquivalentdurchmesser wird als „vakuum-aerodynamischer Durchmesser“ bezeichnet (DeCarlo et al., 2004), da die Partikel im freien molekularen Bereich (mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle ist größer als der Partikeldurchmesser) beschleunigt werden. Dabei sind Dichte und Form der Aerosolpartikel unbekannt. Die Beziehung zwischen dem volumenäquivalenten Durchmesser und dem vakuum-aerodynamischen Partikeldurchmesser lautet:

$$D_{va} = \frac{\rho_p \cdot D_{ve}}{\rho_0 \cdot \chi} \quad (2.1)$$

(D_{va} = vakuum-aerodynamischer Durchmesser; ρ_p = Partikeldichte; D_{ve} = volumenäquivalenter Partikeldurchmesser; ρ_0 = Standarddichte 1 g/cm^3 , χ = Formfaktor; für sphärische Partikel $\chi = 1$). Der vakuum-aerodynamische Durchmesser ist dann äquivalent zu dem volumenäquivalenten Partikeldurchmesser, wenn ein sphärisches Partikel mit der Dichte 1 g/cm^3 vorliegt.

Nach dem Detektionsbereich schließt sich der Ablations-/Ionisationsbereich an. Mithilfe der Zeiten, die am ersten und zweiten Detektionslaser für die Partikelpassage aufgenommen werden, kann aufgrund des definierten Abstandes zwischen dem zweiten Detektionslaser und dem Ablationslaser (11,5 cm) der Zeitpunkt bestimmt werden, an dem das Partikel die Ionisationsregion im Massenspektrometer (zweite Druckkammer: ca. $4 \cdot 10^{-6} \text{ hPa}$) erreicht. Wenn ein

Partikel beide Laser passiert, wird ein Auslösesignal vom elektronischen Steuersystem (V25; entworfen und entwickelt am MPI für Chemie, Mainz; Funktionsweise detailliert beschrieben in (Roth, 2014)) zum Ablationslaser gesandt. Der Ablationslaser, ein frequenzvervierfacher Nd:YAG-Laser (Wellenlänge $\lambda = 266 \text{ nm}$, Pulsdauer $5,2 \text{ ns}$, maximale Frequenz $f = 21 \text{ Hz}$) erzeugt einen Laserpuls, der das Partikel vollständig oder teilweise verdampft (Ablation) und die entstehenden Gasmoleküle ionisiert.

Die Ionen werden in dem bipolaren time-of-flight Massenspektrometer (Z-ToF-MS, ToFwerk AG, Thun, Schweiz) nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) getrennt. Durch anliegende Hochspannungen werden die Ionen in gegenüberliegende Flugröhren beschleunigt. Die aus der Beschleunigung resultierende Geschwindigkeit mit der die Ionen driften, ist abhängig von der Ionenladung und –masse. Bei gleicher Ladung erreichen kleinere Ionen schneller den Detektor (micro channel plate (MCP) = Mikrokanalplatte). Das Elektronensignal, welches durch die ankommenden Ionen ausgelöst wird, wird mittels eines Szintillators in ein Photonensignal überführt und mit einem Photomultiplier detektiert. Mithilfe eines digitalen Oszilloskops zur Datenerfassung wird das detektierte Signal in Abhängigkeit der Ionenflugzeit gespeichert. Dieses Ionensignal muss schließlich zur weiteren Auswertung in ein m/z -Verhältnis umgerechnet werden.

Das ALABAMA misst Partikel mit einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser zwischen $100 - 3000 \text{ nm}$, wobei der effizienteste Detektionsbereich bei Partikeln in einem Größenbereich zwischen 200 nm und 900 nm liegt. Partikel mit einem ungefähren vakuum-aerodynamischen Durchmesser von 400 nm werden am besten ablatiert.

Mit einem im Rack eingebauten optischen Partikelzähler (Optical Particle Counter; Grimm 1.129 „Sky-OPC“; Größenbereich: $d > 0,25 \mu\text{m}$) wird zusätzlich die optische Verteilung der Partikel gemessen. Aufgrund der Größenlimitierung durch die während der Feldmesskampagnen verwendeten Einlasssysteme (im folgenden

Abschnitt 2.2 beschrieben) beträgt die maximale mit dem Sky-OPC bestimmbare Partikelgröße etwa 3 μm .

Wie oben erwähnt, hat das ALABAMA aufgrund der aerodynamischen Linse eine Transmission größer als 90 % für einen Partikelgrößenbereich zwischen 150 nm und 400 nm, welcher für größere Partikel schnell abnimmt. Ein weiterer limitierender Faktor der Transmission ist die Länge, der für die Sammlung der Partikel verwendeten Rohrleitungen. Je länger die Rohrleitungen, desto höher sind die zusätzlichen Partikelverluste innerhalb der Leitungen. Die Partikelverluste innerhalb der Sammelleitungen wurden mit dem Particle Loss Calculator (von der Weiden et al., 2009) berechnet.

2.1.1 Größenkalibrierung des ALABAMAs

Für die Umrechnung der Geschwindigkeit in Partikelgröße innerhalb des ALABAMAs ist eine Kalibrierung mit Referenzpartikeln bekannter Größe erforderlich. Dazu wurden monodisperse Polystyrolpartikel (PSL) in einem Größenbereich von 200 nm bis 1000 nm vermessen (detaillierte Beschreibung in Roth, 2014). Die gemessenen Flugzeiten der Partikel zwischen den beiden Detektionslasern werden als „upcount-Werte“ gespeichert. Diese Daten wurden dann in ein von T. Klimach programmiertes Programm auf Basis von LabView eingeladen. Nach Berechnung der Fluggeschwindigkeiten der Partikel aus den Flugzeiten und dem Abstand der beiden Detektionslasern (70 mm) erfolgt anhand von Formel 2.2 (Klimach, 2012) die Anpassung an die Messwerte:

$$D_{va} = \frac{k}{\ln\left(\frac{v_G - v_0}{v_G - v_p}\right)} \quad (2.2)$$

Dabei entspricht D_{va} dem vakuum-aerodynamischen Durchmesser und ist abhängig von der Partikelgeschwindigkeit v_p nach der erfahrenen Beschleunigung beim Austritt aus der aerodynamischen Linse. Da die Konstante k , die Geschwindigkeit

des Gases v_G und die Geschwindigkeit des Partikels innerhalb der Linse v_0 unabhängig von der Partikelgröße sind, werden diese als konstant angenommen.

Im Folgenden ist die Größenkalibrierung anhand von zwei Beispielen gezeigt: Zum einen von der INUIT-JFJ Kampagne 2013, (Umgebungsdruck ca. 650 hPa) bei der ein druckgeregelter Einlass verwendet wurde ($P_{\text{Linse}} \approx 2,5 \text{ hPa}$) und zum anderen von der ACRIDICON-Zugspitze Kampagne 2012 (Umgebungsdruck ca. 730 hPa), bei der die Partikel über die kritische Düse ($100 \mu\text{m}$) ins System gelangten, wodurch die aerodynamische Linse mit geringerem Druck betrieben wurde, der aber zu dem Zeitpunkt noch nicht gemessen wurde. Es zeigt sich deutlich, dass Partikel gleicher Größe beim Durchtritt der Detektionslaser auf dem JFJ eine höhere Geschwindigkeit besitzen als auf der Zugspitze (Abb. 2.3).

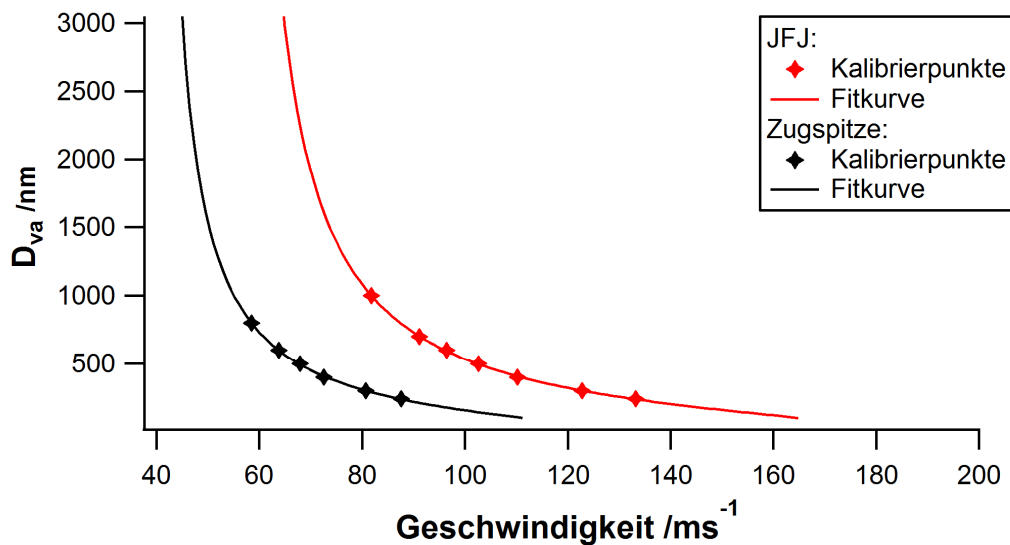


Abbildung 2.3: Auftragung des vakuum-aerodynamischen Durchmessers D_{va} gegen die gemessene Geschwindigkeit der Partikel beim Durchqueren der Detektionslaser mit der nach Gleichung 2.2 berechneten Fitkurve.

2.2 Einlasssysteme für CPR- und IPR-Messungen

Für die Messung und das Sammeln von Eis- bzw. Wolkenresiduen aus Mischphasenwolken sind zum einen spezielle Einlasssysteme notwendig, die die Abtrennung der INP/CCN vom Hintergrundaerosol ermöglichen und zum anderen Analysemethoden, die eine online Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der INP/CCN bzw. IPR/CPR ermöglichen. Um die chemische Zusammensetzung der Residuen zu bestimmen, wurde die Kombination eines Counterflow Virtual Impactors (CVI; Cziczo et al., 2003; Mertes et al., 2005; Mertes et al., 2007) mit einem Einzelpartikel-Massenspektrometer (z.B. DeMott et al., 2003a; Cziczo et al., 2003; Cziczo et al., 2004a; Cziczo et al., 2004b; Pratt et al., 2009; Corbin et al., 2012) in einigen Feldstudien erfolgreich verwendet. Im Zuge dieser Arbeit wurde die Kombination eines SPMS, in diesem Fall das ALABAMA, mit dem Ice-CVI (Mertes et al., 2007) bzw. ISI (Ice Selective Inlet; Kupiszewski et al., 2015) zur Messung von IPR verwendet bzw. das ALABAMA mit einem CVI (Mertes et al., 2005) zur Messung der CPR kombiniert.

2.2.1 Sammeln von Eisresiduen (IPR)

Zum Sammeln der IPR auf dem Jungfrauojoch 2013 wurden zwei verschiedene Einlasssysteme verwendet: Ice-CVI und ISI. Beide Einlässe wurden entworfen, um kleine, in Mischphasenwolken frisch entstandene Eispartikel ($< 20 \mu\text{m}$) zu sammeln. Solche kleinen Eiskristalle wachsen ausschließlich durch Wasserdampfdiffusion in der Atmosphäre und sind deshalb nicht älter als 20 s (Fukuta and Takahashi, 1999). Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass sich die gesammelten Eiskristalle in der Nähe des Einlasses gebildet haben und die daraus resultierenden IPR den originalen INP im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung ähneln. Beide Einlässe unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Funktionsweise, die kleinen, frischen Eispartikel von den größeren zu trennen, und werden im Folgenden kurz erläutert. Eine

genauere Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise beider Einlässe sind in den jeweiligen Referenzen zu finden.

Ice-CVI (Ice Counterflow Virtual Impactor; Mertes et al., 2007)

Der Ice-CVI ist in drei wesentliche Separationsstufen (omnidirektionaler Einlass, virtueller Impaktor (VI), und Vorimpaktor (pre-impactor, PI)) und einen CVI unterteilt. Der omnidirektionale Einlass transmittiert ohne Niederschlags- und Windeinfluss Partikel bis zu einer Größe von 20 μm aus der angesaugten Wolkenluft. Um Partikel, die durch Niederschlag oder Wind in das Einlasssystem gelangen, zu entfernen und um eine kontrollierte obere Sammelgröße zu erreichen, ist unterhalb des Einlasses der VI mit einer oberen Transmissionsgrenze von ebenfalls 20 μm positioniert. Der VI ist ein künstlich erzeugter Gegenstrom, der aus der Einlassspitze entgegen der Sammelrichtung strömt. Partikel größer 20 μm werden virtuell impaktiert, wohingegen die kleineren Partikel in den Sammelfluss verbleiben. Anschließend werden die kleinen Partikel von den unterkühlten Tröpfchen, welche größer 5 μm sind, mithilfe des Vorimpaktors (zweistufiges Modell mit zwei Trennstufen von 10 μm und 4 μm) getrennt. Die Impaktionsplatten des Vorimpaktors werden auf unter 0 °C gekühlt. Sobald die unterkühlten Tröpfchen diese Platten berühren, frieren sie an diesen fest, wohingegen die Eiskristalle an ihnen abprallen und wieder zurück in den Luftstrom überführt werden. Die Transmissionseffizienz des Vorimpaktors hinsichtlich der unterkühlten Tröpfchen und Eiskristalle ist 0 % bzw. 100 % (Tenberken-Pötzsch et al., 2000; Murphy et al., 2004; Mertes et al., 2007). Anschließend entfernt der CVI interstitielles Aerosol, sowie eventuell noch vorhandene unterkühlte Tröpfchen und Eispartikel kleiner als 5 μm . Der CVI befindet sich nach VI und PI in einem Windkanal, um den ankommenden Luftstrom auf 120 m/s zu beschleunigen. Diese Geschwindigkeit wird benötigt, um eine Partikelgrößentrennung von ca. 5 μm zu erreichen. Durch einen kontrollierten Gegenstrom innerhalb des CVI von 1 - 2 l/min können nur Partikel mit einer ausreichenden Trägheit in das System gelangen, so dass alle

Partikel kleiner als $5 \mu\text{m}$ aus dem Sammelfluss entfernt werden und nur noch die kleinen Eiskristalle mit einem aerodynamischen Partikeldurchmesser zwischen $5 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ im Sammelfluss verbleiben. Zur vollständigen Verdampfung des Eises werden die kleinen Eispartikel in den partikelfreien und trockenen Luftstrom innerhalb des CVI überführt. Die Aerosolpartikel, die nach vollständiger Verdampfung bzw. Sublimation übrig bleiben, heißen Eisresiduen (IPR) und werden zur physikalisch-chemischen Charakterisierung in verschiedene Messinstrumente überführt.

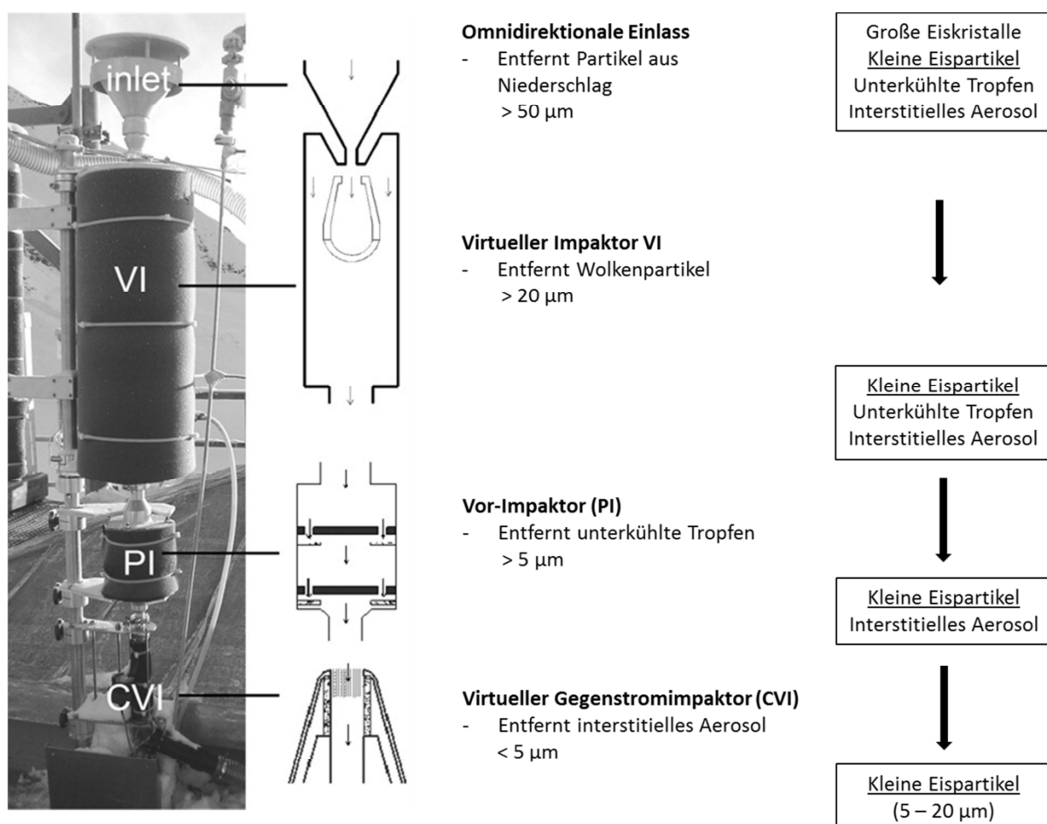


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des Ice-CVIs. Modifiziert nach Mertes et al. (2007).

Das Sammelprinzip des Ice-CVI führt zu einer Anreicherung (Anreicherungsfaktor zwischen 5 und 10) der gesammelten Partikel, welche durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten ober- und unterhalb der CVI-Einlassdüse zustande kommt.

Ein Standard-Kondensations-Partikelzähler (CPC = Condensation Particle Counter; Typ 3010, TSI Inc.; Seifert et al., 2004) ist in Strömungsrichtung der Partikel hinter dem CVI an einer geeigneten Position zur Messung der gesamten Partikelanzahlkonzentration der IPR angebracht. Eine Partikelanzahlkonzentration größer Null deutet auf das Vorhandensein von Eiskristallen in der Sammelluft und damit auf Mischphasenwolken oder Eiswolken hin.

ISI (Ice Selective Inlet; Kupiszewski et al., 2015)

Der ISI separiert kleinere Eiskristalle von größeren Eiskristallen, unterkühlten Tröpfchen und interstitiellem Aerosol mittels einer Kombination aus vier verschiedenen Einlasskomponenten: omnidirektionaler Einlass, einem maßgefertigten Zyklon, einer eisbeschichteten Tropfen-Verdampfungskammer und einem PCVI (pumped counterflow virtual impactor; Modell 8100, Brechtel Manufacturing Inc., USA; Boulter et al., 2006; Kulkarni et al., 2011). Der omnidirektionale Einlass saugt atmosphärische Luft mit einer Flussrate von 7 l/min an. Die Kombination aus dem von oben abgeschirmtem omnidirektionalem Einlass und dem sich direkt anschließenden Zyklon (BGI Inc., USA) gewährleistet, dass Eiskristalle mit einem aerodynamischen Durchmesser von ca. 20 μm und größer ($D_{50\%}$ Trenngröße, d.h., dass dies der Partikeldurchmesser ist, bei dem 50 % der ankommenden Partikel aus dem Sammelfluss entfernt und 50 % weitergeleitet werden), welche durch Niederschlag oder Wind in das System gelangen, aus dem Sammelfluss entfernt werden. Anschließend werden unterkühlte Tröpfchen in einer eisbeschichteten Tropfen-Verdampfungskammer mithilfe des Bergeron-Findeisen-Prozesses (WBF) aus dem System entfernt. Innerhalb dieser Tropfen-Verdampfungskammer wird eine Umgebung, ähnlich zu der in Mischphasenwolken, geschaffen, in der die Luft in Bezug auf Wasser untersättigt, aber in Bezug auf Eis übersättigt ist. Dadurch verdampfen die flüssigen Tröpfchen und der Wasserdampf geht von den Tropfen zu den eisbeschichteten Wänden der Kammer über.

Zum Schluss werden das interstitielle Aerosol und die Wolkenkondensationskeime, welche in der Tropfen-Verdampfungseinheit freigesetzt wurden, mithilfe der PCVIs aus dem Sammelfluss entfernt ($D_{50} \approx 5 \mu\text{m}$). Der PCVI trennt Partikel anhand ihrer Masse, welcher im Gegensatz zum CVI durch Pumpen die Partikel beschleunigt. Eiskristalle, welche mittels PCVI herausgefiltert wurden und somit einen aerodynamischen Durchmesser zwischen $5 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ besitzen, werden nachträglich verdampft und die entstandenen IPR zur physikalisch-chemischen Charakterisierung an verschiedene Messinstrumente weitergeleitet.

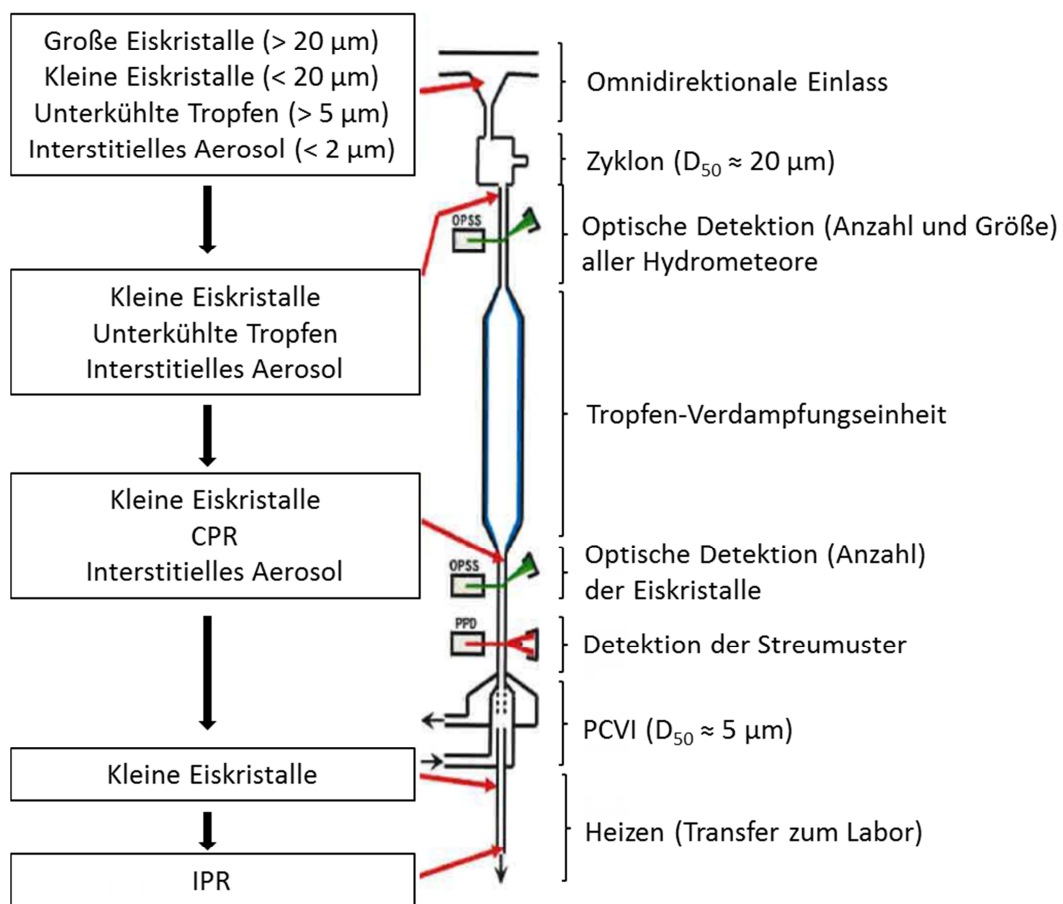


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des ISIs. Modifiziert nach Kupiszewski et al. (2015)

Die Anzahl-Größenverteilung der Hydrometeore (alle Arten kondensierten Wassers) innerhalb der Wolke wird ober- und unterhalb der Tropfen-Verdampfungseinheit mittels zwei WELAS 2500 Aerosol-Sensor-Systeme (white-light aerosol spectrometer; Palas GmbH, Deutschland; Heim et al., 2008; Rosati et al., 2015) und einem PPD (Particle Phase Discriminator; mit einem WELAS unterhalb der Verdampfungseinheit positioniert; Kaye et al., 2008; Vochezer et al., 2015) gemessen.

2.2.2 Sammeln von Wolkenresiduen

Während der ACRIDICON-Zugspitze Kampagne wurden CPR mit Hilfe eines CVI (Ogren et al., 1985; Mertes et al., 2005) gesammelt. Das Arbeitsprinzip gleicht dem des Ice-CVI beschrieben in Abschnitt 2.2.1. Die Trennung der Wolkenresiduen von der interstitiellen Phase (Partikel und Gas) erfolgt aufgrund ihrer Trägheit mittels des Gegenstromprinzips. Ausschließlich Hydrometeore mit ausreichender Trägheit und somit einem entsprechenden aerodynamischen Durchmesser können in das CVI-Einlasssystem eindringen, vorausgesetzt die Wolkenluft wird auf mehr als 100 m/s beschleunigt. Dafür befindet sich der CVI in einem kleinen Windkanal. Die im Luftstrom verbliebenen Tröpfchen werden mittels partikelfreier und trockener Trägerluft verdampft. Das flüssige Wasser und andere leicht flüchtige Substanzen, welche in dem Tropfen gelöst sind, gehen in die Gasphase über, wohingegen nicht-flüchtige Substanzen im trockenen Residualpartikel verbleiben (relative Feuchte $RH < 10\%$).

3 Auswertung der Massenspektren

Die Datenauswertung der mit dem ALABAMA gemessenen Einzelpartikel-Spektren erfolgte mit der Datenverarbeitungssoftware CRISP (Concise Retrieval of Information from Single Particles; Klimach, 2012) basierend auf der Programmierungssoftware IGOR Pro (Version 6, Wave-Metrics) und in Anlehnung an die Vorgehensweise beschrieben in Roth (2014).

CRISP ermöglicht es, einen großen Datensatz an Einzelpartikelmassenspektren zu verarbeiten und zu verwalten. Dies beinhaltet als ersten Schritt die Umrechnung der Ionenflugzeiten in Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse (m/z) (*masscal*-Fenster). Dabei werden die Rohspektren in sogenannte „Stick“-Spektren umgerechnet, indem über die Fläche des Ionensignals integriert wird. Durch eine anschließende effiziente Speicherung der Massenspektren sowie aller zusätzlichen Daten wie Partikelgröße und Ablationszeit ist ein schneller Zugriff und Weiterbearbeitung der Daten möglich. Die Einteilung der Massenspektren eines Datensatzes in *Cluster* aufgrund ihrer Ähnlichkeit zueinander kann entweder durch einen der implementierten automatischen Algorithmen (Zugriff über das Bedienerpanel *Goto Clustering*) oder manuell (über *ManualSort*) erfolgen. Zudem besteht die Möglichkeit über die Plattform *ExploreData* nach bestimmten Kriterien zu suchen, z.B. nach speziellen Ionensignalen (Markerpeaks), ausgewählte Zeiträume oder bestimmten Partikelgrößen.

3.1 Einteilung der Massenspektren (Clustering)

Für die automatisierte Einteilung von Datensätzen (Clustering) aufgrund bestimmter Ähnlichkeiten existieren verschiedene Algorithmen, z.B. *k-means* (Hartigan and Wong, 1979; Rebotier and Prather, 2007), *fuzzy c-means* (z.B. Bezdek et al., 1984; Hinz et al., 1999; Huang et al., 2013) und *minimum spanning tree* (Gower and Ross, 1969). Alle drei Algorithmen sind in CRISP integriert. Im Folgenden wird erläutert, wie bei der Einteilung der Massenspektren in CRISP verfahren wird.

Das Ergebnis des automatischen Clusterings ist von der Wahl des Clusteralgorithmus und der Wahl der zugehörigen Parameter abhängig. Die dafür verwendete Benutzeroberfläche ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Bevor die Clusteringparameter festgelegt werden, muss zuerst der *type of clustering*, also der Clusteralgorithmus (*k-means*, *fuzzy c-means* oder *minimum spanning tree*), gewählt werden, der Ordner, in dem das Clustering durchgeführt werden soll (*Base folder*), die Anzahl der Spektren (*# of Spectra*), die für das Clustering herangezogen werden soll, sowie unter *source of clustering* die Ionensorte, auf die das Clustering angewendet werden soll (*anion* oder *cation* oder *anion+cation*). Anschließend werden die vom Benutzer selbst festgelegten Startparameter angegeben: Normierungstyp und -zeit (*Normalization type and time*), Art der Vorbehandlung (*Preprocessing type*), Initialisierungstyp (*Initialization type*), Anzahl der Cluster (*number of cluster*) und Abstand der Startcluster (*start cluster difference*). Dabei kann im Falle des Clusterings mittels *k-means* zwischen dem euklidischen Abstand und dem Manhattan-Abstand und im Falle des *fuzzy c-means* Algorithmus zwischen dem euklidischen Abstand und der Pearson-Korrelation gewählt werden. Für die Anwendung des *fuzzy c-means* Algorithmus (z.B. Bezdek et al., 1984; Hinz et al., 1999; Huang et al., 2013) kommen noch die Parameter der Unschärfe (*fuzzifier*) und das Abbruchkriterium für das Clustering (*fuzzy abort*) hinzu. Die Bedeutung und deren Auswirkungen auf das Clustering sowie die Unterschiede der beiden Sortieralgorithmen sind detailliert in Roth (2014) beschrieben. Im Verlauf dieser Arbeit wird nur kurz auf die Bedeutung der einzelnen, hier verwendeten Parameter eingegangen. Zur Auswertung der in dieser Arbeit präsentierten Datensätze wurde ausschließlich der *fuzzy c-means* Algorithmus für das automatische Clustering verwendet, da dieser Algorithmus bei den Tests in Roth (2014) die besten Ergebnisse lieferte.

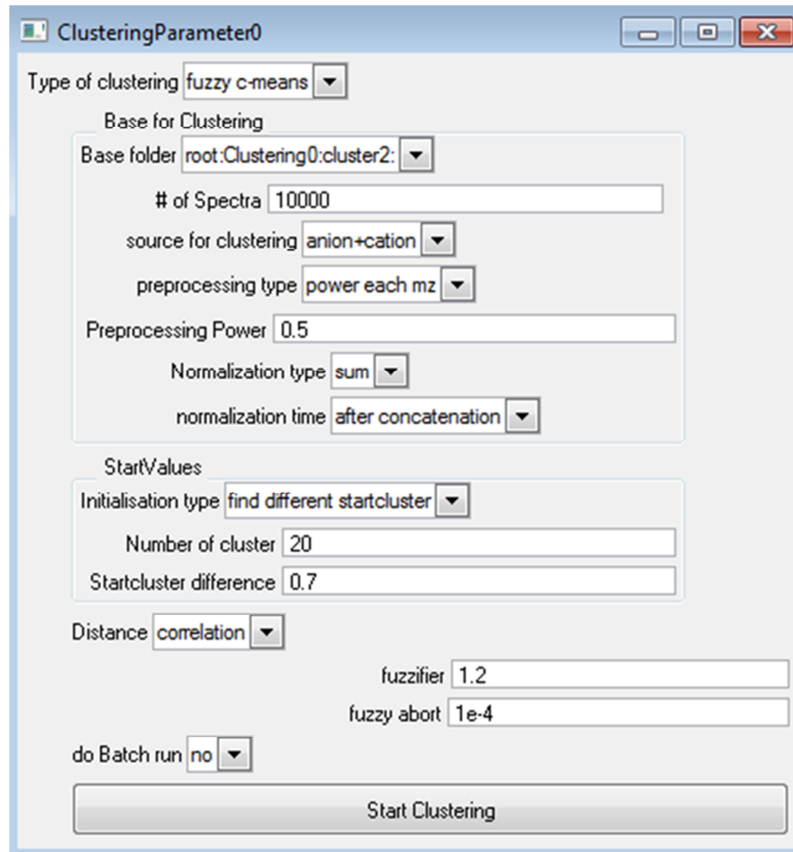


Abbildung 3.1: Benutzeroberfläche für das automatische Clustering in CRISP.

Preprocessing type

Vor der Normierung können die Massenspektren einer Vorbehandlung unterzogen werden. Dafür bietet CRISP verschiedene Möglichkeiten. Aufgrund von vorangegangenen Studien bzgl. der effizientesten Parametereinstellungen in CRISP (Roth, 2014), wie auch Untersuchungen zu der besten *preprocessing power* (Rebotier and Prather, 2007), wurde in dieser Arbeit der *preprocessing type* „power each mz“ mit einem Exponenten (*preprocessing power*) von 0,5 verwendet, weshalb auch nur auf diesen eingegangen wird. Durch diese Art der Vorbehandlung wird jede Signalintensität mit 0,5 potenziert, wodurch die Messsignale mit geringerer Intensität in Relation zu Signalen höherer Intensität innerhalb eines Spektrums erhöht werden. Somit ist das Vorhandensein eines m/z-Signales in einem Spektrum

bei der Berechnung des Abstandes zu einer Referenz relevanter als die Signalintensität.

Normalization type and time

Um Unterschiede bei der Ionisierungseffizienz der Anionen bzw. Kationen zu kompensieren, wurde jedes Spektrum vor dem Clustering auf die Summe der Signalintensitäten normiert, wobei das relative Signalverhältnis innerhalb eines Massenspektrums erhalten bleibt. Durch diese Normierungsart wird die absolute Signalintensität zwar verringert, da aber die Methode der Laserablation eine rein qualitative Methode ist, spielt dies für die Auswertung keine Rolle.

Zusätzlich kann der Zeitpunkt der Normierung gewählt werden. In dem Fall, dass beide Polaritäten für das Clustering berücksichtigt werden, werden die Spektren beider Polaritäten (Anionen- und Kationenspektrum) in einem Gesamtspektrum zusammengelegt. Die Normierung kann dann für beide Polartäten vor dem Zusammenlegen, nach dem Zusammenlegen oder vor **und** nach dem Zusammenlegen durchgeführt werden.

Initialisation type

Dieser Parameter definiert die Art, wie die Referenzspektren aus dem vorliegenden Datensatz ausgewählt werden. Dafür sind zwei Optionen möglich:

- *Find different startcluster*: Verschiedene Spektren werden zufällig unter Berücksichtigung des angegebenen Abstandskriteriums (*startcluster difference*, s.u.) ausgewählt.
- *Random*: Die Referenzspektren werden per Zufall ausgewählt.

Die Referenzspektren können auch manuell bestimmt werden. Diese Vorgehensweise ist aber sehr subjektiv und bei einem unbekanntem Datensatz aus

Feldmessungen ungeeignet. Bei einem großen Datensatz könnte dies dazu führen, dass keine Referenzspektren für Partikeltypen kleinerer Fraktionen ausgewählt werden.

Number of cluster

Das Ergebnis des Clusterings ist vor allem von der vorher ausgewählten Anzahl an Clustern abhängig. Ist die Anzahl der Cluster zu gering gewählt, könnten einige Clustertypen nicht gefunden werden. Wenn hingegen die Anzahl der Cluster zu groß gewählt wird, werden zu viele ähnliche Spektren verschiedenen Clustern zugewiesen. Bei dem *fuzzy c-means* Algorithmus werden zusätzlich alle Spektren, die nicht einem Cluster zugewiesen werden konnten, in einem Restcluster gesammelt.

Startcluster difference

Dieser Parameter bestimmt den Abstand (euklidischer Abstand oder Pearson-Korrelation) zwischen den als Referenzspektren in „*find different startcluster*“ ausgewählten Spektren ($0 \leq \text{startcluster difference} \leq 1$; 1 bedeutet, dass die Massenspektren identisch sind) und hat ebenfalls einen Einfluss auf die Anzahl der resultierenden Cluster. Die Anzahl der resultierenden Cluster steigt mit zunehmender Ähnlichkeit der Referenzspektren und bleibt ab einem Wert von 0,7 konstant (Roth, 2014), wodurch die Spektren in mehr, aber ähnlichere Cluster eingeteilt werden. Wird der Abstand zwischen den Referenzspektren zu klein gewählt, sind die Unterschiede zwischen den Referenzspektren zu groß und eine geringere Anzahl an Clustern resultiert aus dem Clustering. Deshalb ist es empfehlenswert, ähnlichere Referenzspektren (also einen höheren Wert) zu verwenden und anschließend die Cluster, welche ähnliche Massenspektren aufweisen, zusammenzulegen

Fuzzifizier und fuzzy abort

Bei der Wahl des *fuzzy c-means* Algorithmus müssen zusätzlich die Parameter *fuzzifizier* und *fuzzy abort* bestimmt werden. Der Parameter *fuzzifizier* ist ein Maß für die Unschärfe zur Klassifizierung der Cluster ($1 \leq \textit{fuzzifizier} \leq \infty$; z.B. Huang et al., 2012). Je größer der *fuzzifizier*, desto ungenauer ist die Zuordnung zu den Referenzspektren, weil die Spektren nicht exakt genau einem Cluster zugeordnet werden können. Für jedes Massenspektrum i wird zu allen Clusterreferenzen k die Zugehörigkeit (*membership*) m_{ik} nach folgender Gleichung berechnet:

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

($f = \textit{fuzzifizier}$; $c = \text{Clusteranzahl}$; $D_{ik} = \text{Abstand eines Massenspektrums zu allen Clusterreferenzen}$). Der Abstand D_{ij} ist der Abstand des Massenspektrums i zur betrachteten Referenz j , welcher sich aus der Pearson-Korrelation r_{ij} durch folgende Beziehung ergibt:

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

Roth (2014) hat gezeigt, wenn bei CRISP die Option *preprocessing* gewählt wurde, ist das Ergebnis des Clusterings nahezu unabhängig vom Wert des *fuzzifizier* (bei einem Wert für den *fuzzifizier* zwischen 1,3 und 1,9).

Während des Clusteringprozesses wird für jedes Massenspektrum der Abstand zu den Referenzspektren anhand der Korrelation berechnet und die Zugehörigkeiten bestimmt. Die Zugehörigkeit zu einem Cluster wird durch einen Wert zwischen Null und eins beschrieben (*membership coefficient*; null = ungleich; 1 = identisch), wobei die Summe aller Zugehörigkeiten eins ist. Die Zuordnung eines Massenspektrums zu einem Cluster erfolgt zu dem mit dem größten *membership* Koeffizienten. Das neue Mittelwertspektrum des Clusters wird anhand der Massenspektren gewichtet mit den *memberships* neu berechnet. Anschließend werden wieder alle Massenspektren mit den neu kalkulierten Referenzspektren verglichen. Diese

Prozedur wird solange wiederholt bis das Abbruchkriterium (*fuzzy abort*) erreicht wurde. Demnach wird das Clustering abgebrochen, wenn für alle Massenspektren der Wert des Abstandes zu den Referenzspektren zwischen zwei Iterationen kleiner ist als der Wert, der als *fuzzy abort* angegeben wurde.

Die Auswertung der in dieser Arbeit präsentierten Daten erfolgte mit folgenden Parametern:

Tabelle 3.1: Zur Auswertung verwendete Clusteringparameter

Preprocessing type	Power each mz
Preprocessing power	0,5
Normalization type	Sum
Initialisation type	Find different startcluster
Cluster difference	0,7 (0,6)
Distance	Correlation
Fuzzifier	1,2 (1,3)
Fuzzy abort	0,0001

Wie bereits erwähnt, ist das Ergebnis des Clusterings maßgeblich abhängig von der zu Beginn gewählten Anzahl an Clustern. Ist die zu Anfang gewählte Anzahl an Clustern zu klein, können eventuell einige Clustertypen nicht gefunden werden. Deshalb wurde bei der Auswertung darauf geachtet, eine große Anzahl an Clustern vorzugeben. Zu Beginn der Auswertung kann entschieden werden, ob der gesamte in CRISP eingeladene Datensatz analysiert werden soll oder nur ein gewisser Teil davon. Mittels dem *ExploreData*-Panel können z.B. verrauschte Spektren, Spektren einer bestimmten Größe oder solche, die in einem bestimmten Zeitraum aufgenommen wurden aus dem kompletten Datensatz herausgefiltert und geclustert werden. Das Clustering wurde mit denen in Tabelle 3.1 genannten Parametern durchgeführt. Anschließend wurden die einzelnen Cluster manuell durchgesehen und einem Partikeltypen zugeordnet (Abb. 3.2). Die sich im

Restcluster (Cluster n in Abb. 3.2) befindlichen Spektren wurden dann ein zweites Mal geclustert. Dabei wurde wieder eine ausreichend hohe Anzahl an Clustern gewählt und zusätzlich der Wert der *cluster difference* um 0,1 auf 0,6 verringert. Die resultierenden Cluster wurden wieder manuell inspiziert und denen beim ersten Clustering gefundenen Partikeltypen zugeordnet. In Abhängigkeit davon, wie hoch die Anzahl der Spektren im Restcluster war, wurde dieser eventuell ein drittes Mal geclustert (wobei zusätzlich der *fuzzifier* auf 1,3 erhöht wurde), nach speziellen Markerpeaks gesucht oder mittels des Fensters *ManualSort* manuell sortiert ($r^2 \geq 0,7$).

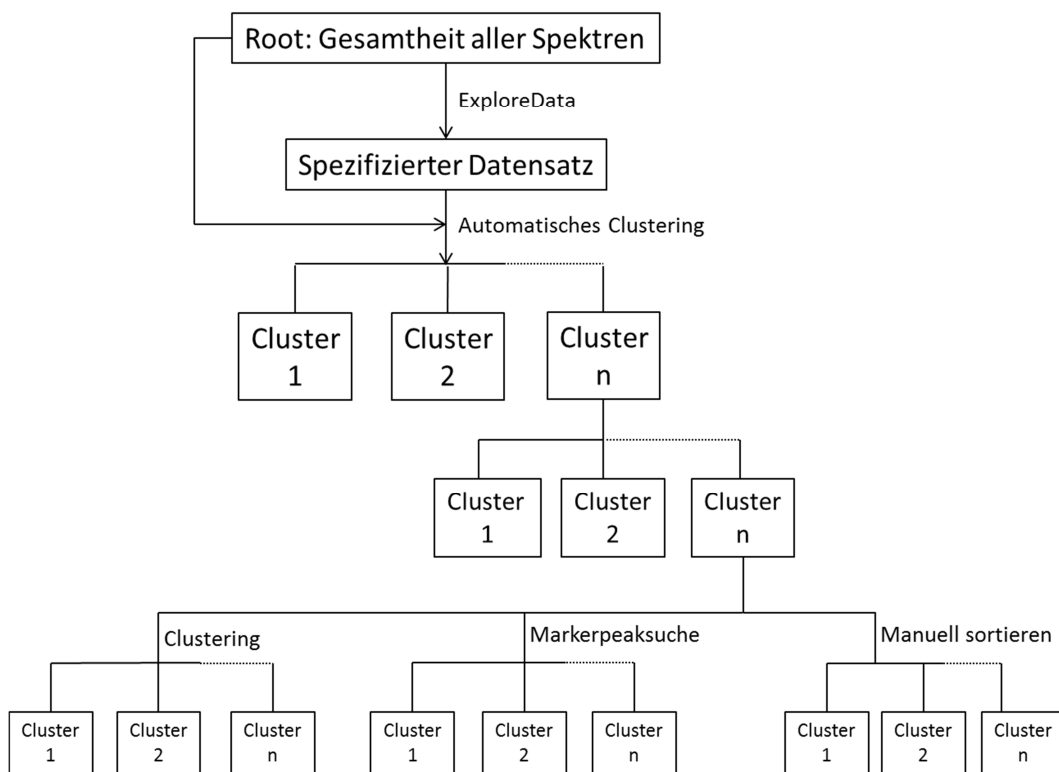


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Auswertemechanismus.

Die Fehlerberechnung bezüglich der Einteilung der Spektren in die entsprechenden Partikeltypen und bei der mit dem ALABAMA aufgenommenen Größenverteilung bezieht sich auf die Zählstatistik:

$$\Delta n = \sqrt{n} \quad (3.3)$$

n = Anzahl der Spektren eines Partikeltypen.

Roth (2014) konnte zeigen, dass bei der Berechnung der Unsicherheiten des Clusterings mittels Zählstatistik keine Fehlzusordnungen durch den Algorithmus berücksichtigt werden. Demnach ergeben sich nach Roth (2014) Unsicherheiten zwischen 13 % und 48 % für die zugeordneten Partikeltypen unter Berücksichtigung der Fehlzusordnungen.

3.2 Identifizierung der Partikeltypen

Nicht nur die Wahl der geeigneten Clusteringparameter hat einen Einfluss auf das Gesamtergebnis der Datenauswertung, sondern auch die Einordnung der Cluster in verschiedene Partikeltypen. Die Zuordnung zu einem bestimmten Partikeltypen ist meist subjektiv, da schon allein die Beurteilung über das Vorhandensein bestimmter Peaks, welche die Identifizierung eines Partikeltyps ermöglichen, sehr subjektiv ist. Deshalb ist es nicht nur wichtig, eine geeignete Methode zu haben, die eine möglichst hohe Anzahl an verschiedenen Fragmentierungsmustern hervorbringt, sondern auch das Wissen darüber, welches Fragmentierungsmuster für welchen Partikeltyp spezifisch ist. Hinzu kommt, dass ein Partikeltyp verschiedene Fragmentierungsmuster aufweisen kann und es zu einer Doppelbelegung einiger m/z kommen kann. Demnach ist es wichtig, das Fragmentierungsmuster bzw. die Kombination von dominanten und häufig auftretenden Peaks (Markerpeaks) verschiedener Partikeltypen zu kennen und dies auf unbekannte Datensätze anwenden zu können. Ein weiterer limitierender Faktor des Auswertemechanismus ist, wenn durch technische Probleme nur eine Polarität aufgenommen werden kann, wodurch nur die Hälfte der Informationen über die chemische Zusammensetzung eines Partikeltypen zur Verfügung steht und somit die eindeutige Identifizierung eines Partikeltypen erschwert wird. In Abhängigkeit davon, welche Polarität zur Verfügung steht, ist die Zuordnung zu einem

Partikeltypen schwieriger. Zum Beispiel können Massenspektren, die nur einzelne metallische Peaks aufweisen, wie Natrium, Kalium und Calcium, welche sowohl in mineralischen als auch in biologischen Partikeltypen auftreten, nicht eindeutig einem Partikeltypen zugeordnet werden.

4 Laborstudien

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus zwei Laborstudien betrachtet: zum einen die Ergebnisse einer intensiven Laborstudie am Max-Planck-Institut für Chemie (MPIC) und zum anderen die Ergebnisse der FIN01-Messkampagne an der Wolkensimulationskammer AIDA am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Beide Laborstudien dienen dazu, Massenspektren von atmosphärisch relevanten, organischen Aerosolpartikeln und deren Fragmentierungsmuster mithilfe des ALABAMAs genauer zu untersuchen, da organisches Material, natürlichen und anthropogenen Ursprungs, im atmosphärischen Aerosol einen bedeutenden Anteil hat (Zhang et al., 2007). Im Folgenden werden beide Laborstudien beschrieben und die daraus gewonnenen charakteristischen Fragmentierungsmuster verschiedener organischer Partikeltypen vorgestellt.

4.1 Laborstudie zur Charakterisierung organischen Aerosols

Im Rahmen einer intensiven Laborstudie zur Charakterisierung atmosphärisch relevanter, organischer Aerosolpartikel wurden verschiedene Partikeltypen, biologischen und anthropogenen Ursprungs, zur Bestimmung von partikeltypischen Markerpeaks am MPIC in Mainz untersucht. Es wurden zum einen mittels realer Prozesse direkt erzeugte Aerosole und zum anderen durch Versprühen künstlich erzeugte Aerosole aus Substanzen, die natürlichem oder anthropogenem Ursprungs sind, untersucht:

Aerosolpartikel biologischen/natürlichen Ursprungs:

- Aminosäuren (Alanin, Cystein, Glutaminsäure, Leucin, Prolin, Tryptophan und Valin)
- Zucker (Glucose und Saccharose)
- Vitamin (Riboflavin)
- Protein (Hämoglobin und Chlorophyll)

- Zellulose (fiber und mikrokristallin)
- Pollen (Birke, Haselnuss, Kiefer und Roggen)
- Seesalz-Lösung (Salzgemisch industriell gefertigt)

Anthropogen verursachte Aerosolpartikel:

- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH; Benzo[ghi]pyren, Dibenzo(a,h)anthracen, Triphenylen)
- Biomasseverbrennung (Bangkirai, Buche, Europalette, behandelte Fichte und Kiefer)
- Verbrennung fester Brennstoffe (Braunkohle)
- Zigarettenrauch (mit und ohne Zusätze)
- Abgasverbrennung (Normalbetrieb eines Benzinmotors und die unvollständige Verbrennung daraus)
- Kochemissionen/Grillen (Käse, Wurst, Steak)

4.1.1 Aerosolgenerierung

Zur Erzeugung des Aerosols aus den einzelnen Partikeltypen wurden verschiedene Varianten verwendet: Zerstäubung einer Suspension mittels Atomizer (TSI, Model 3075), Aufwirbelung fester Substanzen mittels akustischer Fluidisierung (ACOUFLAG = Acoustical fluidization aerosol generator; Kandler and Schütz, 2004) oder direkte Erzeugung des Aerosols durch Verbrennung.

Aerosolgenerierung mittels Atomizer

Zur Aerosolgenerierung mittels Atomizer wurde zunächst für jeden Partikeltyp eine Suspension hergestellt. Dafür wurde eine geringe Menge (Spatelspitze) der Substanz mit 80 ml Milli-Q-Wasser (Reinstwasser; Leitfähigkeit 18 M Ω /cm) für 15 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend zerstäubt. Als Maß der Partikelkonzentration in der Suspension wurde die Zählrate (Partikel/s) am ersten

Detektionslaser verwendet. Bei einer Zählrate > 500 Partikel/s wurde die Suspension so lange verdünnt, bis eine maximale Zählrate von 400 Partikel/s erreicht wurde. Diese hohe Zählrate wurde gewählt, um zu gewährleisten, dass ausreichend viele Auslösesignale an den Ablationslaser weitergegeben werden, um eine hohe Anzahl an Spektren in kurzer Zeit aufnehmen zu können. Eine zu hohe Anzahl an Partikeln kann jedoch dazu führen, dass der Skimmer oder auch die Öffnung direkt am Einlass verstopfen. Vor der ersten Messung sowie vor jedem neuen Partikeltypen wurde die Zuleitung von der Aerosolgenerierung bis zum Einlasssystem des ALABAMAs mit Milli-Q-Wasser gespült bis die Zählrate am ersten Detektionslaser auf null gesunken war. Folgende Partikeltypen wurden mit dieser Methode untersucht (deren Hersteller und Reinheitsgrad sind in Tabelle B1 im Anhang aufgelistet):

- Aminosäuren
- Zucker
- Riboflavin
- Proteine
- Zellulose
- Pollen
- PAH
- Seesalz

Für die Pollen wurde eine abweichende Aufbereitungsart gewählt. Es wurde dafür Pollenwaschwasser hergestellt, d.h. eine Suspension aus Pollen und Milli-Q-Wasser. Die Suspension wurde für 48 h gerührt und anschließend wurden 10 ml der Suspension über einen Filter (sartorius Minisort, $1,2 \mu\text{m}$ mittlere Partikelgröße), zur Abtrennung der Partikel größer $1,2 \mu\text{m}$, abgenommen und mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt, bis eine ausreichende Konzentration vorhanden ist.

Aerosolgenerierung mittels Staubgenerator

Die Zellulosepartikel wurden zusätzlich mithilfe eines Staubgenerators (Abb. 4.1) aufgewirbelt und vermessen. Vor der Messung bzw. Aufwirbelung durch die akustisch erzeugte Vibration, wurde das System mit Stickstoff gespült bis die Zählrate am ersten Detektor auf null gesunken war.

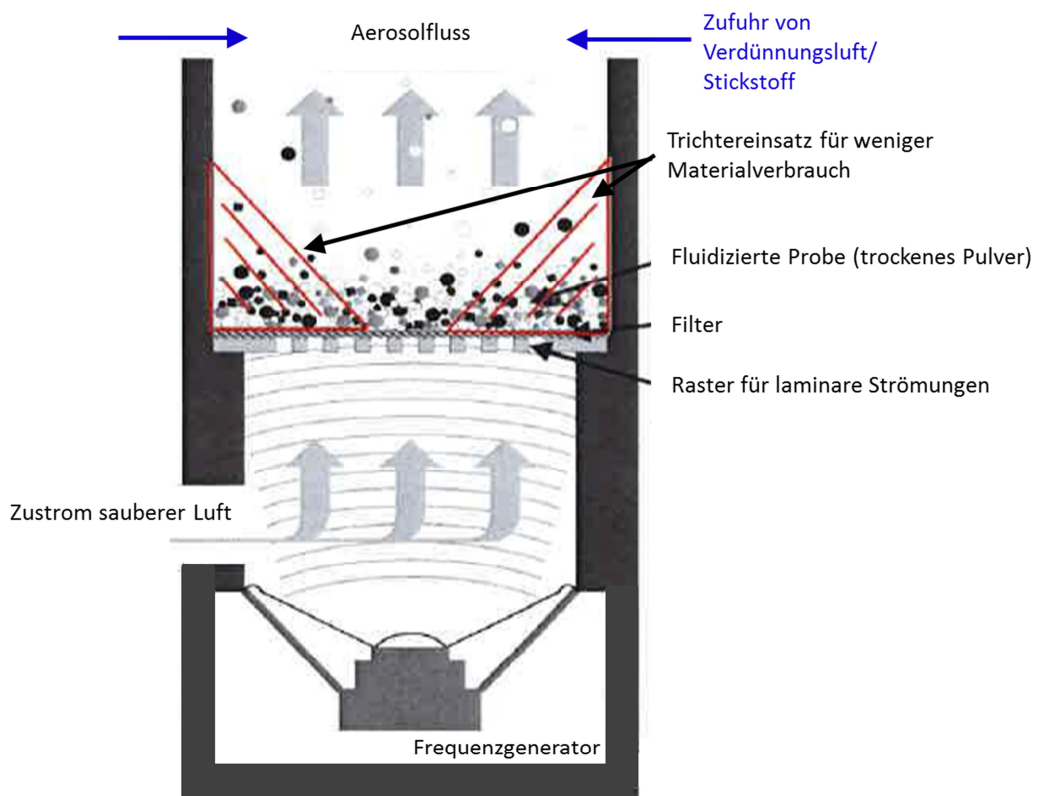


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des ACOUFLAG-Staubgenerators modifiziert nach Kandler and Schütz (2004). Der Generator wurde am MPIC entsprechend der Beschreibung von Kandler and Schütz (2004) nachgebaut.

Der Staubgenerator ACOUFLAG funktioniert wie folgt: Die zu vermessende Substanz befindet sich im mittleren Teil des Staubgenerators auf einem dünnen Aluminiumgitter und einem Filter (Filterpapier 41, aschlos, 70 mm Durchmesser; Whatman®). Etwas oberhalb davon befindet sich die Stickstoffzufuhr. Da es sich bei

dem Staubgenerator um ein nicht vollständig geschlossenes System handelt und Raumluft in das System eindringen kann, wurde auch während der Messung ein kontinuierlicher Stickstoffstrom (0,5 – 1,0 l/min) in das System geleitet, um zu gewährleisten, dass sich lediglich die generierten Partikel im oberen Teil des Systems befinden und gemessen werden. Über den Lautsprecher im unteren Teil des Staubgenerators wird das akustische Signal übertragen und die Partikel aufgewirbelt. Das akustische Signal wird mit der Software Multisine V1.74 (<http://www.multisine.com-about.com>; letzter Zugriff 25.08.2015) generiert (Abb. 4.2). Mithilfe der Bedienerplattform *White Noise Generator* können Start- und Stoppfrequenz des Signals, die Schrittgröße und die Amplitude eingestellt werden. Mittels *random* kann dieses Signal in einer Endlosschleife wiedergegeben werden.

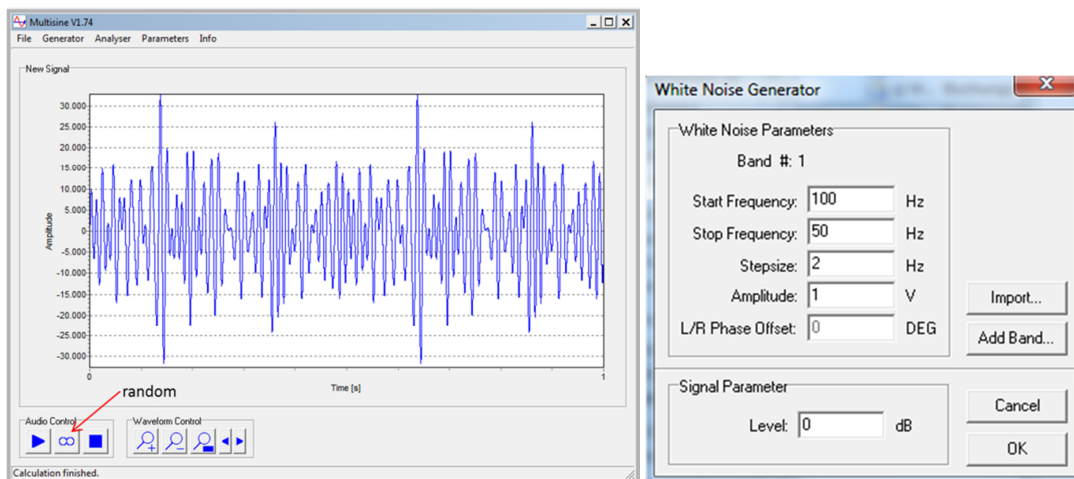


Abbildung 4.2: Links: Multisine V1.74 Benutzeroberfläche zur Generierung von akustischen Signalen. Rechts: Bedieneroberfläche *White Noise Generator* zur Einstellung der gewünschten Parameter des akustischen Signals. Die für die Messung verwendeten Parameter sind: Start Frequency: 200 Hz; Stop Frequency: 50 Hz; Stepsize: 2 Hz; Amplitude: 1 V.

Das akustische Signal wurde bei einer zu hohen Partikelanzahl am ersten Detektionslaser kurzzeitig unterbrochen. Bei einer zu geringen Partikelanzahl (nahe null) wurde der Messbetrieb kurzzeitig unterbrochen und die Anfangs- und

Endfrequenz verändert (Start Frequency: 200 Hz; Stop Frequency: 10 Hz), damit wieder eine ausreichend hohe Menge an Partikeln vorhanden war.

Aerosolgenerierung durch Verbrennung

Vier verschiedene Partikeltypen wurden direkt durch Verbrennung generiert und gemessen:

- Biomasseverbrennung (in einem handelsüblichen Scheitholzofen)
- Frische Autoabgase (direkt an der Quelle gemessen)
- Zigarettenrauch (Zigarette angezündet und den Rauch direkt gemessen)
- Kochemissionen/Grillen

Zigarettenrauch

Es wurden zwei verschiedene Zigarettenarten vermessen: Zigaretten mit Zusatzstoffen (PallMall rot) und ohne Zusatzstoffe (Gauloises rot). Die Zusatzstoffe sind vor allem verschiedene Zucker und Aromen (Definition von Tabakerzeugnissen und die Kennzeichnung sind im Tabakgesetz §3 und 16 geregelt; Inhaltstoffe jeder Tabakmarke sind auf der Homepage des Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft zu erhalten (https://service.bmel.de/tabakerzeugnisse/index2.php?site_key=153; letzter Zugriff: 10.09.2015)). Der Messaufbau ist in der unteren Abbildung gezeigt.

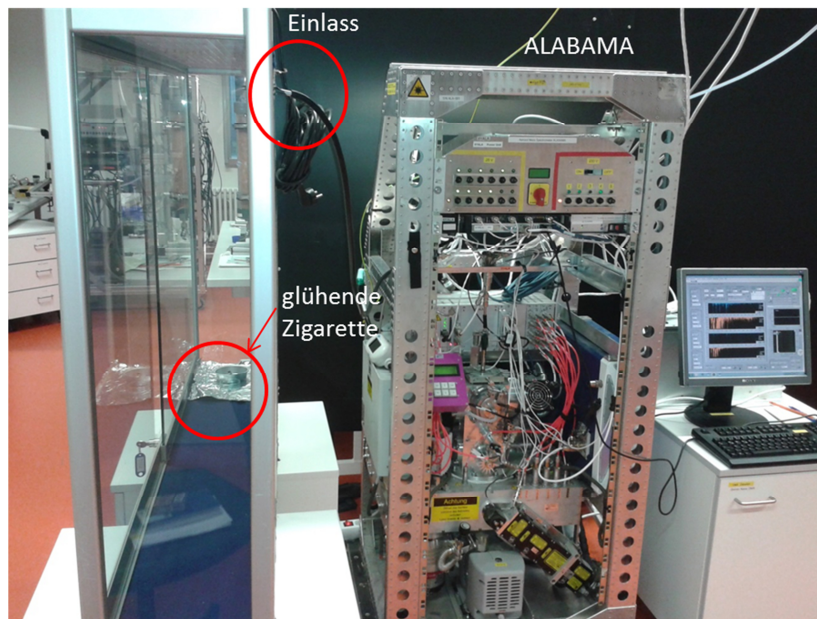


Abbildung 4.3: Messaufbau zur Messung von Zigarettenrauch.

Die Zigarette wurde innerhalb des Kastens (links in Abbildung 4.3) angezündet, wobei der Rauch einmal inhaliert und in den Kasten ausgeatmet wurde. Anschließend wurde die schwelende Zigarette in den Kasten gelegt und dieser weitestgehend luftdicht verschlossen und die Messung gestartet. Vor der Messung wurden noch Hintergrundmessungen der Luft im Kasten gemacht, um eventuell gemessene Raumluftpartikel aussortieren zu können. Um eine zu hohe Partikelanzahlkonzentration zu vermeiden, wurde die Zigarette nach einigen Minuten innerhalb des Kastens gelöscht.

Zusätzlich wurde der Zigarettenrauch (Zigarette ohne Zusatzstoffe) in Außenluft gemessen. Dabei wurde nicht nur der Rauch der schwelenden Zigarette untersucht, sondern auch der Rauch, der inhaliert und anschließend ausgeatmet wurde.

Abgasmessungen

Die Abgasmessungen eines Benzinmotors (HONDA GX 620, V-Twin) wurden im Fahrzeughof des MPICs durchgeführt (Abb. 4.4). Dabei wurden zwei verschiedene Verbrennungsstufen untersucht: vollständige und unvollständige Verbrennung. Die unvollständige Verbrennung des Benzins wurde durch die Reduzierung der Luftzufuhr verursacht.

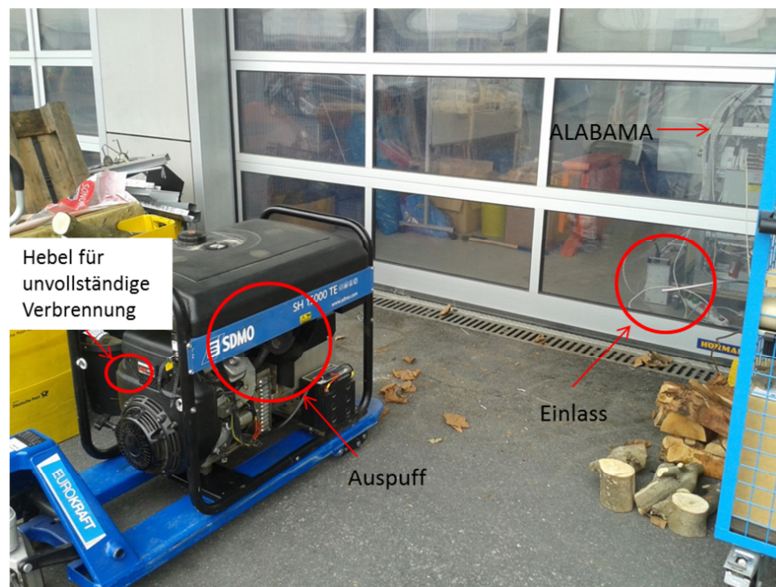


Abbildung 4.4: Messaufbau zur Abgasmessung

Verbrennung von Biomasse und festen Brennstoffen/Festbrennstoffen

Die Verbrennung von verschiedenen Holzarten sowie Braunkohlebriketts wurde im Rahmen des BIOCOMBUST Forschungsprojektes (<http://www.biocombust.eu/node/233>), 01.01.2013 - 31.05.2015; Fachinger, 2015) in einem handelsüblichen Scheitholzofen (Vega XL III; 6 kW, Feuer und Flamme GmbH) in der Fahrzeughalle des MPICs durchgeführt (Abb. 4.5).



Abbildung 4.5: Messaufbau im Rahmen des BIOCOMBUST-Forschungsprojektes (ohne ALABAMA)

Dazu wurde das ALABAMA an das Probenahmesystem des MoLa (Mobiles Labor; Drewnick et al., 2012) gekoppelt, welches über zwei Verdünnungsstufen (die erste beheizt bei 120 °C mit einem Verdünnungsfaktor von 1:10, die zweite unbeheizt mit einem Verdünnungsfaktor von 1:15; Gesamtverdünnung: 1:150) mit dem Ofen verbunden ist (Abb. 4.5). Es wurden folgende Brennmaterialien (in handlichen Scheiten oder Briketts) untersucht:

- Bangkirai
- Buche
- Europalette
- Behandeltes Fichtenholz
- Kiefer
- Braunkohle (Briketts)

Kochemissionen/Grillen

Sowohl während der MEGAPOLI-Kampagne in Paris (Crippa et al., 2013) als auch während Messungen in einem Fußballstadion (Faber et al., 2013) konnte gezeigt werden, dass Kochemissionen in der Außenluft nachweisbar sind. Zur Charakterisierung von Koch- und Bratmissionen wurden während der Zubereitung verschiedener Lebensmittel durch Grillen auf dem Fahrzeughof des MPICs Messungen vorgenommen. Der Einlass zum ALABAMA war dabei ca. 1 m über dem Grill positioniert. Die Emissionen bei der Zubereitung von folgenden Lebensmitteln wurden untersucht:

- Grillkäse
- Bratwurst (grob)
- Bratwurst (fein)
- Steak

Zudem wurden das Hintergrundaerosol und die Partikel, welche durch das Anfeuern des Grills entstehen, untersucht. Die Messungen des Hintergrundaerosols und während des Anfeuerns wurden zur Unterscheidung zwischen durch Koch-/Bratmissionen entstandenen Partikeln und dem Hintergrundaerosol gemacht. Die Messungen wurden in folgender Reihenfolge durchgeführt:

- 1 Hintergrund
- 2 Anzünden des Grills
- 3 Grillkäse
- 4 Bratwurst (fein)
- 5 Bratwurst (grob)
- 6 Steak

4.1.2 Ergebnisse der Laborstudien am MPIC

Anhand der durchgeführten Laborstudie werden den beiden Partikelklassen (biologisch und anthropogen) und den verschiedenen Partikeltypen spezifische Markerpeaks zugeordnet. Um eine Aussage über partikeltypische Markerpeaks machen zu können, wurde eine hohe Anzahl an Massenspektren aufgenommen (min. 500 Spektren). Diese Massenspektren wurden für jeden Partikeltypen einzeln nach den im Abschnitt 3 beschriebenen Prinzip geclustert und manuell ausgewertet. In der nachfolgenden Tabelle sind alle untersuchten Partikeltypen sowie die aus dem Clustering resultierenden, spezifischen Markerpeaks und die Anzahl der während des Experiments aufgenommen und für die Markerpeakbestimmung berücksichtigten Massenspektren aufgelistet. Für die Mittelwertspektren, anhand derer die spezifischen Markerpeaks bestimmt wurden, wurden nur solche Spektren herangezogen, bei denen sowohl positive als auch negative Ionen gemessen wurden, und welche die Mehrheit der aufgenommenen Spektren repräsentieren. Die entsprechenden Mittelwertspektren aller gemessenen Partikeltypen befinden sich im Anhang (Abschnitt B1).

Tabelle 4.1: Auflistung der während der Laborstudie untersuchten Partikelklassen mit den dazugehörigen Partikeltypen und deren spezifischen Markerpeaks. Zusätzlich sind die Anzahl, der für die Auswertung berücksichtigten Massenspektren und die diese Markerpeaks aufweisen, deren Unsicherheit (Anzahl der Massenspektren/Gesamtanzahl) und Anmerkungen zu den unterschiedlichen Messungen aufgelistet. M/z in rot zeigen die gemeinsamen Markerpeaks einer Partikelklasse. M/z in blau markieren die spezifischen Markerpeaks eines bestimmten Partikeltyps. + steht für Kationen und - für Anionen.

Partikelklasse	Partikeltyp	Markerpeaks [m/z]	Partikelgröße [nm]	Anzahl der Massenspektren (Gesamtanzahl)	Unsicherheit [%]	Anmerkungen
biologisch	Aminosäure	-: 26, 43, 79 +: 23, 40, 56, 63	200-400	1177 (2793)	42	Molekülpeak [M-1] für jede Aminosäure häufig vorhanden; Tryptophan zeigt abweichendes Fragmentierungsmuster
	Zucker	-: 26, 79, 97 +: 27, 40, 56	200-400	31/767 (171/1037)	18/74	Saccharose zeigt <u>keinen</u> Peak bei m/z 39. Glucose zeigt C _n -Fragmentierung in den Kationen. Die meisten Cluster zeigen verrauschte Anionenspektren
	Vitamin	-: 26, 42, 62, 97 +: 23, 39, 40, 56, 63,	150-300	69 (137)	50	
	Protein	-: 26, 42, 79 +: 23, 27, 40, 56	100-300	179 (411)	44	Dominanter Eisenpeak bei Hämoglobin (m/z 54 vorhanden)
	Zellulose	-: C _n : 24-48, 26, 42, 62 +: C _n : 12-36, 27, 40, 56, 113, 115	300-500	196 (1113)	18	Mikrokristalline Zellulose zeigt zusätzlich Peaks bei m/z - 71, -125, -195, 18, 30, 58 (106 Spektren von 454 (23 %) zeigen zusätzlich diesen Fragmentierungstyp).
	Pollen	-: 26, 42, 59, 63, 71, 79 +: 23, 39, 40, 47, 56	200-500	881 (1412)	62	<u>Keine</u> Peaks bei m/z 47 und -63 bei Birke und teilweise keine Peaks bei m/z -59, -71 und 40 bei Haselnuss und Kiefer
	Seesalz	-: 24, 45, 60, 95, 96, 97, 99, 135, 158 +: 23, 24, 39, 40, 46, 81, 83, 97, 139	300-500	173 (205)	84	
anthropogen	Biomasse-verbrennung	-: C _n : 24-144, 26, 79, 97 +: C _n : 12-192, 23, 39	100-300	7436 (25848)	29	Peaks bei m/z 23 und 39 sehr dominant auch teilweise ohne C _n -Fragmentierung
	Braunkohle	-: C _n : 24-132, 26, 80, 97 +: C _n : 12-132, 23, 39	-	53 (98)	54	Peaks bei m/z 23 und 39 sehr dominant auch teilweise ohne C _n -Fragmentierung
	PAH	-: 26, 79, 97 +: 27, 50/51, 63, 77, 91	100-300	419 (1147)	37	Benzo[ghi]pyrene zeigt <u>keinen</u> Peak bei m/z 26 und Dibenzo(a,h)anthracen zeigt abweichendes Fragmentierungsmuster.
	Zigarettenrauch	-: 26, 42, 46 +: C _n : 12-36, 27, 39, 50, 51, 63, 77, 115	150-500	13017 (37739)	35	Zusätzlich einen Peak bei m/z -50 bei den Messungen mit Zigarettenzusätzen
	Abgase	-: C _n : 24-60, 26, 46, 62, 79, 97 +: C _n : 12-60, 23, 27, 39, 40	150-700	470 (1169)	40	Peak bei m/z -80 zusätzlich bei den Messungen von Benzinabgasen; die unvollständige Verbrennung zeigt eine C _n -Fragmentierung in höheren Massenbereichen
	Kochemissionen/Grillen	-: 26, 42, 46, 97 +: 23, 39, 81, 97, 113	150-300	299 (497)	60	Das Vorheizen zeigt zusätzlich eine C _n -Fragmentierung in den hohen Massenbereich; Wurst zeigt zusätzlich eine aromatisches Fragmentierungsmuster (PAH)

Partikel biologischen Ursprungs

Es konnte gezeigt werden, dass Partikel biologischen Ursprungs (Abb. 4.6 oder B1.1 – B1.5 im Anhang) durch das Vorhandensein von CN^- (m/z -26), PO_3^- (m/z -79) sowie Ca^+ (m/z 40) und CaO^+ (m/z 56) identifiziert werden können (wie z.B. in: Steele et al., 2003; Pratt and Prather, 2010). Darüber hinaus können Massenspektren durch das zusätzliche Vorhandensein von $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}/\text{CH}_3\text{COO}]^-$ (m/z -59), PO_2^- (m/z -63), $[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}/\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2]^-$ (m/z -71), PO^+ (m/z 47) sowie einem dominanten Peak bei m/z 39 (K^+) als Pollen identifiziert werden (62 % aller die für die Markerpeakbestimmung berücksichtigten Massenspektren weisen diese Markerpeaks auf).

Zellulosepartikel unterscheiden sich dahingehend durch das Auftreten der Peaks bei m/z 113 $[\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ und m/z 115 $[\text{C}_9\text{H}_7]^+$. Anhand der Mittelwertspektren der Zellulosemessungen ist ersichtlich, dass fiber und mikrokristalline Zellulose unterschiedliche Fragmentierungsmuster aufweisen. Die mikrokristalline Zellulose zeigt zusätzlich Peaks, die auf eine amine Struktur hindeuten (m/z 18 (NH_4^+), m/z 30 (CH_4N^+), m/z 58 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$)). Durch diese beiden stark abweichenden Fragmentierungsmuster bei der mikrokristallinen Zellulose kann diese nur mit einer Unsicherheit von 82 % bzw. 77 % aus dem vorliegenden Datensatz bestimmt werden.

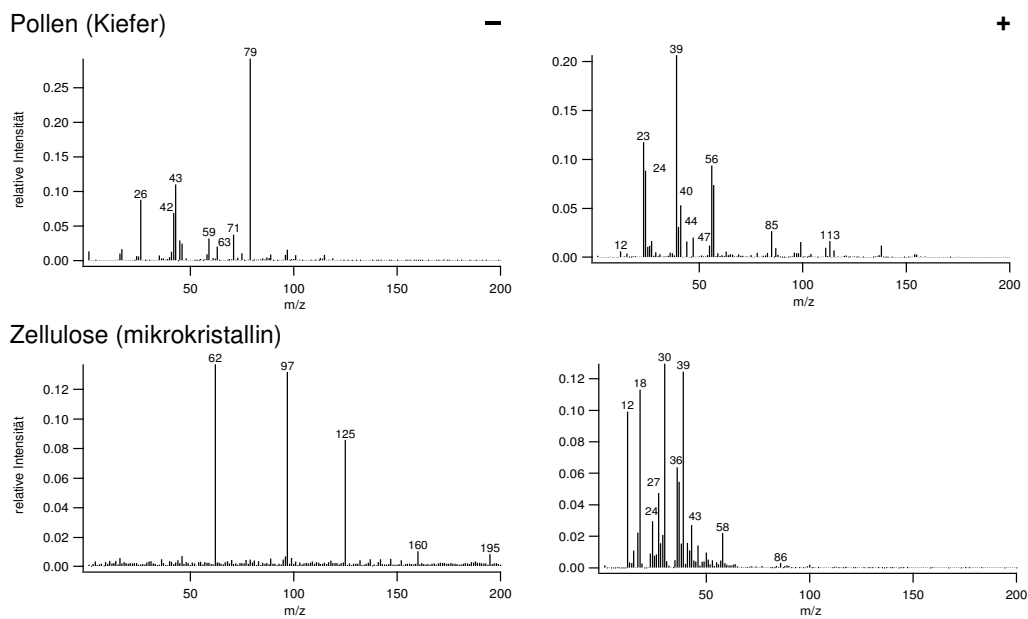


Abbildung 4.6: Mittelwertspektren von Pollen und Zellulose.

Partikel aus Verbrennung von Biomasse und Festbrennstoffen

Anthropogen verursachte Partikel (Abb. 4.7 oder B1.6 und B1.7) weisen ebenfalls einen Peak bei m/z 26 auf. Zusätzlich zeigen diese durch die Verbrennung von organischem, kohlenstoffhaltigem Material das typische C_n -Fragmentierungsmuster (m/z 12, 24, 36, 48, 60 etc.). Alle untersuchten Partikelarten zeigen ein unterschiedliches und somit eindeutig identifizierbares Fragmentierungsmuster. Die Massenspektren der Partikel aus Biomasseverbrennung weisen, im Gegensatz zu den anderen Vertretern, eine C_n -Fragmentierung bis in den hohen Massenbereich (m/z 144 bzw. 192) auf. Durch das zusätzliche Vorhandensein intensiver Peaks bei m/z 23 (Na^+) und m/z 39 (K^+) können Partikel aus Biomasseverbrennung mit einer Unsicherheit von 71 % identifiziert werden.

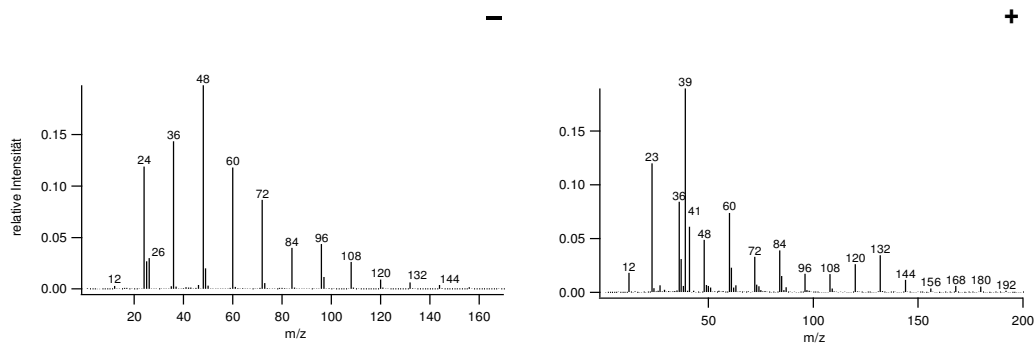


Abbildung 4.7: Mittelwertspektrum von Partikeln aus Biomasseverbrennung (Bangkirai).

Diese hohe Unsicherheit kommt dadurch zustande, dass teilweise die C_n -Fragmentierung nur in den Anionenspektren zu sehen ist und ein dominanter Natrium- und Kaliumpeak, bzw. ein einzelner Kaliumpeak in den Kationenspektren. Problematisch ist, dass dieses Fragmentierungsmuster ebenfalls in den Kationenspektren von Pollen auftritt. Aber anhand der C_n -Fragmentierung in den Anionenspektren von Partikeln aus Biomasseverbrennung ist eine eindeutige Unterscheidung beider Partikeltypen möglich, vorausgesetzt die Massenspektren beider Polaritäten stehen für die Auswertung zur Verfügung. Die in der Literatur als Markerpeaks für Biomasseverbrennungen angegebenen Fragmente für Levoglucosan bei $m/z - 45$, $m/z - 59$ und $m/z - 71/-73$ (z.B.:Silva et al., 1999b; Vogt et al., 2003; Corbin et al., 2012) konnten hier nicht identifiziert werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass in dieser Arbeit zum einen frisches Aerosol gemessen wurde und zum anderen getrocknetes Holz verbrannt wurde. In der freien Atmosphäre gesammelte Partikel aus Biomasseverbrennung stammen zumeist nicht nur aus der Verbrennung von getrocknetem Holz, sondern aus verschiedenen anderen Materialien, wie z.B. frischem, feuchtem Laub oder Holz. Außerdem unterliegen solche Partikel bis zur Messung oxidativen Alterungsprozessen. Ein Indiz dafür, dass die in der Literatur erwähnten Markerpeaks für Biomasseverbrennung aus anderen Materialien außer getrocknetem Holz stammen, könnten die Messungen verschiedener Pollenarten liefern. Bei den Pollenmessungen waren die Markerpeaks $m/z - 59$ und $m/z - 71$ vorhanden.

Partikel aus Kraftstoffverbrennung

Im Vergleich zu den Partikeln aus Biomasseverbrennung können Partikel aus der Kraftstoffverbrennung (Benzinabgase, Abb. 4.8 oder B1.9) anhand einer stärkeren C-Fragmentierung und durch das Vorhandensein eines Peaks bei m/z 40 (Ca^+) und m/z -80 (SO_3^-) unterschieden werden (z.B.: Trimborn et al., 2002; Sodeman et al., 2005). Die unvollständige Verbrennung des Treibstoffes resultiert im Vergleich zu der vollständigen Verbrennung in einer verminderten C-Fragmentierung und keinem Peak bei m/z -80.

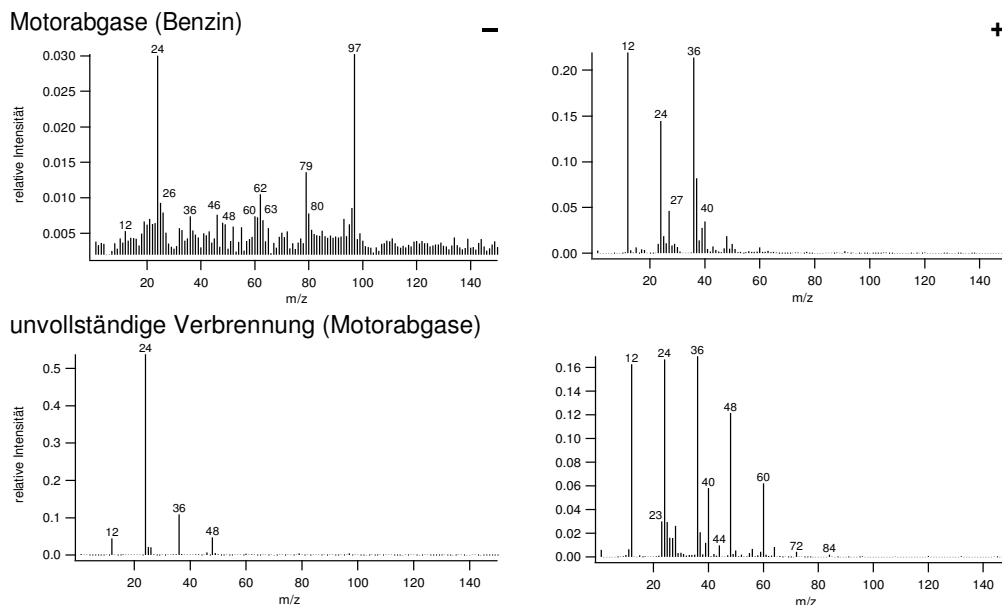


Abbildung 4.8: Mittelwertspektren von Partikeln aus Kraftstoffverbrennung.

Zigarettenrauch und PAHs

Die Massenspektren von Zigarettenrauch (Abb. 4.9 oder B1.10) zeichnen sich hingegen durch ein aromatisches Fragmentierungsmuster aus, welches auf das Vorhandensein von PAHs zurückzuführen ist, da diese ebenfalls dieses Fragmentierungsmuster zeigen (Dall'Osto et al., 2007). Die hier untersuchten PAHs (Abb. 4.9 oder B1.8) zeigen ein Fragmentierungsmuster mit Peaks bei m/z 50/51,

63, 77 und 91. PAHs gelangen durch die unvollständige Verbrennung von organischen Substanzen, wie Holz, Kohle oder Öl in die Atmosphäre und zeigen das typische Fragmentierungsmuster einer Ringverkleinerung (m/z 51, 63, 77, und 91, sowie mit m/z -Verhältnissen bis in den hohen Massenbereich (Silva and Prather, 2000)), welches bei den hier untersuchten verschiedenen durch Verbrennung verursachten Partikeltypen ebenfalls sichtbar war. Zudem zeigen die hier aufgenommen Massenspektren Peaks bei m/z 113 und 115, was auf das Vorhandensein von oxidierten Kohlenwasserstoffverbindungen schließen lässt.

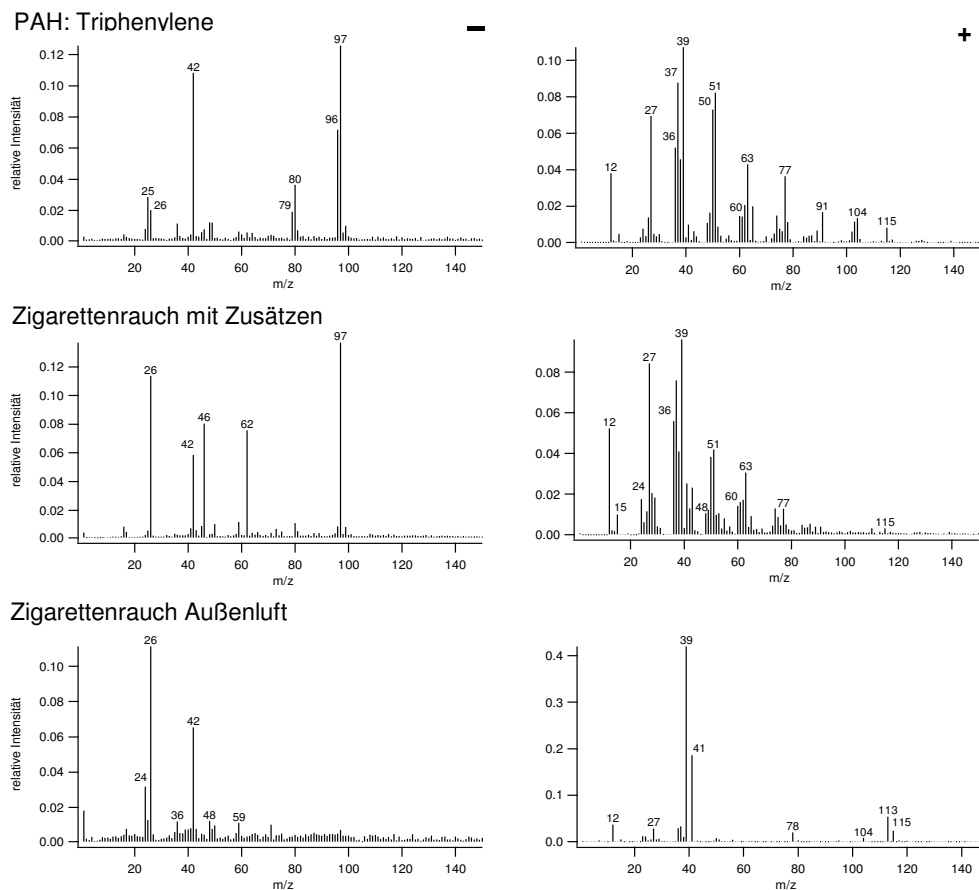


Abbildung 4.9: Mittelwertspektren von PAH und Zigarettenrauch.

Die Messungen des Zigarettenrauches in der Außenluft zeigen ein abweichendes Fragmentierungsmuster zu den Messungen innerhalb des Labors. Die

Mittelwertspektren dieser Partikel weisen keine aromatische Fragmentierung auf, dafür aber eine C-Fragmentierung (C_n : 24 - 48) der Anionen. Diese Unterschiede in den Fragmentierungsmustern können durch Unterschiede im Rauchverhalten zustande gekommen sein. Bei den Messungen des Zigarettenrauches innerhalb des Kastens wurden vorwiegend Partikel gemessen, welche durch das selbstständige Abbrennen der Zigarette (einmalige Inhalation beim Anzünden der Zigarette) entstanden sind. Bei den Messungen an der Außenluft wurde der Rauch mehrfach inhaled und in Richtung Einlass ausgeatmet. Die Unterschiede bei den gemessenen Rauchpartikeln könnten auf den Ausatmungsprozess des Rauches mit Filterung über die Lungen und/oder über den Zigarettenfilter zurückzuführen sein. Durch das nicht auftretende aromatische Fragmentierungsmuster bei den Messungen des Zigarettenrauches in der Außenluft kann vermutet werden, dass diese beim Rauchen von den Lungen bzw. vom Zigarettenfilter absorbiert werden.

Grillemissionen

Die Messungen während der Zubereitung verschiedener Lebensmittel durch Grillen zeigen beim Vorheizen des Grills erwartungsgemäß keine abweichenden Ergebnisse zu den Messungen der Partikel aus Biomasseverbrennung (Abb. 4.10 oder B1.11). Als Brennmaterial zum Grillen wurde handelsübliche Grillkohle verwendet. Im Bereich der Kationenspektren zeigen die Grillgüter Käse, Wurst (grob und fein) und Steak ebenfalls ein spezifisches Fragmentierungsmuster (m/z 23 (Na^+), m/z 39 (K^+), m/z 81, 97, 113 (Peaks von Na-/K-Salzen; Abb. 4.10 oder B1.11 und B1.12).

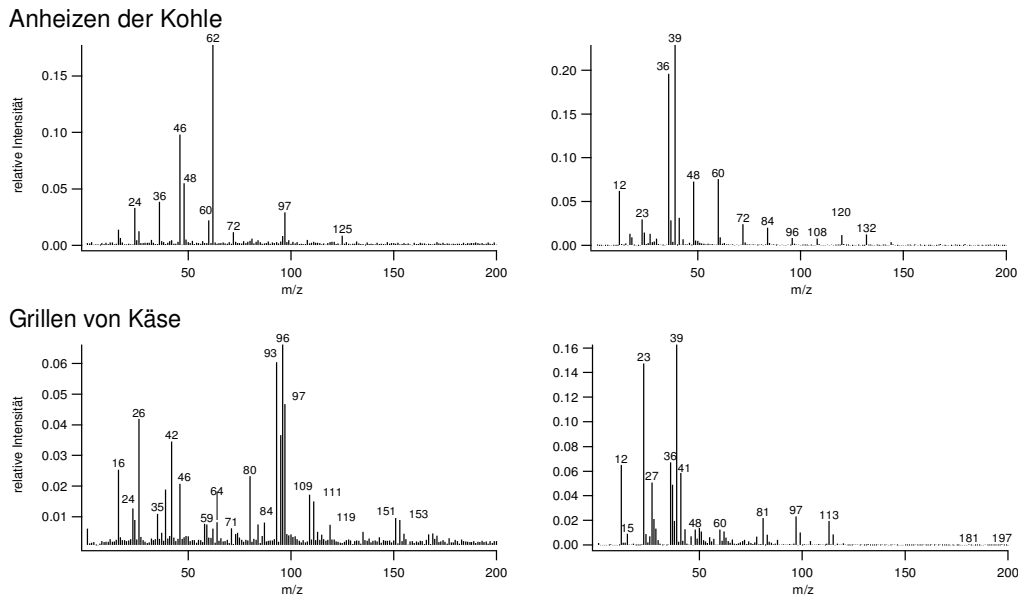


Abbildung 4.10: Mittelwertspektren von den Messungen der Grillemissionen.

Die Zuordnung zu einem bestimmten Partikeltypen mithilfe der spezifischen Markerpeaks kann in Kombination mit der Partikelgröße verfeinert werden. Abbildung 4.11 zeigt die Größenverteilungen verschiedener Partikeltypen (Tabelle 4.1). Hier ist zu beachten, dass der Graph nur die Partikel zeigt, die von den Detektionslasern detektiert wurden und von denen ein Massenspektrum aufgezeichnet wurde. Daraus ist ersichtlich, dass anthropogene, durch Verbrennung verursachte Partikel, eine breitere Verteilung der Partikelgröße bis hin zu großen vakuum-aerodynamischen Durchmessern (> 1000 nm) aufweisen als biologische Partikel. Biologische Partikel (auch Partikel aus Biomasseverbrennung) zeigen keine größere Anzahl an Partikeln mit einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser größer 600 nm, wobei deren Maximum je nach Partikeltyp zwischen 150 nm und 400 nm liegt, was vor allem durch die Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse zustande kommt (maximal zwischen 150 und 400 nm; siehe Abschnitt 2.1). Partikel aus der Verbrennung von Benzin sowie aus der unvollständigen Verbrennung zeigen ein Maximum bei ca. 500 nm, was innerhalb des Größenbereichs der maximalen Detektionseffizienz des ALABAMAs liegt.

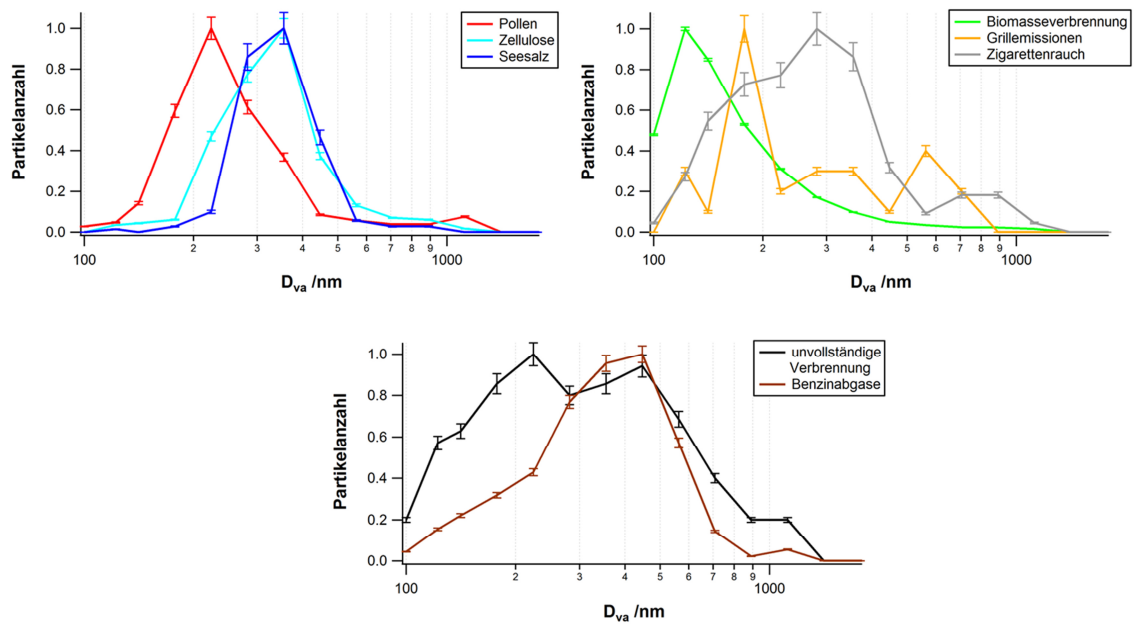


Abbildung 4.11: Mit dem ALABAMA gemessene Größenverteilungen verschiedener Partikeltypen. Die Größenverteilungen sind auf eins normiert.

Die Untersuchung verschiedener organischer Partikeltypen konnte zeigen, dass beim Vorhandensein der Massenspektren beider Polaritäten die verschiedenen Partikeltypen mit einer Unsicherheit von 20 – 70 % in Abhängigkeit vom Partikeltyp identifiziert werden können. Die Partikelgröße kann zusätzlich bei der Partikeltypbestimmung behilflich sein.

4.2 FIN01-Messkampagne an der AIDA

Um die Messeigenschaften von verschiedenen Einzelpartikel-Massenspektrometern zu vergleichen, wurde eine dreiwöchige Messkampagne im November 2014 an der AIDA (Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere; Möhler et al., 2003; Saathoff et al., 2003) am KIT (Karlsruher Institut für Technologie) in Karlsruhe durchgeführt. Diese Messkampagne ist die erste von drei Kampagnen im Rahmen des Projekts FIN (Fifth International Ice Nucleation Workshop) gewesen, an der zehn verschiedene Einzelpartikel-Massenspektrometer aus neun verschiedenen

europäischen und amerikanischen Instituten teilnahmen. Die AIDA-Kammer ermöglicht es, verschiedene Wolkensimulationsexperimente bei variablen Drücken und Temperaturen durchzuführen (z.B. Saathoff et al., 2003). Dadurch ist es möglich die CCN- oder IN-Aktivität verschiedener Aerosole bei verschiedenen Temperaturen und Übersättigungen zu untersuchen.

Für einen Vergleich der Messeigenschaften der Einzelpartikel-Massenspektrometer wurden verschiedene Partikeltypen als Reinsubstanzen oder als Mischungen sowie beschichtete Partikel bei unterschiedlichen Temperaturen sowohl an der AIDA-Kammer als auch an der kleineren NAUA-Kammer (NAchUnfallAtmosphäre; Gimmler, 2003; benannt nach dem ursprünglichen Verwendungszweck) vermessen. Einzelne Messungen wurden an zwei verschiedenen PCVI (unterschiedliche Abscheidegrößen zur Messung von Wolken- und Eisresiduen) zur Untersuchung der CCN- bzw. IN-Aktivität einzelner Aerosole durchgeführt. Auf die Ergebnisse dieser Messungen wird im Verlauf dieser Arbeit jedoch nicht eingegangen, da die Ergebnisse aus verschiedenen Gründen (z.B. zu wenig Spektren, verrauschte Spektren, durch Kontamination verursachte Spektren) nicht repräsentativ sind.

In der folgenden Tabelle sind alle gemessenen Partikeltypen, deren Mischungen und Beschichtungen aufgelistet. Während der Messkampagne wurden nur Partikeltypen untersucht, deren Eiskeimfähigkeit aus vorangegangenen Studien in der Literatur bekannt sind. Es wurden verschiedene Spezies der einzelnen Typen untersucht um anhand ihrer chemischen Zusammensetzung bzw. Struktur Unterschiede in der Eiskeimfähigkeit zu bestimmen. Bei den untersuchten Partikeltypen handelt es sich um verschiedene industriell gefertigte Mineralien (Illit, Kaolinit, Feldspat und Hämatit), unterschiedliche Arten von gesammelten Stäuben (Bodenstäube, Wüsten- und Vulkanstaub), sowie verschiedene Arten von Pollen (Haselnuss, Birke und Sonnenblume), gemahlene Ahornblätter, Bakterien (PS32b-74, CGina 01 und Snomax[®] (Protein des Bakteriumstammes *Pseudomonas Syringae*; findet Einsatz bei der Präparation von Schneepisten)) und Ruß (CAST-soot (combustion aerosol standard soot generator: Partikelerzeugung durch Verbrennung eines gasförmigen Brennstoffes (z.B. Moore et al., 2014)) und GSG-

soot (graphite spark generator: Partikelerzeugung durch Funkenentladung zwischen zwei Graphitelektroden (z.B. Möhler et al., 2005))).

Als Beschichtungen (Coatings) wurden ebenfalls Substanzen gewählt, die in der Literatur dafür bekannt sind, die Eiskeimfähigkeiten anderer Substanzen zu beeinflussen. Als Beschichtungsmaterial wurden Schwefelsäure und SOA (sekundäres organisches Aerosol) gewählt.

Aufgrund der Vielzahl an verschiedenen Partikeltypen können nur einige detailliert behandelt und für die Markerpeakbestimmung verwendet werden (Partikeltypen mit den meisten aufgenommenen Spektren in Tabelle 4.2 rot und blau markiert).

Tabelle 4.2: Auflistung aller gemessenen Partikeltypen, Mischungen und Coatings während der FIN01-Kampagne, die Anzahl der aufgenommenen Massenspektren, sowie die jeweilige Versuchskammer, an der die Messung stattfand. Die rot markierten Partikeltypen werden für die spätere Markerpeakbestimmung herangezogen. Die blau markierten Mischungen/Coatings werden ebenfalls im späteren Verlauf dieser Arbeit betrachtet.

Gemessenes Aerosol/Mischungen/Coatings	Kammer	Anzahl aufgenommener Spektren (beide Polaritäten)
Illit	AIDA/NAUA	853
Kaolinit (Fluka)	NAUA	82
Kaolinit (CMS)	NAUA	25
Feldspat (FS01)	AIDA/NAUA	465
Feldspat (FS04)	AIDA	1063
Feldspat (FS05; Na-reich)	NAUA	583
Hämatit	NAUA	643
Schweizer Bodenstaub „Bächli“	AIDA/NAUA	2122
Argentinischer Bodenstaub	AIDA/NAUA	551
Chinesischer Bodenstaub	NAUA	1140
Deutscher Bodenstaub I (Paulinenau)	AIDA/NAUA	361
Deutscher Bodenstaub II	AIDA	124
Marokkanischer Wüstenstaub	NAUA	296
Äthiopischer Vulkanstaub	AIDA	87
Haselnusspollen	NAUA	10
Sonnenblumenpollen	NAUA	437
Birkenpollen	NAUA	243
Ahornblätter	NAUA	196
Bakterium PS32b-74	AIDA/NAUA	228
Bakterium CGina 01	AIDA/NAUA	938
Snomax [®]	NAUA	1313
Agar-Lösung	NAUA	124

Mikrokristalline Zellulose	NAUA	253
CAST-soot (min. OC)	NAUA	253
CAST-soot (max. OC)	NAUA	24
GSG-soot	NAUA	182
SOA (α -Pinen)	NAUA	941 (nur Kationen)
Schwefelsäure (SA)	AIDA	0
Haselnusspollen + Sporen	NAUA	136 (nur Kationen)
Feldspat + GSG	NAUA	17
Bächli + GSG	NAUA	902
CMS + CAST	NAUA	43
Vulkanstaub + CAST (med.)	NAUA	586
Hämatit + FS05 + fiber Zellulose	NAUA	179
Illit + snomax	NAUA	587
Illit + snomax + Feldspat	NAUA	242
Illit + Feldspat	AIDA	12
Illit + Birkenpollen	NAUA	287
Feldspat + SA + GSG	AIDA	230
Feldspat + SA	AIDA	851
Feldspat + SA + Illit	AIDA	58
Feldspat + SOA + SA	AIDA	99 (alle)
Feldspat + SOA	AIDA	1436 (alle)
Illit + SA	AIDA	406
CAST + SA	AIDA	28

4.2.1 Bestimmung partikelspezifischer Markerpeaks

Für jede gemessene Partikelklasse (biologisch, mineralisch und anthropogen) wurden mehrere Partikeltypen ausgesucht, deren Markerpeaks bestimmt wurden. Dazu wurden die verschiedenen Datensätze, wie in Abschnitt 3 erläutert, geclustert und manuell ausgewertet. Zur Bestimmung der partikeltypischen Markerpeaks wurden nur Cluster herangezogen, die Spektren beider Polaritäten aufwiesen und die die Mehrheit aller berücksichtigten Spektren bilden. In der nachfolgenden Tabelle sind diese aufgelistet. Die dazugehörigen Mittelwertspektren sind im Anhang aufgeführt.

Tabelle 4.3: Auflistung aller an der NAUA- und AIDA-Kammer gemessenen Partikelklassen, die verschiedenen Partikeltypen und deren spezifischen Markerpeaks, sowie die Partikelgröße und die Anzahl der Spektren, die diese Markerpeaks zeigen und den prozentualen Anteil von den aufgenommenen Spektren. Die rot markierten m/z entsprechen den partikeltypischen Markerpeaks und die blau markierten m/z sind die spezifischen Markerpeaks eines Vertreters. – steht für Anionen und + für Kationen.

Partikelklasse	Partikeltyp	Markerpeaks [m/z]	Partikelgröße [nm]	Anzahl der Spektren mit Markerpeaks	Anmerkungen
biologisch	Bakterien	-: 16, 26 , 42, 45 , 63 , 71 , 79 , 96, 97 +: 23 , 39, 47 , 56, 97	150-300	1042 (42 %)	Snomax [®] zeigt <u>keinen</u> Peak bei m/z +56, 97
	Gemahlene Ahornblätter	-: 62, 97, 125 , 195 +: C _n : 12-36, 18 , 27, 30 , 39, 58	200-300	93 (48 %)	
	Pollen	-: 26 , 42, 45, 59 , 71 , 79 , 97 +: 15, 39, 47 , 58 , 59	150-300	396 (57 %)	Birke zeigt zusätzlich Peaks bei m/z -63, 23, 56
Staub und Mineralien	Bodenstaub	-: 26, 42, 59, 60 , 63, 76 , 79 +: 7, 27 , 48, 54, 56 , 64	200-600	721 (33 %)	Schweizer Bodenstaub „Bächli“ zeigt ein abweichendes Fragmentierungsmuster der Anionen; die Kationen zeigen zusätzlich noch m/z 18, 30, 58 und nur m/z 27 und 56 der genannten Markerpeaks (891 von 2122 Spektren (42 %))
	Vulkanstaub	-: 24, 36, 97 +: C _n : 12-36, 23, 27 , 28, 39, 40, 56	200-500	32 (37 %)	
	Wüstenstaub	-: C _n : 24-48, 26, 42, 59, 60 , 76 +: C _n : 12-36, 7, 27 , 40, 48, 54, 56 , 64	300-500	60 (20 %)	
	Mineralien	-: C _n : 24-48 +: C _n : 12-36, 27 , 40, 48, 50, 56	300-600	827 (22 %)	Feldspat (Na-reich) zeigt keine organische Fragmentierung
anthropogen	Ruß	-: C _n : 12-156 , 26 +: C _n : 12-144	150-300	190 (41 %)	C _n -Fragmentierung unterschiedlich lang; CAST-Ruß zeigt außerdem Peaks bei m/z 50, 77, 202 (PAH)

Die Ergebnisse zeigen, dass auch hier jede Partikelklasse und die verschiedenen Partikeltypen spezifische Markerpeaks aufweisen, wodurch biologische, mineralische und anthropogene Partikel eindeutig unterscheidbar sind.

Biologische Partikel

Biologische Partikel können anhand ihrer Markerpeaks mit einer Unsicherheit von < 60 % bestimmt werden, vorausgesetzt beide Polaritäten stehen für die Bestimmung des Partikeltyps zur Verfügung (Abb. 4.12 oder B2.1 und B2.2 im Anhang).

Die Massenspektren der untersuchten Pollenarten zeigen identische Markerpeaks wie die Spektren aus den Untersuchungen der Laborstudie (Abschnitt 4.1.2): m/z -26 (CN^-), m/z -59 ($[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^-/[\text{CH}_3\text{COO}]^-$), m/z -71 ($[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]^-/[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2]^-$), m/z -79 (PO_3^-) und einen intensiven Peak bei m/z 39 (K^+).

Bakterien lassen sich davon durch das zusätzliche Vorhandensein des Peaks bei m/z 47 (PO^+), einem auffälligen Peak bei m/z 23 (Na^+) und einen Peak bei m/z 97, der auf eine Na-K-Verbindung oder auf eine langkettige, aliphatische Kohlenwasserstoffverbindung ($[\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$) hindeutet, unterscheiden.

Im Vergleich zu Pollen und Bakterien zeigt das Mittelwertspektrum der gemahlene Ahornblätter ein abweichendes Fragmentierungsmuster mit m/z -125 und -195 (Fragmente von langkettigen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen), m/z 18 (NH_4^+), m/z 30 ($[\text{CH}_4\text{N}]^+$) und m/z 58 ($[\text{C}_3\text{H}_8\text{N}]^+$). Dieses Fragmentierungsmuster zeigt auch Ähnlichkeiten zu denen des „Bächli“-Bodenstaubs und mikrokristalline Zellulose (Abschnitt 4.1.2 und vgl. Mittelwertspektren im Anhang). Ein Grund dafür könnte sein, dass Ahornblätter Bestandteile mikrokristalliner Zellulose aufweisen, diese auch in der Vegetation in den nördlichen Breiten vorkommt und somit ebenfalls im Schweizer Bodenstaub „Bächli“ nachzuweisen ist.

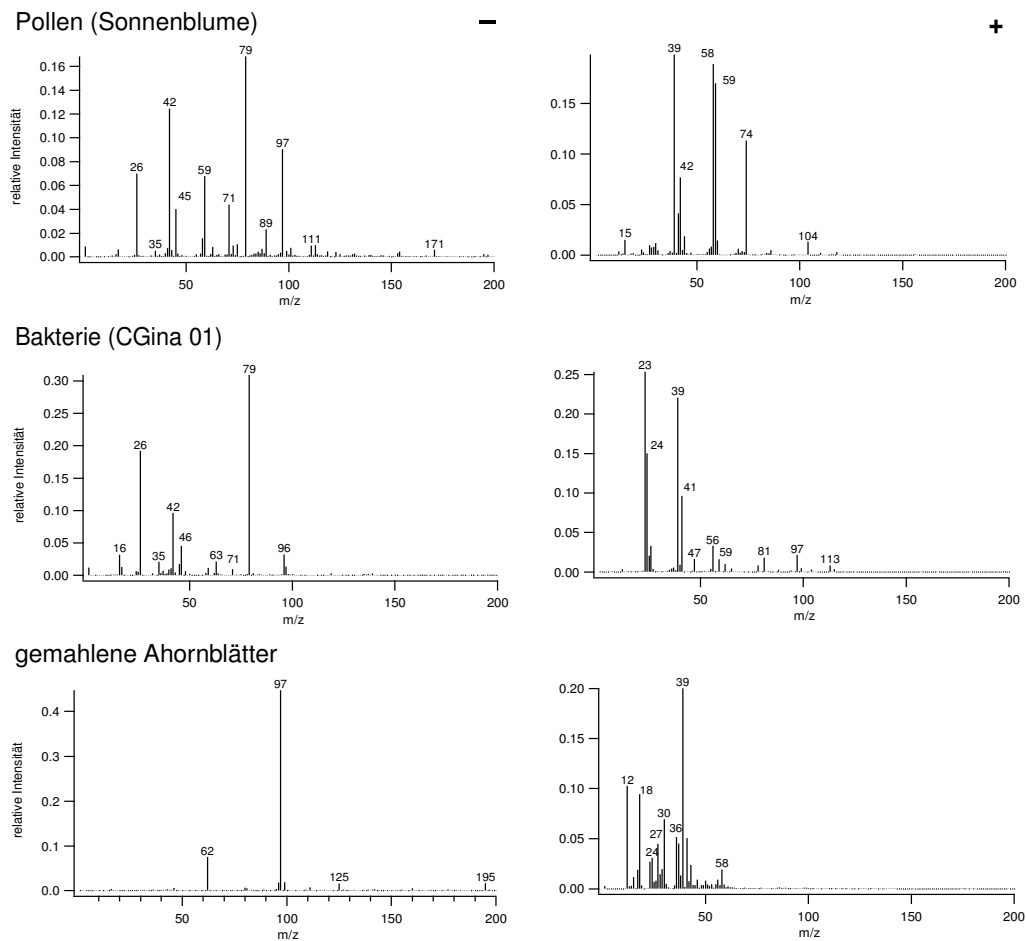


Abbildung 4.12: Mittelwertspektren biologischer Partikel: Pollen, Bakterien und gemahlene Blätter.

Mineralische Partikel

Partikel mineralischen Ursprungs lassen sich durch das Vorhandensein der Peaks bei m/z 27 (Al^+) und m/z 56 (CaO^+/Fe^+) identifizieren, wobei die verschiedenen Arten von Stäuben nur schwer voneinander und von reinen Mineralstäuben (industriell gefertigt) zu unterscheiden sind (Identifizierung mit einer Unsicherheit von bis zu 80 % verbunden; Abb. 4.13 oder B2.3 - B2.7).

Wüstenstaub und Bodenstaub können durch das Vorhandensein von Peaks bei m/z -59 (AlO_2^-), -60 (SiO_2^-) und -76 (SiO_3^-) von den restlichen differenziert werden.

Ansonsten zeigen alle Stäube und Mineralien die aus der Literatur bekannten Peaks (u.a. Silva et al., 1999a; Trimborn et al., 2002; Vogt et al., 2003; Pratt and Prather, 2010). Das Fragmentierungsmuster der Anionen in den Spektren der Bodenstäube zeigt auch große Ähnlichkeit zum Fragmentierungsmuster der biologischen Partikeltypen, was darauf zurückzuführen ist, dass biologisches Material auch in Bodenstäuben enthalten ist.

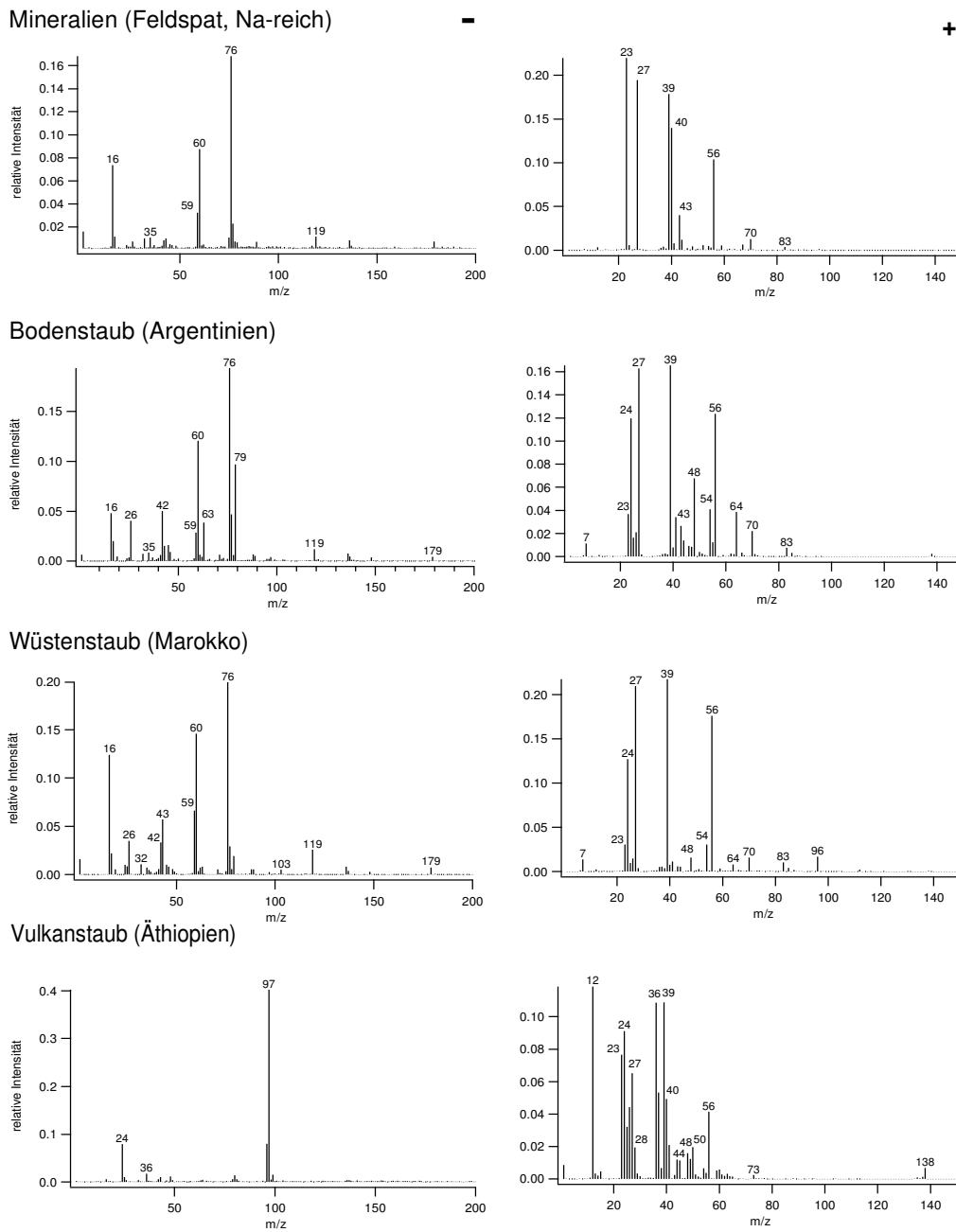


Abbildung 4.13: Mittelwertspektren eines Minerals (Feldspat) und verschiedenen Stäuben (Boden-, Wüsten- und Vulkanstaub).

Rußpartikel

Rußpartikel sind aufgrund ihrer typischen C_n -Fragmentierung bis in den hohen Massenbereich zu identifizieren (Abb. 4.14 oder B2.8). Durch das Fehlen der intensiven Peaks bei m/z 39 (K^+) und m/z 23 (Na^+) können diese auch von Partikeln aus Biomasseverbrennung (Tabelle 4.1) unterschieden werden.



Abbildung 4.14: Mittelwertspektrum von GSG-Ruß.

4.2.2 Identifizierung einzelner Partikeltypen in Mischungen und Beschichtungen

Bei atmosphärischem Aerosol handelt es sich weitestgehend um Mischungen verschiedener unbekannter Partikeltypen, deren ursprüngliche chemische Zusammensetzung durch Alterungsprozesse (z.B. oxidative Prozesse oder Kondensation von sekundären, anorganischen oder organischen, leichtflüchtige Bestandteilen in der Atmosphäre auf die Partikeloberfläche) verändert wurde. Deshalb ist es für die Untersuchung von unbekanntem Aerosol aus Feldmessungen von besonderer Bedeutung, einzelne Partikeltypen und deren Coatings aus der Mischung zu differenzieren. Dafür sollen hier verschiedene Herangehensweisen anhand zwei verschiedener Mischungen und einem Coating (in Tabelle 4.2 blau markiert) erläutert werden, die dann im weiteren Verlauf auf die Felddaten vom JFJ und der Zugspitze sowie auf das Blindexperiment an der NAUA-Kammer angewendet werden.

4.2.2.1 Differenzierung von Mischpartikeln

Die Identifizierung einzelner Partikeltypen in einer Mischung kann durch verschiedene Herangehensweisen erfolgen, wobei das Wissen über partikeltypische Markerpeaks bei jeder Methode essentiell ist:

1. Anhand der Partikelgröße
2. Durch Clustering
3. Suche nach spezifischen Markerpeaks

Diese verschiedenen Methoden werden auf die Mischungen „Bodenstaub + Ruß“ (Bächli-Bodenstaub und GSG-Ruß) und „Mineral + Bakterie“ (Illit und Snomax[®]) angewendet. Beide Mischungen enthalten zum einen eine mineralische Komponente und zum anderen eine biologische bzw. anthropogene Komponente. Alle Komponenten zeigen spezifische Markerpeaks, anhand derer sie identifiziert werden können.

Methode 1: Identifizierung anhand der Partikelgröße

Zu jedem gemessenen Partikeltypen wurde gleichzeitig der vakuum-aerodynamische Durchmesser der analysierten Partikel im ALABAMA registriert und aufgenommen. Anhand dieser Durchmesser ist eine genauere Spezifizierung der Partikeltypen in Kombination mit der Markerpeakbestimmung möglich. In Abbildung 4.15 ist die Größenverteilung verschiedener Partikeltypen, die an der AIDA- und NAUA-Kammer gemessen wurden, gezeigt.

Mineralien, Wüsten- und Vulkanstaub zeigen eine ähnliche Größenverteilung von 300 nm bis 600 nm mit einem Maximum bei einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser von 400 nm. Eine ähnliche Verteilung der Partikelgröße zeigen auch Pollen und gemahlene Blätter mit einem maximalen vakuum-aerodynamischen Durchmesser von ungefähr 350 nm. Bodenstäube beinhalten im Gegensatz zu industriell gefertigten Mineralien und Wüstenstaub einen höheren Anteil an

organischen bzw. biologischen Materialien (Tobo et al., 2014), was auch anhand der Größenverteilung (300 nm – 500 nm) ersichtlich ist. Die Größenverteilung von Ruß und Bakterien sind im Vergleich zu den anderen Partikeltypen schmaler und der maximale vakuum-aerodynamische Durchmesser < 200 nm. Aufgrund der Größenverteilung der Bakterien ist anzunehmen, dass hier nur kleine Fragmente bzw. Bruchstücke der Bakterien (Durchschnittsgröße 1 – 10 μm) gemessen wurden.

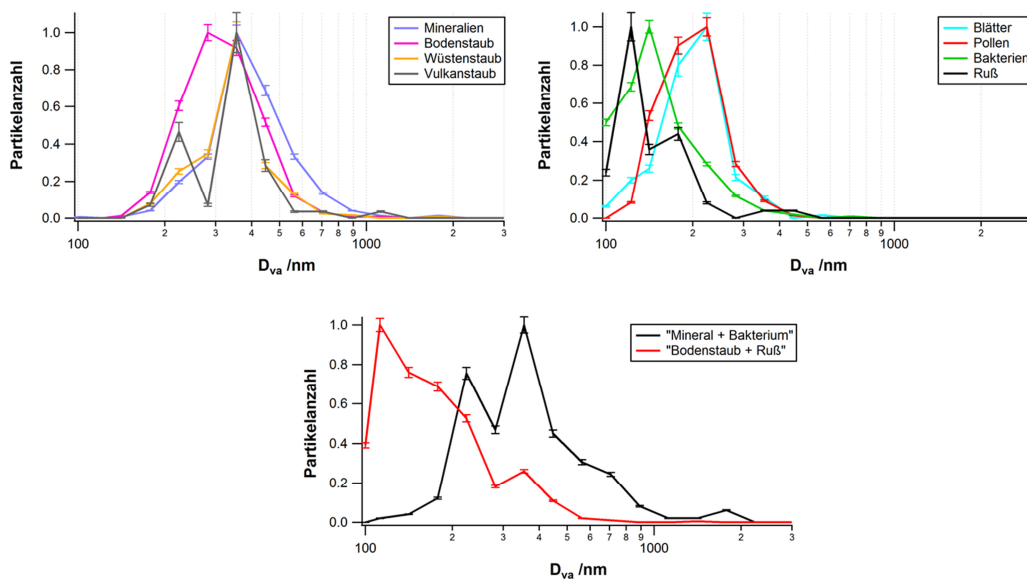


Abbildung 4.15: Oben: Mit dem ALABAMA gemessene Größenverteilung verschiedener Partikeltypen. Unten: Größenverteilung der beiden Mischungen. Die Größenverteilungen sind auf eins normiert.

Die Größenverteilungen der beiden Mischungen in Abbildung 4.15 zeigen, dass beide Verteilungen zwei Maxima aufweisen, wobei bei beiden Mischungen das zweite Maximum im gleichen Größenbereich liegt (ca. 400 nm). Im Vergleich zu den Größenverteilungen der reinen Substanzen (Abb. 4.15 oben) ist erkennbar, dass die Maxima der reinen Bodenstäube und Mineralien ebenfalls bei etwa 300 nm liegen. Das erste Maximum der Bodenstaub-Ruß-Mischung liegt ebenfalls im gleichen Größenbereich wie das des reinen Rußes zwischen 100 nm und 250 nm. Das erste Maximum der Mineral-Bakterien-Mischung liegt in einem Größenbereich von 200 nm bis 300 nm und ist im Vergleich zu der Größenverteilung von den reinen

Bakterienpartikeln um ca. 100 nm in den Bereich größerer Partikeldurchmesser verschoben. Ein Grund dafür könnte sein, dass in der Mineral-Bakterien-Mischung größere Bruchstücke der Bakterien vorlagen als bei den Messungen der Reinsubstanzen. Da für beide Experimente frische Bakterienlösungen angesetzt wurden, können bei der Herstellung unterschiedlich große Bruchstücke entstanden sein.

Es konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Partikeltypen eine spezifische Größenverteilung zeigen, da aber die jeweiligen Größenintervalle nicht klar getrennt sind, ist keine genaue Klassifizierung der Partikeltypen allein anhand der Partikelgröße möglich. Angesichts der überlappenden Größenintervalle und der Veränderung der Partikelgröße durch Alterungsprozesse in der Atmosphäre ist diese Methode für Feldmessungen ungeeignet und kann nur unter Vorbehalt bei bekannten Mischungen angewendet werden. Die Partikelgröße kann aber als Zusatzinformation bei anderen Verfahren zur genaueren Bestimmung des Partikeltyps beitragen.

Methode 2: Bestimmung der Partikeltypen mittels Clustering

Beide Mischungen wurden nach dem im Abschnitt 3 erläuterten Verfahren geclustert und die einzelnen Cluster manuell anhand der vorher spezifizierten Markerpeaks dem jeweiligen Partikeltypen zugeordnet. Einige Cluster konnten aufgrund ihres Fragmentierungsmusters keinem Partikeltypen zugeordnet werden.

Tabelle 4.4: Ergebnisse aus dem Clustering von zwei verschiedenen Mischungen („Bodenstaub und Ruß“ und „Mineral und Bakterien“), unterteilt in die Anzahl der Spektren, die einem Partikeltyp zugeordnet werden konnten, zusammen mit dem entsprechenden Anteil an der Gesamtheit aller Spektren und der Anzahl an Spektren, die keinem Partikeltyp zugeordnet werden konnten.

	Bodenstaub und Ruß	Mineral und Bakterien
Anzahl der Spektren	902	587
Anteil der Reinsubstanz	Bodenstaub: 228 Spektren (25 %) Ruß: 663 Spektren (73 %)	Mineral: 197 Spektren (34 %) Bakterien: 216 Spektren (37 %)
Anzahl nicht zugeordneter Spektren	11 Spektren - 9 Spektren mit aromatischer Fragmentierung - 2 Spektren ohne eindeutige Markerpeaks	174 Spektren - 52 Spektren mit aromatischer Fragmentierung - 122 Spektren ohne eindeutige Markerpeaks

Diese Methode zeigt, dass damit zuverlässig die Partikeltypen aus einer Mischung bestimmt werden können. Über 50 % der aufgenommenen Spektren konnten bei beiden Mischungen einem Partikeltypen zugeordnet werden. Je stärker sich die Partikeltypen von ihrem Ursprung her unterscheiden, desto eindeutiger sind sie zu identifizieren. Wie oben erwähnt, weisen die Mittelwertspektren der Partikeltypen mineralischen und biologischen Ursprungs große Ähnlichkeiten auf, was sich auch hier im Vergleich zu der Mischung „Bodenstaub und Ruß“ zeigt. Bei der Mischung „Mineral und Bakterien“ konnten 30 % der Spektren nicht eindeutig einem Partikeltypen zugeordnet werden. Im Vergleich dazu konnten 98 % aller Spektren der „Bodenstaub-Ruß“-Mischung einem Partikeltypen zugeordnet werden.

Bei einer großen Anzahl von Spektren, was mit einer hohen Anzahl an resultierenden Clustern verbunden ist (siehe Abschnitt 3.1), ist dies eine zeitintensive und aufwendige Methode. Ein weiterer Nachteil ist, dass selten auftretende Partikeltypen bzw. Fragmentierungsmuster bei einer geringen Anzahl an Clustern nicht identifiziert werden und in den Restordner sortiert werden.

Methode 3: Markerpeaksuche

Für die Identifizierung der Partikeltypen in einer Mischung auf Basis der Suche nach charakteristischen Markerpeaks mithilfe des *ExploreData*-Panels wurden diese so gewählt, dass die Partikeltypen unterscheidbar sind und eventuelle Überschneidungen der Kriterien eingegrenzt werden. Die Suche nach bestimmten Markerpeaks mithilfe des *ExploreData*-Panels erfolgt über den Befehl *mztic*, welcher sich auf die relative Intensität, der auf die Summe normierten Massenspektren, bezieht. Die Entscheidung darüber, ob ein Peak aufgrund seiner relativen Intensität im Massenspektrum signifikant ist oder nicht, ist vom Benutzer abhängig und somit die Festlegung des Grenzwertes willkürlich und subjektiv und kann von Peak zu Peak sehr variieren. Deshalb wurden zwei Grenzwerte für die Signifikanz festgelegt, wodurch aber Massenspektren, bei denen die Peakhöhe des betreffenden Markerpeaks zwischen diesen Grenzwerten liegt, nicht berücksichtigt werden. Das Kriterium, dass ein Peak im Massenspektrum nicht vorhanden ist, also innerhalb des Rauschens liegt, ist eine relative Intensität (Signalintensität relativ zur Gesamtintensität (Summe aller Peaks)) kleiner als 0,01. Ein Signal gilt als eindeutig vorhanden, wenn die relative Intensität größer als 0,03 ist (in Anlehnung an Roth, 2014).

Tabelle 4.5: Ergebnisse aus der Markerpeaksuche für zwei verschiedene Mischungen („Bodenstaub und Ruß“ und „Mineral und Bakterium“) unterteilt in die Anzahl der Spektren, die einem Typen zugeordnet werden konnten, zusammen mit dem entsprechenden Anteil an der Gesamtheit aller Spektren und der Anzahl an Spektren, die keinem Typen zugeordnet werden konnten.

	Bodenstaub und Ruß	Mineral und Bakterien
Anzahl der Spektren	902	587
Markerpeaks	Bodenstaub: m/z 39, 40, 56 Ruß: m/z 36, 48; kein m/z 39	Mineral: m/z 7; kein m/z 47 Bakterien: m/z 47; kein m/z 48
Anzahl der gefundenen Spektren	Bodenstaub: 67 Spektren (7 %) Ruß: 606 Spektren (67 %)	Mineral: 60 Spektren (10 %) Bakterien: 108 Spektren (18 %)
Anzahl nicht zugeordneter Spektren	229 (25 %)	419 (71 %)

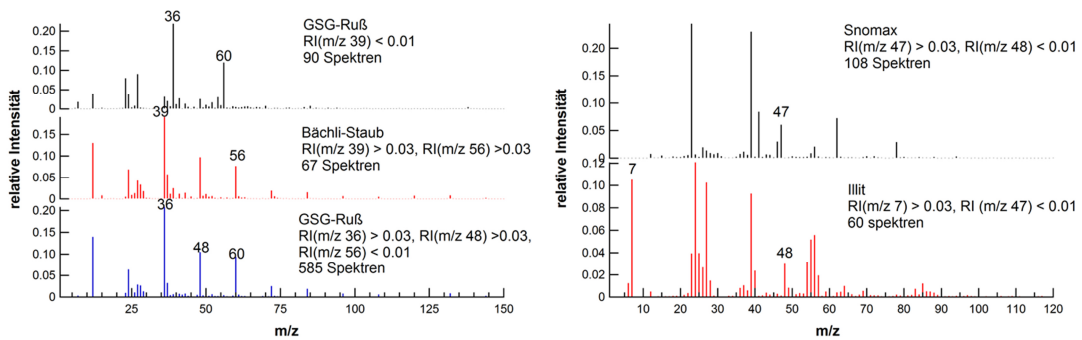


Abbildung 4.16: Mittelwertspektren (Kationen) der resultierenden Cluster mithilfe der Markerpeaksuche. Links „Bodenstaub-Ruß“-Mischung; rechts: „Mineral-Bakterien“-Mischung. Die markierten Peaks entsprechen den für die Suche verwendeten Markerpeaks.

Für die Suche wurden die Markerpeaks ausgewählt, deren Vorhandensein charakteristisch für den jeweiligen Partikeltypen sind. Da in den Anionenspektren keine Markerpeaks vorhanden sind, mit denen eine eindeutige Identifizierung der in den vorliegenden Mischungen enthalten Partikeltypen möglich ist, wurden nur die Markerpeaks der Kationen verwendet. Die verwendeten Kriterien, sowie die daraus resultierenden Cluster sind in Abbildung 4.16 gezeigt.

Ruß zeichnet sich durch die typische C_n -Fragmentierung aus. Im Vergleich dazu weist Bodestaub einen intensiven Peak bei m/z 39 (K^+) auf und zusätzlich Peaks bei m/z 48 (Ti^+) und 56 (Fe^+). Da auch bei Ruß ein Peak bei m/z 48 (C_4) auftritt, wurde ein zusätzliches Kriterium bei der Suche nach Ruß-Spektren angegeben. Dabei wurde ausgeschlossen, dass bei einem Vorhandensein der C_3 - und C_4 -Fragmente (m/z 36 und 48; $RI > 0,03$) ebenfalls Eisen (m/z 56; $RI < 0,01$) vorhanden ist.

Bei der Trennung der mineralischen von den biologischen Partikeln wurde für die Identifizierung der Bakterien-Partikel das Vorhandensein des Peaks bei m/z 47 (PO^+) und die Abwesenheit des Peaks bei m/z 48 ($^{48}Ti^+$, da m/z 47 ein Isotop von Titan ist) als Kriterium vorgegeben. Für die mineralischen Partikel wurde der Peak bei m/z 47 ausgeschlossen und das Vorhandensein des Peaks bei m/z 7 (Li^+) zur Bedingung gemacht.

Mithilfe der Methode der Markerpeaksuche ist eine Identifizierung der Partikeltypen möglich (Abb. 4.16). Ein Nachteil dieser Methode ist es, dass mehrere Kriterien auf dasselbe Spektrum zutreffen und es somit zu einer Doppelung innerhalb der verschiedenen Cluster kommen kann, d.h., dass ein Spektrum sowohl in dem Cluster des einen Kriteriums als auch in dem Cluster des anderen Kriteriums enthalten ist, wodurch es zu einer fehlerhaften Auswertung kommen kann. Dieser Fall ist bei den Kriterien für Ruß eingetreten: 69 Spektren aus Kriterium 1 (kein Kalium vorhanden; Abb. 4.10) treffen auch auf Kriterium 3 (m/z 36 und 48; $RI > 0,03$; m/z 56; $RI < 0,01$; Abb. 4.10) zu.

Aufgrund des unterschiedlichen Fragmentierungsmuster eines einzelnen Partikeltyps entsprechen nicht alle Spektren den ausgewählten Kriterien, wodurch eine hohe Anzahl an Spektren nicht zugeordnet werden konnte. Im Vergleich zu der Methode des automatischen Clusterings und der anschließenden manuellen Zuordnung der Cluster zu den entsprechenden Partikeltypen mithilfe der Markerpeaks (Methode 2) konnte eine bis zu hundertfache höhere Anzahl (Ruß-Bodestaub-Mischung) an Spektren einem der beiden Partikeltypen nicht zugeordnet werden. Da diese Methode der direkten Markerpeaksuche (Methode 3)

schon für einen kleineren, bekannten Datensatz unzureichende Ergebnisse bringt, ist sie für einen unbekanntem Datensatz ungeeignet, da das Wissen über die vorkommenden Markerpeaks und deren Kombination fehlt. Diese Methode ist aber grundsätzlich für die Suche nach spezifischen Markerpeaks aus einem kleinen Datensatz (innerhalb des Restordners) nach vorangegangener Partikeltypbestimmung mittels Methode 2 innerhalb des Restordners geeignet.

Zur Auswertung eines unbekanntem Datensatzes eignet sich am besten die Methode 2, bei der zuerst ein automatisches Clustering erfolgt und anschließend eine manuelle Zuordnung der Cluster zu den entsprechenden Partikeltypen auf Grundlage der partikeltypischen Markerpeaks. Mit dieser Methode konnten die meisten Spektren einem Partikeltypen zugeordnet werden. Die zusätzliche Information über die Partikelgröße verschiedener Partikeltypen (Methode 1) kann bei der Identifikation hilfreich sein. Die Anwendung der Markerpeaksuche (Methode 3) eignet sich lediglich für einen kleinen Datensatz, bei dem die Zusammensetzung aus den verschiedenen Partikeltypen bekannt ist. Folglich kann eine Kombination aus allen drei Methoden dazu beitragen eine unbekanntem Aerosolmischung vollständig zu interpretieren.

4.2.2.2 Identifizierung von Coatings

An der AIDA-Kammer wurden verschiedene Substanzen mit Schwefelsäure und/oder SOA beschichtet und vermessen. SOA (sekundäres organisches Aerosol) besteht aus einer Vielzahl von Oxidationsprodukten, wobei eines dieser Produkte z.B. α -Pinensäure ist. Ein hoher Anteil der biologisch emittierten volatilen, organischen Bestandteile der Atmosphäre besteht aus Monoterpenen, wie α -Pinen, welches durch Ozonolyse in der Atmosphäre u.a. zu α -Pinensäure oxidiert wird (u.a. Jaoui and Kamens, 2003; Kroll and Seinfeld, 2008; Saathoff et al., 2009).

Die gasförmigen Vorläufersubstanzen (SO_2 und α -Pinen) wurden in die Kammer geleitet, in der sich vorher schon das Trägersaerosol und Ozon befanden. Aus den

Vorläufersubstanzen wurde dann in der Kammer in-situ Schwefelsäure bzw. SOA erzeugt, welche schließlich auf das Trägeraerosol kondensieren und einen neuen Partikeltypen bilden. Dies ist in Abbildung 4.17 am Beispiel von Feldspat und SO₂ gezeigt.

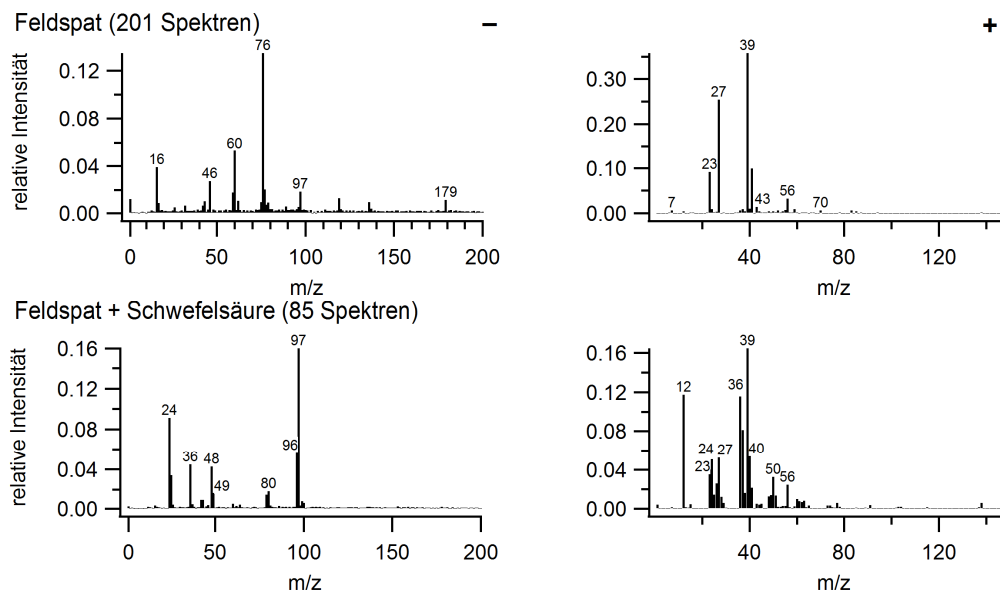


Abbildung 4.17: Mittelwertspektren aus einem Coating-Experiment ermittelt durch Clustering. Oben: reiner Feldspat; unten: Feldspat mit Schwefelsäure-Coating. Auf der linken Seite sind jeweils die Anionenspektren (-) und rechts die Kationenspektren (+) abgebildet.

Anhand von Abbildung 4.17 ist ersichtlich, dass Feldspat mit Schwefelsäure-Coating eindeutig von reinem Feldspat unterscheidbar ist. Im Vergleich zum reinen Feldspat zeigt das Mittelwertspektrum der Anionen des Coatings typische Markerpeaks von Schwefelsäurefragmenten bei m/z -49 (HSO⁻), m/z -80 (SO₃⁻) und m/z -96 (SO₄⁻). Aufgrund dieser Markerpeaks kann ein Schwefelsäure-Coating identifiziert werden. Reitz (2011) konnte ebenfalls während der FROST2-Kampagne in Leipzig anhand der Markerpeaks m/z 49, 80 und 96 ein Schwefelsäure-Coating auf Mineralstaub mittels AMS-Messungen identifizieren. Mithilfe der Einzelpartikel-Massenspektrometrie ist es aber möglich einzelne gecoatete Partikel von ungecoateten zu unterscheiden,

wobei die AMS-Messungen nur einen Mittelwert aus dem gesamten Ensemble liefern.

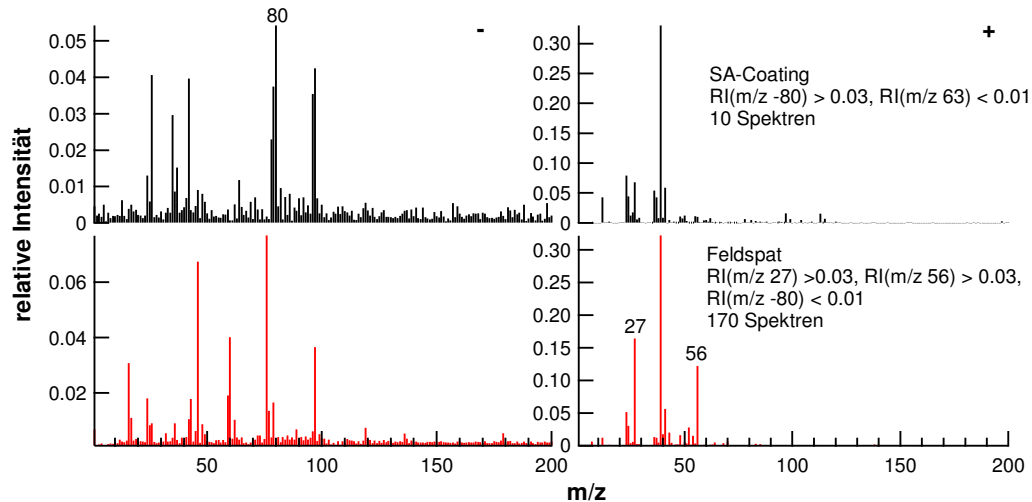


Abbildung 4.18: Ergebnis von der Suche nach Markerpeaks des Feldspat-Schwefelsäure (SA)-Coatings. Links Anionen (-); Rechts: Kationen (+).

Die Ergebnisse der Suche nach den spezifischen Markerpeaks des SA-Coatings zeigen, dass sowohl die reinen Feldspatpartikel als auch die mit dem SA-Coating unter Verwendung eindeutiger Kriterien aus dem vorliegenden Datensatz herausgefiltert werden können (Abb. 4.18). Zur Identifizierung der Partikel mit Coating wurde das Kriterium eingesetzt, dass die relative Signalintensität des Peaks bei m/z -80 höher als 0,03 sein muss. Da bei einigen Messungen sowohl an der AIDA/NAUA-Kammer als auch bei Labormessungen ein nicht identifizierbarer Partikeltyp mit einem aromatischen Fragmentierungsmuster bei den Kationen und ebenfalls ein Peak bei m/z -80 bei den Anionen auftrat, wurde zusätzlich die Abwesenheit ($RI < 0,01$) des Peaks bei m/z 63 ($[C_5H_3]^+$) als Kriterium hinzugefügt. Untersuchungen auf Kontamination erbrachten kein Ergebnis in Hinblick auf die Quelle). Um die Spektren des reinen Feldspats herauszufiltern, wurde das Vorhandensein der Peaks bei m/z 27 und 56 und die Abwesenheit des Peaks bei m/z -80 als Kriterium bestimmt. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem Clustering ist

die Anzahl der gefundenen und eindeutig identifizierten Partikel geringer, wodurch viele Spektren in den Restcluster sortiert werden.

Die Identifizierung des SOA-Coatings ist schwieriger, da sich bei der Ionisierung des reinen SOA aus der Ozonolyse von α -Pinen keine Anionen gebildet haben. Daher konnten keine Anionenspektren aufgenommen werden, wodurch eine eindeutige Identifizierung in Verbindung mit einer anderen Substanz nicht möglich ist. Das Mittelwertspektrum der Kationen ist in Abbildung 4.19 gezeigt.

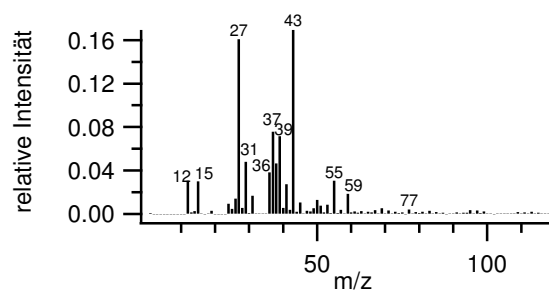


Abbildung 4.19: Mittelwertspektrum von SOA aus Ozonolyse von α -Pinen.

Aus dem Mittelwertspektrum von SOA aus Ozonolyse von α -Pinen ist ersichtlich, dass die Peaks bei m/z 27 ($[\text{C}_2\text{H}_3]^+$) und m/z 43 ($[\text{C}_3\text{H}_7]^+$) das Massenspektrum dominieren. Zudem zeigt das Spektrum hauptsächlich organische und oxidierte Fragmente (m/z 31 und 59). Da nur Kationenspektren aufgenommen werden konnten und auch keine eindeutige Identifizierung des α -Pinsens während der Coating-Experimente mit anderen Substanzen möglich ist, werden die oben genannten dominierenden Peaks bei m/z 27 und 43 nur unter Vorbehalt als Markerpeaks in den folgenden Analysen verwendet.

4.2.3 Blind-Experiment

Um die Messeigenschaften der verschiedenen Einzelpartikel-Massenspektrometer sowie die verschiedenen Auswerteprozeduren zu vergleichen, wurde ein Blind-Experiment an der NAUA-Kammer durchgeführt. Dazu wurden zwei unterschiedliche Mischungen verschiedener „unbekannter“ Substanzen (nur Substanzen, die während der Kampagne gemessen wurden) in die Kammer eingebracht. Jede Arbeitsgruppe wurde aufgefordert, ihre Analysen unabhängig voneinander zu erstellen und die ermittelten Partikeltypen, die relativen Partikelanzahlen sowie die Größenverteilungen dieser Partikeltypen bis zu einem Stichtag einem unabhängigen „Schiedsrichter“ zu berichten.

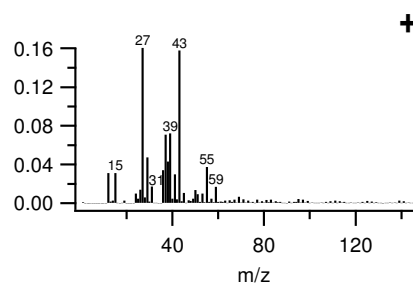
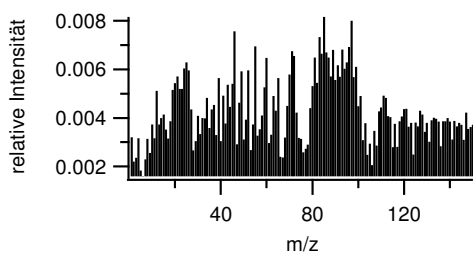
Im Hinblick auf die Ergebnisse aus dem vorangegangenen Abschnitt wurden alle mit dem ALABAMA aufgenommenen Spektren zuerst geclustert, die resultierenden Cluster manuell mithilfe der spezifischen Markerpeaks (Tabelle 4.3) Partikeltypen zugeordnet und anschließend der Restcluster auf spezielle Markerpeaks untersucht. Um weitere Informationen bzw. Hinweise auf den Partikeltyp zu erhalten, wurde die Größenverteilung zusätzlich hinzugezogen.

Beide Mischungen, die während des Blindtests gemessen wurden, zeigen Fragmentierungsmuster, die auf SOA, Illit, CAST-soot und Bodenstaub hinweisen. Mischung 2 zeigt zusätzlich ein Fragmentierungsmuster, welches auf das Vorhandensein von Pollen hindeuten könnte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. In Abbildung 4.20 sind die jeweiligen Mittelwertspektren der identifizierten Partikeltypen aus beiden Mischungen gezeigt. Anhand der markierten Peaks erfolgte die Zuordnung zu den entsprechenden Partikeltypen (vgl. B14 - B21)

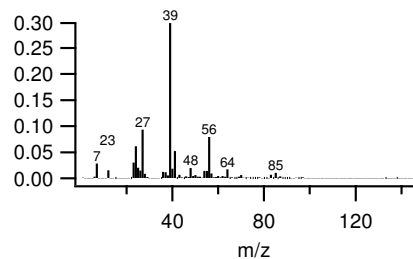
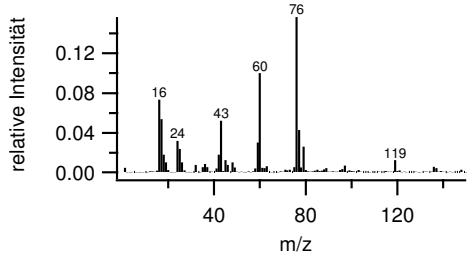
Tabelle 4.6: Ergebnisse des Blindtests beider Mischungen mit der Anzahl der aufgenommenen Spektren des jeweiligen Partikeltypen und dem prozentualen Anteil an der Gesamtanzahl der aufgenommenen Spektren.

Partikeltyp	Mischung 1 (6934 Spektren)		Mischung 2 (2544 Spektren)	
	Anzahl der Spektren	[%]	Anzahl der Spektren	[%]
SOA	6284	91,0	1947	76,0
Illit	132	1,9	63	2,5
CAST-soot	152	2,2	96	3,7
Bodenstaub	48	0,7	78	3,0
Pollen	0	0	4	0,2
unbestimmter Typ	310	4,5	348	14,0
anderes	8	0,1	8	0,3

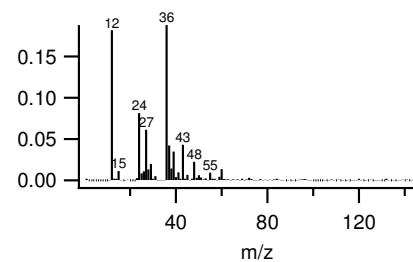
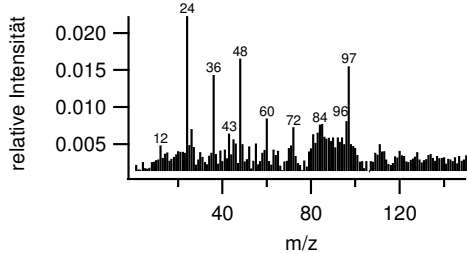
SOA -



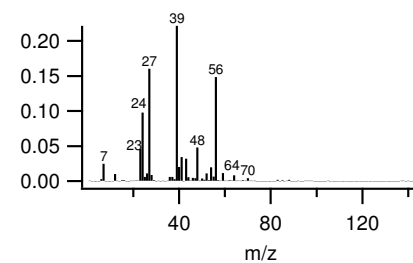
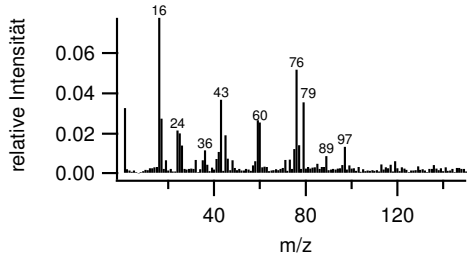
Illit



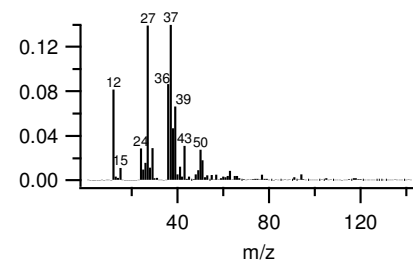
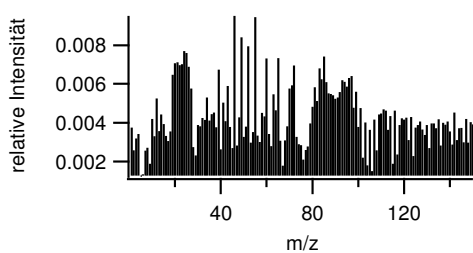
CAST-soot



Bodenstaub



unbestimmter Typ



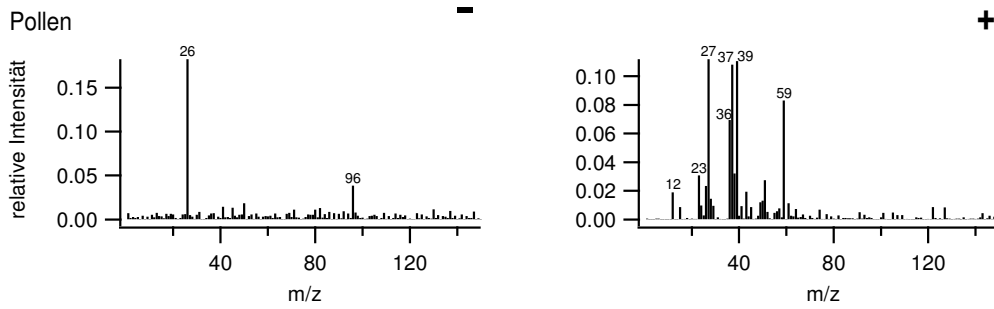


Abbildung 4.20: Mittelwertspektren der identifizierten Partikeltypen beider Mischungen aus dem Blindtest. Links: Anionen (-); Rechts: Kationen (+).

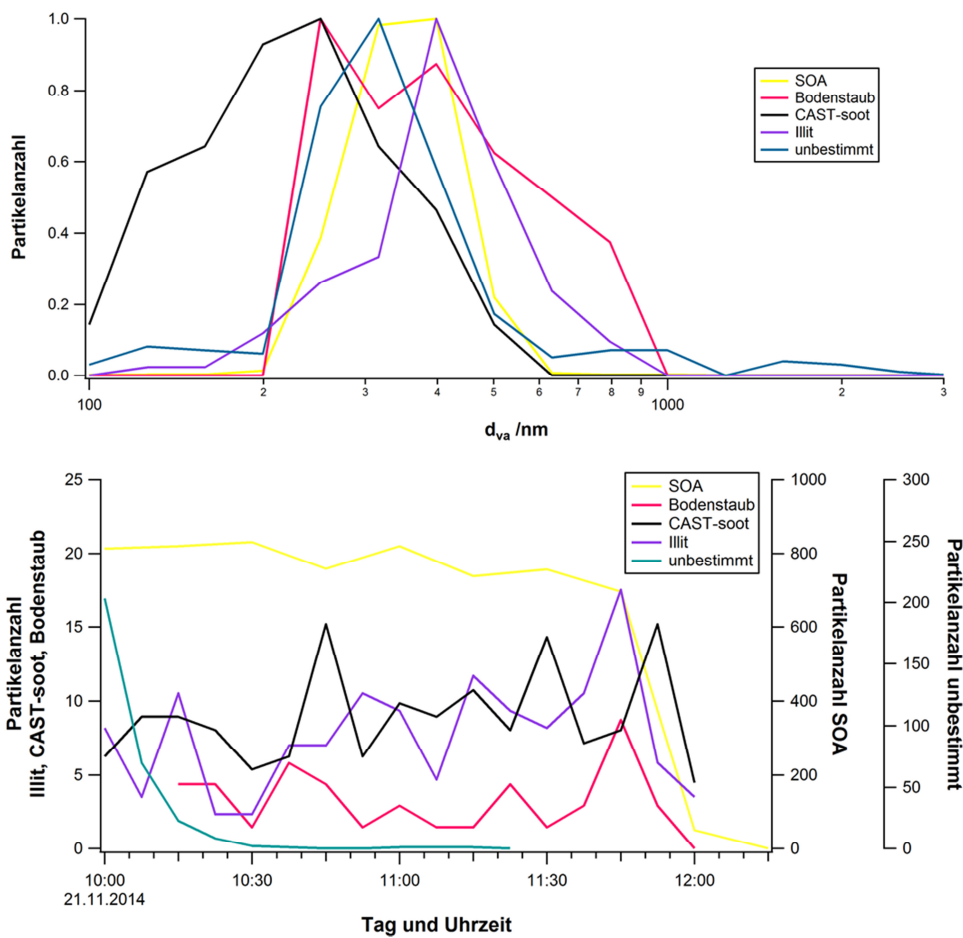


Abbildung 4.21: Mit dem ALABAMA gemessene Größenverteilungen (oben) und Zeitreihen (unten) der identifizierten Partikeltypen der Mischungen 1 aus dem Blindexperiment.

Beide Mischungen zeigen zusätzlich ein derzeit noch nicht identifiziertes Fragmentierungsmuster in den Kationenspektren mit dominanten Peaks bei m/z 12, 27 und 37 (Peak bei m/z 37 höher als m/z 36; Abb. 4.20) und verrauschten Anionenspektren. Weiterführende Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser Fragmentierungstyp bei fast allen Partikeltypen, sowohl bei den Messungen an der AIDA/NAUA, als auch bei denen am MPIC durchgeführten Laboruntersuchungen am Anfang jeder Messreihe auftritt (nur innerhalb der ersten halben Stunde; Abb. 4.21) und im Verlauf der Messung abnimmt. Bei den Messungen der festen Zellulose mittels Staubgenerator konnte dieser Partikeltyp über den gesamten Messzeitraum registriert werden. Da dieser Partikeltyp bei den Messungen der Suspensionen nur am Anfang der Messreihe auftritt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um ein Coating handelt, dessen gasförmige Vorläufersubstanz in der Atmosphäre häufig vorkommt (auch im Innenraum), zudem bei Raumtemperatur wasserlöslich ist und zu Messbeginn als Kontamination in den Leitungen vorhanden gewesen sein muss. Dieser Fragmentierungstyp wurde auch bei Messungen von mit organischem Material gecoatetem Ruß gezeigt (Spencer and Prather, 2006). Derzeit kann aber dieser Fragmentierungstyp keinem Partikeltypen anhand der bekannten Markerpeaks zugeordnet werden.

Während des FIN-Datenmeetings im September 2015 wurden die Ergebnisse aus dem Blindtest und die tatsächlichen in den Mischungen enthaltenden Partikeltypen vorgestellt. Beide Mischungen enthielten: Illit, GSG-soot, SOA und Feldspat. Es wurden also die Partikeltypen Illit und SOA vollständig richtig bestimmt, wohingegen es bei Ruß und Feldspat zu leichten Abweichungen kam (CAST-soot statt GSG-soot; Bodestaub statt Feldspat).

Aufgrund der Ähnlichkeiten des Fragmentierungsmusters ist es jedoch schwer, zwischen Mineral- und Bodestaub zu unterscheiden (Abb. 4.22). In Verbindung mit SOA wird angenommen, dass zwischen den SOA- und Mineralpartikeln Koagulation stattfand, so dass eine interne Mischung entstand, die die korrekte Bestimmung des Partikeltyps erschwerte.

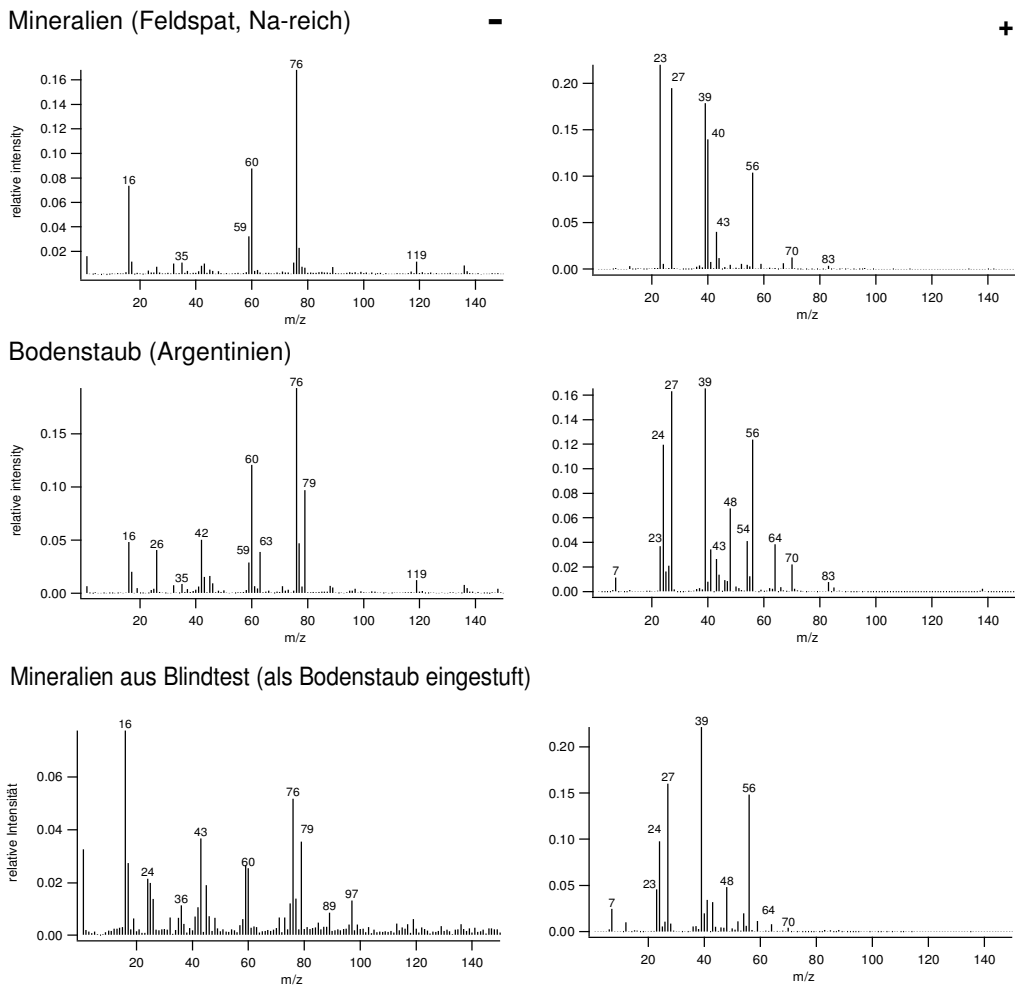


Abbildung 4.22: Mittelwertspektren aus den FIN-Messungen von Na-Feldspat und Bodenstaub zum Vergleich mit dem Ergebnis aus dem Blindtest.

Die detaillierten Ergebnisse dieses Vergleichstests werden zu einem späteren Zeitpunkt in Kooperation mit allen Partnern veröffentlicht werden. Hier kann jedoch festgehalten werden, dass die Partikeltypen, die mit dem ALABAMA bestimmt wurden, zu einem großen Teil mit den Test-Partikeltypen übereinstimmten, und dass im Vergleich zu den anderen am Blindtest teilnehmenden Instrumenten diese Ergebnisse als sehr zufriedenstellend bewertet werden können.

4.3 Zusammenfassung der Laborstudien

Die Untersuchungen von verschiedenen organischen und mineralischen Substanzen, sowohl durch die am MPIC durchgeführte Laborstudie als auch durch die Kampagne an der AIDA in Karlsruhe, zeigten, dass die untersuchten Materialien anhand spezifischer Markerpeaks untereinander differenzierbar sind. Für die Festlegung der partikeltypischen Markerpeaks wurden nur solche Spektren herangezogen, die beide Polaritäten aufweisen und die der Mehrheit der auftretenden Fragmentierungsmuster entsprechen. Anhand des partikeltypischen Fragmentierungsmusters können biologische, mineralische und anthropogen verursachte (Biomasseverbrennung, Abgase und Zigarettenrauch) Partikeltypen identifiziert werden, wobei das Vorhandensein beider Polaritäten für eine eindeutige Zuordnung essentiell ist. Da aufgrund der Ionisationsmethode ein Partikeltyp verschiedene Fragmentierungsmuster aufweisen kann, ist durch das Fehlen einer Polarität die Identifizierung eines Partikeltypen erschwert bzw. nicht mehr möglich. Tabelle 4.7 fasst die Ergebnisse der Markerpeakbestimmung zusammen und vergleicht diese mit vorangegangenen Untersuchungen. Daraus ist ersichtlich, dass die durch die Laborstudien festgelegten Markerpeaks gut mit denen aus verschiedenen Publikationen übereinstimmen.

Aus Abschnitt 4.2.2 und anhand der guten Ergebnisse des Blindtests (Abschnitt 4.2.3) hat sich gezeigt, dass die beste Methode zur Auswertung der einzelnen Spektren und Zuordnung zu den einzelnen Partikeltypen die Methode des automatischen Clusterings mit anschließender manueller Zuordnung der Cluster anhand der Markerpeaks und Größenverteilung zu den einzelnen Partikeltypen ist.

Im Folgenden wird die in Abschnitt 3 beschriebene und in Abschnitt 4.2.2 validierte Methode zur Auswertung von Massenspektren auf die Daten der Feldmessungen angewandt und die Partikeltypen anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 4 und Tabelle 4.6 bestimmt. Dazu werden vorrangig die mit dem ALABAMA während der Laborstudien ermittelten Markerpeaks verwendet.

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der spezifischen Markerpeaks aus der Laborstudie am MPIC und an der AIDA im Vergleich zu den aus der Literatur bekannten Markerpeaks.

Referenz Partikeltyp	Diese Arbeit	(Sierau et al., 2014)	(Pratt and Prather, 2010)	(Froyd et al., 2009)	(Shields et al., 2007)	(Dall'Osto et al., 2007)	(Steele et al., 2003)	(Trimborn et al., 2002)	(Silva and Prather, 2000)
Biomasse-verbrennung	C _n ^{+/-} > m/z 60; m/z 23, 39: geringerer Intensität m/z -26, -79, -97	m/z 39; -45, -59 Sulfat: m/z -64, -80, -96, -97, -195 m/z -26, -42	m/z 39; weniger intensiv: m/z 12, 27, 36, 37, -26						
Biopartikel	m/z 18, 23, 30, 39, 40, 47, 56, 58, -26, -42, -79; seltener m/z -59, -71, 27, 37, 43	Dominant m/z -26, -42; Fragmente von Aminen/Amino-Gruppen; Ozean: MSA (CH ₃ SO ₃ ⁻)	m/z 23, 39, 40, 27, 37, -26, -79				Phosphat: m/z -79, -97; m/z -26, -42, 23, 40, (Ca-Salze m/z 57, 66, 82); organische Fragmente	C _n ⁺ -Fragmente, m/z 39, -63, -96, -95	
Seesalz	m/z 23, 40, 81, 83, 97, -24, -42 gemischt mit organischen Material m/z 15, 27, C _n ^{+/-}	Na/K-Cl-Salze	m/z 23, 39, -35	Dominant m/z 23 ohne m/z 56, 27, 138; manchmal m/z 39, 40, 75, 88, 165					
Staub	m/z 7, 18, 23, 24, 27, 30, 39, 40, 48/64, 56, 58, -16, -26, -42; Al/Si-Oxide (m/z -59, -60, -63, -76, -119), -79; C _n ^{+/-} 12-48	Ca-Verbindungen (m/z 40, 56, 57), 23, 24, 27 und Nitrate; auch Marker von Biopartikeln m/z -26, -42, -79	Mineralien: m/z 27, 39, 40 evtl., 70, -60, -76, -79	Mineralien: m/z 23, 39, 40, 54/56; weniger m/z 24, 27, 28, 85, 138; Meteoritenstaub: m/z 24, 54/56				Große Menge an Metallen und Metall-oxiden m/z 18, 23, 27, 43, 39, 56, -35, -63, -95, -97; auch Pb möglich	
Abgase	C _n ^{+/-} 12-48 bei unvollständiger Verbrennung > 60; m/z -46, -62, -79, -97, 39, 40 und andere org. Fragmente m/z 27, 28, 29, 37				m/z 23, 27, 40, 43, 57, 96, 103, C _n ^{+/-} 12-144, -46, -62, -63, -64, -79, -80, -97; Metalle m/z 54/56, 27, 51/67; PAH			m/z 23, 40, organische Fragmente, -63, -95, -97	
Aging/Coating	SOA: m/z 12, 27, 29, 37, 43, 55	Reaktionen mit HNO ₃ und H ₂ SO ₄ ; m/z -46, -		SOA = oxidierte OC C _x H _y O ₂ : m/z -45, -					

	SA: m/z -49, -80, -96	62, -80, -96; oxidierte OC m/z 43, 213, -89		59, -73, -87; C _x H _y O _z : m/z -89, -103, -117, -131, -145					
PAH	m/z 50/51, 63, 77, 91, 104, 115, C _n ^{+/-} 12-48; -80, -79, -97	Oxidierte hochmolekulare Massenfragmente m/z 51, 63, 77	m/z 77, 91; weniger intensiv m/z 27, 37, 63, 51, 115, 165, 189, 219; OAH m/z 178, 202						m/z 228 und Signal > m/z 100; m/z 36, 39, 51, 63/65, etc.; m/z -26, -50, -74, -90
Tabakrauch	m/z -26, -42, -97; 27, 46, 39, 62; starke OC-fragmentierung m/z 15, 28, 29, 37, 41, 43); aromatische Fragmentierung m/z 50/51, 63, 77, 115; selten m/z -59, -71, -84					m/z 39, 27, -26, -42, -46, -62, -97, 12/36; K-Verbindungen; m/z 78, 94, 113, 213, 104, 124, 140; OC: m/z -45, -59, -71; Aromaten: m/z 51, 63, 77, 91; Nikotin: -161/84			

5 Feldmessungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus zwei verschiedenen Feldmesskampagnen vorgestellt. Zur Auswertung dieser Datensätze wurden die Auswertemethodik und die Markerpeaks angewandt, die in Abschnitt 3 und 4 beschrieben wurden. Zum einen handelt es sich um die INUIT-Jungfrauoch Kampagne (JFJ, Schweizer Alpen, Sphinx Labor, 3580 m ü. NN; 7°59'2''O, 56°32'53''N) und zum anderen um die ACRIDICON-Zugspitze Kampagne auf der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus (Ufs, Deutsche Alpen, 2650 m ü. NN; 10°58'46,5''O, 47°24'59,8''N).

5.1 Analyse von Eisresiduen und Hintergrundaerosol auf dem Jungfrauoch

Die INUIT-JFJ Kampagne wurde in Kooperation mit der zur gleichen Zeit stattfindenden CLACE-Kampagne (Cloud and Aerosol Characterization Experiment) im Januar/Februar 2013 durchgeführt. Ziel dieser Kampagne war es, die chemische Zusammensetzung von IPR in Mischphasenwolken zu bestimmen. Dafür wurde eine Kombination aus den im Abschnitt 2.2 beschriebenen Eispartikel-Einlässen Ice-CVI bzw. ISI und dem Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA verwendet. Zu Vergleichszwecken war das ALABAMA während wolkenlosen Perioden mit dem geheizten Gesamt-Einlass (total inlet; 20 °C; Weingartner et al., 1999) verbunden. Der Ice-CVI und der total inlet waren auf dem Dach des Sphinx-Laboratoriums installiert. Der ISI befand sich an der Wand außerhalb des Labors über der westlichen Ecke der Besucherplattform. Die anderen vorhandenen Geräte und deren betreuende Institute sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 5.1: Auflistung aller während der Messkampagne noch zusätzlich vorhandenen Instrumente und deren Messparameter sowie das jeweilige betreuende Institut. Die Instrumente wurden nach ihren Standorten unterteilt: Im Labor mit Verbindung zu den entsprechenden Einlässen oder auf dem Dach bzw. Messterrasse.

Messinstrument	Charakterisierung von	Institut
Labor		
AMS (C-ToF)	Chemische Zusammensetzung Gesamtaerosolpartikel	MPIC
LAMPAS3	Chemische Zusammensetzung Einzelpartikel	Uni Gießen
SP2	BC-Konzentration und –Eigenschaften	PSI, KIT
ESEM Impaktor	Off-line Einzelpartikelanalyse	TU Darmstadt
EAC-Sammler	Off-line Analyse	Weizmann Institut
FRIDGE EAC-Sammler	Off-line Analyse	Uni Frankfurt
High Volume Sammler	DNA-Analyse	MPIC
CPC	Anzahlkonzentration	TROPOS
PSAP	BC-Konzentration	TROPOS
Taupunkthygrometer	Taupunkt	TROPOS
TSI-OPS	Größenverteilung	TROPOS
UHSAS	Größenverteilung	TROPOS
APS	Größenverteilung	TROPOS
Lyman- α -Hygrometer	Anteil an kondensierten Wasser	TROPOS
SMPS	Größenverteilung	PSI
WELAS	Größenverteilung	PSI
PPD	Größenverteilung	PSI
OPC	Größenverteilung	PSI
WIBS-4	Aerosolgrößenverteilung 1 - 16 μm ; Biofluoreszenz, Form	KIT
WIBS-3	Biofluoreszenz, Form	Uni Manchester
CCNC	CCN Größenverteilung	PSI, MPIC
FINCH	Eiskeimzähler	Uni Frankfurt
PINC	Eiskeimzähler	ETH-Zürich
Liquid impinger	Eiskeimzähler	Uni Basel
Dach oder Messterrasse		
3VCPI	Wolkenpartikel-Imager, Größenverteilung, Beschaffenheit	Uni Manchester
FSSP/SSP	Partikelanzahl und Größenverteilung	Uni Manchester

CAPA-CAS-DPOL	Größenverteilung (Staub- und Wolkenpartikel)	Uni Manchester
PVM	Flüssigwassergehalt	Uni Manchester/PSI
Wettersensor	Regen/Schnee/Nebelrate	Uni Manchester
HOLIMO	Anzahl und Form von Eiskristallen	ETH-Zürich
PHIPS	Form von Eiskristallen	KIT
SID3	Anzahl der Eiskristalle und Größenverteilung von Tropfen	KIT
GipfelHolo	Partikelanzahl Flüssigtropfen und Eispartikel, Dichte, Größenverteilung	Uni Mainz

Das Sphinx-Laboratorium befindet sich in einer Sattelposition zwischen Jungfrau und Mönch, wodurch die Luftmassen nur von zwei Seiten an die Messstation herangetragen werden können; entweder von nordwestlicher Richtung vom Schweizer Plateau (ca. 315 °) oder aus südöstlicher Richtung von den inneren Alpen über den Aletschgletscher (ca. 135 °) (Hammer et al., 2014). Außerdem liegt das JFJ aufgrund seiner Höhe die meiste Zeit in der freien Troposphäre, wodurch die Messungen häufig von bodennahen Verschmutzungen unbeeinflusst sind. Durch die auf dem JFJ vorherrschenden Bedingungen sind die dort untersuchten Luftmassen repräsentativ für atmosphärische Mischungsverhältnisse des Hintergrundaerosols.

Während der Messkampagne wurden die IPR in orographischen, konvektiven und nicht-konvektiven Wolken gemessen. Die Messzeiten des ALABAMAs innerhalb einer Wolke, sowie die jeweiligen Wetterbedingungen und Wolkentypen, sind in Tabelle C1 im Anhang aufgelistet. Insgesamt wurden während der INUIT-JFJ/CLACE 2013-Kampagne 71064 Hintergrundaerosolpartikel innerhalb von 217 h und 1803 IPR während einer Messzeit von 342 h gesammelt. Am Ice-CVI wurden davon 1659 Spektren während einer Messzeit von 273 h aufgenommen und am ISI 144 Spektren während einer Messzeit von 69 h.

Das ALABAMA sammelte die Aerosolpartikel durch ¼“ Edelstahlrohre mit verschiedenen Längen (Leitung zum Ice-CVI: 126 cm; zum ISI: 370 cm; zum total inlet: 261 cm). Die Partikelverluste innerhalb der Sammelleitungen wurden mit

einer modifizierten Version des Particle Loss Calculators (von der Weiden et al., 2009) berechnet. Dabei wurde eine Dichte von $1,8 \text{ g/cm}^3$ und ein Druck von 650 mbar angenommen. Innerhalb des Größenbereichs zwischen 200 nm und 500 nm liegt die Transmissionseffizienz für alle drei Einlassleitungen bei ca. 99 %. Je größer die Partikel und je länger die Leitungen, desto höher sind die Verluste. Für eine Partikelgröße von $3 \mu\text{m}$ liegt die Transmissionseffizienz zwischen 80 % (Leitung vom Ice-CVI mit einer Länge von 126 cm) und 45 % (Leitung zum ISI mit einer Länge von 370 cm; Abb. 5.1).

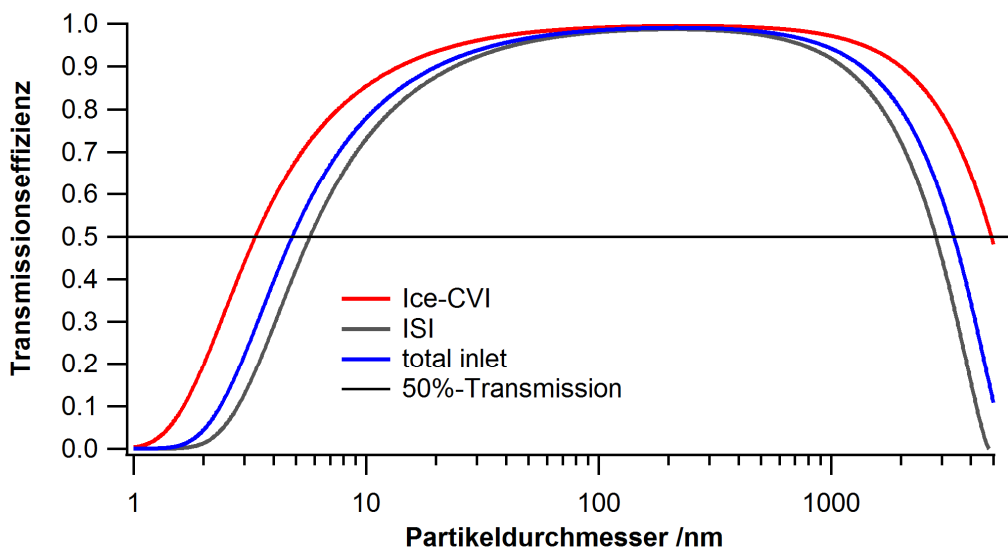


Abbildung 5.1: Transmissionseffizienz über den Partikeldurchmesser für alle drei Sammelleitungen vom ALABAMA zu den jeweiligen Einlässen (Berechnungen mittels Particle Loss Calculator, von der Weiden et al., 2009).

Aus Abbildung 5.1 ergibt sich der untere 50 %-cut-off (unterer Partikeldurchmesser bei einer Transmissionseffizienz von 50 %), der bei allen drei Einlässen bei unterschiedlichen Partikeldurchmessern liegt. Beim Ice-CVI ist eine Transmissionseffizienz von 50 % schon bei ca. 3 nm erreicht, wohingegen beim ISI diese erst bei ca. 6 nm erreicht wird. Beim Gesamtaerosoleinlass (total) liegt der 50 %-cut-off bei ca. 5 nm. Somit ist die Transmission kleiner Partikel für Sky-OPC und ALABAMA unkritisch.

Der obere 50 %-cut-off liegt bei allen drei Aerosoleinlässen ebenfalls bei unterschiedlichen Partikeldurchmessern. Beim ISI liegt der obere 50 %-cut-off bei einem Partikeldurchmesser von 2800 nm und beim total inlet bei einem Partikeldurchmesser von 3300 nm. Beim Ice-CVI ist die 50 %ige Transmissionseffizienz bei einem Partikeldurchmesser von 4900 nm erreicht. Da außer beim Ice-CVI eine Transmissionseffizienz von 50 % bei einem Partikeldurchmesser von ca. 3000 nm erreicht ist, wird die Größenverteilung, die mit dem Sky-OPC gemessen wurde für alle drei Einlässe auch nur bis zu einem Partikelgrößenbereich von 3 μm gezeigt. Für das ALABAMA ist die Transmission der großen Partikel ebenfalls unkritisch, da diese vor allem beim total inlet und Ice-CVI außerhalb des Messbereiches liegt (siehe Abschnitt 2.1).

Das Umschalten zwischen den einzelnen Einlässen erfolgte durch manuelle Betätigung der 3-Wege-Hahnventile. Der Aufbau ist in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

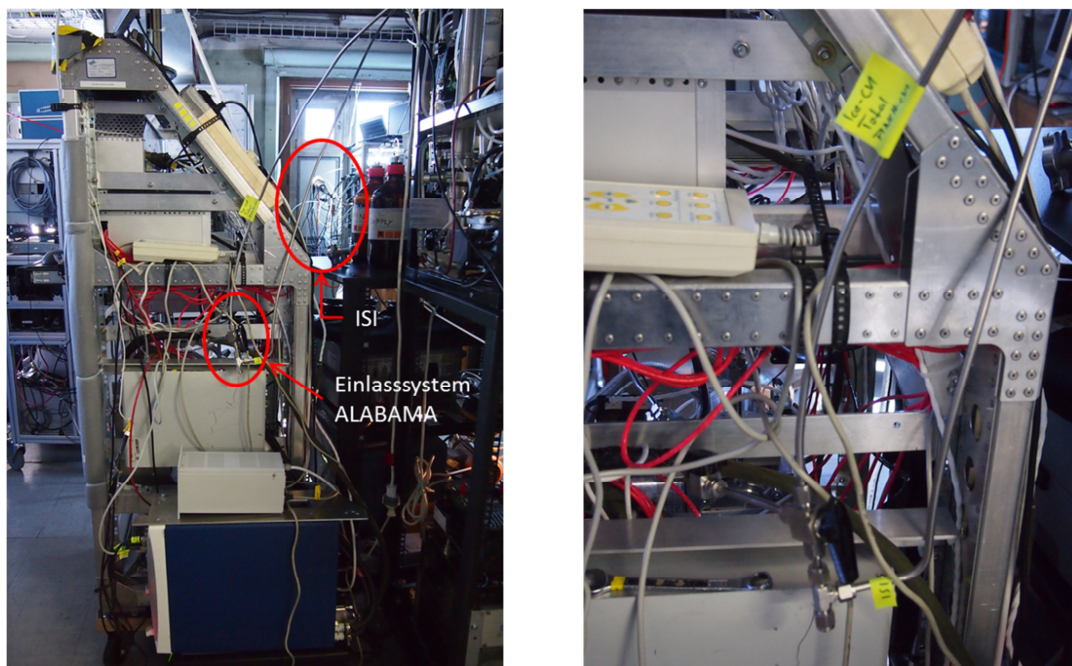


Abbildung 5.2: Links: Das ALABAMA im Sphinx-Labor; Rechts: vergrößerte Darstellung des Einlasssystems (Foto links) mit Verbindungen zu den jeweiligen Einlässen.

5.1.1 Auswerteverfahren

Die Auswertung des vorliegenden Datensatzes erfolgte mit dem Softwarepaket CRISP nach dem im Abschnitt 3 beschriebenen Verfahren. Die Zuordnung der verschiedenen Cluster erfolgte zuerst manuell basierend auf aus der Literatur bekannten charakteristischen Markerpeaks. Die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung der gemessenen Aerosolpartikel zeigen einen hohen Anteil an organischem Material, woraufhin zur genaueren Charakterisierung des organischen Materials die in Abschnitt 4.1 beschriebene Laborstudie durchgeführt wurde. Die Ergebnisse aus den durchgeführten Laborstudien (Abschnitt 4) werden im späteren Verlauf dieser Arbeit auf die erhaltenen Ergebnisse angewandt.

Insgesamt wurden sieben verschiedene Partikeltypen in der Aerosolzusammensetzung identifiziert:

1. BC (black carbon)
2. OC (organic carbon)
3. BC/OC (BC intern gemischt mit OC)
4. Mineralien
5. BMS (undefinierter Clustertyp, der nur einzelne metallische Peaks enthält)
6. Industriemetalle
7. Pb (bleihaltige Partikel)

Aufgrund von technischen Problemen während der Messkampagne war es nicht möglich, beide Polaritäten im MS aufzunehmen. Um eine bessere Aussage über die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols tätigen zu können, wurden die Kationen gemessen. Aufgrund dessen war die Eingruppierung einzelner Cluster in verschiedene Partikeltypen anhand ihrer Markerpeaks erschwert. Anhand welcher Markerpeaks die Zuordnung erfolgte, ist im Folgenden beschrieben. Die Mittelwertspektren der einzelnen Partikeltypen sind in Abbildung 5.3 zu finden.

Kohlenstoffhaltige Fraktion: BC und OC

Die Cluster, welche als BC klassifiziert wurden, zeigen das typische C_n^+ -Fragmentierungsmuster bis in den hohen m/z -Bereich (Dall'Osto et al., 2004; Pratt and Prather, 2010). Im Vergleich dazu zeigen die Cluster, welche als OC klassifiziert wurden, unterschiedliche Fragmentierungsmuster von Aromaten ($[C_4H_3]^+$ (m/z 51); $[C_5H_3]^+$ (m/z 63); $[C_6H_5]^+$ (m/z 77); $[C_7H_7]^+$ (m/z 91) (Dall'Osto and Harrison, 2006; Pratt and Prather, 2010)), Aminen ($[CHN]^+$ (m/z 27); $[C_3H_8N]^+$ (m/z 58) (Pratt and Prather, 2010)) oder anderen organischen Materialien ($[C_2H_3]^+$ (m/z 27); $[C_3H]^+$ (m/z 37); $[CH_3O/CHNO]^+$ (m/z 43); $[C_4H_2/C_3N]^+$ (m/z 50); $[C_3H_7O]^+$ (m/z 59); $[C_{11}H_{10}/C_8H_{16}NO]^+$ (m/z 142) (Pratt and Prather, 2010)). Der Partikeltyp „BC intern gemischt mit OC“ (BC/OC) zeigt beide Fragmentierungstypen von $[C_n]^+$ und $[C_nH_mNO]^+$ (Corbin et al., 2012).

Bleihaltige Partikel

Frühere Messungen auf dem JFJ zeigten, dass bleihaltige Partikel in den IPR gefunden wurden (Cziczo et al., 2009; Ebert et al., 2011). Der Clustertyp bleihaltiger Partikel zeigt das typische Isotopenmuster von Blei (m/z 208, 207, 206, 204). Der Hauptbestandteil der bleihaltigen Partikel ist jedoch organischen bzw. metallischen Ursprungs, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass Blei nur in kleinen Mengen im Partikel enthalten ist.

Industriemetalle (IM)

Dieser Clustertyp zeigt metallische Signale, die anthropogenen (städtischen/industriellen) Emissionen zugeordnet werden können, wie z.B. $[Cr]^+$ (m/z 52, 53, 54, 50), $[Co]^+$ (m/z 59), $[V]/[VO]^+$ (m/z 51/67), $[Fe]^+$ (m/z 54, 56), $[Mn]^+$ (m/z 55), $[Ni]^+$ (m/z 58, 60, 61, 62) und $[Zn]^+$ (m/z 64, 66, 68) (de Foy et al., 2012). Chrom- und nickelhaltige Partikel könnten auch von Kontaminationen durch

Edelstahlrohre entstanden sein. Aufgrund der geringen Flussgeschwindigkeit und der laminaren Ströme innerhalb der Rohrleitungen kann die Entstehung solcher Partikel durch Abrieb des Rohrmaterials bei einem Zusammenstoß von Aerosolpartikeln und der Innenwand des Rohres ausgeschlossen werden. Eine mögliche Quelle für Kontamination ist die Benutzung der Ventile. Beim Öffnen oder Schließen der Ventile kann es zum Abrieb kleiner Partikel kommen, welche einige Sekunden nach der Betätigung der Ventile im Massenspektrum registriert werden müssten. Keines der hier gemessenen Partikel wurde kurz nach dem Öffnen oder Schließen der Ventile gemessen.

BMS (Biopartikel/Mineralien/Salz)

Die Mittelwertspektren der Cluster, die zu diesem Partikeltypen gehören, zeigen nur einzelne metallische Ionen, wodurch diese Spektren nicht eindeutig einem Partikeltypen zugeordnet werden können. Die Massenspektren dieses Typs zeigen entweder einzelne oder eine Kombination aus folgenden Signalen: $[\text{Na}]^+$ (m/z 23), $[\text{Al}]^+$ (m/z 27), $[\text{K}]^+$ (m/z 39, 41), $[\text{Ca}]^+$ (m/z 40) und/oder $[\text{Fe}]^+$ (m/z 54, 56). Die Signale sind aller Wahrscheinlichkeit nach Kationensignale verschiedener Salze, Mineralien oder primärer biologischer Partikel. Laborstudien von biologischem Aerosol zeigten, dass metallische Signale, wie z.B. $[\text{Na}]^+$ (m/z 23), $[\text{K}]^+$ (m/z 39) oder $[\text{Ca}]^+$ (m/z 40) die Kationenspektren dominieren (Ferguson et al., 2004; Pratt and Prather, 2010; Frank et al., 2011). Auch die Laborstudien am MPIC und an der AIDA zeigten, dass einzelne metallische Signale von Natrium und/oder Kalium in den Kationenmassenspektren biologischer und mineralischer Partikel, aber auch bei Partikeln aus Biomasseverbrennung (Abschnitt 4), auftreten. Auch Eisen (Fe^+ m/z 54 und 56), welches ein typischer Markerpeak für mineralische Stäube ist, trat in einigen Massenspektren biologischer Partikel auf (dominierender Peak bei Hämoglobinmessungen; Abb. B3). Aufgrund dieser Erkenntnis können Spektren mit dem beschriebenen Fragmentierungsmuster nicht zweifelsfrei einem Partikeltypen zugeordnet werden. Deshalb werden alle Spektren, die eine metallische Signatur

einzelner Peaks aufweisen und nicht eindeutig einem Partikeltypen zugeordnet werden können, als BMS-Typ (biologisch oder mineralisch oder salzhaltig) zusammengefasst. An dieser Stelle sei noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es sich beim BMS-Typ **nicht** um einen Mischungstyp handelt sondern um einen Zusammenschluss verschiedener nicht identifizierter Partikeltypen.

Zusätzlich konnten bei den IPR-Messungen aufgrund von Kontaminationen einige Metalle nicht als Markerpeaks berücksichtigt werden (Worringen et al., 2015). Aluminiumoxid wurde als Artefakt bei den Messungen mittels Ice-CVI (Bestandteil in den Prallplatten; siehe Abschnitt 2.2.1) und Siliciumoxid als Artefakt bei den ISI-Messungen (als Testpartikel für Labormessungen verwendet) identifiziert. Dementsprechend konnte das Vorhandensein von Aluminium (m/z 27) oder Silicium (m/z 28) in Kombination mit anderen mineralischen Markerpeaks bei den IPR-Messungen nicht berücksichtigt werden. Somit mussten auch diejenigen Spektren, in denen abzüglich dieser Signale nicht mehr als drei mineralische Markerpeaks präsent waren, dem BMS-Typ zugeordnet werden.

Mineralien

Typische Markerpeaks für Mineralien sind: $[\text{Li}]^+$ (m/z 6, 7), $[\text{Mg}]^+$ (m/z 24, 25), $[\text{Al}]^+$ (m/z 27), $[\text{Si}]/[\text{SiO}]^+$ (m/z 28, 29, 30/44), $[\text{Ca}]^+$ (m/z 40), $[\text{Ti}]/[\text{TiO}]^+$ (m/z 48, 46, 47, 49, 50/64) und/oder $[\text{Fe}]^+$ (m/z 54, 56) (Trimborn et al., 2002; Dall'Osto et al., 2004; Dall'Osto et al., 2010). Cluster, die mindestens drei dieser Markerpeaks enthalten, werden als Mineralien klassifiziert.

Anderes

Der Cluster „anderes“ ist der Restcluster und beinhaltet alle Massenspektren, welche keinem der oben genannten Partikeltypen zugeordnet werden konnten.

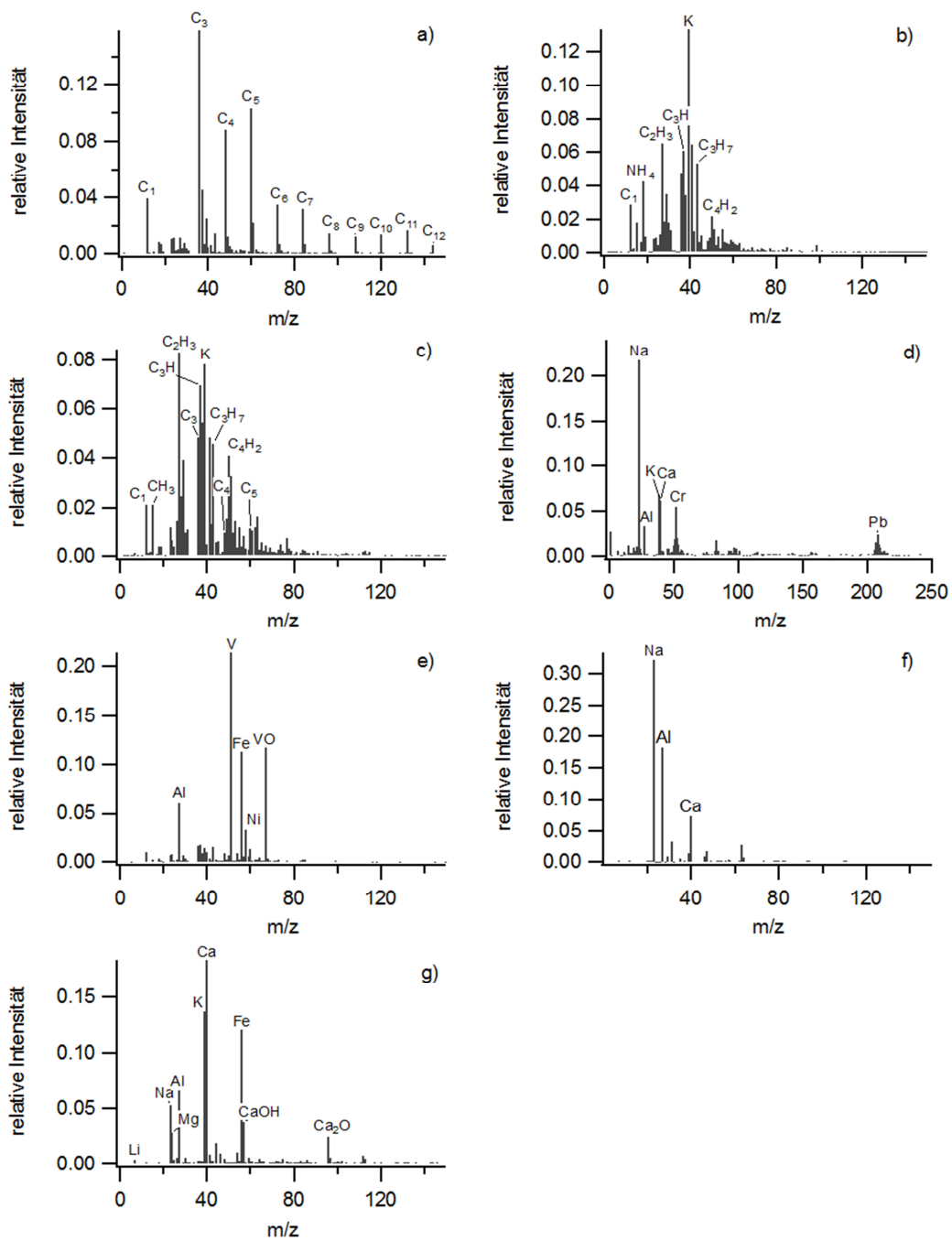


Abbildung 5.3: Mittelwertspektren (nur Kationen) jedes identifizierten Partikeltypen der INUIT-JFJ/CLACE-2013 Kampagne. a) black carbon; b) organic carbon; c) BC intern gemischt mit OC; d) bleihaltige Partikel; e) Industriemetalle; f) BMS-Typ; g) Mineralien

5.1.2 Klassifizierung der Wolkenperioden

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, wurden die kleinen Eiskristalle (5 – 20 μm) mit dem Ice-CVI und dem ISI aus den Mischphasenwolken extrahiert. Die Zeiten, während denen Wolkenpartikel mittels ISI und Ice-CVI gesammelt wurden (im Folgenden Wolkenperioden genannt), wurden mithilfe des Flüssigwassergehalts (liquid water content; LWC) der Wolke bestimmt. Der LWC wurde mit zwei PVM (Particle Volume Monitor; Gerber, 1996) des Paul Scherrer Instituts (PSI; Villigen, Schweiz) und der Universität von Manchester, sowie einem CDP (Cloud Droplet Probe; Lance et al., 2010) der Universität von Manchester gemessen. Zeiten mit einem LWC von mehr als 20 mg/m^3 wurden als Wolkenzeiten definiert.

Im Hinblick auf die Sammeleigenschaften des Ice-CVI wurden die Wolkenereignisse, während denen das ALABAMA mit dem Ice-CVI gekoppelt waren, zusätzlich unterteilt. Die Klassifizierung resultierte in guten Sammelperioden (++) , in denen hauptsächlich INP-haltige primäre Eispartikel gesammelt wurden, und weniger guten Sammelperioden (+-). Partikel, welche durch Niederschlag oder Wind in den Einlass gelangen, sowie kleine sekundäre Eispartikel, welche durch Kollision mit anderen Eispartikeln entstehen, können als Kontaminationsquelle während der (++)-Sammelperioden ausgeschlossen werden. Innerhalb der (+-)-Sammelperioden kann dies nicht vollständig ausgeschlossen werden. Dementsprechend können nur IPR, welche während der (++)-Bedingungen gemessen wurden, auf INP zurückgeführt werden.

5.1.3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den Messungen der drei verschiedenen Einlässe untereinander auf ihre chemische Zusammensetzung aber auch im Hinblick auf die Luftmassenherkunft und die meteorologischen Bedingungen verglichen.

5.1.3.1 Chemische Zusammensetzung der IPR und potentielle Quellen

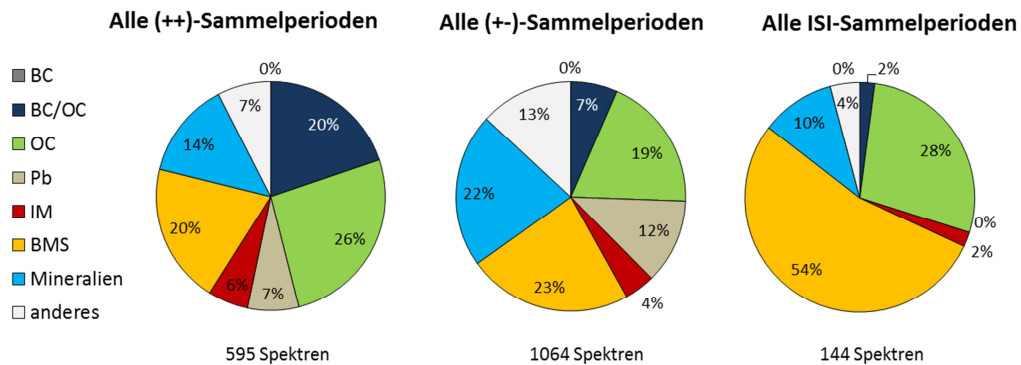


Abbildung 5.4: Chemische Zusammensetzung der IPR gemessen während der (++)-Sammelperioden (links) und (+)-Sammelperioden (Mitte) am Ice-CVI und der IPR gemessen hinter dem ISI (rechts).

Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse aus dem Clustering (beschrieben in Abschnitt 3) aller gemessenen IPR, gesammelt mittels Ice-CVI und ISI (rechts). Die Spektren, die während des Sammelns mittels Ice-CVI aufgenommen wurden, wurden für alle (++)-Sammelperioden (links) und für alle (+)-Sammelperioden (Mitte) getrennt analysiert. Die entsprechenden Zeiten der jeweiligen Perioden sind in Tabelle C1.1 im Anhang aufgelistet. Anhand Abbildung 5.4 ist ersichtlich, dass die chemische Zusammensetzung der IPR von Partikeltypen mit metallischen Komponenten (BMS-Typ, Mineralien und Industriemetalle (IM)) während der (+)-Sammelperioden am Ice-CVI (49 %) und während der ISI-Sammelperioden (66 %) gegenüber dem organischen Anteil dominiert wird. Im Vergleich dazu, stellt die auf metallischen Fragmenten basierende Fraktion einen geringeren Anteil (39 %) der chemischen Zusammensetzung während der (++)-Sammelperioden dar. OC und OC intern gemischt mit BC (BC/OC) stellen hingegen mit 46 % der chemischen Zusammensetzung die größte Fraktion der IPR innerhalb der (++)-Sammelperioden dar. Während der Ice-CVI-Sammelperioden wurden zusätzlich bleihaltige Partikel

identifiziert, welche auch schon in vorangegangenen Messkampagnen auf dem JFJ registriert wurden und in der Literatur als gute Eiskeime bekannt sind (Cziczko et al., 2009; Ebert et al., 2011). Worringen et al. (2015) zeigen jedoch auf Grundlage von SEM-Analysen (Scanning electron microscopy), dass bleihaltige Partikel während der Messung mittels Ice-CVI auch als Artefakte auftreten. Die SEM Daten von Worringen et al. (2015) zeigten während der JFJ-Messkampagne zwei unterschiedliche Typen von bleihaltigen Partikeln: homogene Bleipartikel und kleine Partikel mit Bleieinschlüssen, wobei nur die großen, homogenen bleihaltigen Partikel als Artefakte angesehen werden. Nach Worringen et al. (2015) sind diese Artefaktartikel durch mechanischen Abrieb von der Oberfläche der Impaktionsplatten des Ice-CVI entstanden. Die bleihaltigen Partikel, die mit dem ALABAMA detektiert wurden, sind mit organischem Material, Mineralien oder anderen Metallen intern gemischt und werden somit als reale, atmosphärische Partikel und nicht als Artefakte eingestuft.

Um die Quellregionen der Eisresiduen während der verschiedenen Sammelzeiten zu untersuchen, wurden Rückwärtstrajektorien mittels CRISP (Klimach, 2012) berechnet. Dazu wurde das HYSPLIT Modell (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, National Oceanic and Atmospheric Administration; Draxler and Rolph, 2012; Rolph, 2014) mit Zugriff auf den meteorologischen Datensatz GDAS (Global Data Assimilation System; Starthöhe: 3580 m ü. NN; Rückwärtsrechnung über 72 h; Startzeit: Ende des jeweiligen Events) verwendet. Die Berechnungen wurden für die (++) und (+-)-Sammelzeiten am Ice-CVI, sowie für die ISI-Sammelzeiten (Abb. 5.5) durchgeführt. Der geografische Ursprung und die Änderung der Transporthöhe der Luftmassen können verwendet werden, um zu unterscheiden, ob die Luftpakete durch Oberflächenemissionen beeinflusst wurden oder über Langstreckentransport innerhalb der freien Troposphäre an die Messstation herangetragen wurden. Wie in Abb. 5.5 zu sehen ist, erreichten die Luftmassen während allen Messperioden (Ice-CVI und ISI) die Messstation von leicht unterschiedlichen Richtungen. Während der (++)-Sammelperioden sind die Luftmassen hauptsächlich aus nordwestlicher Richtung von Nordamerika über

Frankreich herangezogen, während die Luftmassen der (+-)-Sammelperioden von Norden über Skandinavien und Deutschland die Messstation erreichen. Die Luftmassenherkunft der ISI-Sammelperioden ist ähnlich zu der während der (++)-Sammelperioden, jedoch mit einer leichten Tendenz in südliche Richtung.

Die während der (+-)-Sammelperioden des Ice-CVIs und der ISI-Sammelperioden gemessenen Residuen ähneln sich im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung (metallische Komponenten bilden dominierende Fraktion) mehr als die Residuen während der (++)- und (+-)-Sammelperioden. Ein Grund dafür könnte sein, dass die ISI-Messungen ebenfalls durch große sekundäre Eispartikel oder hereingewehte Schneeflocken verfälscht wurden, da es sowohl während der (+-)-Sammelperioden als auch während der ISI-Messungen Niederschlag gegeben hat. Andererseits konnten die Messungen am ISI und Ice-CVI nicht parallel gemacht werden, so dass ebenfalls Unterschiede in der Luftmassenherkunft eine Rolle spielen können.

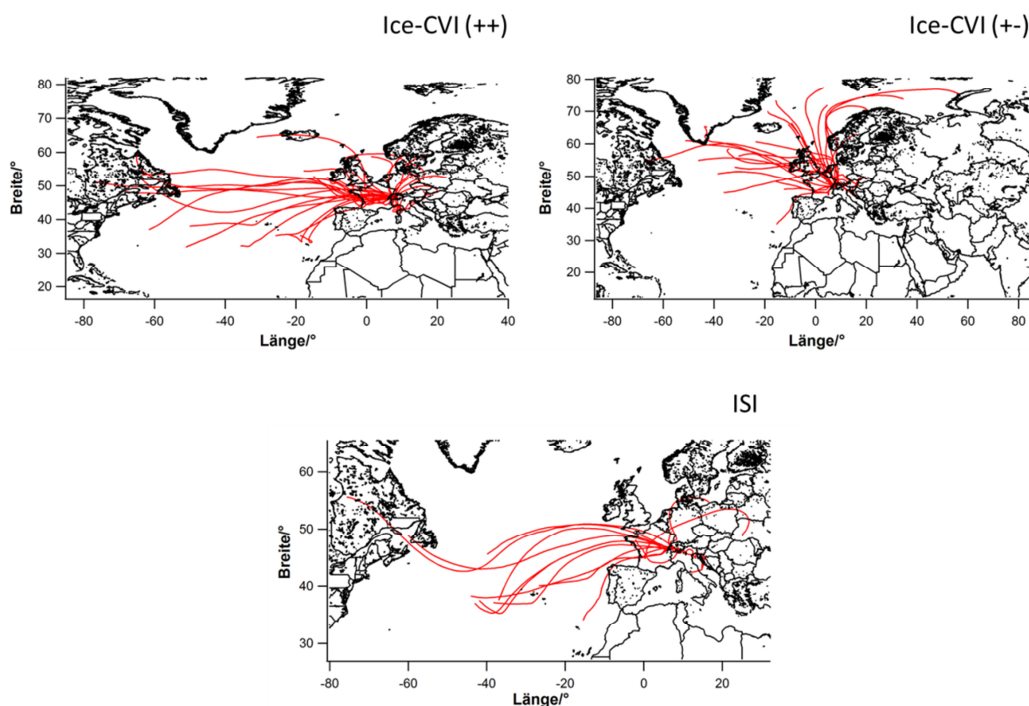


Abbildung 5.5: Rückwärtstrajektorien (über 72 h) für den ISI und Ice-CVI (alle Sammelperioden) berechnet mit CRISP unter Zugriff auf HYSPLIT (eine Trajektorie alle 6 h).

5.1.3.2 Variabilität der Eisresiduen aus verschiedenen Wolkenereignissen

Abbildung 5.6 zeigt die chemische Zusammensetzung der IPR aus sieben verschiedenen Sammelperioden; sechs (++)-Sammelperioden des Ice-CVI und eine ISI-Sammelperiode. Diese sieben Sammelzeiten wurden ausgewählt, weil es sich hierbei zum einen um (++)-Sammelperioden handelt und somit Kontaminationen z.B. durch eingetragene Schneeflocken ausgeschlossen wurden, und weil während dieser Perioden die meisten Massenspektren aufgenommen wurden.

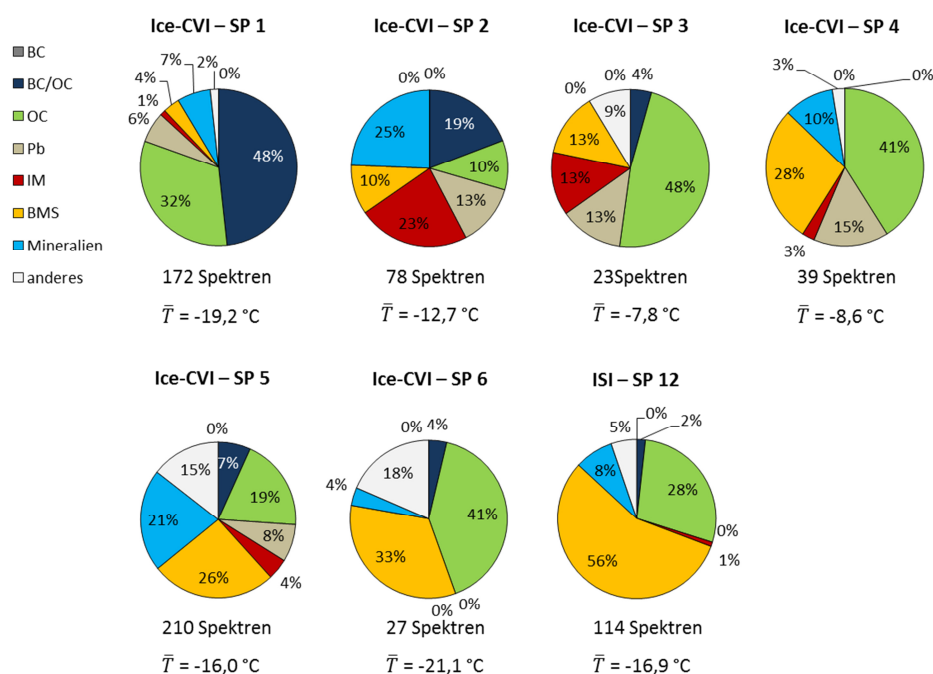


Abbildung 5.6: Vergleich der chemischen Zusammensetzung verschiedener Sammelperioden (SP), gemessen unter Verwendung des Ice-CVI ((++)-Sammelperioden) und des ISI und der zugehörigen durchschnittlichen Temperatur jeder Periode. Die Zeiten der einzelnen Sammelperioden sind in Tabelle C1.1 im Anhang enthalten.

Die oben berechneten Rückwärtstrajektorien (Abb. 5.5) wurden für jede dieser sieben Sammelperioden getrennt dargestellt (Abb. 5.7). Obwohl die Luftmassenherkunft innerhalb der sieben Sammelperioden weitestgehend identisch

ist, weisen sie zum Teil große Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung auf. Die Luftmassen aller Sammelperioden erreichen die Messstation aufsteigend aus westlicher Richtung, wodurch die chemische Zusammensetzung dieser sieben Sammelperioden wahrscheinlich durch lokale Emissionen beeinflusst wurde.

Ein abweichendes Verhalten zeigt dabei eine Trajektorie innerhalb Sammelperiode 5, deren Luftmassen bei 30 Stunden nach dem Anfangszeitpunkt (03.02.2013 05:00 Uhr) sprunghaft zu höheren Lagen als alle anderen Trajektorien ansteigen und dann auf die Höhe der Messstation absinken. Innerhalb dieses Zeitpunktes (15 Minuten vor und nach dem Startzeitpunkt) wurden 9 Spektren aufgenommen, dessen chemische Zusammensetzung mit der Gesamtzusammensetzung der Sammelperiode 5 übereinstimmt. Aufgrund der geringen Anzahl an Partikeln, die während dieses Zeitraumes gesammelt wurden, kann ein Einfluss dieses sprunghaften Anstieges der Luftmassen auf die chemische Zusammensetzung nicht komplett ausgeschlossen werden. Zudem kann auch der Zeitpunkt an dem die gesammelten Aerosolpartikel in die untersuchten Luftmassen aufgenommen wurden nicht bestimmt werden.

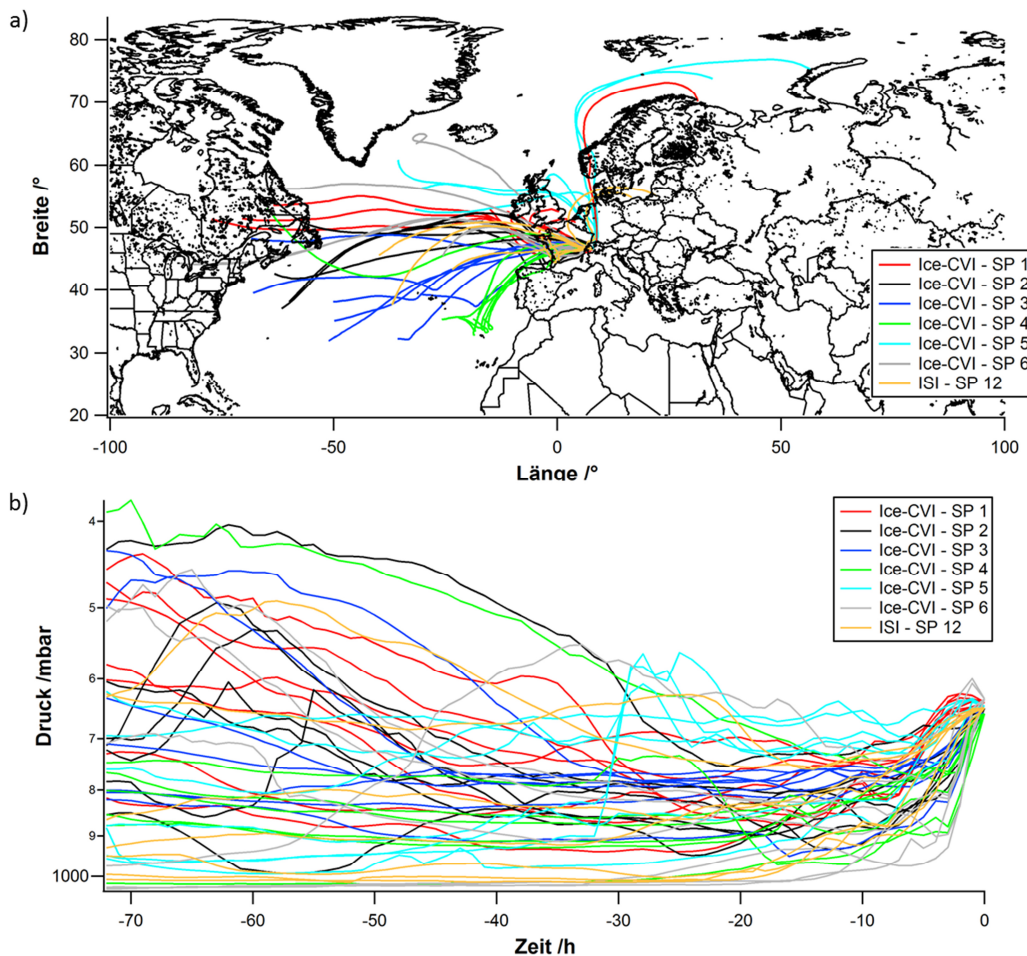


Abbildung 5.7: a) Rückwärtstrajektorien (72 h; alle 3 h eine Trajektorien) mit CRISP unter Verwendung von HYSPLIT für jede Sammelperiode (SP) berechnet. b) Der Höhenverlauf (umgerechnet in Druck) der am JFJ ankommenden Luftmassen als Funktion der Zeit.

Während der Sammelperioden 3 und 4 erreichen die Luftmassen die Messstation aus südwestlicher Richtung, was sich auch in der chemischen Zusammensetzung widerspiegelt (Abb. 5.6): Bei beiden Sammelperioden ist OC die Hauptfraktion und der Gehalt an bleihaltigen Partikeln ist vergleichbar (13 % Sammelperiode 3 und 15 % Sammelperiode 4). Sammelperiode 3 und 4 unterscheiden sich darin, dass während Sammelperiode 4 keine BC-haltigen Partikel vorhanden sind und während Sammelperiode 3 keine Mineralien. Die chemische Zusammensetzung von Sammelperiode 12 ist vergleichbar mit Sammelperiode 4 und 6. Auch hier sind die dominierenden Fraktionen OC und BMS. Die Abwesenheit bleihaltiger Partikel (wie

auch in Sammelperiode 6) und das Vorhandensein von 2 % BC/OC innerhalb Sammelperiode 12 oder 4 % während Sammelperiode 6 sind die wesentlichen Unterschiede zwischen diesen Sammelperioden.

Ein weiterer Grund für die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der verschiedenen Sammelperioden könnte die Temperatur sein, bei der die jeweiligen Messungen stattgefunden haben (vollständige Temperaturdaten der JFJ-Kampagne in Abbildung C1.1 im Anhang). Sammelperioden 3, 4 und 6 weisen den höchsten Anteil an organischem Material auf (fast 50 % der gesamten chemischen Zusammensetzung) und Sammelperiode 6 zeigt zusätzlich noch einen hohen Anteil an metallhaltigen Partikeln (BMS, Mineralien und IM; 37 %). Die Durchschnittstemperatur (\bar{T}) ist während Sammelperiode 3 und 4 am höchsten (Sammelperiode 3: $\bar{T} = -7,8$ °C; Sammelperiode 4: $\bar{T} = -8,6$ °C). Im Vergleich dazu weist die chemische Zusammensetzung von Sammelperiode 12 ($\bar{T} = -17$ °C) einen hohen Anteil an metallhaltigen Partikeln (65 %) auf. Die Zusammensetzung während Sammelperiode 6 beinhaltet ebenfalls einen hohen Anteil an metallhaltigen Partikeln, die durchschnittliche Temperatur lag jedoch bei -21 °C. Auch Sammelperiode 4 weist einen hohen Anteil an metallischen Komponenten auf (38 %), wobei die durchschnittliche Temperatur mit -8,6 °C deutlich höher ist.

Bei genauerer Betrachtung des BMS-Typs der entsprechenden Sammelperioden konnte gezeigt werden, dass dieser Typ innerhalb Sammelperiode 5 hauptsächlich aus metallischen Ionen gemischt mit organischem Material besteht und innerhalb Sammelperiode 12 und 6 mehr einzelne metallische Signale aufweist (Abb. 5.8).

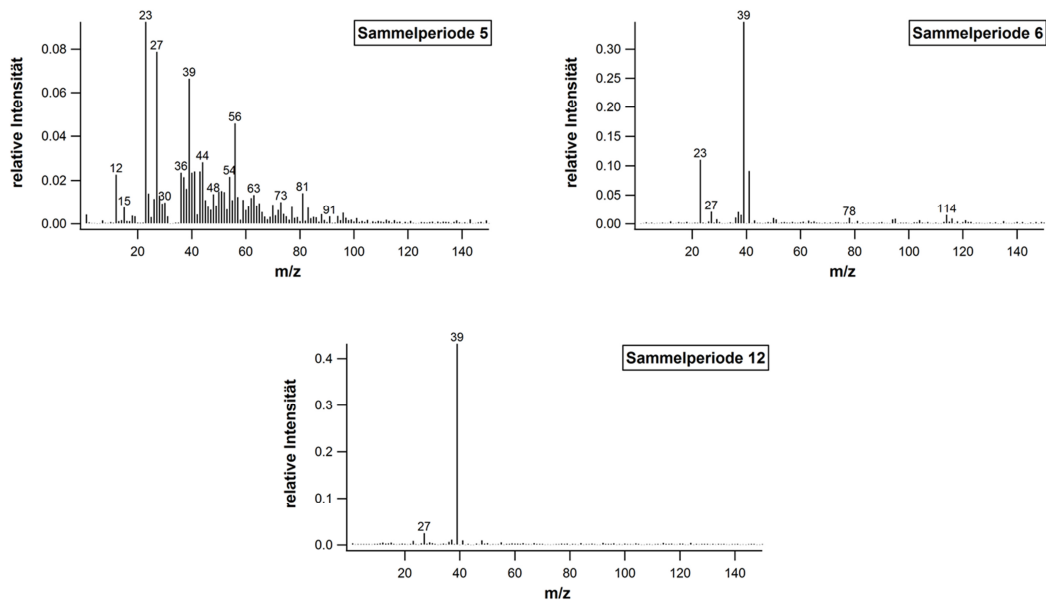


Abbildung 5.8: Mittelwertspektren eines BMS-clusters der jeweiligen Sammelperiode 5, 6 oder 12.

Dieser hohe Anteil an metallischen Komponenten bei niedrigeren Sammeltemperaturen ist auch in den Sammelperioden 2 und 5 zu sehen: 58 % der gemessenen Partikel während Sammelperiode 2 und 51 % während Sammelperiode 5 beinhalten metallhaltige Komponenten. Die Daten deuten darauf hin, dass organisches Material die chemische Zusammensetzung der IPR bei höheren Sammeltemperaturen dominiert und metallische Komponenten aus Mineralien oder Salzen die chemische Zusammensetzung bei niedrigeren Temperaturen dominieren. Diese Erkenntnis ist überraschend, da vorangegangene Studien zeigen, dass organisches Material erst ab Temperaturen unterhalb von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ eis-aktiv ist (Hoose and Möhler, 2012). Es wäre allerdings möglich, dass die organischen Signale innerhalb des Massenspektrums durch biologische Partikel hervorgerufen worden sein könnten, was die Eisbildung bei höheren Temperaturen erklären könnte (u.a. Möhler et al., 2008b; Hoose and Möhler, 2012). Eine andere Quelle dieser organischen Bestandteile könnten organische Substanzen im Boden sein. Tobo et al. (2014) zeigten, dass Staubpartikel, welche reich an organischem Material sind bei

Temperaturen höher als -36 °C eine wichtigere Rolle als mineralische Komponenten bei der Eiskeimfähigkeit von landwirtschaftlichen Bodenstäuben spielen.

Eine Ausnahme dieser Betrachtung ist Sammelperiode 1. Während dieser Sammelperioden wurde ein hoher Anteil an organischen Komponenten (80 % BC/OC und OC) bei einer niedrigen Durchschnittstemperatur ($\bar{T} = -19\text{ °C}$) gemessen. Ein Grund für diesen hohen Anteil an organischem Material könnten lokale Emissionen sein (z.B. des Restaurants auf der Jungfrauoch-Station, den Arbeiten an der JFJ-Bahn oder Zigarettenrauchemissionen von der Besucherterrasse). Während dieser Sammelperiode war die Partikelanzahlkonzentration (innerhalb der Wolke mit dem total inlet gemessen) kurzzeitig erhöht ($> 2000\text{ cm}^{-3}$; siehe Abb. C1.2 im Anhang).

5.1.3.3 Vergleich von Hintergrundaerosol und IPR

Während wolkenlosen Phasen war das ALABAMA mit dem total inlet verbunden um die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols zu messen. Abbildung 5.9 zeigt die chemische Zusammensetzung der Hintergrundaerosolpartikel im Vergleich zu der IPR-Zusammensetzung (ISI und (++)-Sammelperioden des Ice-CVIs). Der Temperaturbereich, in dem die Messungen stattgefunden haben (-27 °C bis -6 °C), ist mit dem der Wolkenereignisse vergleichbar. Im Vergleich zu der IPR-Zusammensetzung zeigen die Messungen des Hintergrundaerosols einen hohen Anteil an BC (17 %; Abb. 5.9) und nur einen geringen Anteil an BC/OC (4 %), welche mit dem prozentualen Anteil der BC/OC-Fraktion des ISIs (2 %) vergleichbar ist. Die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols wird dominiert durch die Partikeltypen OC (43 %) und BMS (30 %). Die entscheidenden Unterschiede zu der IPR-Zusammensetzung sind der sehr geringe Anteil an bleihaltigen Partikeln ($< 0,1\%$) und die ebenfalls sehr geringe Menge an Mineralien (ca. 1 %), was im Gegensatz zu vorangegangenen Messungen auf dem JFJ steht (Kamphus et al., 2010).

In der Literatur gibt es nur wenige vergleichbare Datensätze zu Einzelpartikelzusammensetzung in der freien Troposphäre, die als Vergleich herangezogen werden können:

Messungen mit dem ATOFMS (Aerosol Time Of Flight Mass Spectrometer; Prather et al., 1994) auf dem JFJ (Cziczo et al., 2009), wie auch Flugzeugmessungen über Nordamerika zeigen einen Anteil von 5 und 10 % bleihaltiger Partikel im Hintergrundaerosol (Murphy et al., 2007). Hingegen wurde ebenfalls nur eine geringe Menge an Mineralstaub oder Flugasche auf dem Strom Peak Laboratory (SPL; 3200 m ü. NN) im nördlichen Colorado (DeMott et al., 2003a) gemessen. Daten vom SPL zeigen auch OC als eine der Hauptbestandteile im Hintergrundaerosol (DeMott et al., 2003a; Cziczo et al., 2004a), so dass der hohe Anteil des Partikeltyps OC auf dem JFJ nicht ungewöhnlich erscheint. Ein Teil der organischen Substanzen, die auf dem JFJ sowohl im Hintergrundaerosol als auch in den IPR gemessen wurden, könnte auf lokale, anthropogene Emissionen zurückzuführen sein. In der Nähe der Messstation befindet sich ein großes und beliebtes Skigebiet. Zudem können Emissionen durch Kochvorgänge und Heizen sowie Dieselabgase eine Rolle spielen.

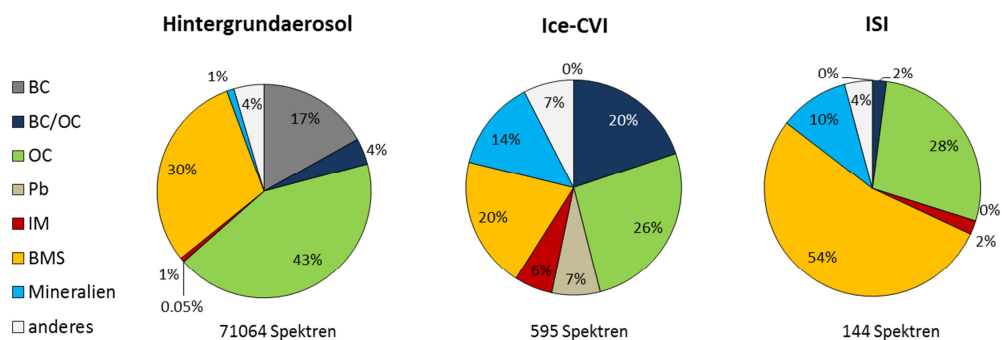


Abbildung 5.9: Chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols (links) im Vergleich zu den IPR-Zusammensetzungen: Ice-CVI (Mitte; ++)-Sammelperioden) und ISI (rechts).

5.1.3.4 Einfluss der Luftmassenherkunft auf das Hintergrundaerosol

Die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols (außerhalb der Wolken) wurde in Abbildung 5.9 gezeigt. Die hohe Variabilität der chemischen Zusammensetzung der IPR deutet auf verschiedene Aerosoleigenschaften hin, wenn die Luftmassen aus unterschiedlichen Richtungen und Höhen die Messstation erreichen (Abb. 5.10).

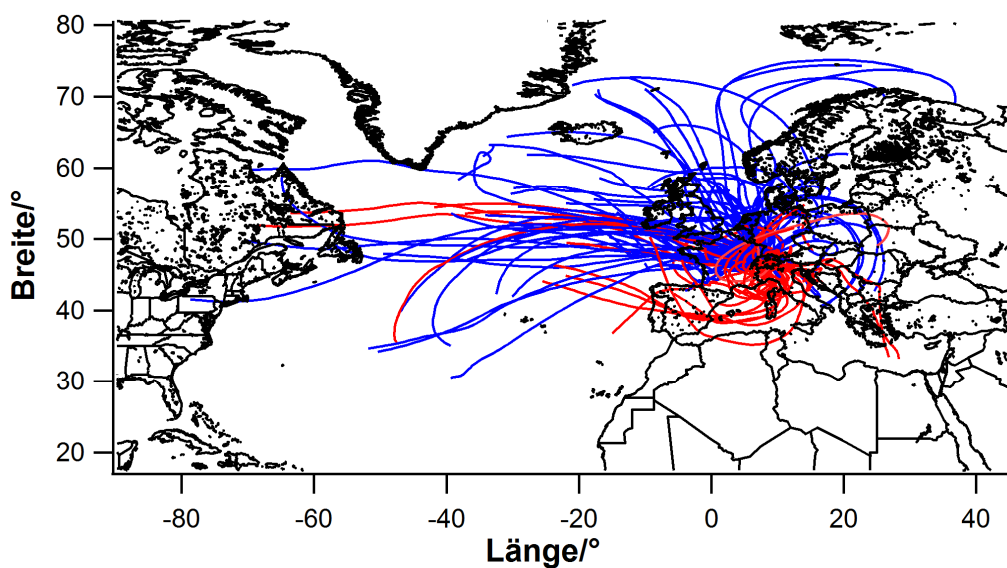


Abbildung 5.10: Rückwärtstrajektorien (über 72 h) des gesamten Messzeitraums für den total inlet.

Deshalb wird im Verlauf dieses Abschnitts untersucht, welchen Einfluss die Herkunft der Luftmassen auf die Eigenschaften des Aerosols hat.

Aufgrund der Sattelposition des JFJs können die Luftmassen nur aus zwei Richtungen die Messstation erreichen (Abb. C1.1 im Anhang). Hauptsächlich erreichen die Luftmassen die Messstation aus nordwestlicher Richtung über das Schweizer Plateau (Windrichtung ca. 315 °). Weniger häufig kamen die Luftmassen aus südöstlicher Richtung von den inneren Alpen (ca. 135 °; über den

Aletschgletscher) herangezogen. Um zu beurteilen, welchen Einfluss die Herkunft und die Unterschiede im Höhenverlauf der Luftmassen während ihres Transports zum JFJ auf die chemische Zusammensetzung des Aerosols hat, werden hier die Aerosolpartikel zweier Messperioden mit unterschiedlichem Trajektorienverlauf im Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung verglichen (total inlet; 11.02.2013 10:32 – 14:27 (Periode 1) und 19.02.2013 14:00 – 16:14 (Periode 2)). Die gewählten Sammelperioden weisen alle ungefähr die gleiche relative Feuchte, feucht-potentielle Temperatur und Außentemperatur (Abb. C1.1) auf.

Abbildung 5.11 zeigt die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel beider Perioden mit den dazugehörigen Rückwärtstrajektorien. Da in beiden Sammelperioden nur 3 Partikeltypen (BC, OC, BMS) identifiziert wurden, erfolgte eine genauere Unterteilung der bestehenden Partikeltypen, um eindeutiger die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung beider Sammelperioden im Hinblick auf deren Luftmassenherkunft aufzuzeigen. Während Periode 1 kamen die Luftmassen aus nordwestlicher Richtung, während die Luftmassen in Periode 2 aus südöstlicher Richtung stammen. Die Zusammensetzung zeigt, dass mehr Partikel in Periode 1 BC (intern gemischt mit Ammonium und BMS) und BMS beinhalten, während die Partikel während Periode 2 mehr OC (intern gemischt mit Ammonium) enthalten.

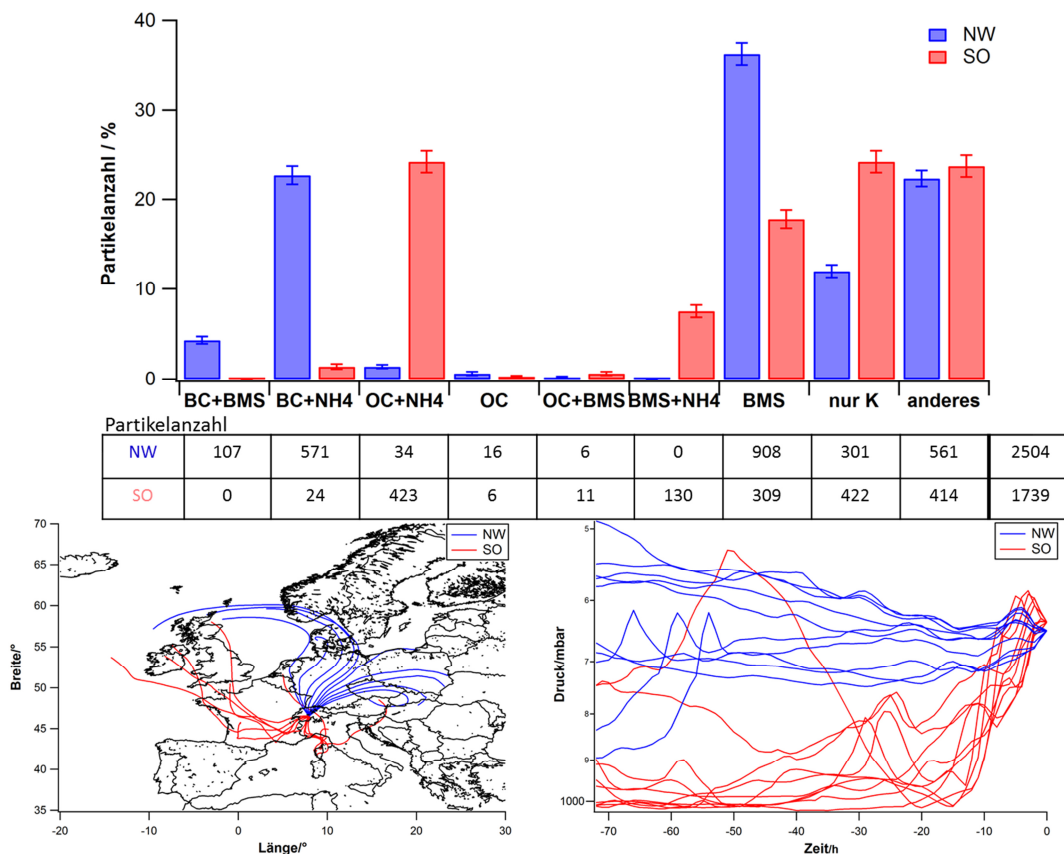


Abbildung 5.11: Chemische Zusammensetzung der Partikel während zweier wolkenloser Messintervalle. Periode 1: Luftmassen aus nordwestlicher Richtung (NW; blau), 19.02.2013 14:00 – 16:14; Periode 2: Luftmassen aus südöstlicher Richtung (SO; rot), 11.02.2013 10:32 – 14:27. Die Rückwärtstrajektorien wurden über 72 h berechnet, jeweils eine neue Trajektorie alle zwei Stunden über den Zeitraum des Messintervalls.

Die Luftmassen näherten sich nicht nur aus unterschiedlichen lokalen Richtungen, sondern auch die weiter zurückliegenden Herkunftsregionen, sowie das Höhenprofil sind unterschiedlich (siehe Rückwärtstrajektorien Abb. 5.11). Die Luftmassen, die am 19.02.2013 am JFJ gemessen wurden, sind über Deutschland herangezogen und befanden sich in den vorangegangenen 72 h auf gleicher Höhe wie das JFJ. Somit waren die Luftmassen vor der Messung in der freien Troposphäre, wodurch sie von lokalen Emissionen weitestgehend unbeeinflusst geblieben sind. Die chemische Zusammensetzung, der in diesem Zeitraum gemessenen Partikel wird durch BC, intern gemischt mit Ammonium, und BMS dominiert.

Im Gegensatz dazu sind die Luftmassen der Messperiode 2 am 11.02.2013 über Südfrankreich und der westlichen Po-Ebene (Norditalien) zur Messstation aufgestiegen, wodurch sie von der atmosphärischen Grenzschicht beeinflusst worden sind. Die Partikel dieser Luftmassen bestehen zu einem höheren Anteil aus organischem Material intern gemischt mit Ammonium und BMS (auch intern gemischt mit Ammonium). Dies zeigt, dass die chemische Zusammensetzung der Partikel, die durch die vertikale Erhebung der Luftmassen bis in die Höhe der Messstation getragen wurden, beeinflusst ist durch organische, anthropogen verursachte Emissionen (z.B. aus der Po-Ebene). Die Luftmassen der Messperiode 1, die sich über einen längeren Zeitraum in der freien Troposphäre aufhielten, beinhalten einen höheren Anteil an Seesalz (Identifizierung anhand der Markerpeaks aus Tabelle 4.1) oder Mineralstaub (beides möglicherweise im BMS-Typ enthalten) und organischem Material (BC) intern gemischt mit Ammonium, was auf gealtertes organisches Material hindeuten könnte.

5.1.3.5 Größenverteilung der IPR und des Hintergrundaerosols

Sowohl der Ice-CVI als auch der ISI extrahieren kleine Eispartikel im Größenbereich von 5 μm bis 20 μm aus Mischphasenwolken (Mertes et al., 2007; Kupiszewski et al., 2015). Der obere cut-off des total inlets liegt bei 40 μm für eine Windgeschwindigkeit bis zu 20 m/s (Weingartner et al., 1999). Allerdings zeigten die Berechnungen zur Transmissionseffizienz (siehe Abschnitt 5.1), dass aufgrund der langen Sammelleitungen der messbare Partikelgrößenbereich auf $D \leq 3 \mu\text{m}$ eingeschränkt ist. Dies betrifft die Sammelleitungen von den jeweiligen Einlässen zum ALABAMA und dem Sky-OPC. Die von ISI und Ice-CVI extrahierten Eiskristalle werden im jeweiligen Einlass verdampft, so dass sich der angegebene Transmissionsbereich der Sammelleitungen von $D \leq 3 \mu\text{m}$ auf die verbleibenden Residuen und nicht auf die gesammelten Eiskristalle bezieht.

In Abbildung 5.12 ist die Größenverteilung der IPR gemessen mit dem ALABAMA (a, c, e) und die des Sky-OPCs (b, d, f) verglichen mit den ESEM-Messungen (a und b)

dargestellt. Abbildung 5.12a zeigt die Größenverteilung der IPR gemessen mit dem ALABAMA und ESEM unter Verwendung des Ice-CVIs. In Abbildung 5.12b sind die entsprechenden Messungen mit dem Sky-OPC gezeigt. Die Größenverteilung der IPR gemessen mit dem ALABAMA und dem Sky-OPC unter Verwendung des ISI sind in Abbildung 5.12c und d dargestellt. In Abbildung 5.12e und f sind die Größenverteilungen des Hintergrundaerosols (gemessen am total inlet) gezeigt. Die Messzeiten für den Ice-CVI und den ISI sind in Tabelle C1 (Anhang) aufgelistet. Die Zeiten des Hintergrundaerosols entsprechen allen wolkenlosen Messperioden. Die mit dem ALABAMA gemessenen Größenverteilungen beziehen sich auf die Partikel, von denen auch ein Massenspektrum erhalten wurde. Die am Sky-OPC gemessene Größenverteilung entspricht allen zu den jeweiligen Messzeiten registrierten Partikeln.

SEM und ALABAMA messen die Größenverteilung auf verschiedene Weise: Das ALABAMA misst den vakuum-aerodynamischen Durchmesser und das SEM den geometrischen Durchmesser der Partikel. Um beide Datensätze vergleichen zu können, wurden die SEM-Daten in den vakuum-aerodynamischen Durchmesser umgerechnet. Der vakuum-aerodynamische Durchmesser wurde nach DeCarlo et al. (2004) berechnet unter der Annahme, dass die projizierte Oberfläche des Durchmessers der SEM-Analyse dem volumen-äquivalenten Durchmesser gleicht. Weiterhin wurde ein mittlerer dynamischer Formfaktor von 1,2 für die Berechnung verwendet. Dies scheint gerechtfertigt zu sein, da die meisten nicht extrem geformten Partikel eine geringe Variation des Formfaktors aufweisen (Schneider et al., 2006; Zelenyuk et al., 2006). Rußpartikel stellen aufgrund ihrer hohen fraktalen Dimensionen eine Ausnahme dar (Slowik et al., 2004), welche in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet wurde. Die Dichteverhältnisse, welche für die Berechnung erforderlich sind, wurden anhand der Hauptzusammensetzung der Partikel unter Berücksichtigung der Werte von Weinbruch et al. (2014) abgeschätzt.

Die IPR Größenverteilungen, gemessen mit dem ALABAMA und dem SEM unter Verwendung des Ice-CVIs, zeigen den gleichen Verlauf mit Verschiebung des SEM-

Graphen zu größeren Partikeldurchmessern. Beide Verteilungen zeigen eine langsame Zunahme der Partikelanzahl in den kleinen Größenbereichen. Die ALABAMA-IPR-Verteilung hat ein primäres Maximum im Größenbereich von 300 – 400 nm und ein sekundäres Maximum im Größenbereich von 500 – 600 nm. Die SEM Größenverteilung zeigt ein einzelnes Maximum bei ca. 900 nm. Da die gesamte Zählrate sehr gering ist, sollten die Unterschiede im Hinblick auf die Partikelanzahl in den jeweiligen Größenbereichen jedoch nicht überbewertet werden.

Für alle drei Einlässe (total, Ice-CVI, ISI) sind die meisten mit dem ALABAMA gemessenen Partikel im Größenbereich von 300 – 800 nm. Die Größenverteilungen der IPR zeigen im Gegensatz zu der des Hintergrundaerosols eine breitere Verteilung sowohl zu den größeren Partikeln hin als auch zu den kleineren Partikeln. Im Vergleich dazu zeigen die Größenverteilungen des Sky-OPCs aller drei Einlässe kein Maximum, sondern einen Abfall der Partikelanzahlkonzentration mit zunehmendem optischem Durchmesser. Die Unterschiede zu der Größenverteilung des ALABAMAs ist das Ergebnis der Detektions- und Ionisationseffizienz des ALABAMAs, welche ihr Maximum bei ungefähr 400 nm hat (siehe Abschnitt 2.1).

Die IPR-Größenverteilung (ESEM und Sky-OPC; Abb. 5.12b) zeigen beide eine abnehmende Anzahlkonzentration mit größer werdenden Durchmesser. Im Vergleich zu der Größenverteilung des Sky-OPCs zeigt die ESEM-Größenverteilung eine geringere Anzahl an Partikeln mit kleineren Partikeldurchmessern (Größenbereich bis zu 800 nm). Ab einem Partikeldurchmesser von 900 nm sind beide Größenverteilungen konsistent.

In Abbildung 5.12f ist ersichtlich, dass in der Größenverteilung des Hintergrundaerosols die höchste Partikelanzahlkonzentration im kleineren Größenbereich ($D < 1 \mu\text{m}$) liegt. Hingegen ist die relative Anzahl an größeren Partikeln ($D > 1 \mu\text{m}$) bei den IPR im Vergleich zu den Hintergrundaerosolpartikeln deutlich erhöht, was die Vermutung bestätigt, dass größere Partikel bessere Eiskeime sind. Aufgrund der Tatsache, dass die Messungen des Hintergrundaerosols (wolkenlos) und der IPR per Definition bei verschiedenen Zeiten gemessen wurden, kann die absolute Anzahl an Partikeln nicht verglichen werden.

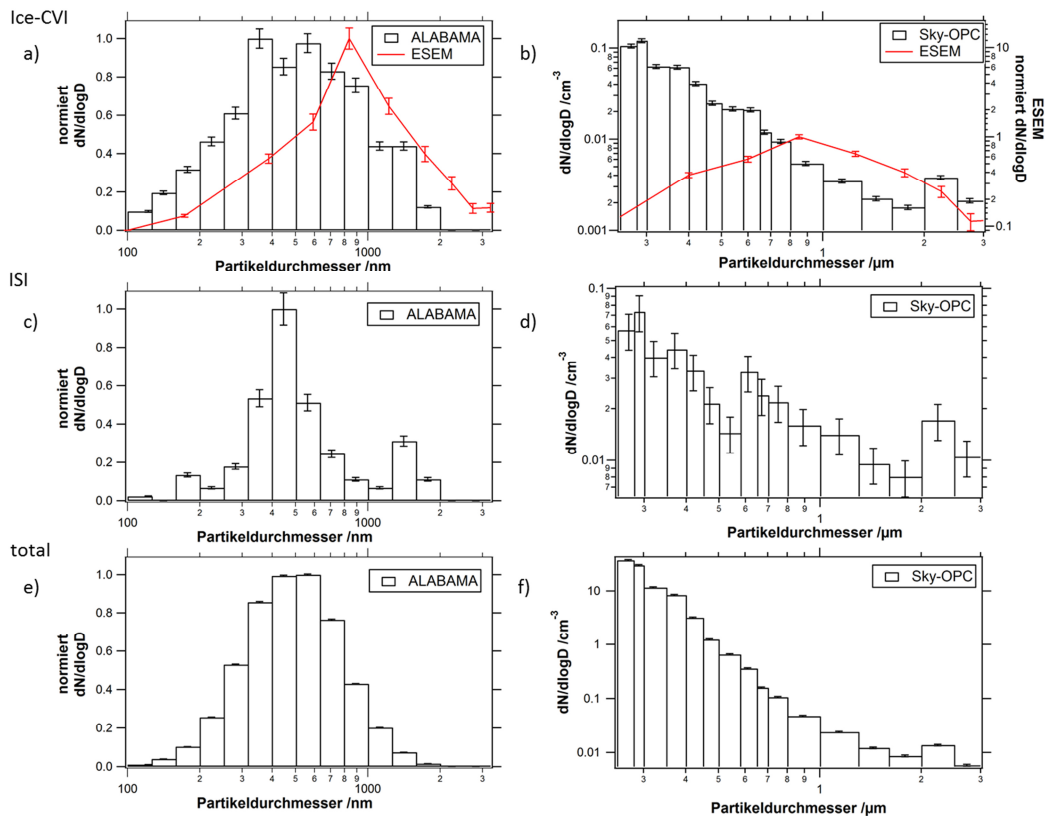


Abbildung 5.12: Gemessene Größenverteilung der IPR und Hintergrundaerosolpartikel mit dem ALABAMA (Balken; a, c, e) und dem Sky-OPC (Balken; b, d, f) im Vergleich zu den offline SEM-Analysen der IPR (Linie; a und b). Der Fehler der OPC-Daten basiert auf der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung, welche Zählstatistik, den Gerätefehler des OPC von 2 % und die Fehler der Anreicherungsfaktoren (4 % für den Ice-CVI und 20 % für den ISI) beinhaltet. Der Fehler der ESEM-Daten wurde mittels Zählstatistik bestimmt.

Wie oben erwähnt, wurden verhältnismäßig mehr Partikel größer 1000 nm bei den IPR gefunden als im Hintergrundaerosol. Der prozentuale Anteil der Partikel größer als 1000 nm im Hintergrundaerosol liegt bei 3 % (gemessen mit dem ALABAMA), während der Anteil dieser Partikel in der IPR-Zusammensetzung 12 – 13 % beträgt. Deshalb wird im Folgenden auf die chemische Zusammensetzung dieser Partikel genauer eingegangen.

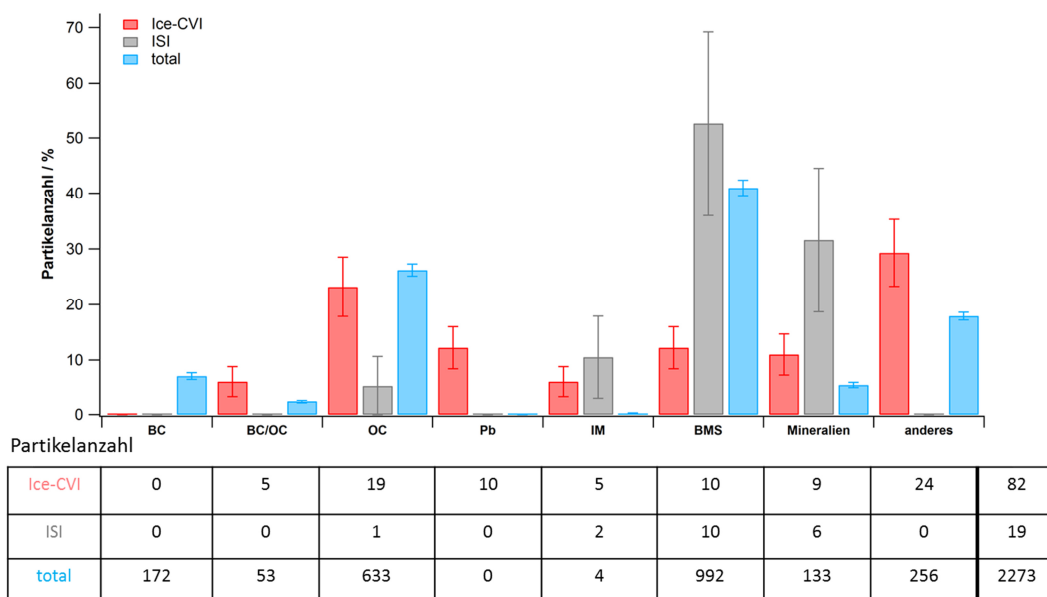


Abbildung 5.13: Chemische Zusammensetzung der IPR und der Hintergrundaerosolpartikel größer 1000 nm, gemessen mittels Ice-CVI (rot), ISI (grau) und total (blau).

Abbildung 5.13 zeigt die chemische Zusammensetzung der IPR und des Hintergrundaerosols für Partikel größer als 1000 nm (D_{va}). Die am Ice-CVI gesammelten IPR größer als 1000 nm sind organische Partikel (OC), bleihaltige Partikel, Mineralien und Partikel vom BMS-Typ. Mineralien und der BMS-Typ dominieren die chemische Zusammensetzung der großen IPR hinter dem ISI. Bezogen auf die Gesamtheit aller bleihaltigen Partikel, welche mittels Ice-CVI gesammelt wurden, sind 23 % in der IPR-Zusammensetzung > 1000 nm enthalten. Interessanterweise wird die chemische Zusammensetzung der großen Partikel des Hintergrundaerosols ebenfalls von dem BMS-Typ dominiert, was die Annahme bekräftigt, dass die metallischen Ionen, die in diesen Massenspektren detektiert wurden, von primärem Aerosol wie Seesalz, Mineralien oder biologischen Partikeln abstammen, welche hauptsächlich im *coarse mode* zu finden sind (z.B. Seinfeld and Pandis, 2006). Zudem wird bei diesen großen primären Partikeln angenommen, dass sie effiziente INP sind, wodurch es nicht überraschend ist, dass sie in den großen IPR gefunden wurden.

Überraschender ist der hohe Anteil an OC und OC/BC, der in den großen Partikeln gefunden wurde. Es stellt sich heraus, dass diese großen Partikel, die aus organischem Material bestehen, eine bessere Eiskeimfähigkeit besitzen als die Partikel, die dem BMS-Typ zugeordnet wurden. Es ist bekannt, dass poröse und glasartige organische Partikel unter bestimmten Bedingungen eine wichtige Rolle als INP spielen können (Murray et al., 2010; Adler et al., 2013), was die hier präsentierten Ergebnisse erklären könnte. Auch die Herkunft der großen organischen Partikel ist noch unklar. Primäres biologisches Material könnte als Quelle für diesen Partikeltyp in Frage kommen. Da die Klassifizierung von Einzelpartikel-Massenspektren in verschiedene Partikeltypen nie absolut sicher ist, können zukünftige Studien mehr Einblick bzgl. der Quellen dieser Partikel bringen.

Die chemische Zusammensetzung der Partikel kleiner als 1000 nm (Abb. 5.14) entspricht für den total inlet der Zusammensetzung des gesamten Datensatzes, da die Partikel kleiner als 1000 nm die analysierte Partikelanzahl dominieren (Partikel > 1000 nm: 2243 Spektren; Partikel < 1000 nm: 65512 Spektren). Auch die chemische Zusammensetzung der IPR < 1000 nm ist der chemischen Zusammensetzung der IPR > 1000 nm sehr ähnlich. Nur der BC/OC-Typ der Ice-CVI-Daten ist bei den Partikeln kleiner als 1000 nm erhöht im Vergleich zu den IPR > 1000 nm. Da aber nicht für alle Partikel die Größe im ALABAMA aufgenommen wurde, kann nicht angenommen werden, dass aufgrund der erhöhten Anzahl der Partikel < 1000 nm deren Zusammensetzung den gesamten Datensatz der gemessenen IPR entspricht (IPR gesamt (ISI und Ice-CVI (++)): 739 Spektren; IPR < 1000 nm: 388 Spektren).

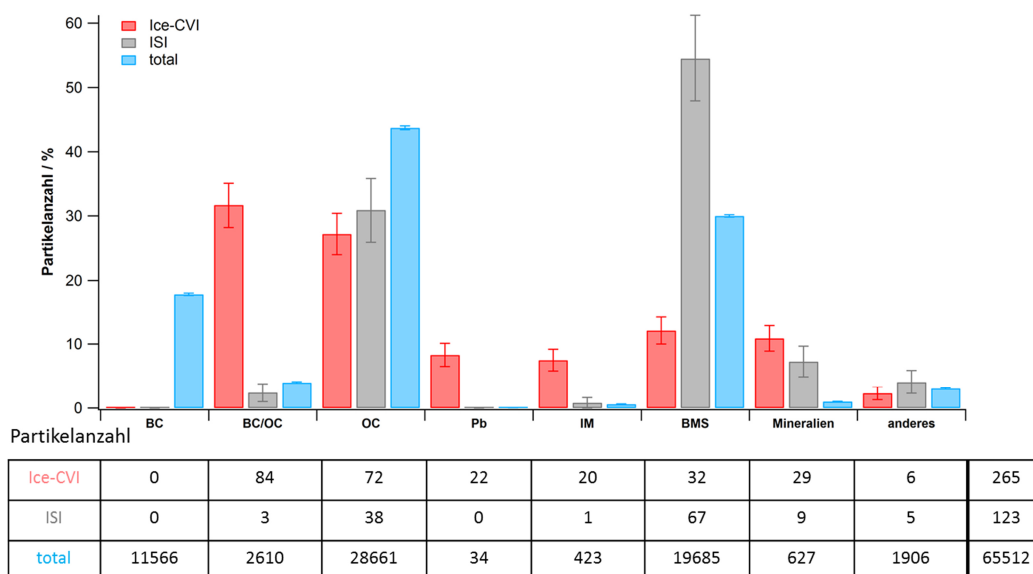


Abbildung 5.14: Chemische Zusammensetzung der IPR und der Hintergrundaerosolpartikel kleiner 1000 nm, gemessen mittels Ice-CVI (rot), ISI (grau) und total (blau).

5.1.3.6 Genauere Klassifizierung der Partikeltypen

Vorangegangene Studien haben gezeigt, dass organisches Material für die Eiskeimbildung von genereller Bedeutung ist (DeMott et al., 2003a; Cziczo et al., 2004a). Einige Laborstudien konnten zusätzlich eine gute Eiskeimfähigkeit für poröses und glasartiges organisches Material nachweisen (Murray et al., 2010; Adler et al., 2013). Aufgrund dessen und wegen des hohen Anteils an organischem und metallischem (Mineralien und BMS-Typ) Material, sowohl im Hintergrundaerosol als auch in den IPR, wurden die oben klassifizierten Partikeltypen nochmals anhand der im Abschnitt 4 erhaltenen Markerpeaks untersucht. Dabei wurden alle Cluster noch einmal einzeln manuell auf das Vorhandensein der spezifischen Markerpeaks gesichtet, wodurch sich zum Beispiel der Partikeltyp „Bodenstaub“ aus den vorherigen Partikeltypen „OC“ bzw. „Mineralien“ ergeben hat. Das Resultat der erneuten Sichtung ist eine breitere Zusammensetzung aus verschiedenen Partikeltypen. Die daraus erhaltenden verschiedenen Partikeltypen mit den entsprechenden Markerpeaks sind in Abbildung 5.15 gezeigt.

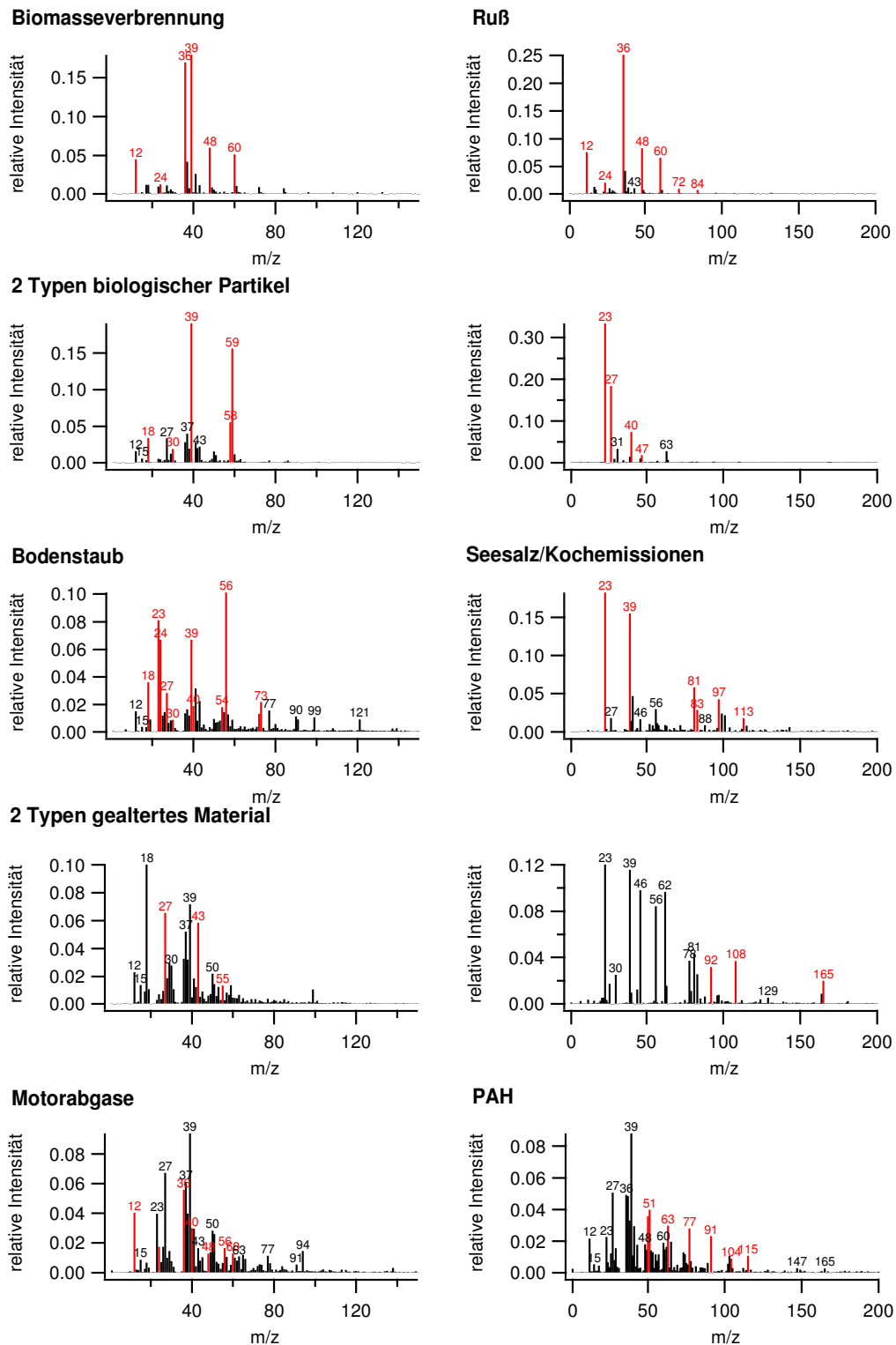


Abbildung 5:15: Mittelwertspektren (nur Kationen) der neu klassifizierten Partikeltypen aus den JFJ-Messungen. Die neue Klassifizierung erfolgte anhand der in Abschnitt 4 festgelegten Markerpeaks (rot markiert).

Abbildung 5.16 zeigt die daraus resultierende chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols und der IPR, welche während der (++)-Sammelperioden am Ice-CVI gesammelt wurden. Eine erneute, spezifiziertere Einteilung der mit dem ISI gesammelten IPR war aufgrund der fehlenden Markerpeaks nicht möglich.

Durch das Vorhandensein nur einer Polarität (Kationen) war die genauere Klassifizierung der Partikeltypen erschwert und nicht bei jedem Cluster eindeutig möglich. Der Partikeltyp „anderes“ beinhaltet alle Spektren des BMS- und OC-Typs, welche nicht genauer klassifiziert werden konnten, sowie alle weiteren Spektren, die vorher schon nicht zugeordnet werden konnten. „Gealtertes Material“ ist ein Zusammenschluss verschiedener Partikeltypen, die u.a. das Fragmentierungsmuster von sekundärem organischem Aerosol (SOA) aufweisen oder verschiedene Peaks bei Sulfat- oder Nitratverbindungen, welche aufgrund ihrer Vorläufergase mit atmosphärischen Alterungsprozessen (Oxidation, Kondensation, etc.) in Verbindung gebracht werden (Sierau et al., 2014). Zusätzlich ist die Unterscheidung von Kochemissionen und Seesalz nur anhand der Kationen nicht möglich, da beide Partikeltypen die gleichen Markerpeaks in den Kationenspektren aufweisen. Deshalb werden diese beiden Partikeltypen in der nachfolgenden Analyse zusammengefasst.

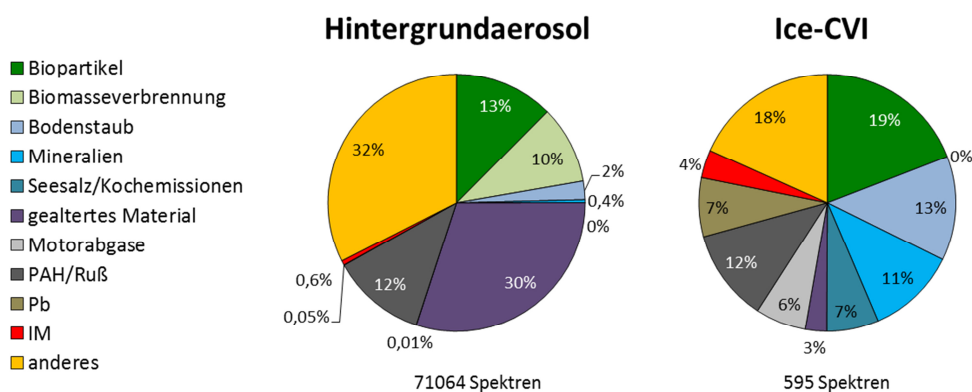


Abbildung 5.16: Chemische Zusammensetzung der Hintergrundaerosolpartikel (links) und IPR, der (++)-Sammelperioden am Ice-CVI (rechts). Zur Klassifizierung wurden die in Abschnitt 4 festgelegten Markerpeaks verwendet.

Anhand Abbildung 5.16 ist zu sehen, dass sich bei dieser verbesserten Einteilung die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols und der IPR in Bezug auf den Anteil der jeweiligen Partikeltypen stark unterscheidet. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1.3.3 ist nun ersichtlich, dass sich beide Zusammensetzungen in Bezug auf die organischen Komponenten stark unterscheiden (organisches Material war in der vorherigen Einteilung bei beiden Zusammensetzungen die dominierende Fraktionen; Hintergrundaerosol: 64 %; IPR: 46 %; siehe Abschnitt 5.1.3.3). Mit der erneuten Einteilung ist es nun möglich verschiedene Typen von organischem Material zu identifizieren. Damit konnten zum Beispiel biologische Partikel und gealtertes organisches Material identifiziert werden, aber auch verschiedene Typen von BC-haltigen Material, wie Partikel aus Biomasseverbrennung und Motorabgasen.

Die IPR-Zusammensetzung wird dominiert durch primäre, natürlich vorkommende Partikeltypen (50 %; Biopartikel, Bodestaub, Mineralien und Seesalz bzw. 43 %, wenn Seesalz Kochemissionen sein sollten). Im Vergleich dazu überwiegen die anthropogen verursachten bzw. gealterten Partikel die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols (52 %; Biomasseverbrennung, PAH/Ruß und gealtertes Material). Der größte Unterschied zwischen der chemischen Zusammensetzung des Hintergrundaerosols und der chemischen Zusammensetzung der IPR ist, dass die IPR-Zusammensetzung keine Partikel aus Biomasseverbrennung beinhaltet, dafür aber bleihaltige Partikel (7 %), sowie einen höheren Anteil an Mineralien (11 %), Bodestaub (13 %) und Partikel, die aufgrund ihres Fragmentierungsmusters auf Motorabgase (6 %) und auf Seesalz bzw. Kochemissionen (7 %) hindeuten.

Es ist überraschend, dass die IPR-Zusammensetzung Partikel von Motorabgasen enthält, aber keine aus Biomasseverbrennung, weil bei letzteren ebenfalls eine gute Eiskeimfähigkeit beobachtet wurde (Kamphus et al., 2010; Twohy et al., 2010; Pratt et al., 2011; Prenni et al., 2012). Auch bleihaltige Partikel und Partikel aus Motorabgasen wurden bei Untersuchungen in Eiskeimen gefunden (Kamphus et al.,

2010; Corbin et al., 2012). Da der Partikeltyp „PAH/Ruß“ zu gleichen Anteilen in beiden Partikelpopulationen vorliegt (12 %) und sowohl Partikel aus Biomasseverbrennung als auch aus Motorabgasen ein organisches Fragmentierungsmuster aufweisen, bedarf es genauerer Untersuchungen, welche spezifische Zusammensetzung dieser Partikeltypen die Eiskeimfähigkeit verursacht. Es wäre aber auch möglich, dass die Luftmassen während der Wolkenevents keine Partikel aus Biomasseverbrennung enthielten. Da dieser Partikeltyp aber während des gesamten Messzeitraums im Hintergrundaerosol gemessen wurde, ist diese Annahme sehr unwahrscheinlich.

Auch die Partikel > 1000 nm wurden mit der verbesserten Methode untersucht. Die erneute Klassifizierung der Partikel > 1000 nm (Abb. 5.17) zeigt sogar noch deutlicher, dass sich die chemische Zusammensetzung der IPR von der der Hintergrundaerosolpartikel unterscheidet. Mit der vorherigen Einteilung konnte nur gezeigt werden, dass die IPR-Zusammensetzung von mineralischen und metallhaltigen (BMS-Typ) Partikeln dominiert wird, und dass ein vergleichbarer Anteil an BC-Partikel bzw. BC/OC-Partikeln im Hintergrundaerosol und in der IPR-Zusammensetzung zu finden ist. Mit der erneuten Klassifizierung ist es nun möglich die beiden zuletzt genannten Partikeltypen zu unterscheiden.

Die IPR-Zusammensetzung wird von Partikeln aus Bodenstaub (32 %) dominiert. Seesalz/Kochemissionen (15 %), bleihaltige Partikel (11 %) und Mineralien (10 %) haben ebenfalls einen hohen Anteil an der chemischen Zusammensetzung der IPR >1000 nm. Aufgrund des wesentlich höheren Anteils an Bodenstaubpartikeln im Vergleich zu dem Anteil an mineralischen Partikeln, kann in Übereinstimmung mit Tobo et al. (2014) angenommen werden, dass Partikel > 1000 nm, welche organisches Material beinhalten, eine wichtigere Rolle für die Eiskeimbildung spielen als mineralische Partikel.

Die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols für Partikel > 1000 nm wird hingegen von gealterten Aerosolpartikeln dominiert, welche in der chemischen Zusammensetzung der IPR überhaupt nicht vorhanden sind. Dies ist allerdings nicht

sehr überraschend, da bereits aus der Literatur bekannt ist, dass die Eiskeimfähigkeit verschiedener Materialien durch Coatings aus organischem Material oder Schwefelsäure herabgesetzt wird (Möhler et al., 2008a; Hoose and Möhler, 2012).

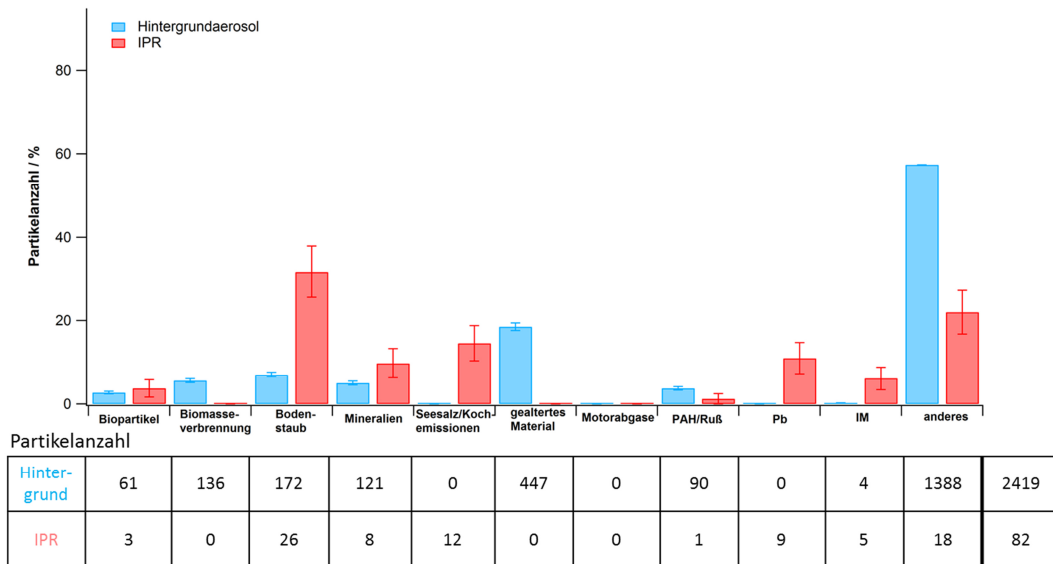


Abbildung 5.17: Chemische Zusammensetzung der IPR und Hintergrundaerosolpartikel > 1000 nm mit genauerer Klassifizierung der Partikeltypen.

Auch die genauere Klassifizierung der Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.3.4 „Einfluss der Luftmassenherkunft auf das Hintergrundaerosol“ gibt einen besseren Überblick über die Partikelzusammensetzung in Abhängigkeit ihrer Herkunft. Abbildung 5.18 zeigt die chemische Zusammensetzung beider Sammelperioden sowie die Rückwärtstrajektorien beider Sammelperioden und deren Höhenprofile (wie in Abb. 5.11). Da ein hoher Anteil der chemischen Zusammensetzungen beider Perioden aus metallischem Material besteht, dessen Herkunft auch nach erneuter Klassifizierung nicht eindeutig geklärt werden kann (BMS-Typ oder nur Kalium; Abb. 5.10), ist der Partikeltyp „anderes“ bei beiden Sammelperioden die dominierende Fraktion. Abgesehen davon zeigt sich, dass die Sammelperiode, deren Luftmassen aus Nordwesten herangezogen kamen und in den vorrangigen 72 h

weitestgehend auf gleicher Höhe wie das JFJ waren (freie Troposphäre), von Partikeltypen dominiert wird, die durch Verbrennung verursacht wurden (Ruß 8 % und Biomasseverbrennung 15 %; beides intern gemischt mit Ammonium). Im Gegensatz dazu wird die chemische Zusammensetzung der Sammelperiode, deren Luftmassen aus Südosten herangezogen kamen und von der atmosphärischen Grenzschicht beeinflusst worden sind, dominiert von gealtertem Material (9 %) und ebenfalls Partikeln aus Biomasseverbrennung (18 %). Dieses Ergebnis ist überraschend, da angenommen wurde, dass gealtertes Material die chemische Zusammensetzung der Luftmassen aus der freien Troposphäre dominiert und rußhaltige Partikel vorrangig in Luftmassen aus der atmosphärischen Grenzschicht zu finden sind. Pratt et al. (2011) zeigten, dass Ammonium in Verbindung mit Partikeln aus Biomasseverbrennung ein Indiz für gealtertes Material ist. Demnach könnte der erhöhte Anteil an Ruß in den Luftmassen aus nordwestlicher Richtung auf deren regionale Herkunft bzw. lokale Emissionen zurückzuführen sein.

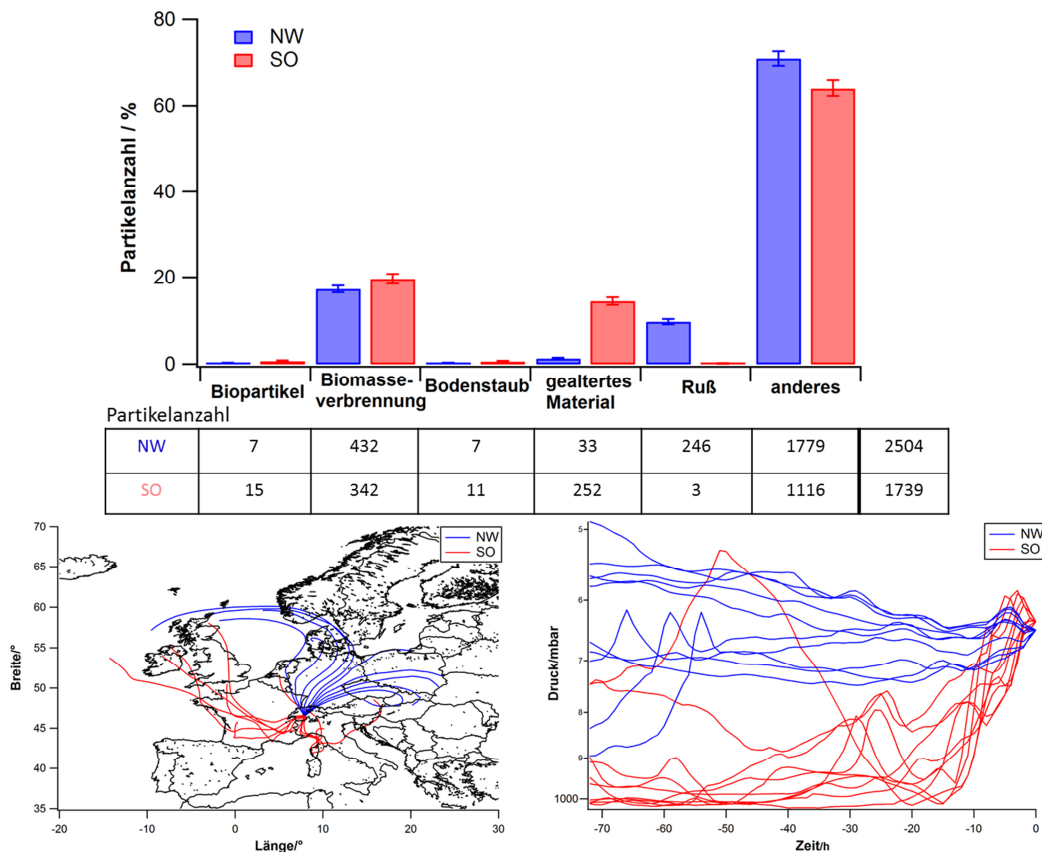


Abbildung 5.18: erneute Klassifizierung der chemischen Zusammensetzung der Partikel während zweier wolkenloser Messintervalle (siehe Abschnitt 5.1.3.4).

Durch die Anwendung der in Abschnitt 4 klassifizierten Markerpeaks auf die hier erhaltenden Datensätze war es möglich das organische Aerosol (BC, BC/OC und OC) genauer zu klassifizieren. Dadurch konnten die Unterschiede in den chemischen Zusammensetzungen der betrachteten Aerosoltypen deutlicher gezeigt werden.

5.1.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse aus den Einzelpartikelmessungen während der INUIT-JFJ/CLACE-Kampagne im Januar/Februar 2013 auf dem JFJ vorgestellt. In Übereinstimmung mit vorangegangenen Messungen auf dem JFJ (Mertes et al., 2007; Kamphus et al., 2010; Chou et al., 2011) wurde gezeigt, dass Partikel mit

einem größeren vakuum-aerodynamischen Durchmesser effizientere Eiskeime sind als kleinere Partikel. Eine genauere Analyse der Partikel $> 1 \mu\text{m}$ zeigt, dass die chemische Zusammensetzung der größeren Partikel in den IPR im Vergleich zu den Hintergrundaerosolpartikeln von primären Aerosolpartikeln, wie Bodenstaub, Mineralien, Seesalz und Biopartikeln deutlich dominiert wird. Die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols wird vor allem von gealtertem Material dominiert. Generell wird die chemische Zusammensetzung aller analysierten IPR, welche am Ice-CVI gemessen wurden, von biologischen und mineralischen Substanzen dominiert. In Übereinstimmung mit vorangegangenen Studien auf dem JFJ konnten zusätzlich blei- und rußhaltige Partikel in der IPR-Zusammensetzung identifiziert werden (Mertes et al., 2007; Cozic et al., 2008b; Cziczo et al., 2009; Kamphus et al., 2010; Ebert et al., 2011). Im Vergleich zu der chemischen Zusammensetzung der IPR, welche am Ice-CVI gemessen werden konnte, wurden in der chemischen Zusammensetzung der IPR, welche am ISI gemessen wurde, keine bleihaltigen Partikel gefunden. Im Gegensatz zu Cozic et al. (2008b) zeigen die Ergebnisse dieser Messkampagne keinen erhöhten Anteil an reinen Rußpartikeln. Sowohl im Hintergrundaerosol als auch in den IPR, welche mit dem Ice-CVI gesammelt wurden, beträgt der Anteil an rußhaltigen Partikeln etwa 12 %. Diese Ergebnisse stimmen mit vorangegangenen Untersuchungen überein (DeMott et al., 1999; Dymarska et al., 2006; Hoose and Möhler, 2012), welche Ruß bzw. BC (black carbon) als guten Eiskeim bei niedrigen Temperaturen beschreiben, dessen Eiskeimfähigkeit aber durch Coatings aus organischem Material oder Schwefelsäure herabgesetzt wird. Während der INUIT-JFJ/CLACE-Kampagne 2013 waren die Temperaturen jedoch nicht geringer als $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. C1.1), so dass die Eisbildung an Rußpartikeln nicht zu erwarten ist.

In Übereinstimmung mit früheren Studien konnten die hier beschriebenen Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur und Luftmassenherkunft (Höhe und Richtung) in Hinblick auf die chemische Zusammensetzung der IPR und der Hintergrundaerosolpartikel zeigen, dass organisches Material die IPR-Zusammensetzung bei höheren Temperaturen und metallische Komponenten von

Mineralien, Stäuben oder Salzen die Zusammensetzung bei niedrigeren Temperaturen dominieren (u.a. Möhler et al., 2008b; Hoose and Möhler, 2012). Da die genauere Analyse des organischen Materials zeigte, dass es sich dabei auch um biologisches Material handeln könnte, wird diese Aussage bekräftigt. Es konnte zusätzlich gezeigt werden, dass die Luftmassenherkunft die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel beeinflusst. Hintergrundaerosolpartikel, deren Luftmassen über Langstreckentransport innerhalb der freien Troposphäre zur Messstation herangetragen wurden, weisen einen hohen Anteil an Partikeln auf, die durch Verbrennungsprozesse hervorgerufen wurden (Ruß und Biomasseverbrennung). Diese Partikeltypen sind mit sekundärem anorganischem Material (gealtertes Material) gemischt, da Ammonium in den Spektren detektiert wurde. Das Vorhandensein von Ammonium in Partikeln aus Biomasseverbrennung ist laut Pratt et al. (2011) ein Zeichen für gealtertes Material. Im Vergleich dazu ist die chemische Zusammensetzung der Partikel, welche durch bodennahe Emissionen beeinflusst wurde, charakterisiert durch organisches, gealtertes organisches Material und ebenfalls gealterten Partikeln aus Biomasseverbrennung.

5.2 Analyse von Wolkenresiduen und Hintergrundaerosol auf der Zugspitze

Die ACRIDICON (Aerosol, Cloud, Precipitation, and Radiation Interactions and Dynamics of Convective cloud systems)-Zugspitze Kampagne wurde in der Umweltforschungsstation Schneefernerhaus auf der Zugspitze im September/Oktober 2012 durchgeführt. Die Forschungsstation ist am Hang gelegen und befindet sich etwa 300 m unterhalb des Zugspitzgipfels und ca. 50 m oberhalb des Zugspitzplatts Sonnalpin. Für die ACRIDICON-Zugspitze Kampagne haben sich verschiedene deutsche Forschungsinstitute zusammengeschlossen, um das Verständnis über die Bildung und die Beschaffenheit von konvektiven Wolken zu vervollständigen (siehe auch dazu Krüger et al., 2014).

Um das Zusammenspiel von Aerosolen, Wolken und Strahlung innerhalb von konvektiven Wolken besser zu verstehen, wurden Messungen sowohl an der Forschungsstation als auch auf dem Zugspitzgipfel vorgenommen. Dies ermöglichte die gleichzeitige Beobachtung der selben Luftmasse mittels in-situ und Fernerkundungsinstrumenten und einer Vielzahl an Messinstrumenten zur Untersuchung von Aerosolpartikeln, Gasphase, Wolkenpartikel und Strahlung (Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Auflistung aller während der Messkampagne vorhandenen Instrumente und die von ihnen gemessenen Parameter sowie das jeweilige betreuende Institut.

Messinstrument	Charakterisierung von	Institut
In-situ Wolkenuntersuchungen auf dem Gipfel		
CPSD	Wolkenpartikelgröße, Klassifizierung von flüssigen Tropfen und Eiskristallen	Forschungszentrum Jülich
SID-3	Größe und Form von Wolkenpartikeln	KIT
PPD	Größe und Form von Wolkenpartikeln	KIT
CIP	Größenverteilung von Wolkenpartikeln	IPA Mainz
PIP	Größenverteilung von Wolkenpartikeln	IPA Mainz
Gipfelholo	Holografische Bilder von großen Wolkenpartikeln	IPA Mainz
Remote sensing an der Forschungsstation (Ufs)		
CORAL Lidar	Abschwächung und Depolarisation von Cirrus- und Mischphasenwolken und Aerosole	Forschungszentrum Jülich

AISA Eagle Hyperspectral Camera	Optische Eigenschaften von Wolken	LIM
LIRAS	Effektive Radius von Wolkenpartikeln, Phase	LIM
specMACS	Radianz	MIM
HATPRO	T- und q-Profil, LWC	Universität Köln
Wolkenradar	Wolkenhöhe, vertikale Struktur und Doppler-Geschwindigkeit	Uni Köln
Ceilometer	Wolkenbasishöhe (3 Level)	Uni Köln
Micro –Regenradar	Tropfen-Größenverteilung, Fallgeschwindigkeit, Reflektivität	Uni Köln
Duales Polarisationsradiometer	Schnee-Wasser-Gehalt, Polarisation	Uni Köln
In-situ Messungen und Sammlung von Spurengasen, Aerosol, Wolken und IN am Ufs		
CVI	Sammeln von Wolkenpartikeln	TROPOS
INT	Sammeln von Wolkenpartikeln	TROPOS
CPC	Anzahlkonzentration von Wolkenresiduen, interstitielles und Hintergrundaerosol, IN	TROPOS, MPIC, KIT
PSAP	Wolkenresiduen, interstitielles und Hintergrundaerosol	TROPOS
UHSAS	Partikelgrößenverteilung	TROPOS, KIT
OPS	Wolkenresiduen und Hintergrundaerosol	TROPOS
Electrometer	Wolkenresiduen	TROPOS
APS	Partikelgrößenverteilung	TROPOS, KIT
PVM	Wolkenpartikel	TROPOS
ALABAMA	Zusammensetzung einzelner Partikel	MPIC
C-ToF-AMS	Zusammensetzung Aerosolpartikel	MPIC
SMPS	Partikelgrößenverteilung	MPIC, KIT
OPC	Partikelgrößenverteilung	MPIC, KIT
MAAP	Massenkonzentration von BC	MPIC
Dew point mirror	Wolkenpartikel und Gasphase	TROPOS
AMS	Charakterisierung von Hintergrundaerosol und interstitiellem Aerosol	TROPOS
FRIDGE	Off-line Analyse von IN	Uni Frankfurt
FINCH	Eiskeimzähler	Uni Frankfurt
TGI	Sammeln von HNO ₃	DLR
AIMS	HNO ₃	DLR
CCNC, DMA	Anzahl von CCN, Elektromobilität	MPIC, KIT
TSP/INT Einlass	Gesamt- und interstitieller Einlass	KIT
Nanochek	Partikelanzahlkonzentration, mittlerer Durchmesser	KIT
WIBS	Größenmessung einzelner Partikel und Fluoreszenzdetektion	KIT

Während der Kampagne wurden Wolkenresiduen in konvektiven und Mischphasenwolken (durchschnittliche Lufttemperatur während der gesamten Kampagne $\bar{T} = 3,6 \text{ °C}$) mithilfe eines CVI (wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben) gesammelt und mit dem Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht. Für die Messungen des Hintergrundaerosols während wolkenlosen Perioden wurde zum einen der CVI ohne Gegenstrom als Gesamtaerosoleinlass (CVI-AE) betrieben und zum anderen ein interstitieller Aerosoleinlass verwendet. Während der Wolkenphasen wurde zusätzlich das interstitielle Aerosol (kleine, nicht-aktivierte Aerosolpartikel innerhalb der Wolke) beprobt. Der interstitielle Aerosoleinlass hat einen oberen Abscheidedurchmesser von $2,5 \mu\text{m}$, so dass keine Wolkenröpfchen gesammelt werden, sondern nur kleine, nicht-aktivierte Aerosolpartikel. Die Einlässe waren auf der Messterrasse direkt vor dem Labor installiert (Abb. 5.19).



Abbildung 5.19: Foto der Einlasssysteme auf der Messterrasse der UfS (links: CVI; rechts: Interstitieller Aerosoleinlass).

Das ALABAMA sammelte die Aerosolpartikel durch $\frac{1}{4}$ " Edelstahlrohre mit einer Länge von ca. 3 m (für CVI und interstitiellen Einlass, da beide Einlässe nebeneinander positioniert; siehe Abb. 5.19). Die Partikelverluste wurden analog zu

Abschnitt 5.1 mit dem Particle Loss Calculator berechnet. Die Rohrleitung hat bei dieser Länge eine Transmissionseffizienz von $> 96\%$ (angenommene Dichte: $1,8 \text{ g/cm}^3$; Druck: 742 mbar; Fluss: $1,2 \text{ l/min}$) für Partikel in einem Größenbereich zwischen 150 nm und 600 nm. In Abhängigkeit von der Größe der Partikel nehmen die Partikelverluste innerhalb der Leitungen zu (siehe auch Abschnitt 2.1). Bei einer Partikelgröße von $3 \mu\text{m}$ liegt die Transmissionseffizienz noch bei ca. 55 %. Der untere 50 %-cut-off liegt bei dieser Rohrlänge bei einem Partikeldurchmesser von ungefähr 5 nm.

In Abbildung 5.20 sind die jeweiligen Messzeiten des ALABAMAS an den beiden verschiedenen Einlässen innerhalb und außerhalb der Wolke abgebildet (die entsprechenden Messzeiten sind in Tabelle C2.1 im Anhang zu finden). Perioden mit einem $\text{LWC} > 0,02 \text{ g/m}^3$ wurden als Wolkenperioden klassifiziert.

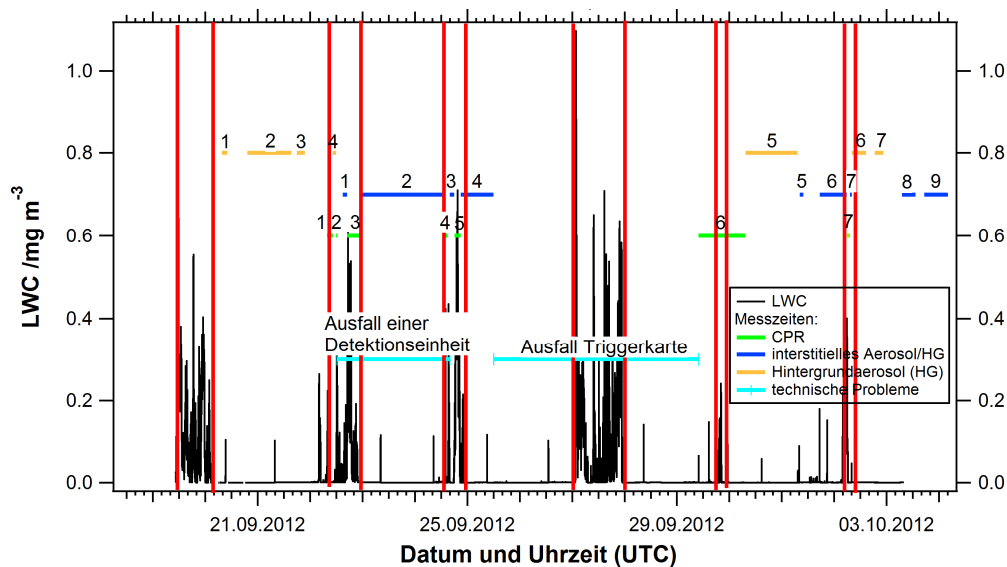


Abbildung 5.20: LWC aufgetragen über die Gesamtzeit der Messkampagne. Die rot markierten Abschnitte zeigen die sechs verschiedenen Wolkenperioden. Die grünen Striche stellen CPR-Sammelzeiten dar. Die blauen Markierungen zeigen die Messzeiten am interstitiellen Einlass und die gelben Markierungen zeigen die Messzeiten des Hintergrund-aerosols mittels CVI-AE. In den hellblau markierten Abschnitten hatte das ALABAMA technische Probleme.

Während der dreiwöchigen Messkampagne wurden vom Hintergrundaerosol 11791 Massenspektren (beider Polaritäten) über einen Messzeitraum von ca. 62 h am CVI-AE aufgenommen und 12907 Massenspektren am interstitiellen Aerosoleinlass über einen Messzeitraum von 61 h. Während der Wolkenperioden wurden am CVI über einen Messzeitraum von 15 h 133 CPR-Massenspektren sowie am interstitiellen Einlass während eines Messzeitraum von ca. 5 h 100 Massenspektren des interstitiellen Aerosols aufgenommen. Die entsprechenden Messzeiten für jeden gemessenen Aerosoltypen und Einlass sind in Tabelle C2.1 im Anhang enthalten.

Um Einflüsse auf die gemessenen Luftmassen ermitteln zu können, wurden Rückwärtstrajektorien über einen Zeitraum von 72 h (Anzahl der Trajektorien: 7) mithilfe von CRISP mit Zugriff auf HYSPLIT unter Verwendung des meteorologischen Datensatzes GDAS (Starthöhe: 2650 m) (Draxler and Rolph, 2015; Rolph, 2015) berechnet. Die Luftmassen zogen während des gesamten Messzeitraums hauptsächlich aus Westen über Frankreich heran.

5.2.1 Ergebnisse

Die Datenauswertung erfolgte anhand der im Abschnitt 3 beschriebenen Prozedur und der im Abschnitt 4 festgelegten partikeltypischen Markerpeaks. Aufgrund von technischen Problemen während der Messkampagne (Abb. 5.20) konnte teilweise nur eine Polarität (Anionen) aufgenommen werden, was sich vor allem auf die Messungen der CPR und die Messungen am interstitiellen Einlass auswirkte (Ausfall einer Detektionseinheit vom 22.09.2012 ca. 12:00 – 24.09.2012 16:00). Nur bei den Hintergrundmessungen am CVI-AE konnte eine genügend hohe Anzahl von Massenspektren beider Polaritäten aufgenommen werden. Dadurch wurde die Einteilung der Cluster in verschiedene Partikeltypen für die CPR und die Partikeltypen, die am interstitiellen Aerosoleinlass gemessen wurden, erschwert. Die im Folgenden gezeigte chemische Zusammensetzung der CPR und der am interstitiellen Aerosoleinlass gemessenen chemischen Zusammensetzungen bezieht

sich nur auf die Anionen, wohingegen die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols, welche am CVI-AE gemessen wurde, beide Polaritäten beinhaltet. Die nachfolgende Abbildung zeigt jeweils ein Beispiel eines Mittelwertspektrums für jeden während der Messkampagne identifizierten Partikeltypen mit den entsprechenden Markerpeaks. Um die Massenspektren beider Polaritäten zu zeigen, wurden für Abb. 5.21 die Mittelwertspektren des Hintergrundaerosols von den CVI-AE-Messungen ausgesucht.

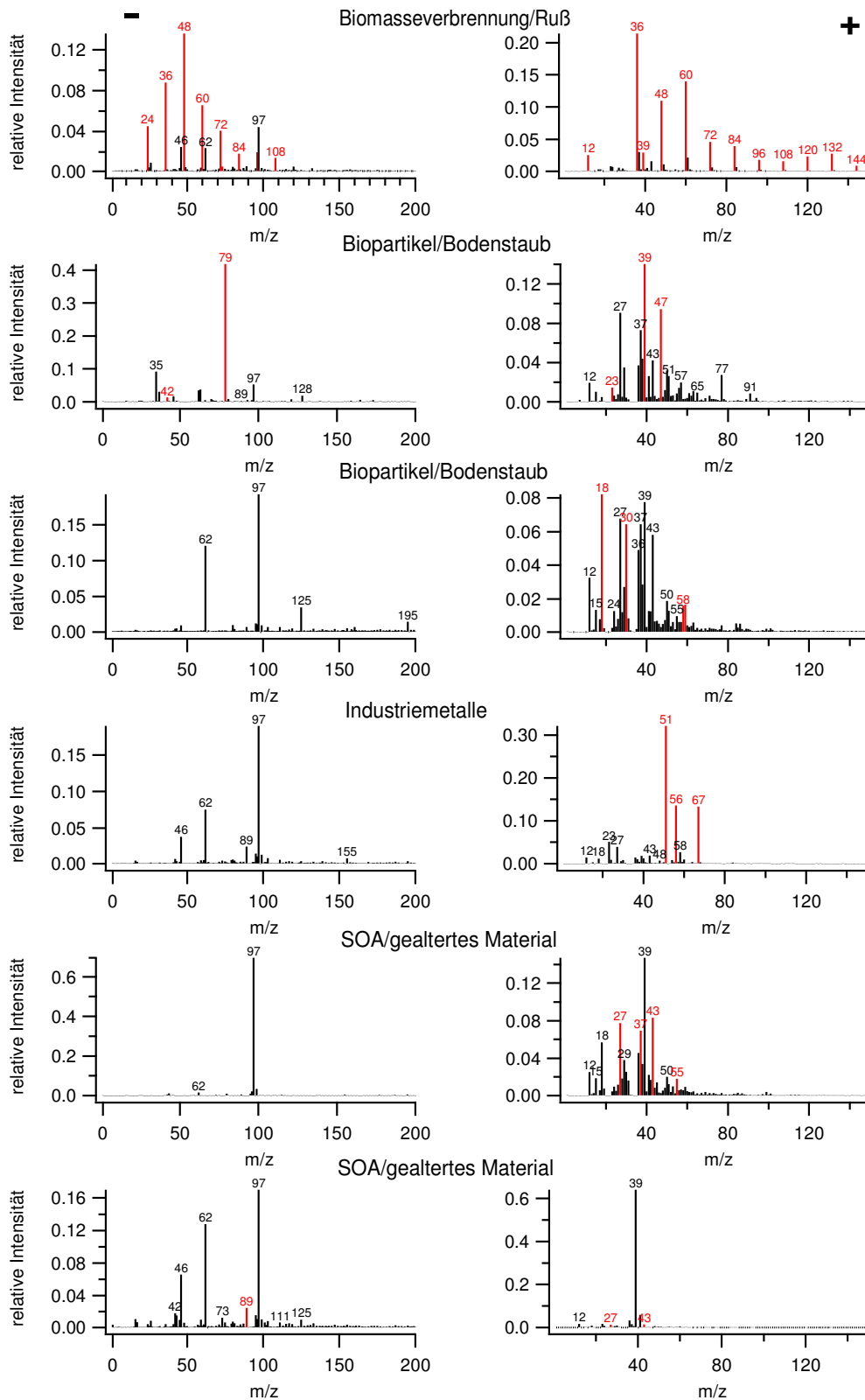


Abbildung 5.21: Mittelwertspektren aller während der ACRIDICON-Zugspitze Kampagne identifizierten Partikeltypen. Anhand der rot markierten Markerpeaks erfolgte die Klassifizierung.

Zu Vergleichszwecken zwischen dem am CVI-AE gemessenen Hintergrundaerosols und den restlichen analysierten Aerosolpartikeln wurden Partikeltypen, welche nur anhand des Anionenspektrums nicht unterscheidbar sind, zu einem Typen zusammengefasst. Die Partikeltypen Ruß und Biomasseverbrennung zeigen beide im Anionenspektrum die typische C_n -Fragmentierung bis in den hohen Massenbereich und sind nur durch das Vorhandensein eines dominanten Kaliumpeaks (m/z 39) im Kationenspektrum voneinander unterscheidbar.

Sowohl Bodestaub als auch Biopartikel zeigen in den Anionenspektren hauptsächlich Peaks von Nitrat und Sulfat, aber auch einen dominanten Peak bei m/z -79 (PO_3^-) (siehe Abschnitt 4). Nur in Kombination mit den Kationenspektren kann eine eindeutige Identifizierung vorgenommen werden. Daher war die eindeutige Zuordnung zu einem von den beiden Partikeltypen bei den mit nur einer Polarität gemessenen Aerosoltypen nicht möglich. Deshalb wurden die beiden Partikeltypen Bodestaub und Biopartikel, sowie Ruß und Biomasseverbrennung zu jeweils einem Typ zusammengefasst.

Der Partikeltyp „gealtertes Material“ beinhaltet alle Massenspektren mit Markerpeaks, die auf atmosphärische Alterungsprozesse hindeuten. Diese Markerpeaks beinhalten Nitrat- (m/z -46 (NO_2^-) und m/z -62 (NO_3^-)), und Sulfatverbindungen (m/z -80 (SO_3^-) und m/z -97 (HSO_4^-)), sowie organische Fragmente, die auf SOA schließen lassen (m/z -59, -73, -89 (Froyd et al., 2009) und m/z 27, 43 (aus den Laborstudien ermittelt)).

Einzelpartikel-Massenspektren, welche nicht eindeutig einen der identifizierten Partikeltypen zugeordnet werden konnten, beinhaltet der Partikeltyp „anderes“.

5.2.1.1 Vergleich der Hintergrundaerosolmessungen

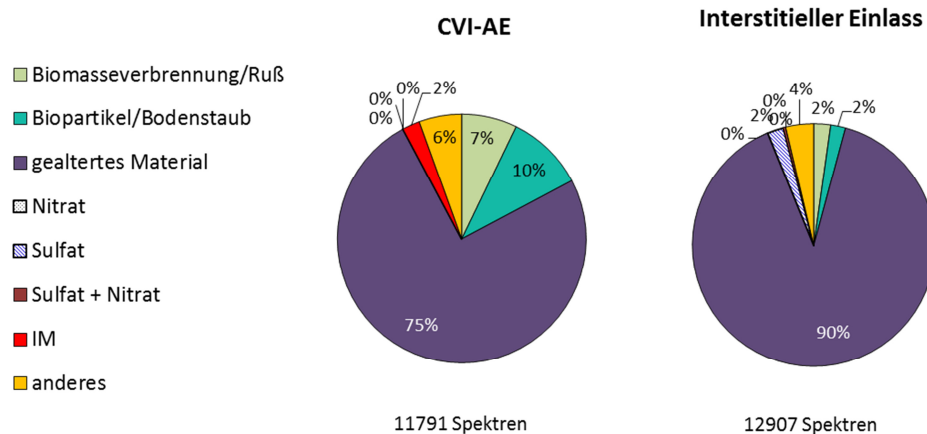


Abbildung 5.22: Chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols gemessen am CVI-AE (links) und am interstitiellen Aerosoleinlass (rechts). Die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols gemessen am interstitiellen Einlass bezieht sich nur auf die Anionen.

Anhand von Abbildung 5.22 lässt sich erkennen, dass sich die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols an beiden Einlässen gemessen ähnelt. Dies ist auch zu erwarten, da bezüglich des detektierbaren Größenbereichs des ALABAMAs kein Unterschied zwischen den Sammeleigenschaften der beiden Einlässe existiert. Abweichungen könnten aber auch durch die unterschiedlichen Messzeiten und eventuell andere Luftmassenherkunft zustande kommen. Der Partikeltyp „gealtertes Material“ ist bei beiden Einlässen der Hauptbestandteil des Partikelensembles (CVI-AE: 75%; interstitieller Einlass: 90%). Außerdem weisen beide Zusammensetzungen Bestandteile von Ruß/Biomasseverbrennung und Biopartikel/Bodenstaub auf. Der Anteil dieser beiden Partikeltypen ist jedoch bei dem Hintergrundaerosol gemessen am interstitiellen Einlass mit nur jeweils 2% deutlich geringer als in dem Ensemble gemessen am CVI-AE (Ruß/Biomasseverbrennung: 7%; Biopartikel/Bodenstaub: 10%). Die Herkunft der Luftmassen, während den Messzeiten an beiden Einlässen, und deren Höhenverläufe (Abb. 5.23), welche ebenfalls keine deutlichen Unterschiede zeigen

(während beiden Messzeiten kamen die Luftmassen aus Westen herangezogen und waren die vorangegangenen 72 h überwiegend auf gleicher Höhe zur Messterrasse), legen nahe, dass es sich hier um eine ähnliche Aerosolzusammensetzung handelt. Somit kann angenommen werden, dass diese Partikeltypen durch die fehlenden Kationenspektren des Ensembles am interstitiellen Einlass gemessen im „Sulfat“-Cluster enthalten sind oder aber auch als „gealtertes Material“ eingestuft worden sind. Auch der Partikeltyp „Industriemetalle“ konnte aufgrund der fehlenden Kationenspektren nicht im Hintergrundaerosol, gemessen am interstitiellen Einlass, identifiziert werden.

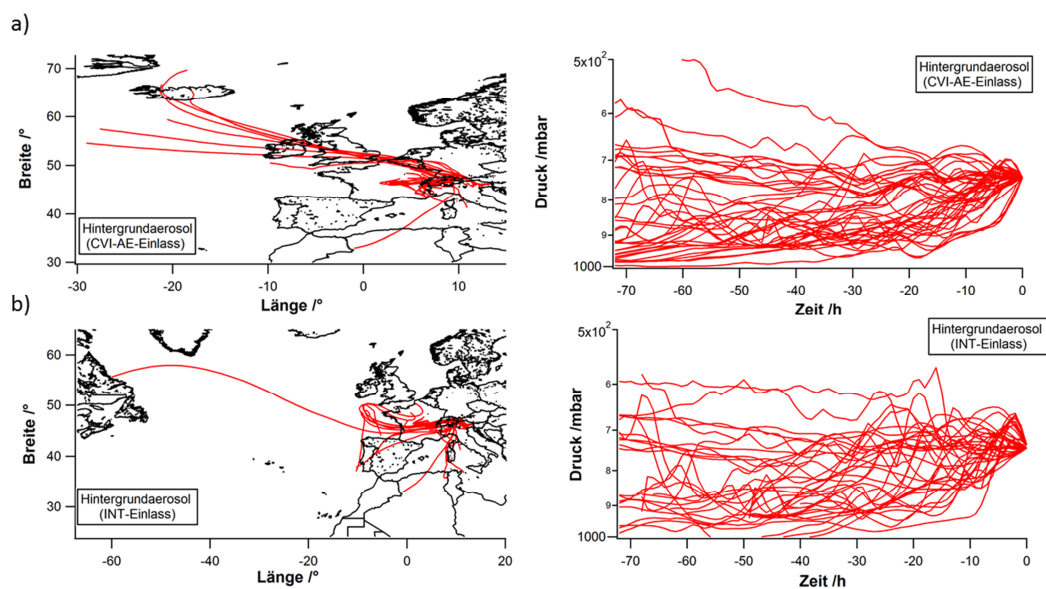


Abbildung 5.23: Rückwärtstrajektorien alle 3 h eine Trajektorie über 72 h (links) und deren Höhenverläufe (rechts) des Hintergrundaerosols für beide Einlässe. a): CVI-AE; b): Interstitieller Einlass.

Ein zusätzlicher Beleg für eine ähnliche Zusammensetzung des an beiden Einlässen gemessenen Hintergrundaerosols bietet die Größenverteilung (Abb. 5.24).

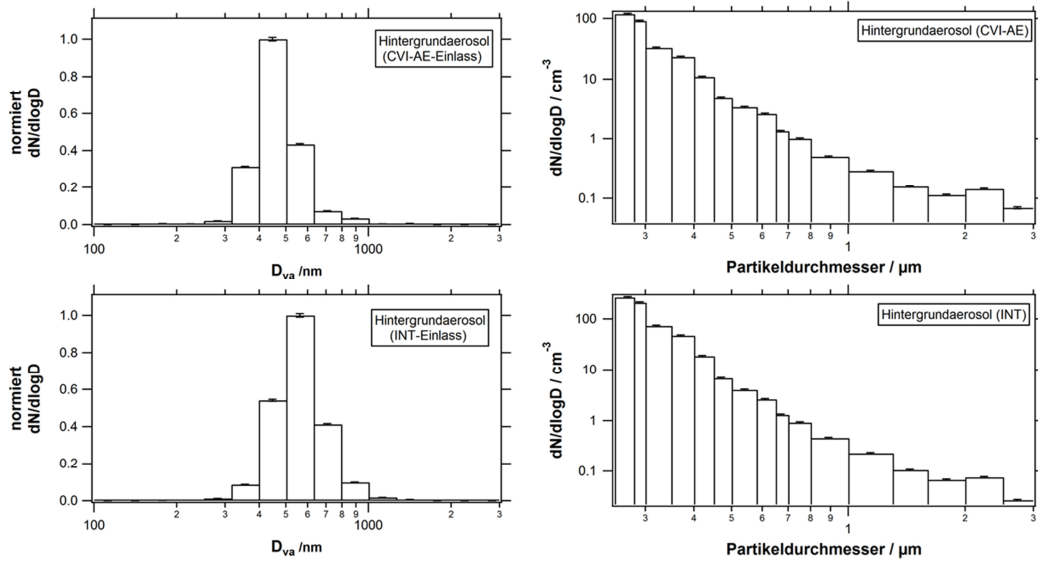


Abbildung 5.24: Größenverteilungen des Hintergrundaerosols beider Einlässe. Links: Größenverteilung gemessen mit dem ALABAMA. Rechts: Größenverteilung gemessen mit dem Sky-OPC; die Fehlerbalken basieren hier auf Gauß'scher Fehlerfortpflanzung, von Zählstatistik und Gerätefehler des OPCs.

Sowohl die mit dem Sky-OPC, als auch die mit dem ALABAMA gemessenen Größenverteilungen, sind für beide Einlässe vergleichbar, wobei die Größenverteilung des Hintergrundaerosols am interstitiellen Aerosoleinlass gemessen mit dem ALABAMA um ca. 100 nm zu größeren vakuum-aerodynamischen Durchmessern verschoben ist. Diese Größenverschiebung kann unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen könnte diese Verschiebung durch Druckänderungen in den Leitungen durch das Umschalten zwischen den verschiedenen Einlässen verursacht worden sein, wodurch die Aerosolpartikel unterschiedlich stark beschleunigt wurden. Dadurch könnten Aerosolpartikel mit demselben vakuum-aerodynamischen Durchmesser zum Zeitpunkt der Größendetektion unterschiedliche Geschwindigkeiten besessen haben und somit einem falschen Partikeldurchmesser zugeordnet worden sein können. Da aber zu diesem Zeitpunkt der Linsendruck nicht gemessen werden konnte, ist dies nur eine Vermutung. Zum anderen könnte die Größenverschiebung durch das Sammeln von größeren Aerosolpartikeln verursacht worden sein, aufgrund von unterschiedlichen Sammelzeitpunkten.

Die Größenverteilungen gemessen mit dem ALABAMA zeigen beide ein Maximum für Partikel mit einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser zwischen ungefähr 400 nm und 700 nm bzw. 800 nm. Die Größenverteilungen des Sky-OPCs sind ebenfalls für beide Einlässe ähnlich, wobei die Anzahlkonzentration der Partikel $< 2 \mu\text{m}$ beim CVI-AE höher ist als beim Hintergrundaerosol gemessen am interstitiellen Einlass. Dies lässt sich vermutlich auf den kleineren cut-off des interstitiellen Aerosoleinlasses ($2,5 \mu\text{m}$) zurückführen. Die Anzahlkonzentration der Partikel nimmt für beide Aerosoleinlässe mit zunehmendem Partikeldurchmesser ab.

5.2.1.2 Wolkenpartikel: CPR vs. interstitielles Aerosol

Während der Messkampagne wurde versucht interstitielles Aerosol zu messen. Da es sich dabei um kleine nicht-aktivierte Partikel innerhalb der Wolke handelt, könnte es bei der Analyse dieser Partikel im Hinblick auf den Größenmessbereich des ALABAMAs zu Problemen gekommen sein (Größenmessbereich $< 100 \text{ nm}$; siehe Abschnitt 2.1). Innerhalb der Wolke könnten aber auch große, unlösliche Partikel vorhanden gewesen sein, welche nicht aktiviert wurden und somit mit dem interstitiellen Aerosoleinlass gesammelt worden sein könnten. Im Folgenden werden die beiden Aerosoltypen, welche innerhalb der Wolke gesammelt wurden (CPR und interstitielles Aerosol) im Hinblick auf chemische Zusammensetzung, Größenverteilung und Luftmassenherkunft mit einander verglichen. Die Messzeiten und die zu diesem Zeitpunkt vorherrschenden meteorologischen Bedingungen sind in Tabelle C2.1 im Anhang zu finden.

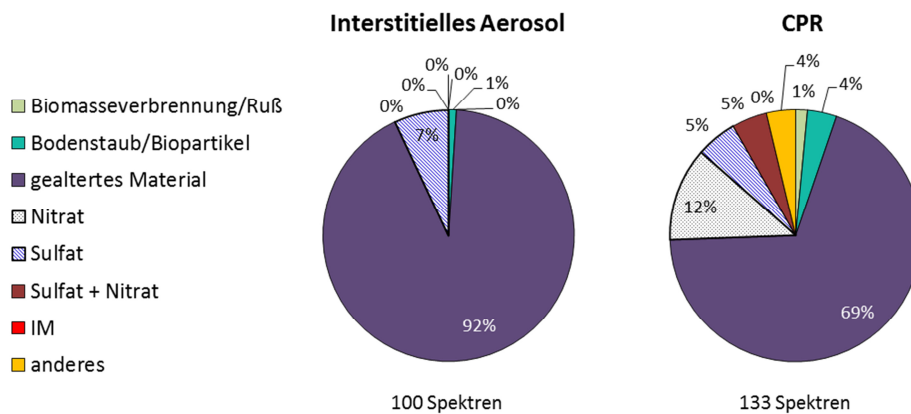


Abbildung 5.25: Chemische Zusammensetzung des interstitiellen Aerosols (links) und der CPR (rechts).

Anhand Abbildung 5.25 ist ersichtlich, dass sich beide Aerosoltypen deutlich unterscheiden. Bei dem interstitiellen Aerosol sollte es sich um nicht aktivierte Aerosolpartikel innerhalb der Wolke handeln, dessen chemische Zusammensetzung hier hauptsächlich aus gealtertem Material besteht (92 %). Im Vergleich dazu, ist die chemische Zusammensetzung der CPR deutlich vielseitiger. Aber auch hier wird die CPR-Zusammensetzung von gealtertem Material dominiert (69 %).

Da hydrophobe organische Verbindungen, wie z.B. frische Rußpartikel, eine geringere CCN-Aktivität, im Vergleich zu anorganischen Verbindungen (Kreidenweis et al., 2006; Gunthe et al., 2009; King et al., 2010) haben, ist es nicht überraschend, dass ihr Anteil an CPR nur sehr klein ist (4 % Bodestaub/Biopartikel und 1 % Biomasseverbrennung/Ruß).

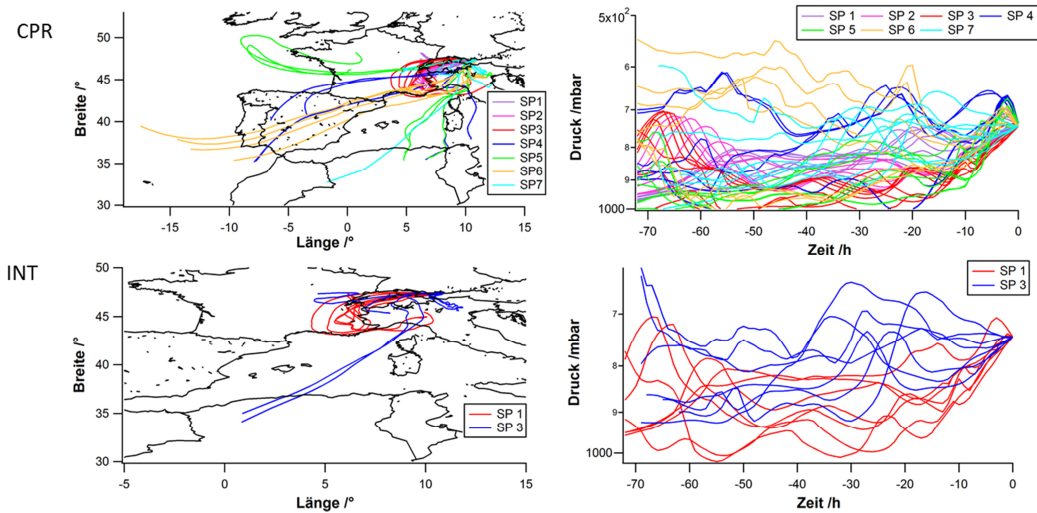


Abbildung 5.26: Links: Rückwärtstrajektorien über 72 h (7 Trajektorien pro Zeitintervall) aller Sammelperioden innerhalb von Wolken (Oben: CPR; unten: interstitielles Aerosol (INT)). Rechts: Entsprechenden Höhenverläufe der Trajektorien während jeder Sammelperiode (SP).

Da teilweise beide Aerosoltypen innerhalb einer Wolkenperiode beprobt wurden (CPR: SP1 – 3 und INT: SP1 während Wolkenperiode 2; siehe Abb. 5.20) und die Rückwärtstrajektorien von CPR und INT ähnliche Verläufe zeigen (Abb. 5.26) muss angenommen werden, dass die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung auf andere Ursachen zurückzuführen sind, da auch das gealterte Material Sulfat- und Nitratverbindungen enthält und diesen eine gute CCN-Aktivierungseffizienz nachgewiesen wurde. Während der Sammelperioden des INT und der CPR kamen die Luftmassen aus südwestlicher Richtung über die Iberische Halbinsel und Norditalien, aber auch teilweise aus Nordafrika. Die Luftmassen sind während der Messungen beider Aerosoltypen leicht aufsteigend zur Messstation herangetragen worden, wodurch sie von bodennahen, lokalen Emissionen beeinflusst werden sein könnten. Dies könnte auch den hohen Bestandteil an sekundären anorganischen und organischen Materialien in der Zusammensetzung beider Aerosoltypen erklären.

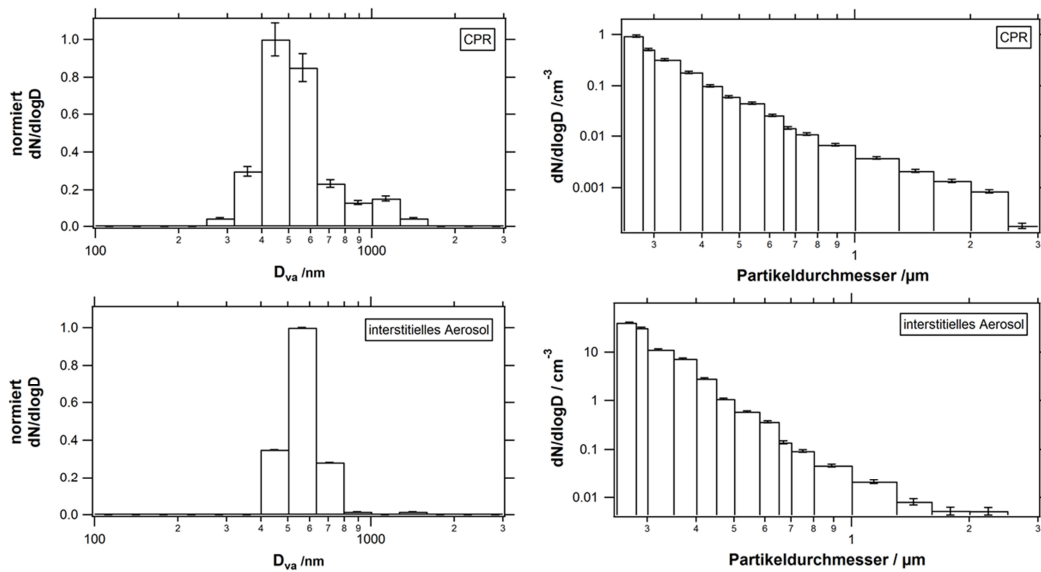


Abbildung 5.27: Größenverteilungen der CPR (oben) und des interstitiellen Aerosols (unten). Links: Größenverteilung gemessen mit dem ALABAMA. Rechts: Größenverteilung gemessen mit dem Sky-OPC; die Fehlerbalken basieren hier auf Gauß'scher Fehlerfortpflanzung, von Zählstatistik und Gerätefehler des OPCs.

Anhand der mit dem ALABAMA gemessenen Größenverteilung in Abbildung 5.27 ist erkennbar, dass die Größenverteilung des über den interstitiellen Einlass gemessenen Aerosols viel schmäler als die CPR-Größenverteilung ist. Das Maximum liegt beim durch den interstitiellen Einlass gemessenen Aerosol im Größenbereich zwischen 500 nm und 600 nm. Aufgrund der Größenverteilung ist anzunehmen, dass es sich hierbei nicht um interstitielles Aerosol handelt, sondern um Hintergrundaerosol, welches durch Inhomogenitäten innerhalb der Wolke gemessen wurde. Eine Aktivierung der Aerosolpartikel innerhalb der Wolke beginnt bei einem Größenbereich von ca. 100 nm (Krüger et al., 2014). Da sowohl das ALABAMA als auch der Sky-OPC (siehe Abschnitt 2.1) den Größenbereich unterhalb von 100 nm nicht abdecken, konnte das interstitielle Aerosol mit den hier verwendeten Methoden nicht detektiert werden. Aufgrund der Ähnlichkeit zu der Größenverteilung des Hintergrundaerosols gemessen mit dem interstitiellen Einlass und der Tatsache, dass große sulfat- und nitrathaltige Partikel (gealtertes Material) innerhalb der Wolke aktiviert worden wären, bestätigt die Vermutung, dass es sich

hier nicht um interstitielles Aerosol handelt, sondern um Aerosolpartikel, die in nicht hinreichend übersättigten Bereichen von dünnen, inhomogenen Wolken am interstitiellen Einlass gemessen wurden.

5.2.1.3 Vergleich von Hintergrundaerosol und CPR

In diesem Kapitel sollen die Messungen innerhalb und außerhalb der Wolke hinsichtlich ihre chemische Zusammensetzung, Luftmassenherkunft und Größenverteilung verglichen werden. Dazu werden die Ergebnisse der Messungen des am interstitiellen Einlass gemessenen Hintergrundaerosols gemessen und der CPR verglichen.

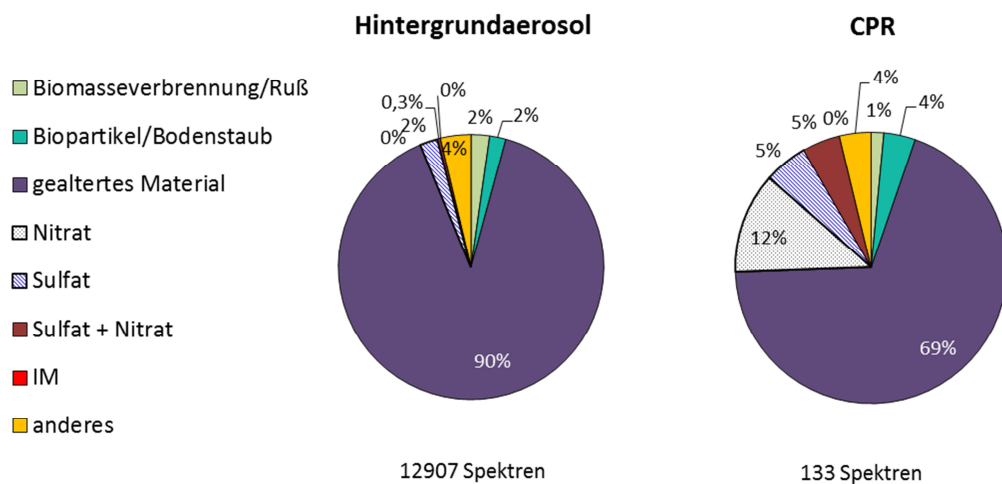


Abbildung 5.28: Chemische Zusammensetzung des am interstitiellen Einlass gemessenen Hintergrundaerosols (links) und der CPR (rechts).

Anhand der in Abbildung 5.28 gezeigten chemischen Zusammensetzung beider Aerosoltypen ist ersichtlich, dass sowohl im Hintergrundaerosol als auch in den CPR die Zusammensetzung von gealtertem Material dominiert wird (Hintergrundaerosol: 90 %; CPR: 69 %). Zudem zeigt die Zusammensetzung der CPR einen deutlich höheren Anteil an anorganischen Substanzen (Nitrat, Sulfat, Nitrat

und Sulfat; insgesamt $22 (\pm 4) \%$ als im Hintergrundaerosol ($2,3 (\pm 0,1) \%$ Sulfat und Sulfat und Nitrat). Dies ist nicht sehr überraschend, da bereits aus der Literatur bekannt ist, dass gut lösliche Nitrat- und Sulfatverbindungen eine gute CCN-Aktivität besitzen (u.a. Cruz and Pandis, 1997; Hayden et al., 2008; Rose et al., 2008). Weitere Ursachen für einen höheren Anteil an Nitrat und Sulfat innerhalb der Partikel sind Aufnahme von HNO_3 (Hayden et al., 2008) sowie Produktion von H_2SO_4 durch Oxidation von SO_2 in den Wolkentröpfchen (Harris et al., 2014).

Der prozentuale Anteil an primären Aerosolpartikeln aus Biomasseverbrennung/Ruß und Biopartikel/Bodenstaub ist bei beiden Partikeltypen vergleichbar (Hintergrundaerosol: 4 %; CPR: 5 %).

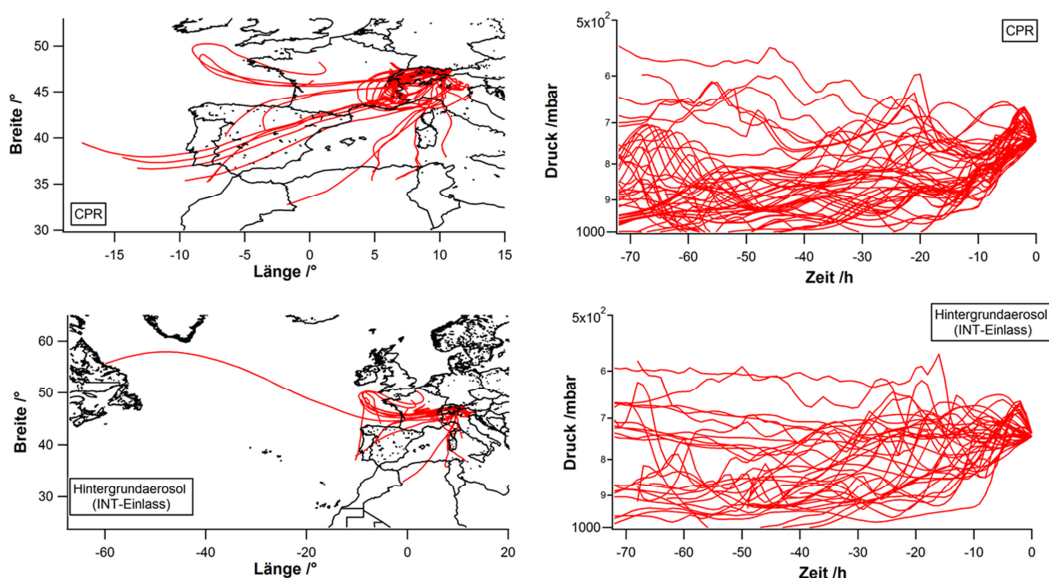


Abbildung 5.29: Links: Rückwärtstrajektorien über 72 h (7 Trajektorien pro Zeitintervall) der CPR (oben) und des Hintergrundaerosols (unten). Rechts: Die entsprechenden Höhenverläufe der Trajektorien.

Die in Abbildung 5.29 gezeigten Rückwärtstrajektorien geben ein Indiz darauf, dass die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung nicht auf Unterschiede in der Luftmassengeschichte zurückzuführen sind. Die Luftmassen kamen während beider Sammelperioden hauptsächlich aufsteigend von Westen über Frankreich und

Spanien zur Messstation herangezogen. Teilweise wurden die Luftmassen aus Süden von Afrika über das Mittelmeer zur Messstation transportiert.

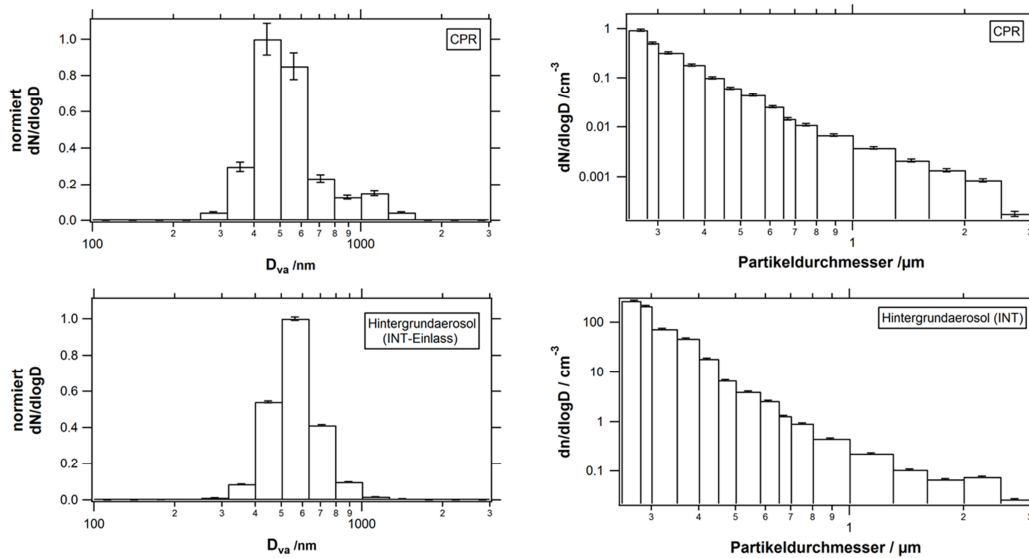


Abbildung 5.30: Größenverteilungen der CPR (oben) und des Hintergrundaerosols (unten). Links: Größenverteilung gemessen mit dem ALABAMA. Rechts: Größenverteilung gemessen mit dem Sky-OPC; die Fehlerbalken basieren hier auf Gauß'scher Fehlerfortpflanzung, von Zählstatistik und Gerätefehler des OPCs.

Die Größenverteilungen beider Aerosoltypen sind sowohl vom ALABAMA als auch vom Sky-OPC gemessen vergleichbar. Das Maximum der Größenverteilung gemessen vom ALABAMA liegt für beide Aerosoltypen bei Partikel mit einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser zwischen 300 nm und 800 nm, wobei die Größenverteilung des Hintergrundaerosols im Vergleich zu der der CPR etwas schmaler ist. Auch die Größenverteilungen gemessen mit dem Sky-OPC zeigen einen ähnlichen Verlauf; mit zunehmenden Partikeldurchmesser nimmt die Anzahlkonzentration ab, wobei die gesamte Partikelanzahlkonzentration der CPR deutlich geringer ist als beim Hintergrundaerosol.

5.2.1.4 Vergleich mit vorangegangenen CPR-Messungen

Im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln und deren Fähigkeit als Wolkenkondensationskeim zu dienen, wurden bereits Untersuchungen mittels on-line Einzelpartikel-Massenspektrometrie in Kombination mit einem CVI unternommen, die im Folgenden mit denen in dieser Arbeit präsentierten Ergebnissen verglichen werden sollen.

Zelenyuk et al. (2010) konnten mithilfe des Einzelpartikel-Massenspektrometers SPLATII während Flugzeugmessungen zeigen, dass der Anteil an Sulfat im Hintergrundaerosol niedriger als in den CPR ist. Dadurch konnte geschlossen werden, dass zum einen Partikel, die einen höheren Anteil an Sulfat beinhalten, mit einer höheren Wahrscheinlichkeit aktiviert werden und zum anderen, dass bereits gebildete Wolkentropfen als „Reaktionsgefäß“ für die Oxidation von SO_2 mit H_2O_2 zu Sulfat dienen, was in einer Änderung der chemischen Zusammensetzung der Wolkenresiduen resultiert. Die hier präsentierten Ergebnisse stimmen mit denen gezeigt in Zelenyuk et al. (2010) überein, da auch hier ein höherer Anteil an sulfathaltigen Partikeln innerhalb der CPR nachgewiesen werden konnte.

Eine sehr gute Vergleichsmöglichkeit bietet die ebenfalls mit dem ALABAMA und demselben CVI durchgeführte Messkampagne HCCT2010 (Roth, 2014; Roth et al., 2015), die auf dem Berg Schmücke im Thüringer Wald im September und Oktober 2010 durchgeführt wurde. Dort wurde ein gesteigerter Anteil an Aminen und rußhaltigen Partikeln, intern gemischt mit anorganischen Substanzen, innerhalb der CPR-Zusammensetzung beobachtet. Dies konnte jedoch auf der Zugspitze nicht bestätigt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Höhenlage der Messstandorte (Schmücke: 937 m ü. NN) sind die Luftmassen während der Zugspitze-Kampagne weniger von lokalen Emissionen und der näheren Grenzschicht beeinflusst worden, was den geringeren Rußanteil in der CPR-Zusammensetzung auf der Zugspitze erklären könnte, welcher auch in Roth (2014) vorrangig auf lokale Quellen und nicht auf die Luftmassenherkunft zurückgeführt wurde. Roth et al. (2015) konnten aber auch eine Zunahme der Sulfat/Nitrat-Konzentration innerhalb von Wolkentropfen

beobachten, sowie eine interne Mischung aller Partikeltypen mit sekundären anorganischen Komponenten wie Nitrat und Sulfat. Zudem wurden während der HCCT2010-Kampagne metallhaltige Partikeltypen, die auf Mineralstaub oder industrielle Emissionen hindeuten, in der CPR-Zusammensetzung registriert. Da aber aufgrund von technischen Problemen innerhalb der Zugspitze-Kampagne nur Anionenspektren während der CPR-Messungen aufgenommen werden konnten, kann über den Gehalt an Partikeln aus industriellen Emissionen oder von Mineralstaub keine Aussage gemacht werden. Der Partikeltyp „Industriemetalle“ konnte aber in der Zusammensetzung des Hintergrundaerosols am CVI-AE identifiziert werden. Da vorangegangene Studien zeigten, dass Übergangsmetalle auch als Katalysator für die Oxidation von SO_2 innerhalb der Wolke dienen können (Deguillaume et al., 2004; Harris et al., 2013) und diese im Hintergrundaerosol identifiziert wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Partikeltyp nicht auch in der CPR-Zusammensetzung zu finden ist.

Unabhängig von der Partikeltypbestimmung für die HCCT2010-Kampagne in Roth (2014) erfolgte in dieser Arbeit eine Markerpeakbestimmung von natürlichen und anthropogen verursachten organischen Materialien (Abschnitt 4), welche anschließend auf Felddaten angewandt wurden. Die in dieser Arbeit validierten partikeltypischen Markerpeaks konnten in den in Roth (2014) gezeigten Referenzspektren der jeweiligen Partikeltypen teilweise wiedergefunden werden. Nicht alle der in dieser Arbeit klassifizierten Partikeltypen konnten auch während der HCCT2010-Kampagne bestimmt werden. Somit könnten die hier präsentierten Ergebnisse aus der Markerpeakbestimmung auf den Teil der nicht identifizierten Partikeltypen angewandt werden, um eventuell noch weitere Partikeltypen zu ermitteln.

5.2.2 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Einzelpartikelmessungen der ACRIDICON-Zugspitze Kampagne vom September/Oktober 2012 vorgestellt. Die chemische Zusammensetzung des Hintergrundaerosols, des interstitiellen Aerosols und der CPR wurden mithilfe des ALABAMAs bestimmt.

Der Vergleich der Größenverteilungen des interstitiellen Aerosols mit denen der CPR und des am interstitiellen Einlass gemessenen Hintergrundaerosols zeigte, dass aufgrund von inhomogenen Wolken innerhalb von Wolkenperioden am interstitiellen Einlass Hintergrundaerosol gemessen wurde.

Der Vergleich der chemischen Zusammensetzungen und der Größenverteilungen des Hintergrundaerosols und der CPR zeigte, dass beide Aerosoltypen von gealtertem Material mit einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser zwischen 300 nm und 1000 nm dominiert werden, welches aus oxidierten organischen und sekundären anorganischen Komponenten zusammengesetzt ist.

Zudem konnte, vorangegangene Feldmessungen von CPR mittels Einzelpartikel-Massenspektrometrie bestätigend, gezeigt werden, dass der Anteil an sulfat- und nitrathaltigen Partikeln in der CPR-Zusammensetzung im Vergleich zum Hintergrundaerosol deutlich erhöht ist.

Partikel aus biologischen bzw. mineralischen Quellen, aber auch Partikel, die durch Verbrennung verursacht wurden sind, konnten sowohl im Hintergrundaerosol, als auch in den CPR nur zu einem geringen Anteil identifiziert werden.

5.3 Gegenüberstellung von Eisresiduen (IPR) und Wolkenresiduen (CPR)

In diesem Abschnitt sollen die CPR mit den IPR (Abschnitt 5.1) in Hinblick auf die chemische Zusammensetzung und die Größenverteilung verglichen werden. Da bei beiden Messkampagnen technische Probleme auftraten, konnten bei den CPR-Messungen nur Anionen und bei den IPR-Messungen nur Kationen detektiert werden, wodurch ein Vergleich schwierig ist. Trotzdem können Unterschiede bezüglich der Größenverteilung und in der chemischen Zusammensetzung ausgemacht werden (Abb. 5.31).

Anhand der Größenverteilungen, die vom ALABAMA gemessen wurde, ist deutlich zu erkennen, dass die Anzahlkonzentration an Partikeln mit einem Partikeldurchmesser größer 1000 nm bei den IPR höher als bei den CPR ist, und dass hauptsächlich IPR mit einem vakuum-aerodynamischen Durchmesser zwischen 300 nm und 1000 nm detektiert wurden. Im Gegensatz dazu liegt das Maximum der CPR-Größenverteilung zwischen 400 nm und 600 nm. Zusätzlich ist die mit dem ALABAMA gemessene IPR-Größenverteilung im Vergleich zu der CPR-Größenverteilung deutlich breiter. Die mit dem Sky-OPC gemessene Größenverteilung (Abb. 5.31 unten) zeigt, dass die Partikelanzahlkonzentration der Partikel mit einem kleinen Partikeldurchmesser (100 nm – 700 nm) bei der CPR-Größenverteilung im Vergleich zu der IPR-Größenverteilung deutlich erhöht ist.

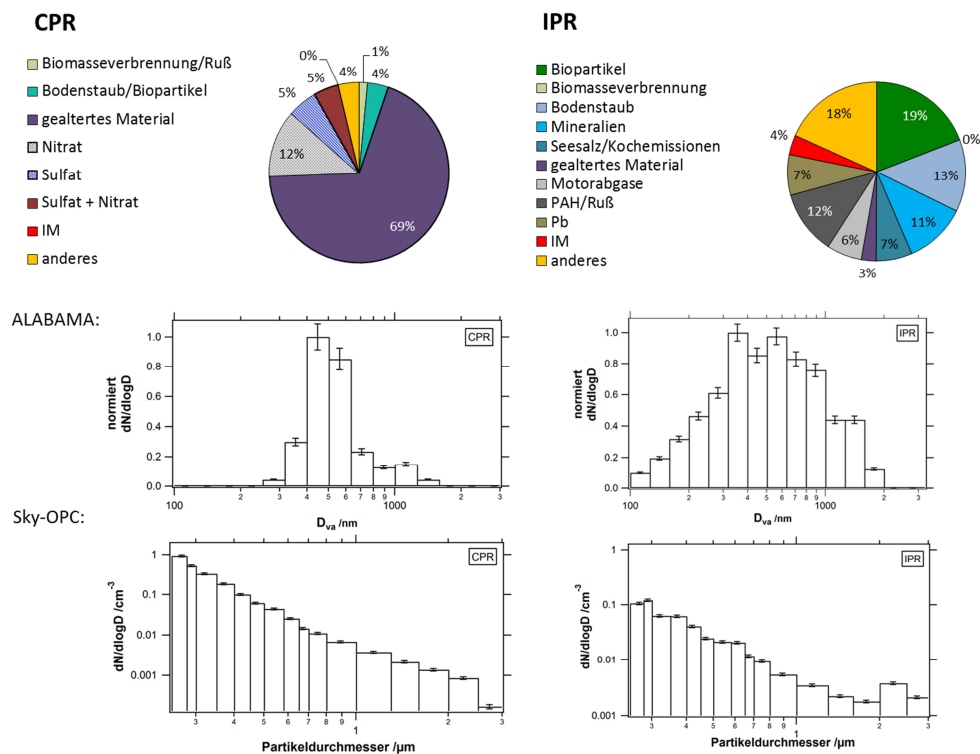


Abbildung 5.31: Links: chemische Zusammensetzung der CPR (oben) sowie deren Größenverteilungen gemessen mit dem ALABAMA (Mitte) und mit dem Sky-OPC (unten). Rechts: Chemische Zusammensetzung der IPR (oben) sowie deren Größenverteilungen gemessen mit dem ALABAMA (Mitte) und dem Sky-OPC (unten).

Die chemische Zusammensetzung der CPR zeigt, dass im Vergleich zu der IPR-Zusammensetzung hauptsächlich anorganische Bestandteile die Zusammensetzung dominieren, und dass wesentlich weniger Partikel des Typs Biomasseverbrennung/Ruß (1 %) in den CPR als in den IPR (PAH/Ruß: 12 %; keine Partikel aus Biomasseverbrennung identifiziert) vorhanden sind. Auch Partikel, die auf eine natürliche bzw. biologische Quelle hindeuten, sind in der CPR-Zusammensetzung nur zu einem geringen Prozentsatz (4 %) vertreten, im Gegensatz zur IPR-Zusammensetzung, in der Biopartikel, Bodenstaub und Mineralien 43% der Partikel ausmachen. Zusätzlich ist der prozentuale Anteil an gealtertem Material bei den IPR deutlich geringer (3 %) als bei den CPR, bei denen dieser Partikeltyp mit 69 % den Hauptbestandteil der chemischen Zusammensetzung ausmacht.

Da wie bereits erwähnt während den CPR-Messungen nur Anionenspektren aufgenommen wurden, können die Partikeltypen IM, Pb, Motorabgase und Partikel, die keinen charakteristischen Markerpeak im Anionenspektrum aufweisen, nicht in der CPR-Zusammensetzung identifiziert werden. Dadurch wurden solche Partikel zu anderen Partikeltypen sortiert („gealtertes Material“, „Sulfat“, „Nitrat“ oder „Sulfat + Nitrat“). Auch die Unterscheidung zwischen Biopartikeln, Bodestaub und Mineralien, sowie zwischen Ruß und Biomasseverbrennung, ist alleine anhand von Anionenspektren nicht möglich, da die Unterscheidungsmerkmale hauptsächlich in den Kationenspektren vorhanden sind. Trotzdem kann gefolgert werden, dass die CPR-Zusammensetzung im Gegensatz zu der IPR-Zusammensetzung von sekundärem anorganischem Aerosol dominiert wird. Die IPR-Zusammensetzung wird hingegen von Partikeln primären Ursprungs dominiert.

Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erwartungen aus früheren theoretischen und experimentellen Studien. Auf Grundlage der Köhler-Theorie ist bekannt, dass sich vor allem die Löslichkeit der Substanzen auf die CCN-Aktivität auswirkt. Anorganischen, leicht löslichen Salzen, wie Natriumchlorid (Cruz and Pandis, 1997) und Ammoniumsulfat oder -nitrat (Svenningsson et al., 2006) wurde eine gute CCN-Aktivität nachgewiesen, wohingegen großen, unlöslichen Substanzen, wie mineralische oder biologische Partikel, eine gute Eiskeimfähigkeit bestätigt wurde (u.a. Hoose et al., 2010). Hydrophobe organische Substanzen, wie Ruß, wurde sowohl eine gute CCN-Aktivität (in Verbindung mit anorganischen Beschichtungen; Dusek et al., 2006b) als auch Eiskeimfähigkeit (nur bei tieferen Temperaturen) nachgewiesen, wobei die Eiskeimfähigkeit von Rußpartikeln durch Beschichtung mit organischen Substanzen oder Schwefelsäure herabgesetzt wird (u.a. Hoose and Möhler, 2012). Im Gegensatz dazu wird die CCN-Aktivität von Rußpartikeln durch den Beitrag von löslichen Substanzen erst bedingt (Henning et al., 2010).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum einen zwei Laborstudien zur genaueren Charakterisierung von organischen und mineralischen, atmosphärisch relevanten Aerosolpartikeln am MPIC in Mainz und am KIT in Karlsruhe durchgeführt und zum anderen zwei Feldmesskampagnen: die INUIT-JFJ/CLACE-Kampagne 2013 und die ACRIDICON-Zugspitze Kampagne 2012. Beide Kampagnen hatten zum Ziel, die chemische Zusammensetzung von IPR bzw. CPR im Vergleich zum Hintergrundaerosol zu analysieren. Zur Analyse der Aerosolpartikel wurde das online Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA verwendet. Zur Extraktion der IPR bzw. CPR wurde das ALABAMA mit einem (Ice)-CVI und einem weiteren eisselektiven Einlass (ISI) kombiniert. Für die Auswertung der Einzelpartikel-Massenspektren wurde eine Kombination aus automatischem und manuellem Clustering und der Suche nach spezifischen Markerpeaks verwendet. Nach der Einteilung in Cluster wurden diese jeweils manuell gesichtet und den entsprechenden Partikeltypen zugeordnet.

Aufgrund des hohen Anteils an organischen Materialien in der chemischen Zusammensetzung sowohl bei den IPR als auch im Hintergrundaerosol während der INUIT-JFJ-Kampagne wurden im Zuge von zwei Laborstudien verschiedene organische und mineralische Aerosolpartikel, natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs untersucht und anhand ihrer Fragmentierungsmuster partikeltypische Markerpeaks identifiziert. Dabei wurden biologische (Pollen, Bakterien, verschiedene Aminosäuren, Zucker, Proteine, Zellulose und Vitamine, sowie Seesalz), mineralische (verschiedene Arten von industriell gefertigten Mineralien, Bodestäuben, Wüsten- und Vulkanstaub) und anthropogene bzw. anthropogen verursachte Partikeltypen (Biomasseverbrennung, Zigarettenrauch, PAH, Kochemissionen, Abgasverbrennung und Ruß) untersucht. Es konnten jedem untersuchten Partikeltypen charakteristische Markerpeaks zugewiesen werden, anhand derer sie sich eindeutig von den anderen unterscheiden. Für die Markerpeakbestimmung wurden nur Spektren verwendet, die beide Polaritäten

aufwiesen und die der Mehrheit der auftretenden Fragmentierungsmuster entsprechen. Unter der Bedingung, dass beide Polaritäten zur Identifizierung zur Verfügung stehen, können biologische, mineralische und anthropogene Partikeltypen anhand ihres spezifischen Fragmentierungsmuster in unbekanntem Mischungen identifiziert werden. Mit den festgelegten Markerpeaks und der verwendeten Auswerteprozedur, des automatischen Clusterings mit anschließender manueller Zuordnung der Partikeltypen anhand der Markerpeaks, konnten im Zuge eines Blind-Experimentes zufriedenstellende Ergebnisse erbracht werden. Es konnten zwei von vier Partikeltypen genau bestimmt werden, bei den beiden übrigen stimmte die übergeordnete Partikelklasse (Ruß bzw. Partikel mineralischen Ursprungs).

Um eine noch genauere Bestimmung der Partikeltypen durchführen zu können, wäre es hilfreich, Informationen über die jeweilige Partikelform der im ALABAMA registrierten Partikel zu bekommen. Darüber könnte z.B. das Streulicht, welches beim Durchqueren der Partikel durch die Detektionslaser entsteht, Aufschluss geben.

Zusätzlich könnten auch weiterführende Coating-Experimente im Hinblick auf die Markerpeakbestimmung von gealtertem Material aufschlussreich sein, um eine genauere Unterscheidung zwischen dem Originalpartikel und dessen organischer bzw. anorganischer Beschichtung vornehmen zu können.

Die aus den Laborstudien hervorgebrachten Ergebnisse konnten anschließend auf die Daten der beiden Feldmesskampagnen Anwendung finden. Bei beiden Messkampagnen wurden sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Größenverteilung des Hintergrundaerosols und der CPR (ACRIDICON-Zugspitze Kampagne) oder IPR (INUIT-JFJ-Kampagne) untersucht. Dabei zeigte sich, dass bei beiden Kampagnen das Hintergrundaerosol vor allem aus gealtertem Material besteht. Zudem konnte während der INUIT-JFJ-Kampagne in Übereinstimmung mit früheren Studien gezeigt werden, dass sowohl die Luftmassenherkunft als auch die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung

haben: Organisches Material dominiert die IPR-Zusammensetzung bei höheren Temperaturen und metallische Komponenten bei niedrigeren Temperaturen. Ein Vergleich zwischen CPR und IPR konnte ebenfalls in Übereinstimmung mit vorangegangenen theoretischen und experimentellen Studien zeigen, dass große primäre Partikel wie Bodestaub, Mineralien, Seesalz und Biopartikel vermehrt in der IPR-Zusammensetzung zu finden sind, wohingegen die CPR-Zusammensetzung von kleineren, sekundären anorganischen Substanzen (Sulfat- und Nitratverbindungen) dominiert wird. Außerdem konnten in beiden Zusammensetzungen Partikel identifiziert werden, die durch Verbrennung verursacht wurden. Ruß, Partikel aus Biomasseverbrennung und Motorabgasen sind in der Literatur als gute Eiskeime beschrieben, deren Eiskeimfähigkeit jedoch durch den Auftrag von z.B. Schwefelsäure reduziert wird, wohingegen dies die CCN-Aktivität von Ruß erhöht. In der IPR-Zusammensetzung konnten PAH/Rußpartikel und Partikel von Motorabgasen identifiziert werden aber keine Partikel aus Biomasseverbrennung, obwohl diese während der gesamten Messkampagne registriert wurden. Demzufolge wäre es interessant, weitere Analysen dahingehend zu tätigen um zu klären, welche organischen Bestandteile von anthropogen verursachten bzw. durch Verbrennung verursachten Partikel die Fähigkeit besitzen, als Eiskeim zu fungieren.

Da das Wissen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Eiskeimen und dem damit verbundenen Einfluss auf die Wolkenbildung noch nicht vollständig verstanden ist, wären nicht nur weitere experimentelle Studien der IPR nützlich, um das bereits vorhandene Wissen zu erweitern und zu bestätigen, sondern auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der IN intensiver zu erforschen. Demzufolge wäre es von atmosphärenwissenschaftlichem Interesse, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der IN mithilfe von on-line Messungen aus einer Kombination aus Eiskeimzähler, PCVI und SPMS weiter zu intensivieren. Durch das Wissen über mikrophysikalische und chemische Eigenschaften sowohl von IPRs als auch von IN können Prozesse innerhalb der Wolke abgeleitet und besser verstanden werden. Ebenfalls atmosphärisch relevant

und von großem Interesse ist der Einfluss von anthropogenem Aerosol (z.B. Industrie- oder Schiffsemissionen) auf die Wolkenbildung und somit auf das Klima.

Anhang

A: Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Tabelle A1: Verwendeten Abkürzungen und ihre Bedeutung

Abkürzung	Bedeutung
ACOUFLAG	Acoustical Fluidization Aerosol Generator
ACRIDICON	Aerosol, Cloud, Precipitation, and Radiation Interactions and Dynamics of Convective Cloud Systems
AIDA	Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere
AIMS	Atmospheric chemical Ionisation Mass Spectrometer
AISA Eagle	Airborne Imaging Spectrometer for Applications
ALABAMA	Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer
AMS	Aerosol Mass Spectrometer
APS	Aerodynamic Particle Sizer
BC	Black Carbon
BMS	Bio-Mineral-Salt
CAS-DPOL	Cloud and Aerosol Spectrometer with Depolarization Modul
CAST	Combustion Aerosol Standard Soot Generator
CCN	Cloud Condensation Nuclei
CCNC	Cloud Condensation Nuclei Counter
CDP	Cloud Droplet Probe
CIP	Cloud Imaging Probe
CLACE	Cloud and Aerosol Characterization Experiment
CORAL Lidar	Compact Rayleigh Autonomous Lidar
CPC	Condensation Particle Counter
CPI	Cloud Particle Imager
CPR	Cloud Particle Residuals
CPSP	Cloud Particle Spectrometer with Depolarization
CRISP	Concise Retrieval of Information from Single Particle
GDAS	Global Data Assimilation System
GSG	Graphite Spark Generator
CVI	Counterflow Virtual Impactor

DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
EAC	Electrostatic Aerosol Collector
FIN	Fifth international Ice Nucleating workshop
FINCH	Fast Ice Nucleus Chamber
FRIDGE	Frankfurt Ice Nuclei Deposition Freezing Experiment
FSSP	Forward Scattering Spectrometer Probe
GipfelHolo	Holographic cloud Probe
HALO	High Altitude and Long Range Research Aircraft
HATPO	Humidity And Temperature Profiler
HOLIMO	Holographic Imager for Microscopic Objects
HYSPPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
IM	Industriemetalle
INP	Ice Nucleating Particles
INT	Interstitial Aerosol Inlet
INUIT	Ice Nuclei research Unit
IPR	Ice Particle Residuals
ISI	Ice Selective Inlet
JFJ	Jungfraujoch
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LAMPAS	Laser Mass Analyzer for Particles in Airborne State
LIRAS	Lidar and Radiation System for cloud profiling
LWC	Liquid Water Content
MAAP	Multiangle Absorption Photometer
MCP	Micro Channel Plate
MoLa	Mobiles Labor
MPIC	Max-Planck-Institut für Chemie
NAUA	Nachunfallatmosphäre
OC	Organic Carbon
OPS	Optical Particle Sizer
OPC	Optical Particle Counter
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PCVI	Pumped Counterflow Virtual Impactor
PHIPS	Particle Habit Imaging and Polar Scattering

PI	Pre-Impactor
PINC	Portable Ice Nucleus Chamber
PIP	Precipitation Imaging Probe
PMT	Photomultiplier
PPD	Particle Phase Discriminator
PSL	Polystyrolpartikel
PVM	Particle Volume Monitor
specMACS	Spectrometer of the Munich Aerosol cloud scanner
PSAP	Particle Soot Absorption Photometer
SA	Sulfuric Acid
SEM	Scanning Electron Microscopy
SID	Small Ice Detector
SOA	Secondary Organic Aerosol
SP2	Single Particle Soot Photometer
SPMS	Single Particle Mass Spectrometer
SSP	Multipurpose Scanning Spectral Polarimeter
TGI	Trace Gas Inlet
TSP	Total Suspended Particulates
ü.NN	Über Normal Null
Ufs	Umweltforschungsstation Schneefernerhaus
UHSAS	Ultra-High Sensitivity Aerosol Spectrometer
WELAS	White Light Aerosol Spectrometer
WIBS	Wideband Integrated Bioaerosol Sensor

Tabelle A2: Die verwendeten Formelzeichen mit ihrer Bedeutung und der Einheit.

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
# of spectra	Anzahl der Spektren	
c	Clusteranzahl	
Δn	Fehler der Anzahl an Spektren n in einem Cluster	
D	Durchmesser	μm
D_{ik}	Abstand eines Massenspektrums zu allen Clusterreferenzen	

D_{ij}	Abstand eines Massenspektrums i zur betrachteten Referenz j	
D_{krit}	Kritische Partikeldurchmesser	μm
D_p	Partikeldurchmesser	$\text{nm}/\mu\text{m}$
D_{va}	Vacuum-aerodynamische Durchmesser	nm
D_{ve}	Volumenäquivalenter Durchmesser	nm
f	Frequenz	Hz
f	Fuzzifier	
i	Index	
j	Index	
k	Konstante	
λ	Wellenlänge	nm
m_{ik}	Zugehörigkeit des Massenspektrums i zur Clusterreferenz k	
M_w	Molare Masse von Wasser	g/mol
m/z	Mass-zu-Ladungs-Verhältnis	
n_s	Stoffmenge der gelösten Substanz	mol
p^0	Dampfdruck von Wasser über eine ebenen Oberfläche	Pa
P_{Linse}	Druck in der aerodynamischen Linse	hPa
p_w	Dampfdruck von Wasser über einer gekrümmten Oberfläche	Pa
ρ_0	Standarddichte	1 g/cm^3
ρ_p	Partikeldichte	g/cm^3
ρ_w	Dichte von Wasser	g/cm^3
ρ_p	Partikeldichte	g/cm^3
σ_w	Oberflächenspannung von Wasser	N/m
R	Allgemeine Gaskonstante	J/Kmol
r^2	Quadrierter Pearson-Korrelationskoeffizient zweier positiver Massenspektren	
r_{ij}	Pearson-Korrelation	
S_{krit}	Kritische Übersättigung	
T	Temperatur	$^\circ\text{C}$

\bar{T}	Mittlere Temperatur	°C
\bar{v}	Mittlere Windgeschwindigkeit	m/s
v_0	Geschwindigkeit der Partikel innerhalb der Linse	m/s
v_G	Geschwindigkeit des Gases	m/s
v_p	Partikelgeschwindigkeit	m/s
wd	Windrichtung	°
χ	Formfaktor	

B: Laborstudien

B1: Laborstudie MPIC

Tabelle B1.1: Auflistung aller bei den Labormessungen untersuchten Partikeltypen/Chemikalien mit Hersteller- und Reinheitsgradangabe.

Partikeltyp/ Chemikalie	Hersteller	Reinheitsgrad [%]
Alanin	Roth	≥ 99
Cystein	Sigma Aldrich	97
Glutaminsäure	Alfa Aesar	99
Leucin	Fluka	> 99
Prolin	Roth	≥ 98,5
Tryptophan	Roth	k. A.
Valin	Roth	≥ 98,5
Glucose	Roth	≥ 99,5
Saccharose	Roth	≥ 99,5
Riboflavin	Acros Organics	98
Chlorophyll	Roth	k. A.
Hämoglobin	Sigma Aldrich	k. A.
Zellulose	Sigma Aldrich	k. A.
Seesalz	Sigma Aldrich	k. A.
Benzo[ghi]pyren	Fluka	≥ 98
Dibenzo(a,h)anthracen	SUPELCO Analytical	99,9
Triphenylen	Fluka	≥ 98

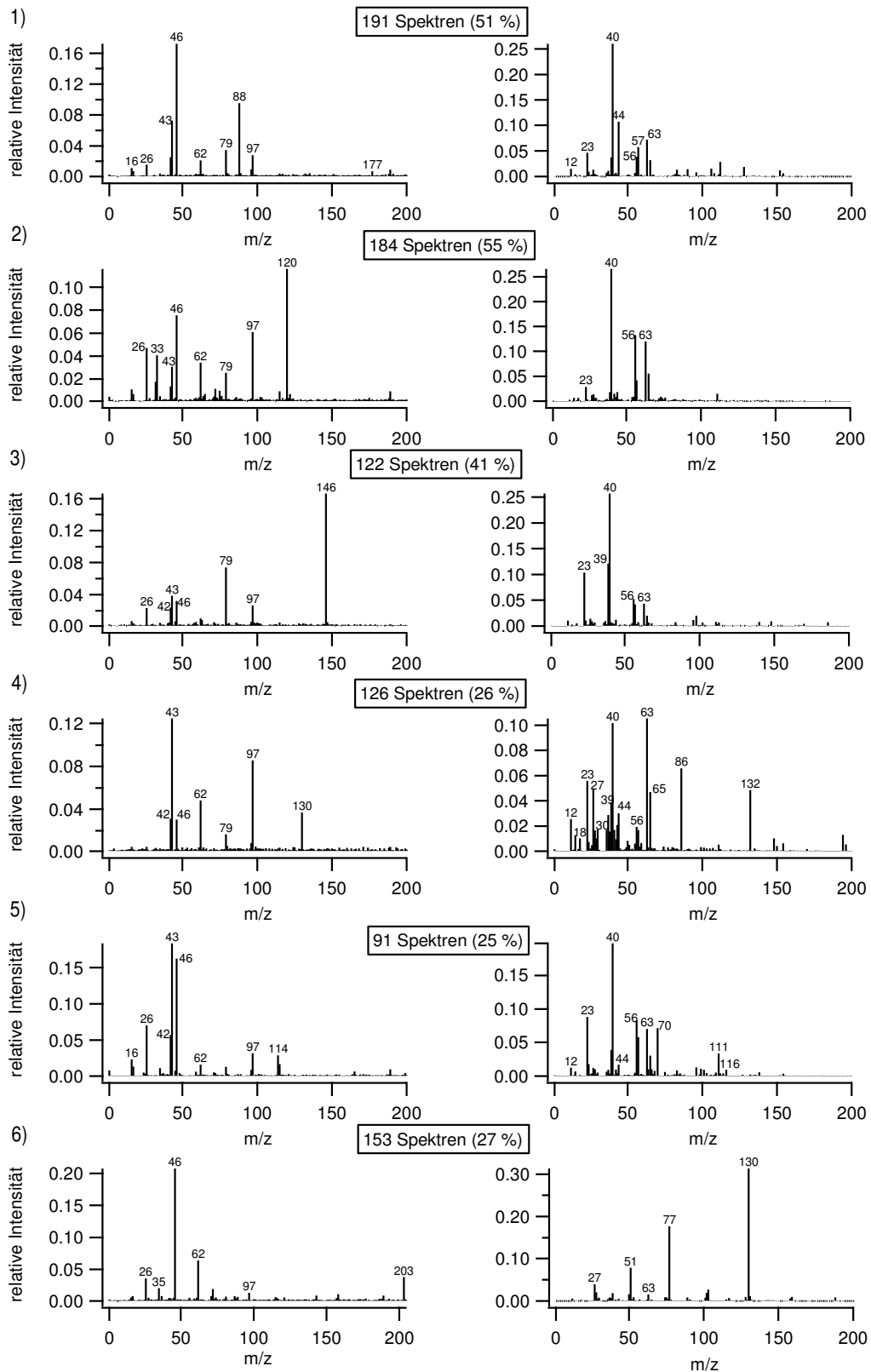


Abbildung B1.1: Mittelwertspektren verschiedener Aminosäuren aus den Labormessungen am MPIC. 1) Alanin; 2) Cystein; 3) Glutaminsäure; 4) Leucin; 5) Prolin; 6) Tryptophan.

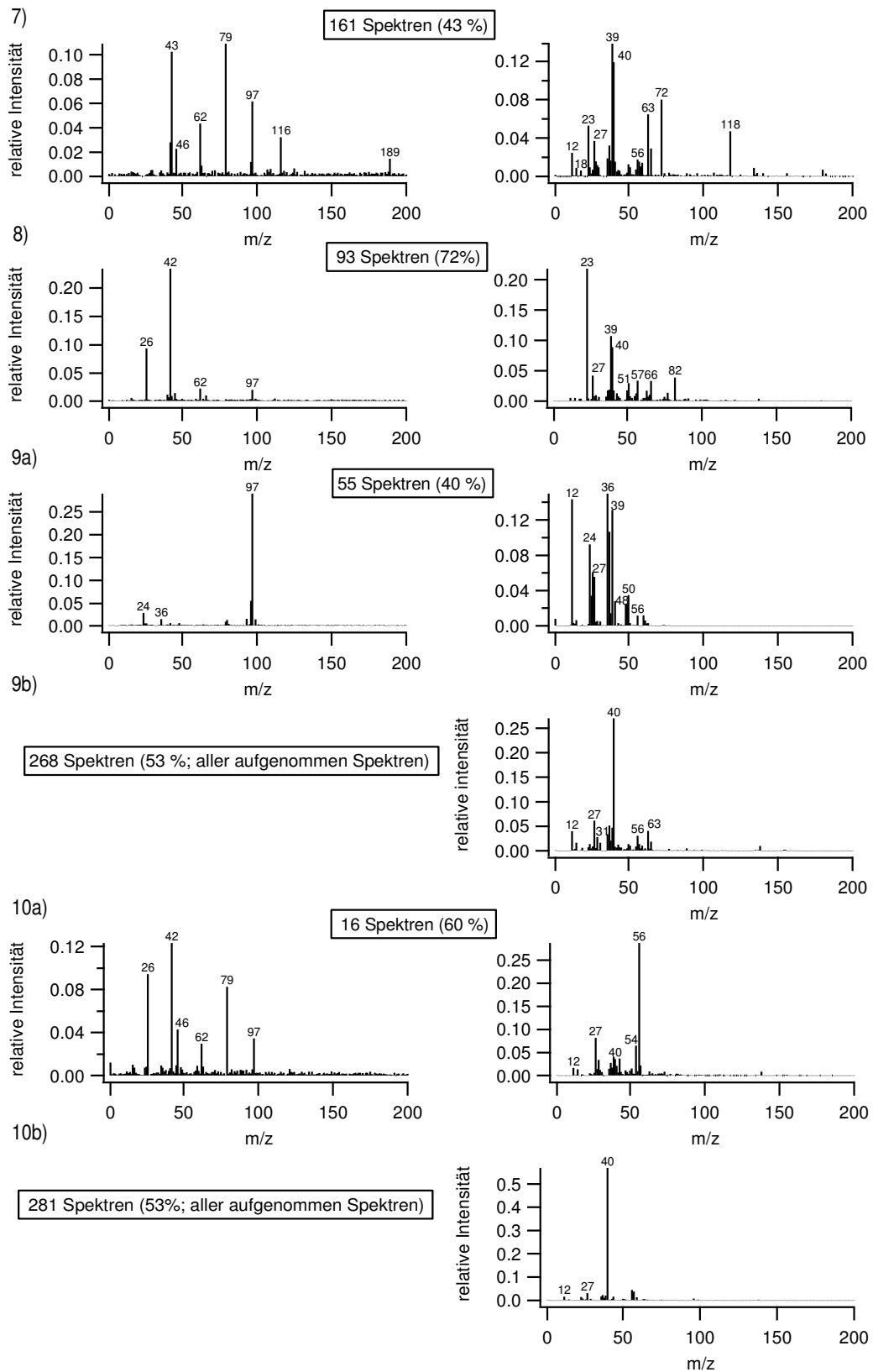


Abbildung B1.2: Mittelwertspektren verschiedener Substanzen biologischen Ursprungs aus den Labormessungen am MPIC. 7) Valin; 8) Riboflavin; 9) Glucose; 10) Saccharose.

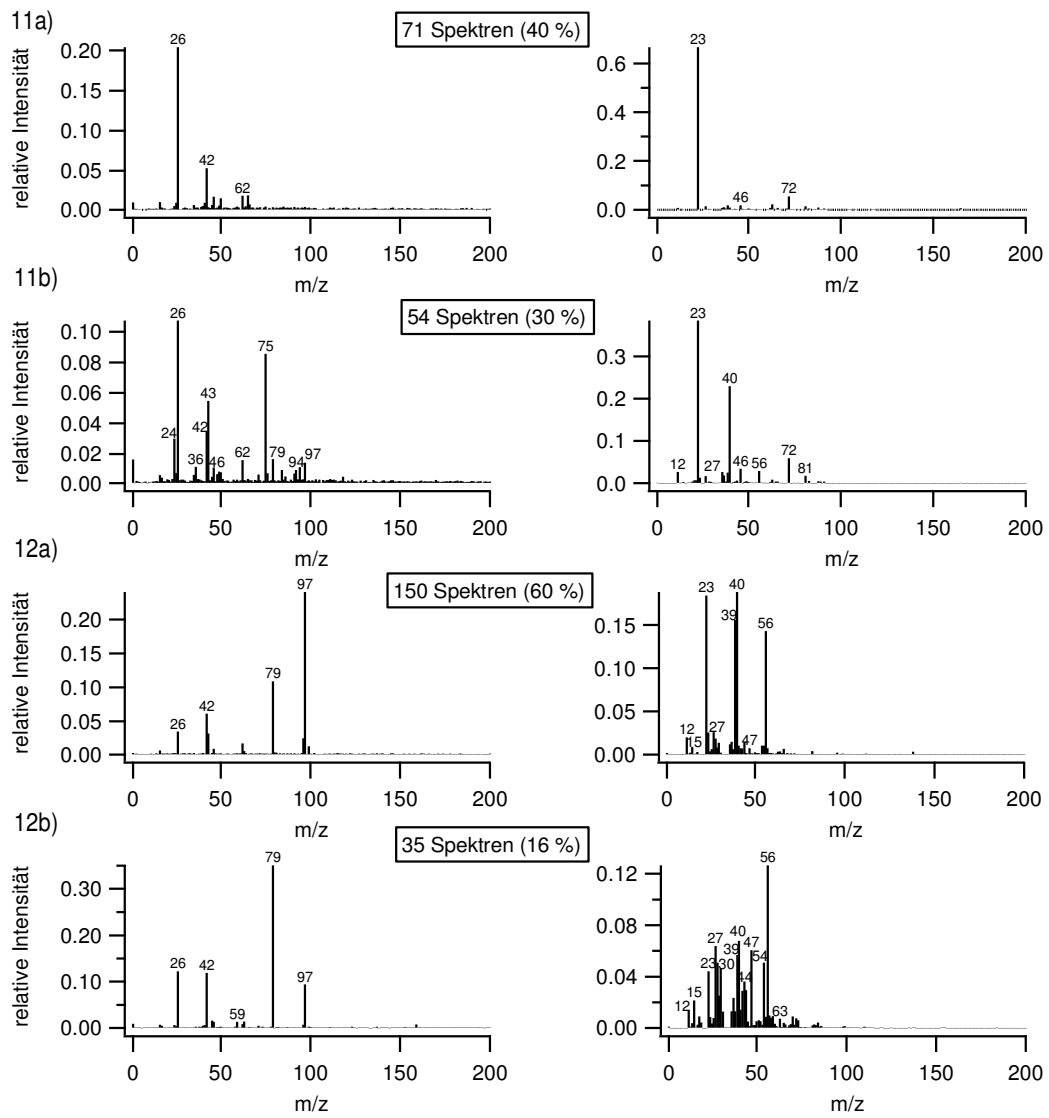


Abbildung B1.3: Mittelwertspektren der Proteinmessungen aus der Laborstudie am MPIC.
 11) Chlorophyll; 12) Hämoglobin.

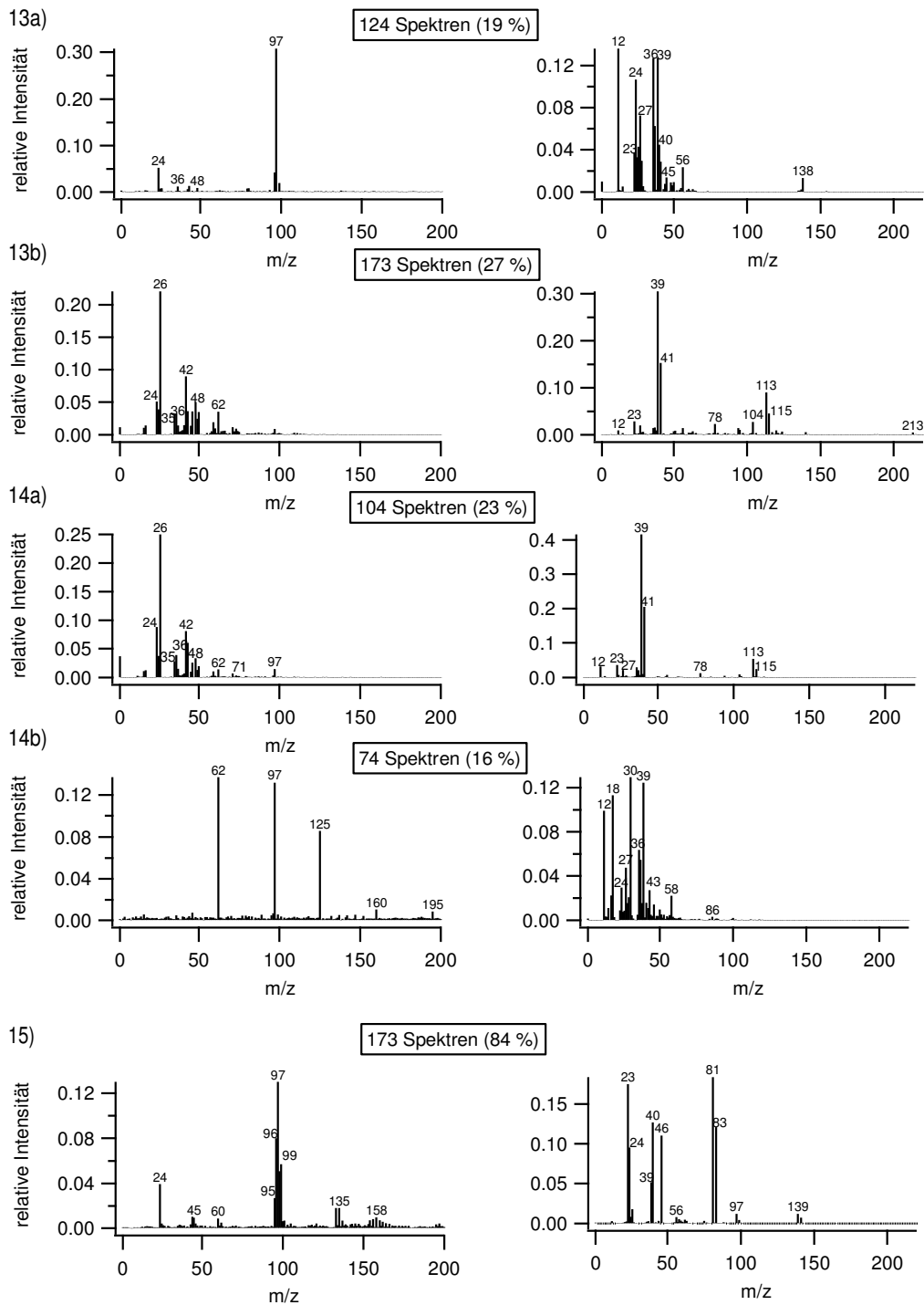


Abbildung B1.4: Mittelwertspektren verschiedener Substanzen biologischen/natürlichen Ursprungs aus den Labormessungen am MPC. 13) fiber Zellulose; 14) mikrokristalline Zellulose; 15) Seesalz.

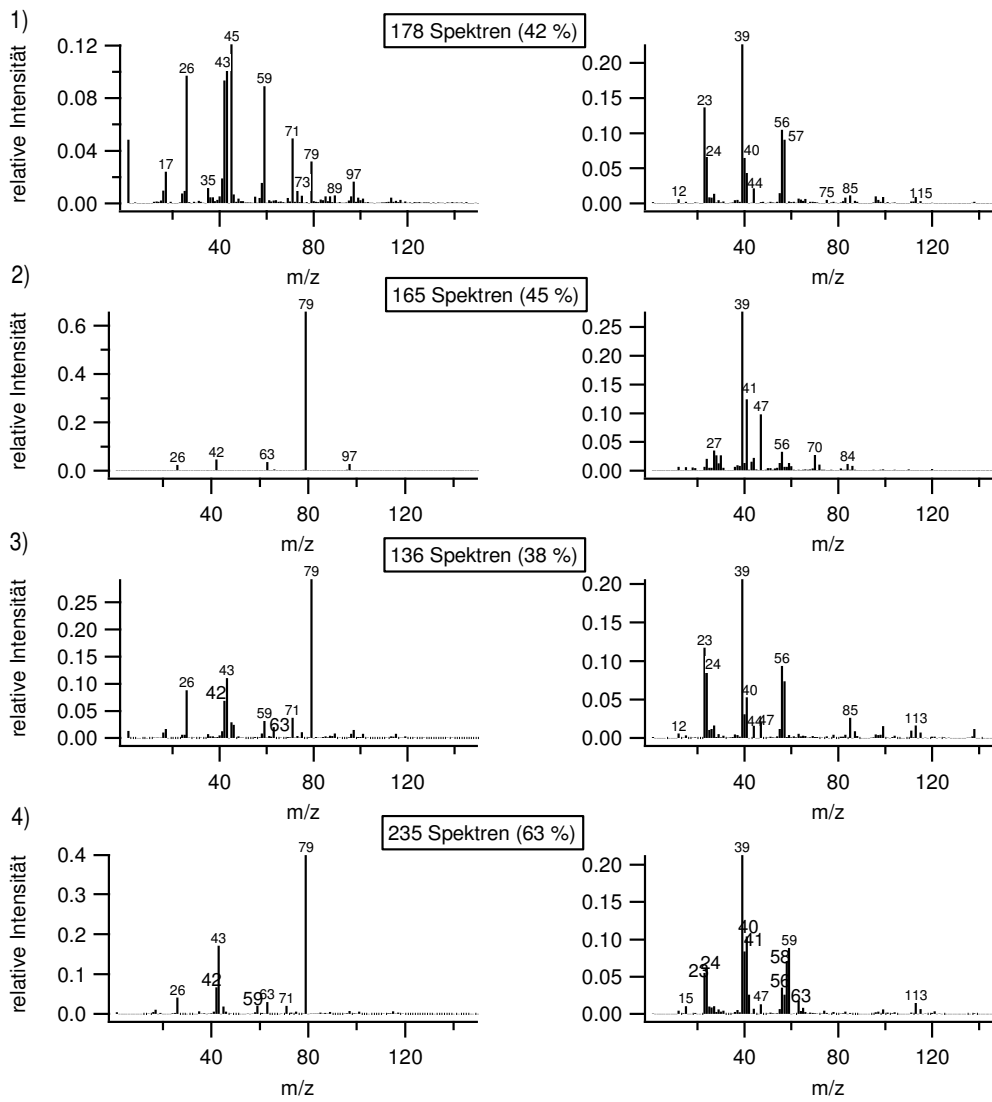


Abbildung B1.5: Mittelwertspektren zu den Untersuchungen verschiedener Pollenarten am MPIC. 1) Birke; 2) Haselnuss; 3) Kiefer; 4) Roggen.

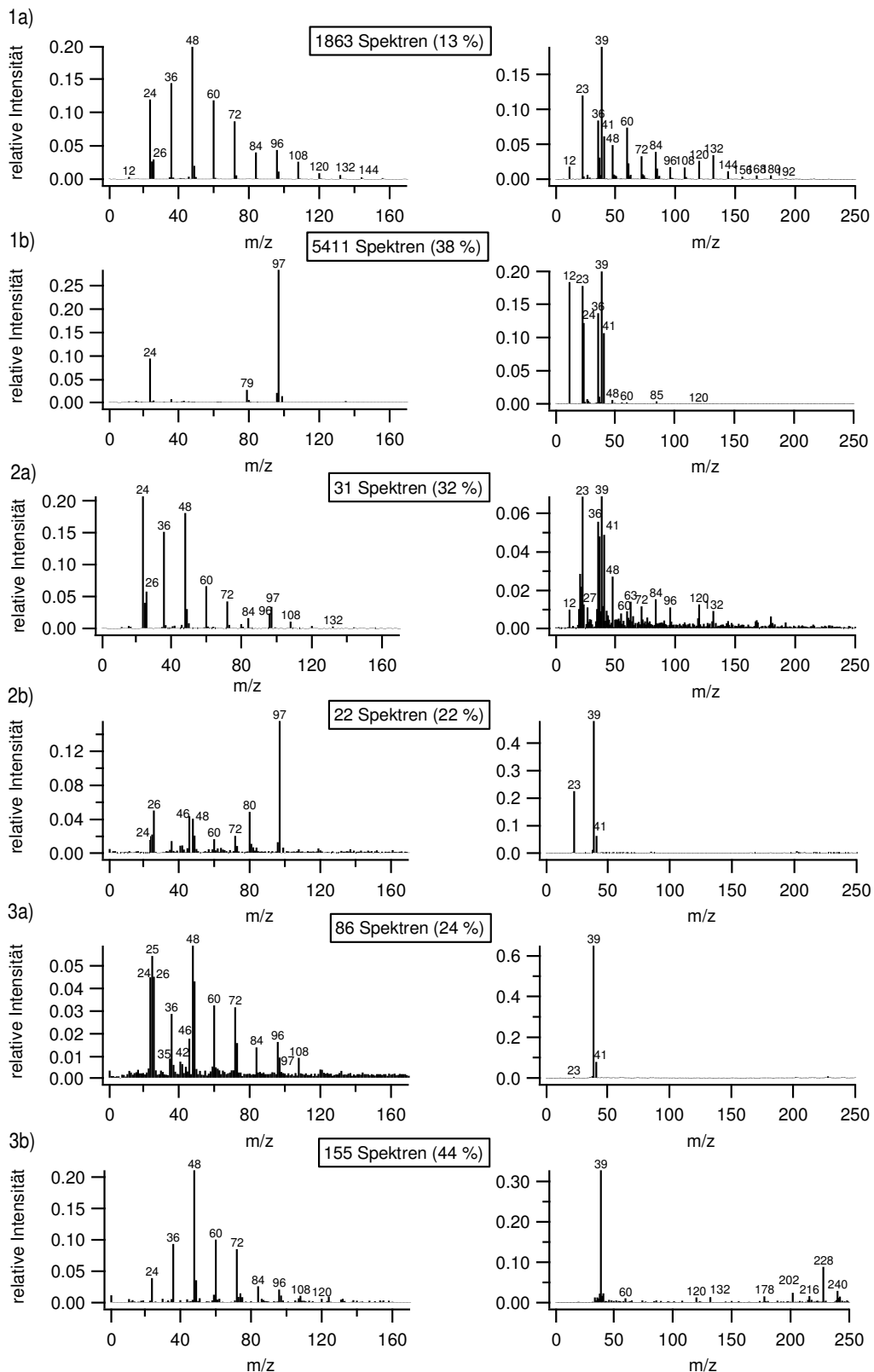


Abbildung B1.6: Mittelwertspektren aus den Laboruntersuchungen am MPIC zur Biomasseverbrennung. 1) Bangkirai; 2) Braunkohle; 3) Buche.

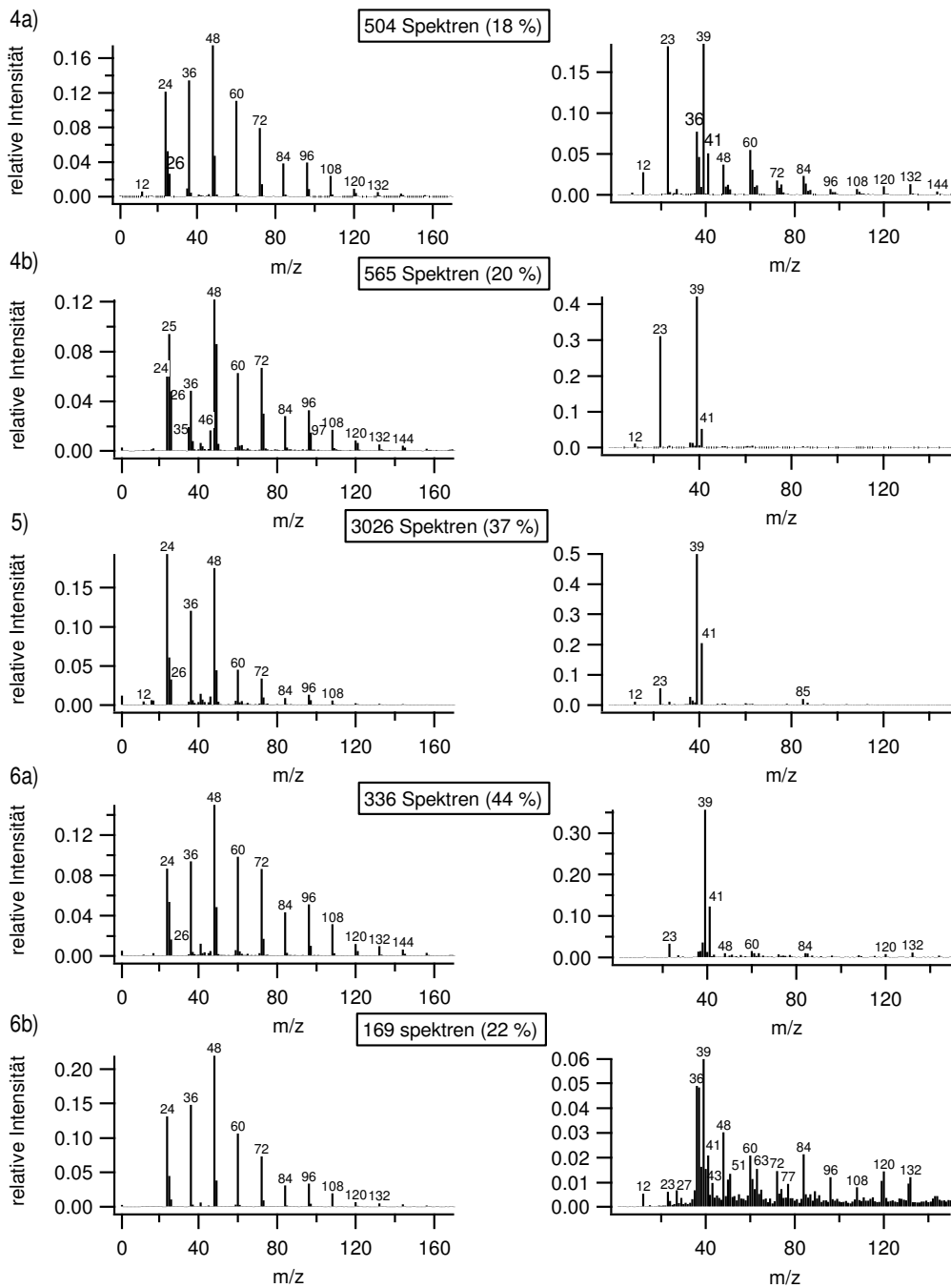


Abbildung B1.7: Mittelwertspektren aus den Laboruntersuchungen am MPIC zur Biomasseverbrennung. 4) Europalette; 5) Fichte; 6) Kiefer.

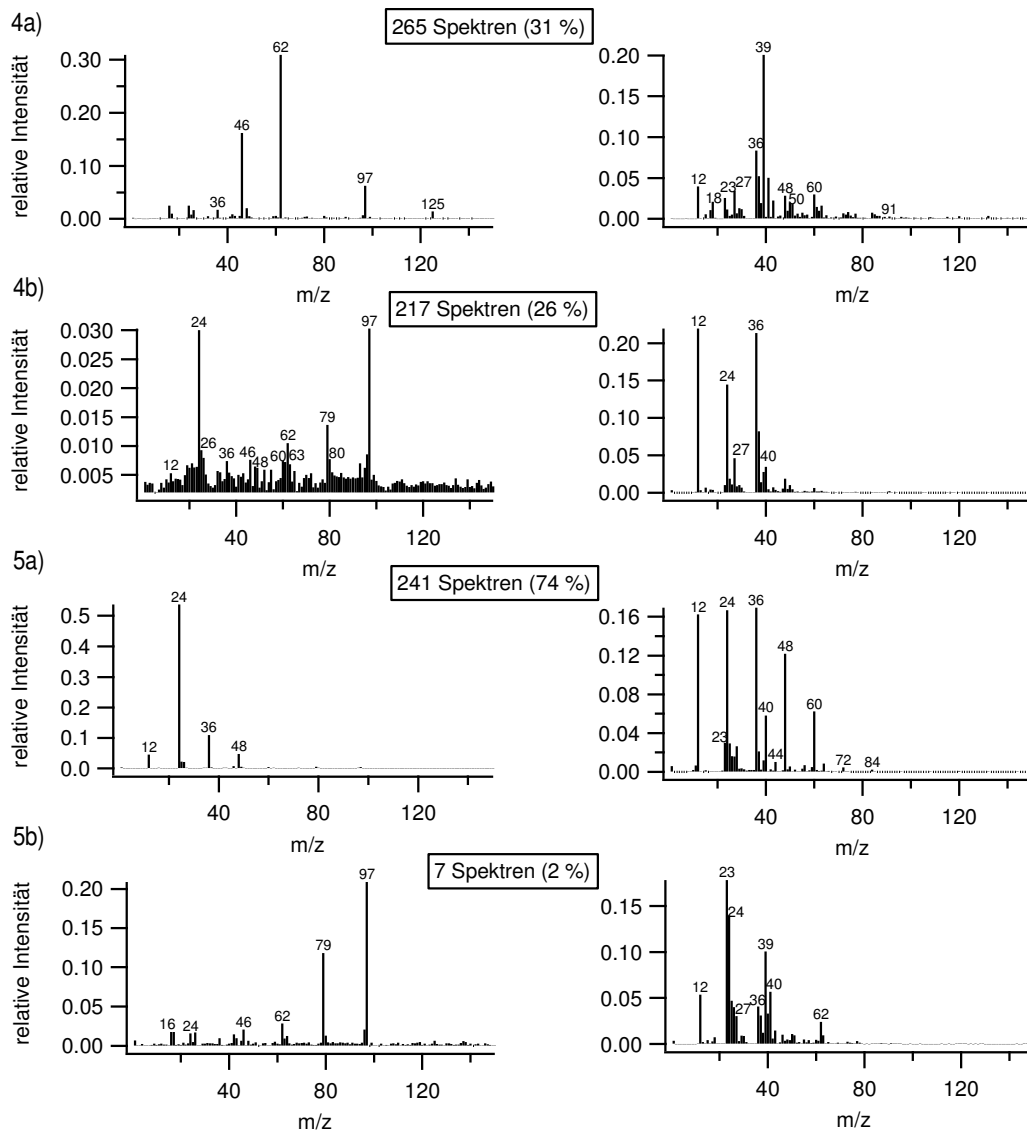


Abbildung B1.9: Mittelwertspektren aus den Abgasuntersuchungen am MPIC. 4) Motorabgase; 5) unvollständige Verbrennung von Motorabgasen.

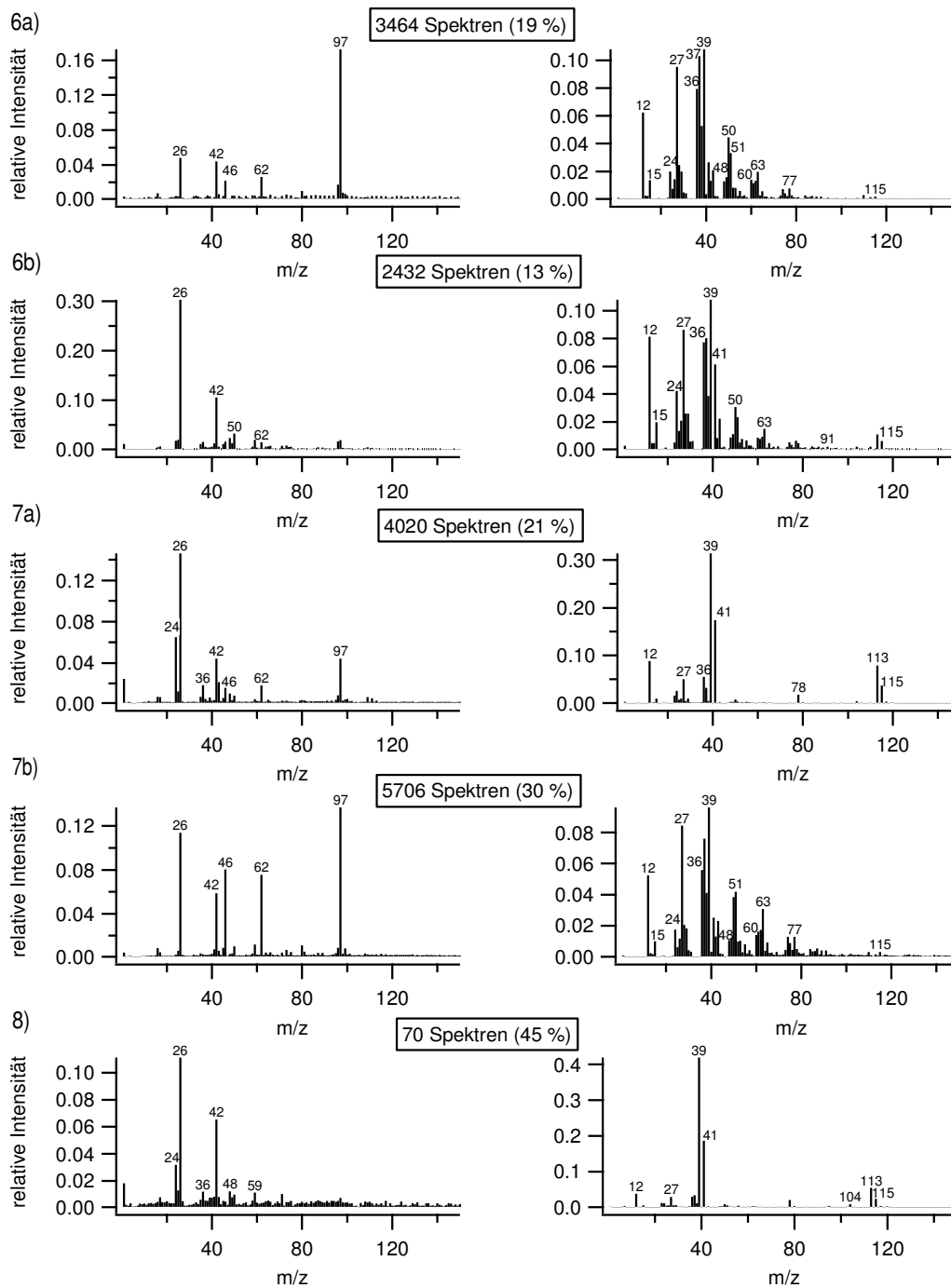


Abbildung B1.10: Mittelwertspektren zu den Untersuchungen von Zigarettenrauch. 6) Zigaretten mit Zusätzen; 7) Zigaretten ohne Zusätze; 8) Außenluftmessungen von Zigarettenrauch ohne Zusätze.

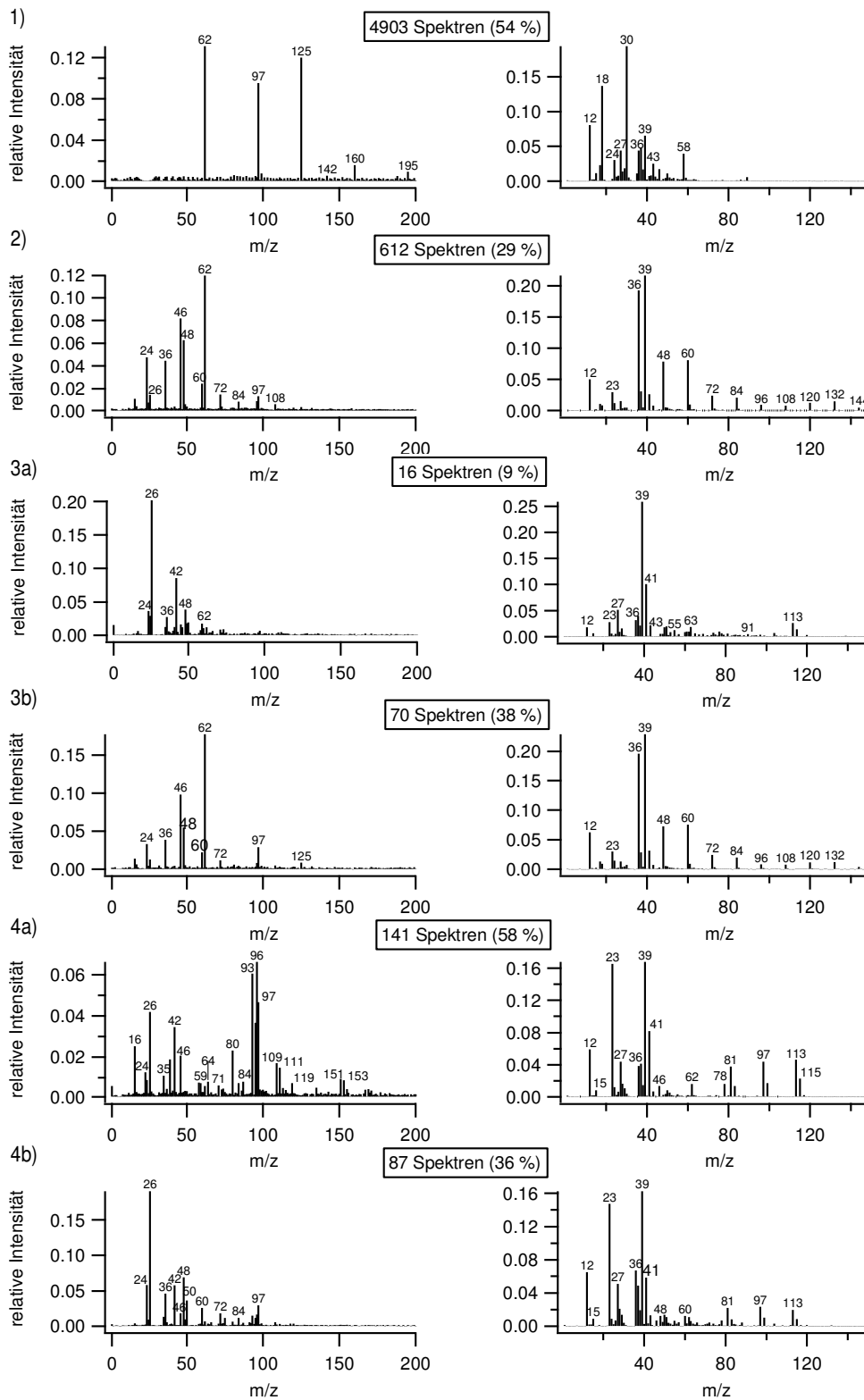


Abbildung B1.11: Mittelwertspektren aus den Messungen der Kochemissionen/Grillen. 1) Hintergrundaerosol; 2) Verschütten von Grillkohle; 3) Anheizen der Kohle; 4) Grillen von Käse.

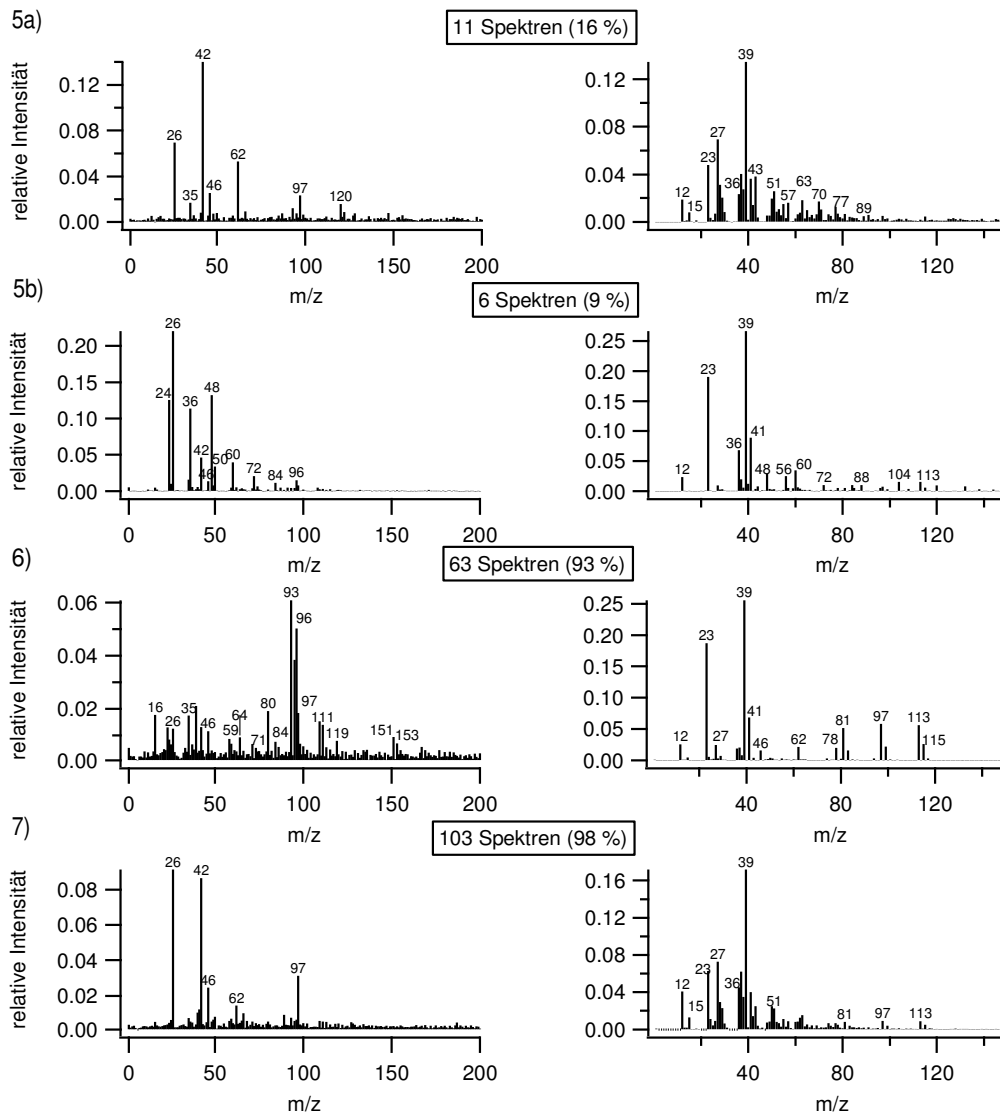


Abbildung B1.12: Mittelwertspektren aus den Messungen der Kochemissionen/Grillen. 5) Grillen von Wurst (fein); 6) Grillen von Wurst (grob); 7) Grillen von Steak.

B2: Laborstudie AIDA

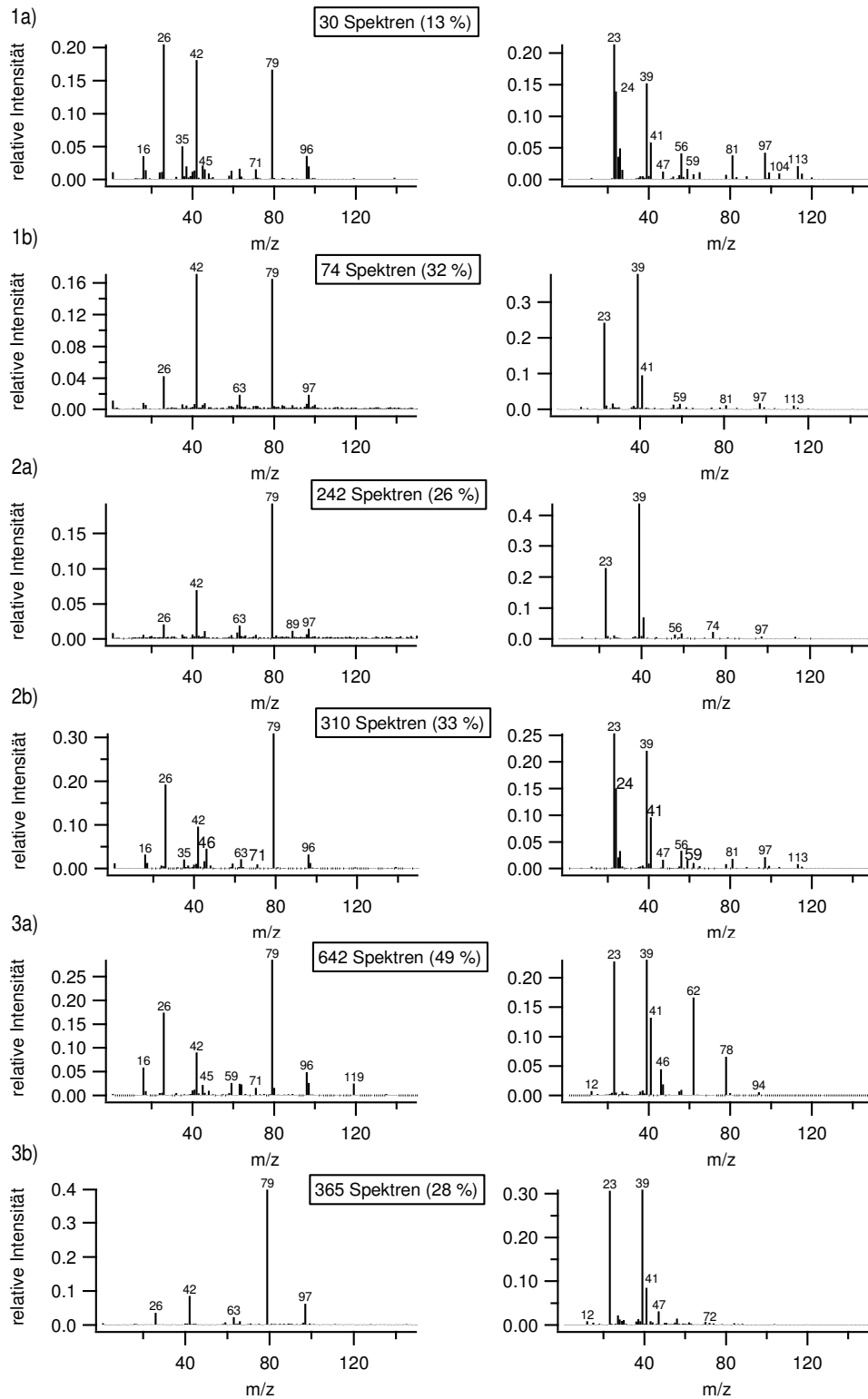


Abbildung B2.1: Mittelwertspektren drei verschiedener Bakterientypen der FIN01-Kampagne. 1) PS-32b-74; 2) PF-CGina; 3) Snomax®.

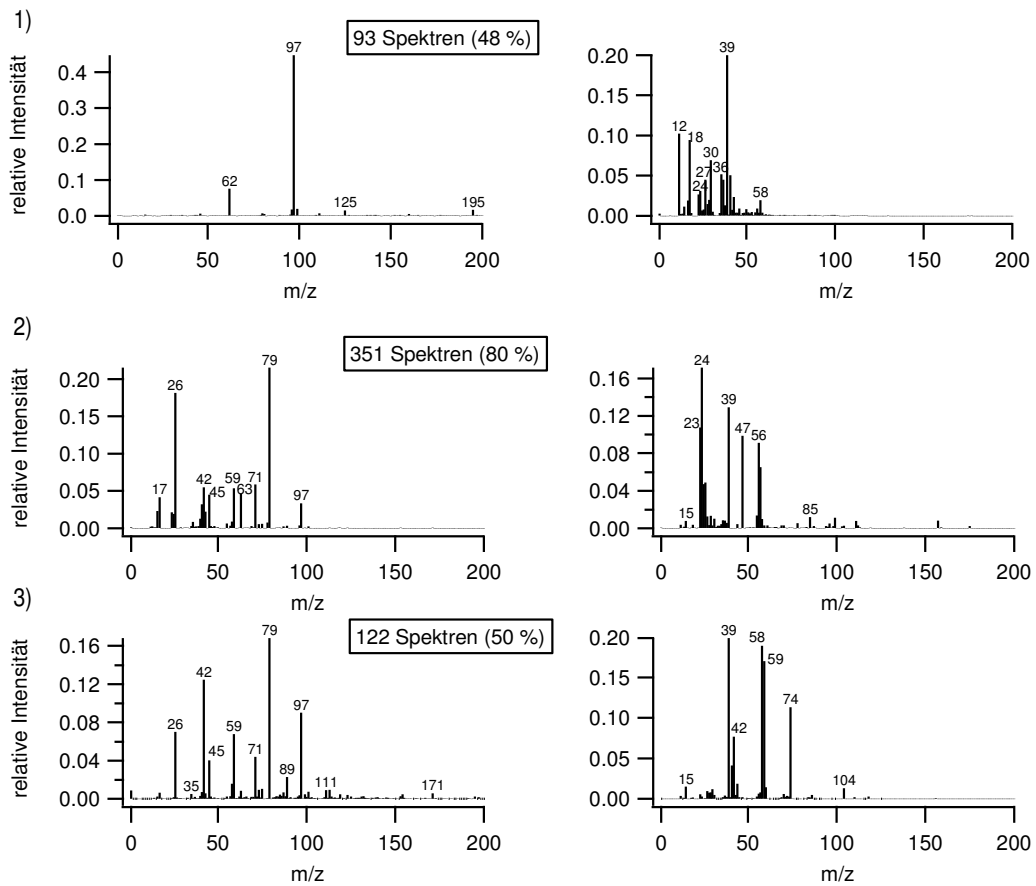


Abbildung B2.2: Mittelwertspektren gemahlener Blätter und zwei Pollenarten der FIN01-Kampagne. 1) Ahornblätter; 2) Birkenpollen; 3) Sonnenblumenpollen.

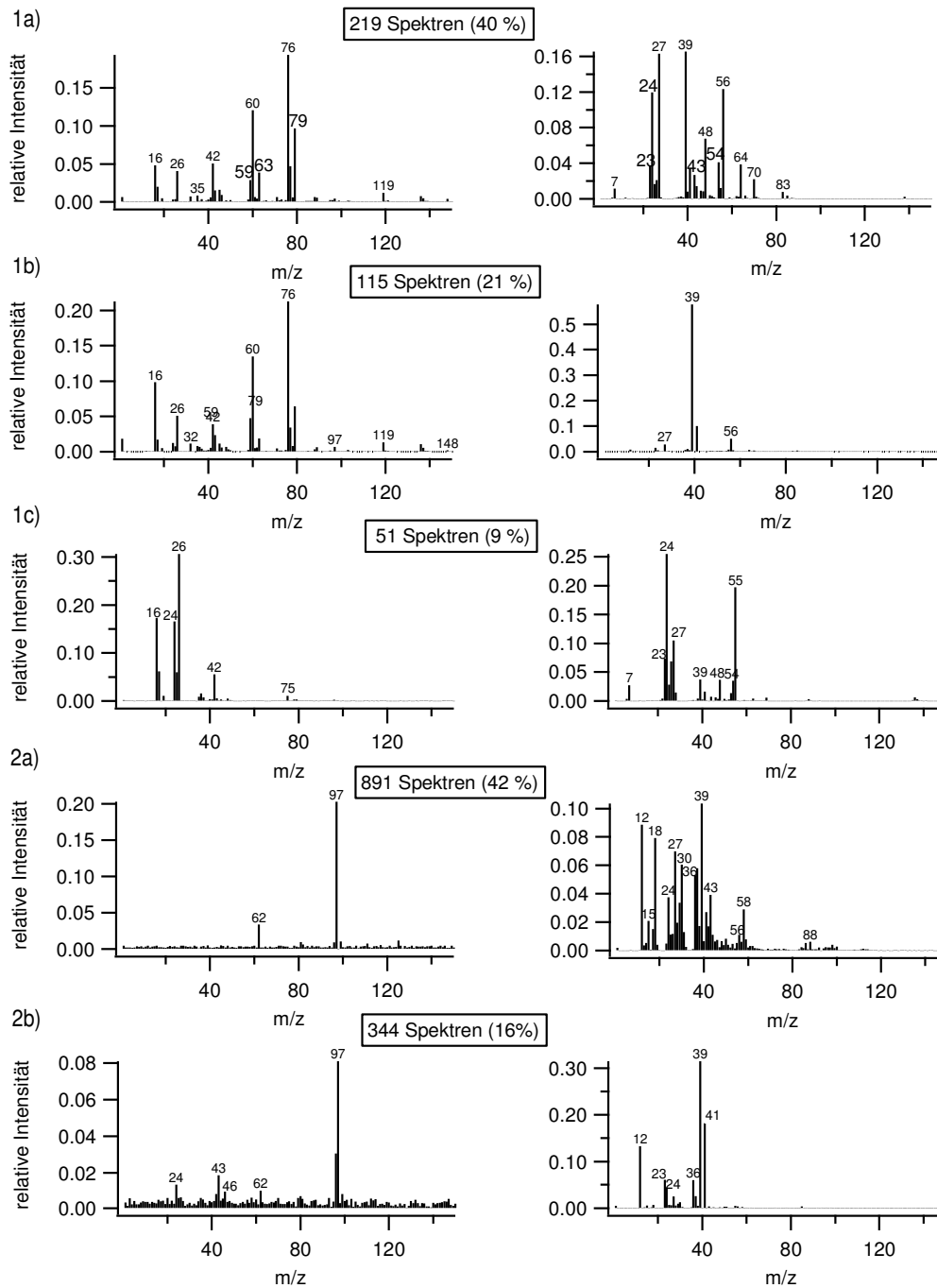


Abbildung B2.3: Mittelwertspektren verschiedener Bodenstäube der FIN01-Kampagne. 1) Argentinien; 2) Schweiz.

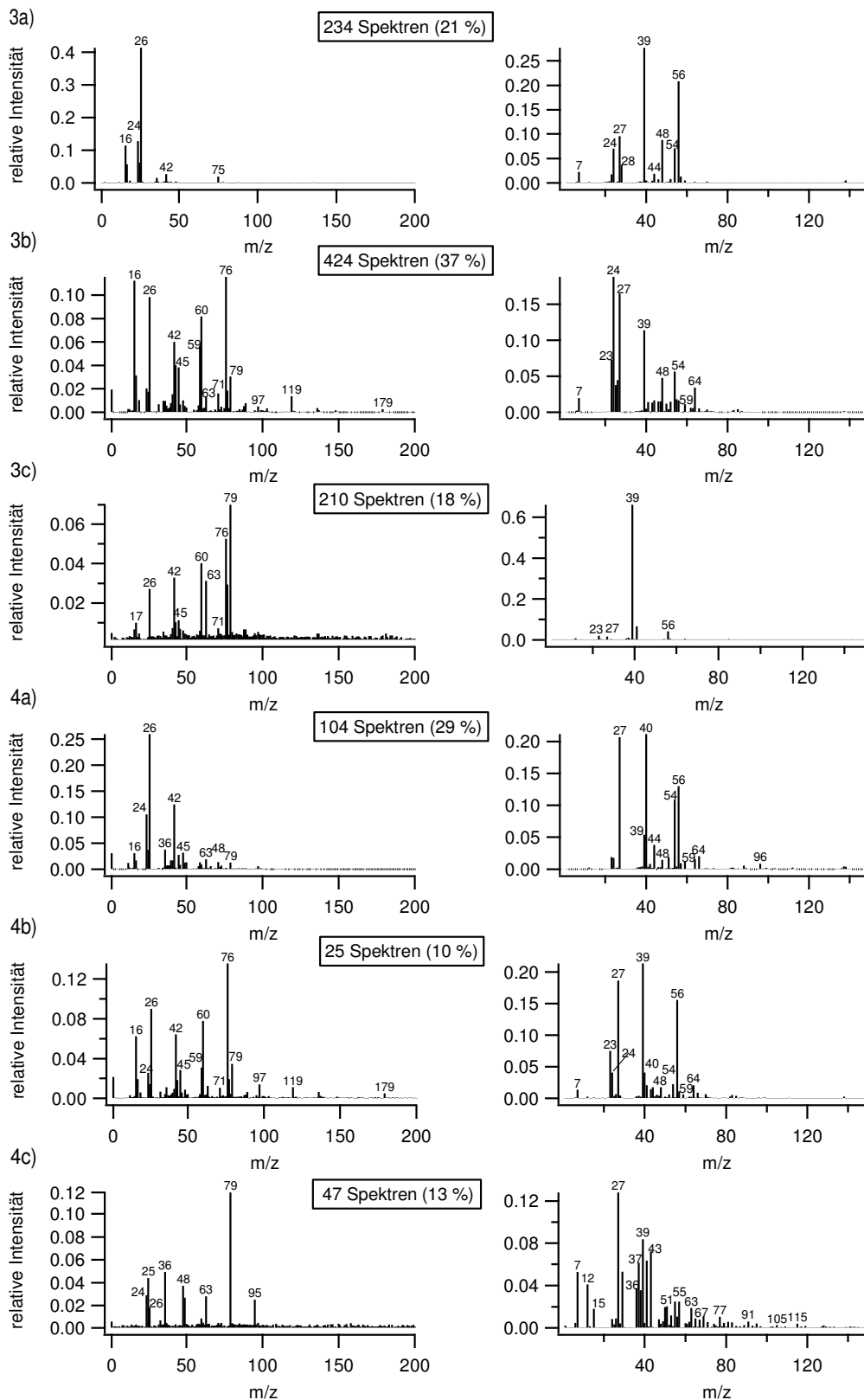


Abbildung B2.4: Mittelwertspektren verschiedener Bodenstäube der FIN01-Kampagne. 3) China; 4) Deutschland.

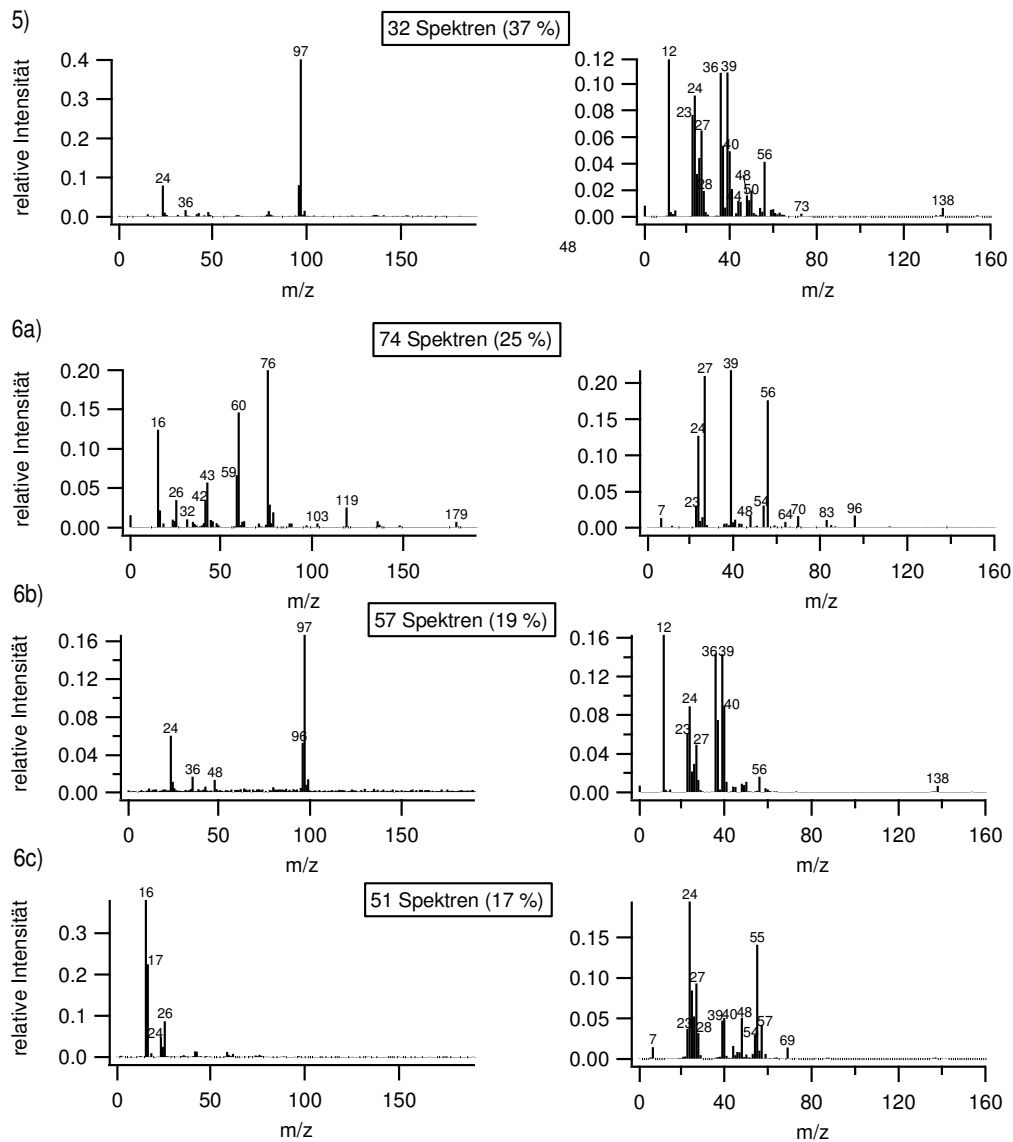


Abbildung B2.5: Mittelwertspektren verschiedener Stäube der FIN01-Kampagne. 5) Äthiopien (Vulkanstaub); 6) Marokko (Wüstenstaub).

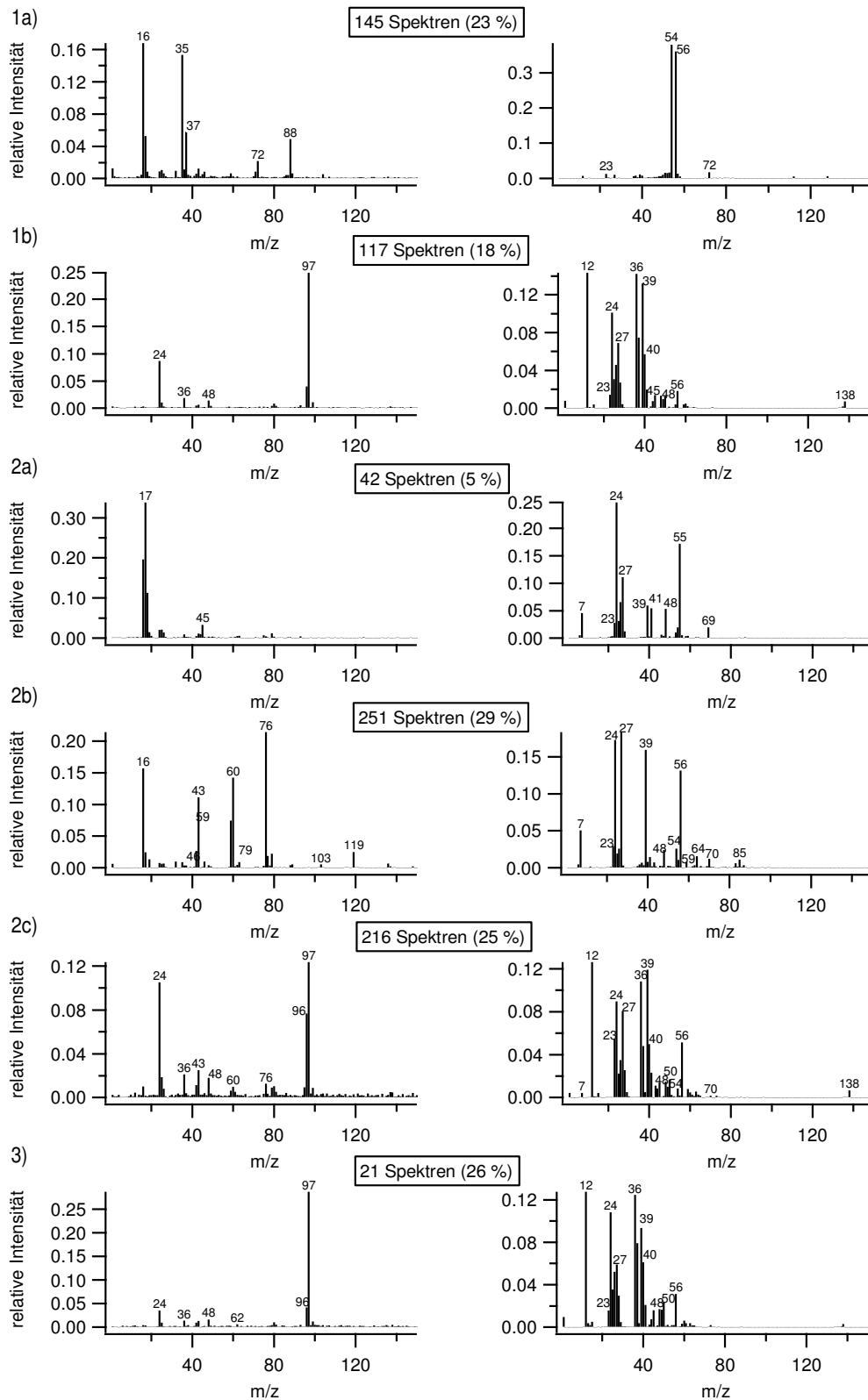


Abbildung B2.6: Mittelwertspektren verschiedener Mineralien der FIN01-Kampagne. 1) Hämatit; 2) Illit; 3) Kaolinite (Fluka).

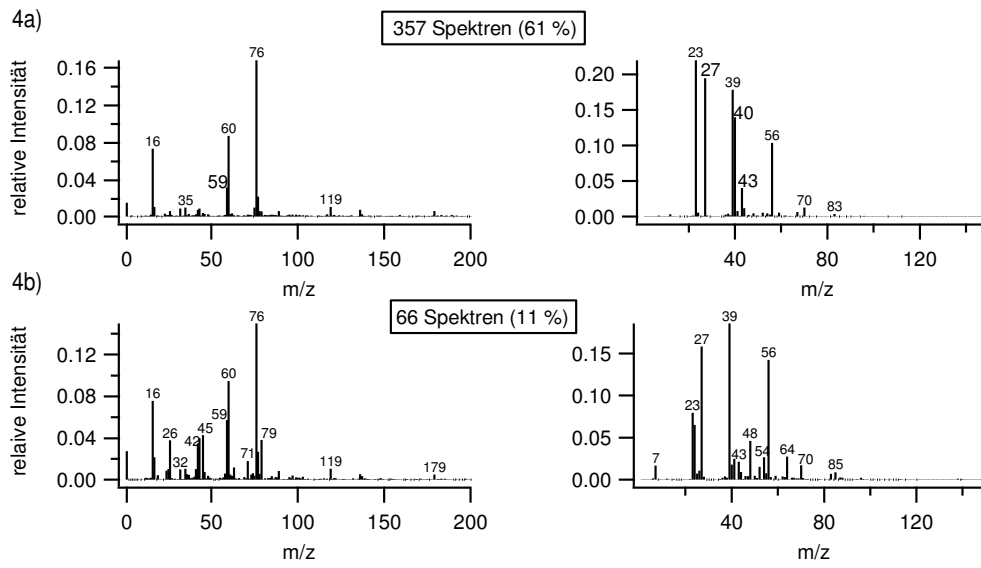


Abbildung B2.7: Mittelwertspektren von Feldspat (FS05; Na-reich) der FIN01-Kampagne.

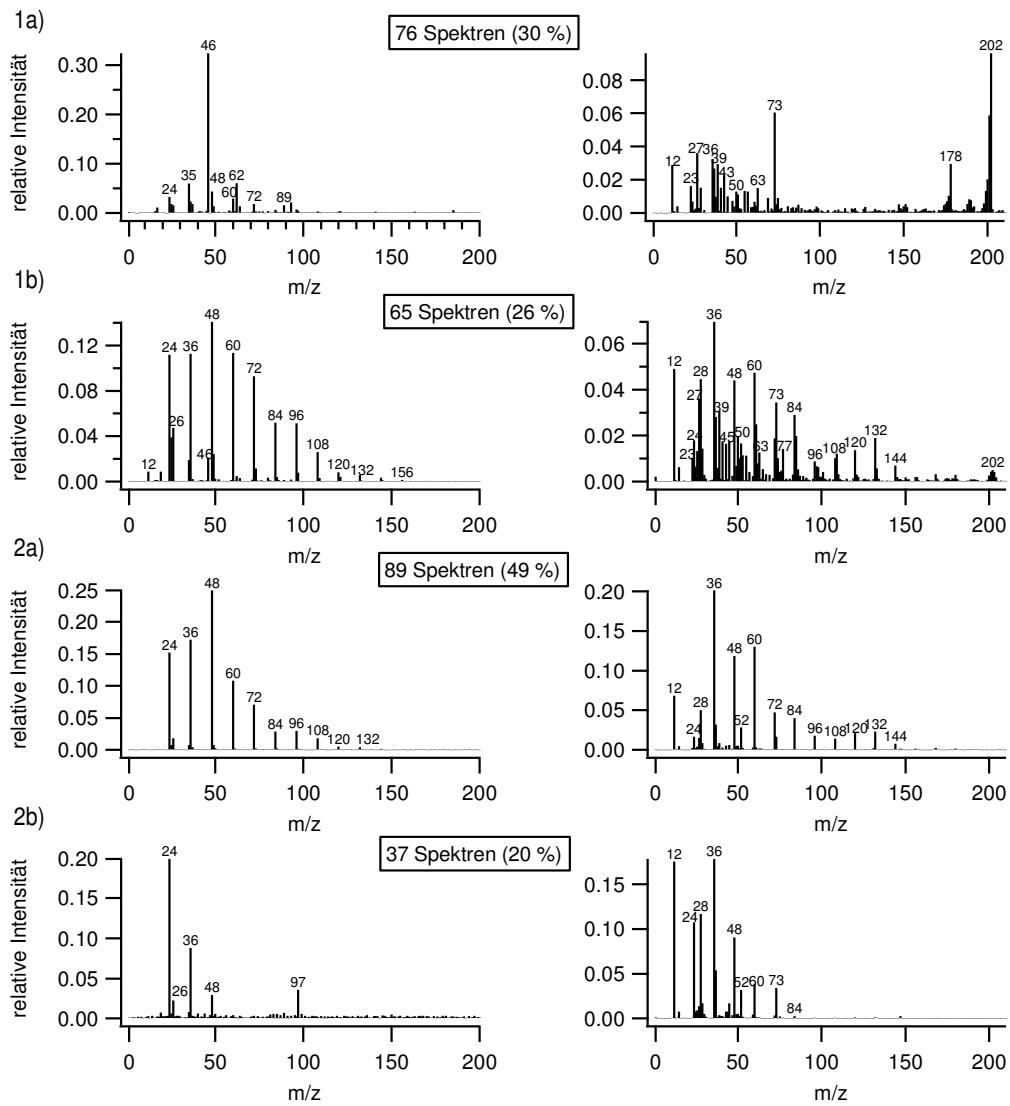


Abbildung B2.8: Mittelwertspektren von zwei verschiedenen Typen Ruß der FIN01-Kampagne. 1) CAST; 2) GSG.

C: Feldmessungen

C1: INUIT-JFJ Kampagne

Tabelle C1.1: Sammelperioden des ALABAMAs an dem entsprechenden Einlass (Ice-CVI oder ISI), der Anzahl der in dieser Sammelperiode gesammelten Spektren, die Klassifizierung der Ice-CVI-Sammelperioden und die während der jeweiligen Sammelperiode vorherrschenden Wetterbedingungen und Wolkenformationen.

SP	Messzeit (Ortszeit)	Einlass	Anzahl der Spektren	Klassifizierung der Ice-CVI Sammelperioden	Wetterbedingungen und Wolkentypen
1	22.01.2013 01:48 – 12:02	CVI	172	++	Warmfront eines okklusiven Tiefdruckgebietes; $\bar{T} = -19,2 \text{ °C}$; Windrichtung $w_d = 325^\circ$; Windgeschwindigkeit $\bar{v} = 8,1 \text{ ms}^{-1}$
2	27.01.2013 16:27 – 28.01.2013 09:44	CVI	78	++	Okklusives Frontalsystem, Ns; $\bar{T} = -12,7 \text{ °C}$; $w_d = 318^\circ$; $\bar{v} = 8,4 \text{ ms}^{-1}$
3	1. 29.01.2013 04:30 – 13:57 2. 29.01.2013 19:27 – 19:52	CVI	20 3	++ ++	Instabile Warmfront; zuerst Ns später Cb; $\bar{T} = -7,8 \text{ °C}$; $w_d = 320^\circ$; $\bar{v} = 12,6 \text{ ms}^{-1}$
4	30.01.2013 16:14 – 31.01.2013 01:03	CVI	39	++	Gewitterfront über einer Kaltfront; Cb; $\bar{T} = -8,6 \text{ °C}$; $w_d = 323^\circ$; $\bar{v} = 16,9 \text{ ms}^{-1}$
5	1. 01.02.2013 17:22 – 02.02.2013 01:30 2. 02.02.2013 01:30 – 13:07	CVI	137 701	++ +-	31.01.: Zellularkonvektion; Cu; $\bar{T} = -12,5 \text{ °C}$; $w_d = 324^\circ$; $\bar{v} = 17,7 \text{ ms}^{-1}$ 01.02. – 02.02.: Frontalwelle; Ns und Cb; $\bar{T} = -13,7 \text{ °C}$; $w_d = 319^\circ$; $\bar{v} = 13,4 \text{ ms}^{-1}$ Bis 03.02. Zellularkonvektion; Cb;

	3. 02.02.2013 17:58 – 03.02.2013 01:00 4. 03.02.2013 01:00 – 10:45 1. 31.01.2013 18:55 – 21:42 2. 01.02.2013 01:53 – 11:05	ISI	209 73 9 18	+– ++	$\bar{T} = -23,1^{\circ}\text{C}$; wd = 308°; $\bar{v} = 9,7 \text{ ms}^{-1}$
6	1. 05.02.2013 19:06 – 23:00 2. 05.02.2013 23:00 – 06.02.2013 04:20 3. 06.02.2013 04:20 – 05:00	CVI	24 42 3	++ +– ++	Gewitterfront über einer postfrontalen Konvergenzlinie; Cb; $\bar{T} = -19,8^{\circ}\text{C}$; wd = 331°; $\bar{v} = 10,5 \text{ ms}^{-1}$
7	1. 06.02.2013 08:33 – 11:00 2. 06.02.2013 11:00 – 12:30 3. 06.02.2013 12:30 – 14:56 4. 06.02.2013 15:44 – 15:53 5. 06.02.2013 23:32 – 07.02.2013 04:30 6. 07.02.2013 04:30 – 08:45 7. 07.02.2013 08:45 – 09:49 8. 07.02.2013 20:29 – 08.02.2013 05:50 9. 08.02.2013 05:50 – 09:20	CVI	26 4 15 3 8 6 2 31 2	+– ++ +– +– ++ +– ++ +– ++	06.02: konvektiv dominierender Niederdruckwirbel; Cb; $\bar{T} = -24,3^{\circ}\text{C}$; wd = 310°; $\bar{v} = 8,0 \text{ ms}^{-1}$ Ab dem 07.02.: Zellularkonvektion; Cu; $\bar{T} = -20,8^{\circ}\text{C}$; wd = 324°; $\bar{v} = 7,6 \text{ ms}^{-1}$
8	1. 09.02.2013 01:09 – 02:30 2. 09.02.2013 02:30 – 09:00 3. 09.02.2013 09:00 – 09:41	CVI	4 32 3	++ +– ++	“Diamond dust” und Zellularkonvektion über einer Konvergenzlinie; Ci, Cu (Cb); $\bar{T} = -26,7^{\circ}\text{C}$; wd = 316°; $\bar{v} = 7,2 \text{ ms}^{-1}$
9	10.02.2013 18:10 – 18:24	CVI	2	++	Aufziehende Warmfront; Ci, Cs, As; $\bar{T} = -15,7^{\circ}\text{C}$; wd = 324°; $\bar{v} = 9,5 \text{ ms}^{-1}$

C: Feldmessungen

10	1. 11.02.2013 08:03 – 10:31 2. 11.02.2013 15:08 – 12.02.2013 06:11	CVI	1 11	++ ++	Warmfront; Ns; $\bar{T} = -18,7^{\circ}\text{C}$; wd = 227°; $\bar{v} = 6,6 \text{ ms}^{-1}$
11	12.02.2013 16:07 – 13.02.2013 01:33	CVI	8	++	Hintere Teil eines Tiefs mit nordöstlicher Strömung; Ns, Ac, As; $\bar{T} = -20,1^{\circ}\text{C}$; wd = 319°; $\bar{v} = 7,9 \text{ ms}^{-1}$
12	15.02.2013 01:17 – 09:10	ISI	114		Tiefdruckgebiet; As, Cu, Cb, Ac; $\bar{T} = -16,9^{\circ}\text{C}$; wd = 322°; $\bar{v} = 7,7 \text{ ms}^{-1}$
13	19.02.2013 16:46 – 20.02.2013 16:47	CVI	1	++	Cold front from North; Ac, Ns, Sc, Cu; $\bar{T} = -14,3^{\circ}\text{C}$; wd = 321°; $\bar{v} = 8,2 \text{ ms}^{-1}$
14	24.02.2013 06:57 – 24.02.2013 09:31	ISI	3		Approaching warm front with precipitation; Cs, As, Ns; $\bar{T} = -20,4^{\circ}\text{C}$, wd = 150°; $\bar{v} = 8,5 \text{ ms}^{-1}$

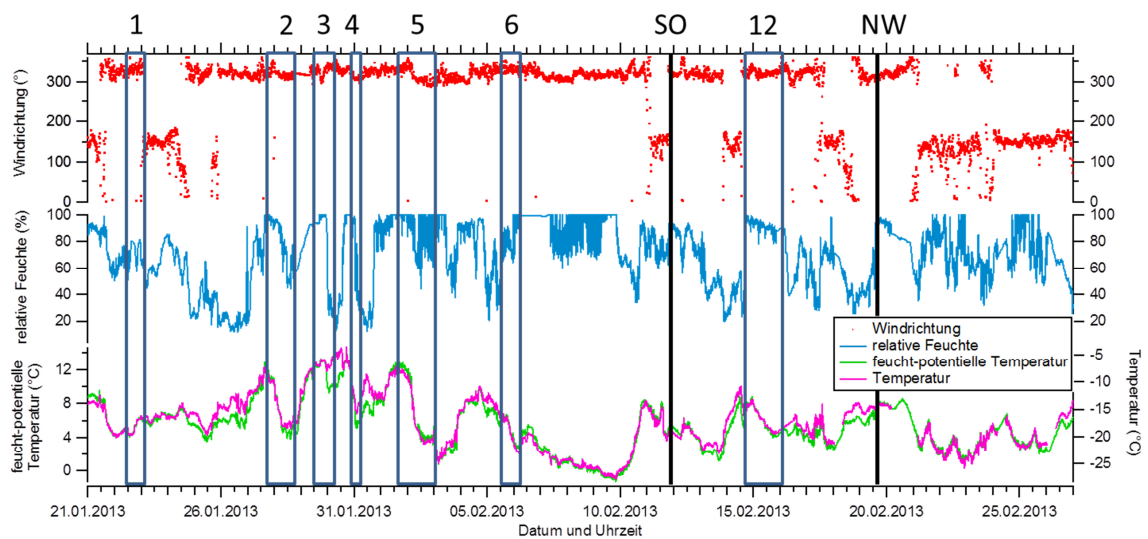


Abbildung C1.1: Windrichtung, relative Feuchte, feucht-potentielle Temperatur und Temperatur über den gesamten Messbereich (Daten von MeteoSwiss vom JFJ). Die schwarzen Linien kennzeichnen die Sammlerperioden mit verschiedenen Luftmassenherkünften (Abschnitt 5.2.2.4). Sammlerperioden, die blau umrandet sind, kennzeichnen die sieben verschiedenen Sammlerperioden aus Abschnitt 5.2.2.2.

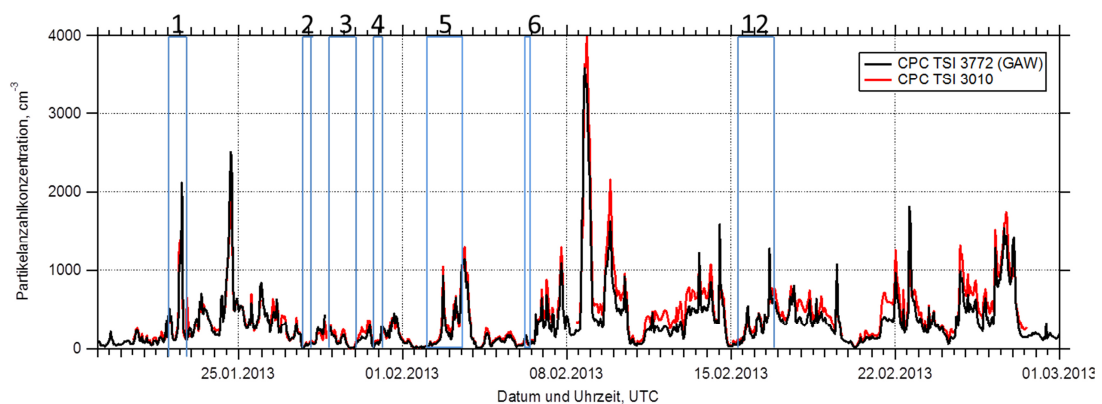


Abbildung C1.2: Partikelanzahlkonzentration während der INUIT-JFJ/CLACE-Kampagne 2013 mit zwei unterschiedlichen CPC gemessen: Der GAW-CPC war direkt hinter dem total inlet positioniert und der der TSI 3010 war über eine längere Leitung (ca. 7 m) neben einen der Aerosolmassenspektrometer lokalisiert. Eine kurzzeitig erhöhte Konzentration deutet auf lokale Emissionen hin. Die Sammlerperioden, die durch blaue Balken hervorgehoben wurden, kennzeichnen die sieben verschiedenen Sammlerperioden aus Abschnitt 5.2.2.2.

C2: ACRIDICON-Zugspitze Kampagne

Tabelle C2.1: Sammelzeiten des ALABAMAs an den entsprechenden Einlässen (CVI oder INT) und dem entsprechenden beprobten Aerosol, der Anzahl der während der Wolkenzeiten gesammelten Spektren, sowie die während der jeweiligen Messzeit vorherrschenden Wetterbedingungen.

Messzeit (UTZ)	Einlass/Aerosoltyp	Anzahl der Spektren	Wetterbedingungen
20.09.2012 07:39 – 10:04	CVI-AE/HG		$\bar{T} = 6,01 \text{ °C}$; Windgeschwindigkeit $\bar{v} = 0,67 \text{ ms}^{-1}$
20.09.2012 19:18 – 21.09.2012 15:31	CVI-AE/HG		$\bar{T} = 2,84 \text{ °C}$; $\bar{v} = 4,07 \text{ ms}^{-1}$
21.09.2012 18:00 – 21:34	CVI-AE/HG		$\bar{T} = 6,27 \text{ °C}$; $\bar{v} = 4,53 \text{ ms}^{-1}$
22.09.2012 07:49 – 10:30 22.09.2012 10:30 – 12:02 22.09.2012 12:07 – 12:39 22.09.2012 14:58 – 16:57 22.09.2012 17:01 – 20:43	CVI/CPR CVI-AE/HG CVI/CPR INT/INT CVI/CPR	36 9 20 22	$\bar{T} = 3,13 \text{ °C}$; $\bar{v} = 3,85 \text{ ms}^{-1}$
22.09.2012 22:27 – 24.09.2012 13:47 24.09.2012 13:47 – 15:0 24.09.2012 15:57 – 18:10 24.09.2012 18:23 – 20:32 24.09.2012 21:03 – 25.09.2012 12:00	INT/HG CVI/CPR INT/INT CVI/CPR INT/HG	22 0 29	$\bar{T} = 3,54 \text{ °C}$; $\bar{v} = 6,31 \text{ ms}^{-1}$ $\bar{T} = 2,14 \text{ °C}$; $\bar{v} = 4,15 \text{ ms}^{-1}$ $\bar{T} = 1,85 \text{ °C}$; $\bar{v} = 3,31 \text{ ms}^{-1}$
29.09.2012 16:38 – 20:50	CVI/CPR	9	$\bar{T} = 4,32 \text{ °C}$; $\bar{v} = 3,53 \text{ ms}^{-1}$
30.09.2012 07:23 – 01.10.2012 07:13	CVI-AE/HG		$\bar{T} = 5,38 \text{ °C}$; $\bar{v} = 1,91 \text{ ms}^{-1}$

01.10.2012 08:20 – 09:54 01.10.2012 17:27 – 02.20.2012 05:46	INT/HG INT/HG		$\bar{T} = 3,94^{\circ}\text{C}; \bar{v} = 3,50 \text{ ms}^{-1}$ $\bar{T} = 2,23^{\circ}\text{C}; \bar{v} = 2,7 \text{ ms}^{-1}$
02.10.2012 06:04 – 07:14 02.10.2012 07:15 – 08:13 02.10.2012 08:13 – 14:37 02.10.2012 17:25 – 17:30 02.10.2012 18:38 – 22:39	CVI/CPR INT/INT CVI-AE/HG CVI-AE/HG CVI-AE/HG	6 80	$\bar{T} = 1,42^{\circ}\text{C}; \bar{v} = 3,24 \text{ ms}^{-1}$ 02.10.2012 08:13 – 04.10.2012 04:10 $\bar{T} = 2,51^{\circ}\text{C}; \bar{v} = 2,51 \text{ ms}^{-1}$
03.10.2012 07:10 – 13:20 03.10.2012 17:20 – 04.10.2012 04:10	INT/HG INT/HG		

Literaturverzeichnis

Abbatt, J. P., Benz, S., Cziczo, D. J., Kanji, Z., Lohmann, U., and Möhler, O.: Solid ammonium sulfate aerosols as ice nuclei: a pathway for cirrus cloud formation, *Science*, 313, 1770-1773, 2006.

Adler, G., Koop, T., Haspel, C., Taraniuk, I., Moise, T., Koren, I., Heiblum, R. H., and Rudich, Y.: Formation of highly porous aerosol particles by atmospheric freeze-drying in ice clouds, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 20414-20419, 2013.

Andreae, M. O., and Rosenfeld, D.: Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Science Reviews*, 89, 13-41, 2008.

Atkinson, J. D., Murray, B. J., Woodhouse, M. T., Whale, T. F., Baustian, K. J., Carslaw, K. S., Dobbie, S., O'Sullivan, D., and Malkin, T. L.: The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds, *Nature*, 498, 355-358, 2013.

Bezdek, J. C., Ehrlich, R., and Full, W.: FCM: The fuzzy c-means clustering algorithm, *Computers & Geosciences*, 10, 191-203, 1984.

Borrmann, S.: *Wolkenphysik, Vorlesung*, Institut für Physik der Atmosphäre, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, Wintersemester 2015/16.

Boulter, J. E., Cziczo, D. J., Middlebrook, A. M., Thomson, D. S., and Murphy, D. M.: Design and Performance of a Pumped Counterflow Virtual Impactor, *Aerosol Science and Technology*, 40, 969-976, 2006.

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

Brands, M., Kamphus, M., Böttger, T., Schneider, J., Drewnick, F., Roth, A., Curtius, J., Voigt, C., Borbon, A., Beekmann, M., Bourdon, A., Perrin, T., and Borrmann, S.: 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, 46-64, 2011.

Cantrell, W., and Heymsfield, A.: Production of Ice in Tropospheric Clouds: A Review, in: *Bulletin of the American Meteorological Society*, 6, 795-807, 2005.

Chan, M. N., Choi, M. Y., Ng, N. L., and Chan, C. K.: Hygroscopicity of Water-Soluble Organic Compounds in Atmospheric Aerosols: Amino Acids and Biomass Burning

Derived Organic Species, *Environmental Science and Technology*, 39, 1555-1562, 2005.

Chou, C., Stetzer, O., Weingartner, E., Jurányi, Z., Kanji, Z. A., and Lohmann, U.: Ice nuclei properties within a Saharan dust event at the Jungfraujoch in the Swiss Alps, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 4725-4738, 2011.

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

Cozic, J., Mertes, S., Verheggen, B., Cziczo, D. J., Gallavardin, S. J., Walter, S., Baltensperger, U., and Weingartner, E.: Black carbon enrichment in atmospheric ice particle residuals observed in lower tropospheric mixed phase clouds, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113, D15209, 2008a.

Cozic, J., Verheggen, B., Weingartner, E., Crosier, J., Bower, K. N., Flynn, M., Coe, H., Henning, S., Steinbacher, M., Henne, S., Collaud Coen, M., Petzold, A., and Baltensperger, U.: Chemical composition of free tropospheric aerosol for PM1 and coarse mode at high alpine site Jungfraujoch, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 407-423, 2008b.

Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., Nicolas, J. B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J. L., Prévôt, A. S. H., and Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 961-981, 10.5194/acp-13-961-2013, 2013.

Cruz, C. N., and Pandis, S. N.: A Study of the Ability of Pure Secondary Organic Aerosol to Act as Cloud Condensation Nuclei, *Atmospheric Environment*, 31, 2205-2214, 1997.

Curtius, J., and Bingemer, H.: Wie in Wolken Regen entsteht, *Forschung Frankfurt*, 3, 29-33, 2008.

Cziczo, D. J., DeMott, P. J., Brock, C., Hudson, P. K., Jesse, B., Kreidenweis, S. M., Prenni, A. J., Schreiner, J., Thomson, D. S., and Murphy, D. M.: A Method for Single Particle Mass Spectrometry of Ice Nuclei, *Aerosol Science and Technology*, 37, 460-470, 2003.

Cziczo, D. J., DeMott, P. J., Brooks, S. D., Prenni, A. J., Thomson, D. S., Baumgardner, D., Wilson, J. C., Kreidenweis, S. M., and Murphy, D. M.: Observations of organic species and atmospheric ice formation, *Geophysical Research Letters*, 31, L12116, 2004a.

Cziczo, D. J., Murphy, D. M., Hudson, P. K., and Thomson, D. S.: Single particle measurements of the chemical composition of cirrus ice residue during CRYSTAL-FACE, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109, D04201, 2004b.

Cziczo, D. J., Stetzer, O., Worrigen, A., Ebert, M., Weinbruch, S., Kamphus, M., Gallavardin, S. J., Curtius, J., Borrmann, S., Froyd, K. D., Mertes, S., Möhler, O., and Lohmann, U.: Inadvertent climate modification due to anthropogenic lead, *Nature Geoscience*, 2, 333-336, 2009.

Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Kinnersley, R. P., Harrison, R. M., Donovan, R. J., and Heal, M. R.: Characterization of individual airborne particles by using aerosol time-of-flight mass spectrometry at Mace Head, Ireland, *Journal of Geophysical Research*, 109, 2004.

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

Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Charpantidou, E., Loupa, G., and Rapsomanikis, S.: Characterisation of indoor airborne particles by using real-time aerosol mass spectrometry, *Science of The Total Environment*, 384, 120-133, 2007.

Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Highwood, E. J., O'Dowd, C., Ceburnis, D., Querol, X., and Achterberg, E. P.: Variation of the mixing state of Saharan dust particles with atmospheric transport, *Atmospheric Environment*, 44, 3135-3146, 2010.

de Foy, B., Smyth, A. M., Thompson, S. L., Gross, D. S., Olson, M. R., Sager, N., and Schauer, J. J.: Sources of nickel, vanadium and black carbon in aerosols in Milwaukee, *Atmospheric Environment*, 59, 294-301, 2012.

DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P., and Jimenez, J. L.: Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory, *Aerosol Science and Technology*, 38, 1185-1205, 2004.

Deguillaume, L., Leriche, M., Monod, A., and Chaumerliac, N.: The role of transition metal ions on HOx radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 95-110, 2004.

DeMott, P. J., Rogers, D. C., Kreidenweis, S. M., Chen, Y., Twohy, C. H., Baumgardner, D., Heymsfield, A. J., and Chan, K. R.: The role of heterogeneous freezing nucleation in upper tropospheric clouds: Inferences from SUCCESS, *Geophysical Research Letters*, 25, 1387-1390, 1998.

DeMott, P. J., Chen, Y., Kreidenweis, S. M., Rogers, D. C., and Sherman, D. E.: Ice formation by black carbon particles, *Geophysical Research Letters*, 26, 2429-2432, 1999.

DeMott, P. J., Cziczo, D. J., Prenni, A. J., Murphy, D. M., Kreidenweis, S. M., Thomson, D. S., Borys, R., and Rogers, D. C.: Measurements of the concentration and composition of nuclei for cirrus formation, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100, 14655-14660, 2003a.

DeMott, P. J., Sassen, K., Poellot, M. R., Baumgardner, D., Rogers, D. C., Brooks, S. D., Prenni, A. J., and Kreidenweis, S. M.: African dust aerosols as atmospheric ice nuclei, *Geophysical Research Letters*, 30, 2003b.

DeMott, P. J., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., Twohy, C. H., Richardson, M. S., Eidhammer, T., and Rogers, D. C.: Predicting global atmospheric nuclei distributions and their impacts on climate, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107, 11217-11222, 2010.

Diehl, K., Quick, C., Matthias-Maser, S., Mitra, S. K., and Jaenicke, R.: The ice nucleating ability of pollen - Part I: Laboratory studies in deposition and condensation freezing mode, *Atmospheric Research*, 58, 75-87, 2001.

Diehl, K., and Wurzler, S.: Air parcel model simulations of a convective cloud: Bacteria acting as immersion ice nuclei, *Atmospheric Environment*, 44, 4622-4628, 2010.

Diehl, K., Debertshäuser, M., Eppers, O., Schmithüsen, H., Mitra, S. K., and Borrmann, S.: Particle surface area dependence of mineral dust in immersion freezing mode: investigations with freely suspended drops in an acoustic levitator and a vertical wind tunnel, *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 12343-12355, 2014.

Donaldson, K., Stone, V., Borm, P. J. A., Jimenez, L. A., Gilmour, P. S., Schins, R. P. F., Knaapen, A. M., Rahman, I., Faux, S. P., Brown, D. M., and MacNee, W.: Oxidative stress and calcium signaling in the adverse effects of environmental particles (PM₁₀), *Free Radical Biology and Medicine*, 34, 1369-1382, 2003.

Draxler, R. R., and Rolph, G. D.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2012.

Draxler, R. R., and Rolph, G. D.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model Access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring MD, 2015.

Drewnick, F., Böttger, T., von der Weiden-Reinmüller, S. L., Zorn, S. R., Klimach, T., Schneider, J., and Borrmann, S.: Design of a mobile aerosol research laboratory and data processing tools for effective stationary and mobile field measurements,

Atmospheric Measurement Techniques, 5, 1443-1457, 10.5194/amt-5-1443-2012, 2012.

Dusek, U., Frank, G. P., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., Borrmann, S., and Andreae, M. O.: Size Matters More Than Chemistry for Cloud-Nucleating Ability of Aerosol Particles, *Science*, 312, 1375-1378, 2006a.

Dusek, U., Reischl, G. P., and Hitzenberger, R.: CCN Activation of Pure and Coated Carbon Black Particles, *Environmental Science and Technology*, 40, 1223-1230, 2006b.

Dymarska, M., Murray, B. J., Sun, L., Eastwood, M. L., Knopf, D. A., and Bertram, A. K.: Deposition ice nucleation on soot at temperatures relevant for the lower troposphere, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111, D04204, 2006.

Ebert, M., Worringer, A., Benker, N., Mertes, S., Weingartner, E., and Weinbruch, S.: Chemical composition and mixing-state of ice residuals sampled within mixed phase clouds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2805-2816, 2011.

Faber, P., Drewnick, F., Veres, P. R., Williams, J., and Borrmann, S.: Anthropogenic sources of aerosol particles in a football stadium: Real-time characterization of emissions from cigarette smoking, cooking, hand flares, and color smoke bombs by high-resolution aerosol mass spectrometry, *Atmospheric Environment*, 77, 1043-1051, 2013.

Fachinger, F.: Household solid fuel combustion: Parametric investigation on influences of fuels, burning conditions and burning phase on particulate and gaseous emissions, in preparation for *Environmental Science and Technology*, 2015.

Feichter, J., Schurath, U., and Zellner, R.: *Luftchemie und Klima, Chemie in unserer Zeit*, 41, 138-150, 2007.

Ferguson, D. P., Pitesky, M. E., Tobias, H. J., Steele, P. T., Czerwieniec, G. A., Russell, S. C., Lebrilla, C. B., Horn, J. M., Coffee, K. R., Srivastava, A., Pillai, S. P., Shih, M.-T. P., Hall, H. L., Ramponi, A. J., Chang, J. T., Langlois, R. G., Estacio, P. L., Hadley, R. T., Frank, M., and Gard, E. E.: Reagentless Detection and Classification of Individual Bioaerosol Particles in Seconds, *Analytic Chemistry*, 76, 373-378, 2004.

Frank, M., Gard, E. E., Tobias, H. J., Adams, K. L., Bogan, M. J., Coffee, K. R., Farquar, G. R., Ferguson, D. P., Martin, S. I., Pitesky, M., Riot, V. J., Srivastava, A., Steele, P. T., and Williams, A. M.: Single-Particle Aerosol Mass Spectrometry (SPAMS) for High-Throughput and Rapid Analysis of Biological Aerosols and Single Cells, in: *Rapid Characterization of Microorganisms by Mass Spectrometry*, American Chemical Society, Washington, DC, 161-196, 2011.

Froyd, K. D., Murphy, D. M., Sanford, T. J., Thomson, D. S., Wilson, J. C., Pfister, L., and Lait, L.: Aerosol composition of the tropical upper troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 4363-4385, 2009.

Froyd, K. D., Murphy, D. M., Lawson, P., Baumgardner, D., and Herman, R. L.: Aerosols that form subvisible cirrus at the tropical tropopause, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 209-218, 2010.

Fukuta, N., and Takahashi, T.: The Growth of Atmospheric Ice Crystals: A Summary of Findings in Vertical Supercooled Cloud Tunnel Studies, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 56, 1963-1979, 1999.

Gerber, H.: Microphysics of Marine Stratocumulus Clouds with Two Drizzle Modes, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 53, 1649-1662, 1996.

Gimmler, M.: Bestimmung der klimarelevanten Absorptions- und Streueigenschaften von Verbrennungsrußaerosolen, 2003.

Giraud, V., Thouron, O., Riedi, J., and Goloub, P.: Analysis of direct comparison of cloud top temperature and infrared split window signature Against independent retrievals of cloud thermodynamic phase, *Geophysical Research Letters*, 28, 983-986, 2001.

Gower, J. C., and Ross, G. J. S.: Minimum Spanning Trees and Single Linkage Cluster Analysis, *Journal of the Royal Statistical Society*, 18, 54-64, 1969.

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., and Pöschl, U.: Cloud condensation nuclei in pristine tropical rainforest air of Amazonia: size-resolved measurements and modeling of atmospheric aerosol composition and CCN activity, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 7551-7575, 2009.

Hammer, E., Bukowiecki, N., Gysel, M., Jurányi, Z., Hoyle, C. R., Vogt, R., Baltensperger, U., and Weingartner, E.: Investigation of the effective peak supersaturation for liquid-phase clouds at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland (3580 m a.s.l.), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 1123-1139, 2014.

Harris, E., Sinha, B., Van Pinxteren, D., Tilgner, A., Wadinga Fomba, K., Schneider, J., Roth, A., Gnauk, T., Fahlbusch, B., Mertes, S., Lee, T., Collett, J., Foley, S., Borrmann, S., Hoppe, P., and Herrmann, H.: Enhanced Role of Transition Metal Ion Catalysis During In-Cloud Oxidation of SO₂, *Science*, 340, 727-730, 2013.

Harris, E., Sinha, B., van Pinxteren, D., Schneider, J., Poulain, L., Collett, J., D'Anna, B., Fahlbusch, B., Foley, S., Fomba, K. W., George, C., Gnauk, T., Henning, S., Lee, T., Mertes, S., Roth, A., Stratmann, F., Borrmann, S., Hoppe, P., and Herrmann, H.: In-

cloud sulfate addition to single particles resolved with sulfur isotope analysis during HCCT-2010, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 4219-4235, 2014.

Hartigan, J. A., and Wong, M. A.: Algorithm AS 136: A K-Means Clustering Algorithm, *Journal of the Royal Statistical Society*, 28, 200-108, 1979.

Hartmann, S., Niedermeier, D., Voigtländer, J., Clauss, T., Shaw, R. A., Wex, H., Kiselev, A., and Stratmann, F.: Homogeneous and heterogeneous ice nucleation at LACIS: operating principle and theoretical studies, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 1753-1767, 2011.

Hayden, K. L., Macdonald, A. M., Gong, W., Toom-Sauntry, D., Anlauf, K. G., Leithead, A., Li, S. M., Leitch, W. R., and Noone, K.: Cloud processing of nitrate, *Journal of Geophysical Research*, 113, 2008.

Heim, M., Mullins, B. J., Umhauer, H., and Kasper, G.: Performance evaluation of three optical particle counters with an efficient "multimodal" calibration method, *Journal of Aerosol Science*, 39, 1019-1031, 10.1016/j.jaerosci.2008.07.006, 2008.

Henning, S., Wex, H., Hennig, T., Kiselev, A., Snider, J. R., Rose, D., Dusek, U., Frank, G. P., Pöschl, U., Kristensson, A., Bilde, M., Tillmann, R., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T. F., Walter, S., Schneider, J., Wennrich, C., and Stratmann, F.: Soluble mass, hygroscopic growth, and droplet activation of coated soot particles during LACIS Experiment in November (LEXNo), *Journal of Geophysical Research*, 115, 2010.

Hinds, W. C.: *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.

Hinz, K.-P., Greweling, M., Drews, F., and Spengler, B.: *Data Processing in On-line Laser Mass Spectrometry of Inorganic, Organic, or Biological Airborne Particles*, American Society for Mass Spectrometry, 10, 648-660, 1999.

Hoose, C., Kristjánsson, J. E., and Burrows, S. M.: How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale?, *Environmental Research Letters*, 5, 024009, 2010.

Hoose, C., and Möhler, O.: Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 9817-9854, 2012.

<http://www.biocombust.eu/node/233>), B.-T. s.: *BIOCOMBUST - Gesundheitliche Aspekte der energetischen Biomassennutzung*, 01.01.2013 - 31.05.2015.

Huang, M., Xia, Z., Wang, H., Zeng, Q., and Wang, Q.: The range of the value for the fuzzifier of the fuzzy c-means algorithm, *Pattern Recognition Letters*, 33, 2280-2284, 2012.

Huang, M., Hao, L., Guo, X., Hu, C., Gu, X., Zhao, W., Wang, Z., Fang, L., and Zhang, W.: Characterization of secondary organic aerosol particles using aerosol laser time-of-flight mass spectrometer coupled with FCM clustering algorithm, *Atmospheric Environment*, 64, 85-94, 2013.

Hutchison, K. D., Etherton, B. J., Topping, P. C., and Huang, H. L.: Cloud top phase determination from the fusion of signatures in daytime AVHRR imagery and HIRS data, *International Journal of Remote Sensing*, 18, 3245-3262, 1997.

IPCC: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Group I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel in Climate Change: Topic 1: Observed Changes and their Causes, in: Natural and anthropogenic radiative forcings 2014.

Jaoui, M., and Kamens, R. M.: Gaseous and Particulate Oxidation Products Analysis of a Mixture of α -pinene + β -pinene/O₃/Air in the Absence of Light and α -pinene + β -pinene/NO_x/Air in the Presence of Natural Sunlight, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44, 259-297, 2003.

Kamphus, M., Ettner-Mahl, M., Klimach, T., Drewnick, F., Keller, L., Cziczo, D. J., Mertes, S., Borrmann, S., and Curtius, J.: Chemical composition of ambient aerosol, ice residues and cloud droplet residues in mixed-phase clouds: single particle analysis during the Cloud and Aerosol Characterization Experiment (CLACE 6), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8077-8095, 2010.

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., and Wilson, J.: Organic Aerosol and Global Climate Modelling: a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123, 2005.

Kandler, K., and Schütz, L.: Generation of Aerosol from Dry Soil Samples by Acoustical Fluidization, *Journal of Aerosol Science*, 35, Supplement 2, 977-978, 2004.

Kaye, P. H., Hirst, E., Greenaway, R. S., Ulanowski, Z., Hesse, E., DeMott, P. J., Saunders, C., and Connolly, P.: Classifying atmospheric ice crystals by spatial light scattering, *Optics Letters*, 33, 1545-1547, 2008.

King, S. M., Rosenoern, T., Shilling, J. E., Chen, Q., Wang, Z., Biskos, G., McKinney, K. A., Pöschl, U., and Martin, S. T.: Cloud droplet activation of mixed organic-sulfate particles produced by the photooxidation of isoprene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 3953-3964, 2010.

Klimach, T.: Chemische Zusammensetzung der Aerosole - Design und Datenauswertung eines Einzelpartikel-Laserablationsmassenspektrometers, PhD thesis, University of Mainz, Germany, 2012.

Koehler, K. A., Kreidenweis, S. M., DeMott, P. J., Prenni, A. J., Carrico, C. M., Ervens, B., and Feingold, G.: Water activity and activation diameters from hygroscopicity data - Part II: Application to organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 795-809, 2006.

Köhler, H.: The Nucleus in and the Growth of Hygroscopic Droplets, *Transactions of the Faraday Society*, 32, 1152-1161, 1936.

Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., and DeMott, P. J.: Deliquescence-controlled activation of organic aerosols, *Geophysical Research Letters*, 33, 2006.

Kroll, J. H., and Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 42, 3593-3624, 10.1016/j.atmosenv.2008.01.003, 2008.

Krüger, M. L., Mertes, S., Klimach, T., Cheng, Y. F., Su, H., Schneider, J., Andreae, M. O., Pöschl, U., and Rose, D.: Assessment of cloud supersaturation by size-resolved aerosol particle and cloud condensation nuclei (CCN) measurements, *Atmospheric Measurement Techniques*, 7, 2615-2629, 2014.

Kulkarni, G., Pekour, M., Afchine, A., Murphy, D. M., and Cziczo, D. J.: Comparison of Experimental and Numerical Studies of the Performance Characteristics of a Pumped Counterflow Virtual Impactor, *Aerosol Science and Technology*, 45, 382-392, 10.1080/02786826.2010.539291, 2011.

Kupiszewski, P., Weingartner, E., Vochezer, P., Bigi, A., Rosati, B., Gysel, M., Schnaiter, M., and Baltensperger, U.: The Ice Selective Inlet: a novel technique for exclusive extraction of pristine ice crystals in mixed-phase clouds, *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 7, 12481-12515, 2015.

Lance, S., Brock, C. A., Rogers, D., and Gordon, J. A.: Water droplet calibration of the Cloud Droplet Probe (CDP) and in-flight performance in liquid, ice and mixed-phase clouds during ARCPAC, *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 1683-1706, 2010.

Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B., and McMurry, P. H.: Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions, *Aerosol Science and Technology*, 22, 314-324, 1995a.

Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B., and McMurry, P. H.: Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theory of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions, *Aerosol Science and Technology*, 22, 293-313, 1995b.

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., and Deshler, T.: 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, 721-733, 2007.

Lohmann, U., and Feichter, J.: Global indirect aerosol effects: a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 715-737, 2005.

Mertes, S., Lehmann, K., Nowak, A., Massling, A., and Wiedensohler, A.: Link between aerosol hygroscopic growth and droplet activation observed for hill-capped clouds at connected flow conditions during FEBUKO, *Atmospheric Environment*, 39, 4247-4256, 2005.

Mertes, S., Verheggen, B., Walter, S., Connolly, P., Ebert, M., Schneider, J., Bower, K. N., Cozic, J., Weinbruch, S., Baltensperger, U., and Weingartner, E.: Counterflow Virtual Impactor Based Collection of Small Ice Particles in Mixed-Phase Clouds for the Physico-Chemical Characterization of Tropospheric Ice Nuclei: Sampler Description and First Case Study, *Aerosol Science and Technology*, 41, 848-864, 2007.

Möhler, O., Stetzer, O., Schaefers, S., Linke, C., Schnaiter, M., Tiede, R., Saathoff, H., Krämer, M., Mangold, A., Budz, P., Zink, P., Schreiner, J., Mauersberger, K., Haag, W., Kärcher, B., and Schurath, U.: Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 211-223, 2003.

Möhler, O., Büttner, S., Linke, C., Schnaiter, M., Saathoff, H., Stetzer, O., Wagner, R., Krämer, M., Mangold, A., Ebert, V., and Schurath, U.: Effect of sulfuric acid coating on heterogeneous ice nucleation by soot aerosol particles, *Journal of Geophysical Research*, 110, 10.1029/2004jd005169, 2005.

Möhler, O., DeMott, P. J., Vali, G., and Levin, Z.: Microbiology and atmospheric processes: the role of biological particles in cloud physics, *Biogeoscience*, 4, 1059-1071, 2007.

Möhler, O., Benz, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., Wagner, R., Schneider, J., Walter, S., Ebert, V., and Wagner, S.: The effect of organic coating on the heterogeneous ice nucleation efficiency of mineral dust aerosols, *Environmental Research Letters*, 3, 025007, 2008a.

Möhler, O., Georgakopoulos, D. G., Morris, C. E., Benz, S., Ebert, V., Hunsmann, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., and Wagner, R.: Heterogeneous ice nucleation activity of bacteria: new laboratory experiments at simulated cloud conditions, *Biogeosciences* 5, 1425-1435, 2008b.

Moore, R. H., Ziemba, L. D., Dutcher, D., Beyersdorf, A. J., Chan, K., Crumeyrolle, S., Raymond, T. M., Thornhill, K. L., Winstead, E. L., and Anderson, B. E.: Mapping the Operation of the Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) Soot Generator, *Aerosol Science and Technology*, 48, 467-479, 2014.

Murphy, D. M., Cziczo, D. J., Hudson, P. K., Thomson, D. S., Wilson, J. C., Kojima, T., and Buseck, P. R.: Particle Generation and Resuspension in Aircraft Inlets when Flying in Clouds, *Aerosol Science and Technology*, 38, 401-409, 2004.

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., and Wexler, A. S.: Distribution of lead in single atmospheric particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3195-3210, 2007.

Murray, B. J., Wilson, T. W., Dobbie, S., Cui, Z., Al-Jumur, S. M. R. K., Möhler, O., Schnaiter, M., Wagner, R., Benz, S., Niemand, M., Saathoff, H., Ebert, V., Wagner, S., and Kärcher, B.: Heterogeneous nucleation of ice particles on glassy aerosols under cirrus conditions, *Nature Geoscience*, 3, 233-237, 2010.

Murray, B. J., Broadley, S. L., Wilson, T. W., Atkinson, J. D., and Wills, R. H.: Heterogeneous freezing of water droplets containing kaolinite particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 4191-4207, 2011.

Murray, B. J., O'Sullivan, D., Atkinson, J. D., and Webb, M. E.: Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets, *Chemical Society reviews*, 41, 6519-6554, 2012.

Oberdörster, G., Oberdörster, E., and Oberdörster, J.: Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles, *Environmental Health Perspectives*, 113, 823-839, 2005.

Ogren, J. A., Heintzenberg, J., and Charlson, R. J.: In-situ Sampling of Clouds with a Droplet to Aerosol Converter, *Geophysical Research Letters*, 12, 121-124, 1985.

Peng, C., Chan, M. N., and Chan, C. K.: The Hygroscopic Properties of Dicarboxylic and Multifunctional Acids: Measurements and UNIFAC Predictions, *Environmental Science and Technology*, 35, 4495-4501, 2001.

Pöschl, U.: Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects, *Angew Chem Int Ed Engl*, 44, 7520-7540, 2005.

Prather, K. A., Nordmeyer, T., and Salt, K.: Real-Time Characterization of Individual Aerosol Particles Using Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Analytical chemistry*, 66, 1403-1407, 1994.

Pratt, K. A., DeMott, P. J., French, J. R., Wang, Z., Westphal, D. L., Heymsfield, A. J., Twohy, C. H., Prenni, A. J., and Prather, K. A.: In situ detection of biological particles in cloud ice-crystals, *Nature Geoscience*, 2, 398-401, 2009.

Pratt, K. A., Heymsfield, A. J., Twohy, C. H., Murphy, S. M., DeMott, P. J., Hudson, J. G., Subramanian, R., Wang, Z., Seinfeld, J. H., and Prather, K. A.: In Situ Chemical Characterization of Aged Biomass-Burning Aerosols Impacting Cold Wave Clouds, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 67, 2451-2468, 2010.

Pratt, K. A., and Prather, K. A.: Aircraft measurements of vertical profiles of aerosol mixing states, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 115, D11305, 2010.

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., and Prather, K. A.: Flight-based chemical characterization of biomass burning aerosols within two prescribed burn smoke plumes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 12549-12565, 2011.

Prenni, A. J., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., Heald, C. L., Martin, S. T., Artaxo, P., Garland, R. M., Wollny, A. G., and Pöschl, U.: Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin, *Nature Geoscience*, 2, 402-405, 2009.

Prenni, A. J., DeMott, P. J., Sullivan, A. P., Sullivan, R. C., Kreidenweis, S. M., and Rogers, D. C.: Biomass burning as a potential source for atmospheric ice nuclei: Western wildfires and prescribed burns, *Geophysical Research Letters*, 39, n/a-n/a, 2012.

Pruppacher, H. R., and Klett, J. D.: *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2010.

Rebotier, T. P., and Prather, K. A.: Aerosol time-of-flight mass spectrometry data analysis: a benchmark of clustering algorithms, *Analytica chimica acta*, 585, 38-54, 10.1016/j.aca.2006.12.009, 2007.

Reitz, P.: *Chemical Composition Measurements of Cloud Condensation Nuclei and Ice Nuclei by Aerosol Mass Spectrometry*, PhD thesis, University of Mainz, Germany, 2011.

Rogers, D. C., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., and Chen, Y. L.: Measurements of ice nucleating aerosols during SUCCESS, *Geophysical Research Letters*, 25, 1383-1386, 1998.

Rolph, G. D.: *Real-time Environmental Applications and Display sYstems (READY) Website* (<http://ready.arl.noaa.gov>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2014.

Rolph, G. D.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.art.noaa.gov>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring MD, 2015.

Rosati, B., Wehrle, G., Gysel, M., Zieger, P., Baltensperger, U., and Weingartner, E.: The white-light humidified optical particle spectrometer (WHOPS) - a novel airborne system to characterize aerosol hygroscopicity, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8, 2015.

Rose, D., Gunthe, S. S., Mikhailov, E., Frank, G. P., Dusek, U., Andreae, M. O., and Pöschl, U.: 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1153-1179, 2008.

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., and Pöschl, U.: 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 2817-2836, 2011.

Rosenfeld, D., and Woodley, W. L.: Satellite-inferred impact of aerosols on the microstructure of Thai convective clouds, *Proc. Seventh Scientific Conf. on Weather modification*, Chiang Mai, Thailand, World Meteorological Organization, 17-20, 1999.

Rosenorn, T., Kiss, G., and Bilde, M.: Cloud droplet activation of saccharides and levoglucosan particles, *Atmospheric Environment*, 40, 1794-1802, 2006.

Roth, A.: Untersuchungen von Aerosolpartikeln und Wolkenresidualpartikeln mittels Einzelpartikel-Massenspektrometrie und optischen Methoden, PhD thesis, University of Mainz, Germany, 2014.

Roth, A., Schneider, J., Klimach, T., Mertes, S., van Pinxteren, D., Herrmann, H., and Borrmann, S.: Aerosol properties, source identification, and cloud processing in orographic clouds measured by single particle mass spectrometry on a Central European mountain site during HCCT-2010, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 15, 24419-24472, 2015.

Saathoff, H., Moehler, O., Schurath, U., Kamm, S., Dippel, B., and Mihelcic, D.: The AIDA soot aerosol characterisation campaign 1999, *Journal of Aerosol Science*, 34, 1277-1296, 2003.

Saathoff, H., Naumann, K.-H., Möhler, O., Jonsson, A. M., Hallquist, M., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T. F., Tillmann, R., and Schurath, U.: Temperature dependence of

yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of α -pinene and limonene, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2009.

Schleicher, N. J., Norra, S., Chai, F., Chen, Y., Wang, S., Cen, K., Yu, Y., and Stüben, D.: Temporal variability of trace metal mobility of urban particulate matter from Beijing – A contribution to health impact assessments of aerosols, *Atmospheric Environment*, 45, 7248-7265, 2011.

Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O., and Kirchner, U.: Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *International Journal of Mass Spectrometry*, 258, 37-49, 2006.

Seifert, M., Tiede, R., Schnaiter, M., Linke, C., Möhler, O., Schurath, U., and Ström, J.: Operation and performance of a differential mobility particle sizer and a TSI 3010 condensation particle counter at stratospheric temperatures and pressures, *Journal of Aerosol Science*, 35, 981-993, 2004.

Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.

Shields, L. G., Suess, D. T., and Prather, K. A.: Determination of single particle mass spectral signatures from heavy-duty diesel vehicle emissions for PM_{2.5} source apportionment, *Atmospheric Environment*, 41, 3841-3852, 2007.

Sierau, B., Chang, R. Y. W., Leck, C., Paatero, J., and Lohmann, U.: Single-particle characterization of the high-Arctic summertime aerosol, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 7409-7430, 10.5194/acp-14-7409-2014, 2014.

Silva, P. J., Carlin, R. A., and Prather, K. A.: Single particle analysis of suspended soil dust from Southern California, *Atmospheric Environment*, 34, 1811-1820, 1999a.

Silva, P. J., Liu, D.-Y., Noble, C. A., and Prather, K. A.: Size and Chemical Characterization of Individual Particles Resulting from Biomass Burning of Local Southern California Species, *Environmental Science & Technology*, 33, 3068-3076, 1999b.

Silva, P. J., and Prather, K. A.: Interpretation of Mass Spectra from Organic Compounds in Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Analytic Chemistry*, 72, 3553-3562, 2000.

Slowik, J. G., Stainken, K., Davidovits, P., Williams, L. R., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Rudich, Y., DeCarlo, P. F., and Jimenez, J. L.: Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 2: Application to Combustion-Generated Soot Aerosols as a Function of Fuel Equivalence Ratio, *Aerosol Science and Technology*, 38, 1206-1222, 2004.

Sodeman, D. A., Toner, S. M., and Prather, K. A.: Determination of Single Particle Mass Spectral Signatures from Light-Duty Vehicle Emissions, *Environmental Science and Technology*, 39, 4569-4580, 2005.

Spencer, M. T., and Prather, K. A.: Using ATOFMS to Determine OC/EC Mass Fractions in Particles, *Aerosol Science and Technology*, 40, 585-594, 2006.

Steele, P. T., Tobias, H. J., Fergenson, D. P., Pitesky, M. E., Horn, J. M., Czerwieniec, G. A., Russell, S. C., Lebrilla, C. B., Gard, E. E., and Frank, M.: Laser Power Dependence of Mass Spectral Signatures from Individual Bacterial Spores in Bioaerosol Mass Spectrometry, *Analytical chemistry*, 75, 5480-5487, 2003.

Sullivan, R. C., Petters, M. D., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., Wex, H., Niedermeier, D., Hartmann, S., Clauss, T., Stratmann, F., Reitz, P., Schneider, J., and Sierau, B.: Irreversible loss of ice nucleation active sites in mineral dust particles caused by sulphuric acid condensation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 11471-11487, 2010.

Svenningsson, B., Rissler, J., Swietlicki, E., Mircea, M., Bilde, M., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Zhou, J., Mønster, J., and Rosenørn, T.: Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1937-1952, 2006.

Tenberken-Pötzsch, B., Schwikowski, M., and Gäggeler, H. W.: A method to sample and separate ice crystals and supercooled cloud droplets in mixed phased clouds for subsequent chemical analysis, *Atmospheric Environment*, 34, 3629-3633, 2000.

Tobo, Y., DeMott, P. J., Hill, T. C. J., Prenni, A. J., Swoboda-Colberg, N. G., Franc, G. D., and Kreidenweis, S. M.: Organic matter matters for ice nuclei of agricultural soil origin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 8521-8531, 2014.

Trimborn, A., Hinz, K.-P., and Spengler, B.: Online analysis of atmospheric particles with a transportable laser mass spectrometer during LACE 98, *Journal of Geophysical Research*, 107, 2002.

Twohy, C. H., DeMott, P. J., Pratt, K. A., Subramanian, R., Kok, G. L., Murphy, S. M., Lersch, T., Heymsfield, A. J., Wang, Z., Prather, K. A., and Seinfeld, J. H.: Relationships of Biomass-Burning Aerosols to Ice in Orographic Wave Clouds, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 67, 2437-2450, 2010.

Vochezer, P., Järvinen, E., Wagner, R., Kupiszewski, P., Leisner, T., and Schnaiter, M.: In situ characterization of mixed phase clouds using the Small Ice Detector and Particle Phase Discriminator, submitted to *Atmospheric Measurement Techniques* 2015.

Vogt, R., Kirchner, U., Scheer, V., Hinz, K. P., Trimborn, A., and Spengler, B.: Identification of diesel exhaust particles at an Autobahn, urban and rural location using single-particle mass spectrometry, *Journal of Aerosol Science*, 34, 319-337, 2003.

von Blohn, N., Mitra, S. K., Diehl, K., and Borrmann, S.: The ice nucleating ability of pollen: Part III: New laboratory studies in immersion and contact freezing modes including more pollen types, *Atmospheric Research*, 78, 182-189, 2005.

von der Weiden, S.-L., Drewnick, F., and Borrmann, S.: Particle Loss Calculator - a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2, 479-494, 2009.

Wallace, J. M., and Hobbs, P. V.: *Atmospheric Science: An Introductory Survey*, 2 ed., International Geophysics Series, 92, 2006.

Weinbruch, S., Worringen, A., Ebert, M., Scheuven, D., Kandler, K., Pfeffer, U., and Bruckmann, P.: A quantitative estimation of the exhaust, abrasion and resuspension components of particulate traffic emissions using electron microscopy, *Atmospheric Environment*, 99, 175-182, 2014.

Weingartner, E., Nyeki, S., and Baltensperger, U.: Seasonal and diurnal variation of aerosol size distributions ($10 < D < 750$ nm) at a high-alpine site (Jungfraujoch 3580 m asl), *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 26809-26820, 1999.

Wilson, T. W., Ladino, L. A., Alpert, P. A., Breckels, M. N., Brooks, I. M., Browse, J., Burrows, S. M., Carslaw, K. S., Huffman, J. A., Judd, C., Kilhau, W. P., Mason, R. H., McFiggans, G., Miller, L. A., Najera, J. J., Polishchuk, E., Rae, S., Schiller, C. L., Si, M., Temprado, J. V., Whale, T. F., Wong, J. P., Wurl, O., Yakobi-Hancock, J. D., Abbatt, J. P., Aller, J. Y., Bertram, A. K., Knopf, D. A., and Murray, B. J.: A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles, *Nature*, 525, 234-238, 2015.

Wise, M. E., Baustian, K. J., Koop, T., Freedman, M. A., Jensen, E. J., and Tolbert, M. A.: Depositional ice nucleation onto crystalline hydrated NaCl particles: a new mechanism for ice formation in the troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1121-1134, 2012.

Worringen, A., Kandler, K., Benker, N., Dirsch, T., Mertes, S., Schenk, L., Kästner, U., Frank, F., Nillius, B., Bundke, U., Rose, D., Curtius, J., Kupiszewski, P., Weingartner, E., Vochezer, P., Schneider, J., Schmidt, S., Weinbruch, S., and Ebert, M.: Single-particle characterization of ice-nucleating particles and ice particle residuals sampled by three different techniques, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 4161-4178, 2015.

Zelenyuk, A., Cai, Y., and Imre, D.: From Agglomerates of Spheres to Irregularly Shaped Particles: Determination of Dynamic Shape Factors from Measurements of

Mobility and Vacuum Aerodynamic Diameters, *Aerosol Science and Technology*, 40, 197-217, 2006.

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

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., and Worsnop, D. R.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophysical Research Letters*, 34, n/a-n/a, 2007.

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen

Augustin-Bauditz, S., Wex, H., Denjean, C., Hartmann, S., Schneider, J., **Schmidt, S.**, Ebert, M., and Startmann, F.: The immersion freezing behavior of mineral dust particles mixed with biological substances, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2015.

Schenk, L. P., Mertes, S., Kästner, U., Frank, F., Rose, D., Nillius, B., Bundke, U., **Schmidt, S.**, Schneider, J., Worringen, A., Kandler, K., Ebert, M., Curtius, J., and Startmann, F.: Characterization of an ice nucleating particle measurement system based on counterflow virtual impactor technique and first results, *Atmospheric Measurements Technique Discussion*, 2014.

Schmidt, S., Schneider, J., Klimach, T., Mertes, S., Schenk, L. P., Curtius, J., Kupiszewski, P., Hammer, E., Vochezer, P., Lloyd, G., Ebert, M., Kandler, K., Weinbruch, S., and Borrmann, S.: In-situ submicron particle composition analysis of ice residuals from mountain-top mixed-phase clouds in Central Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2015.

Worringen, A., Kandler, K., Benker, N., Dirsch, T., Mertes, S., Schenk, L., Kästner, U., Frank, F., Nillius, B., Bundke, U., Rose, D., Curtius, J., Kupiszewski, P., Weingartner, E., Vochezer, P., Schneider, J., **Schmidt, S.**, Weinbruch, S., and Ebert, M.: Single-particle characterization of ice-nucleating particles and ice particle residuals sampled by three different techniques, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 4161-4178, 2015.

Konferenzbeiträge

S. Schmidt, J. Schneider, T. Klimach, S. Mertes, L. Schenk and S. Borrmann, Single particle analysis of cloud residuals sampled at the research station Schneefernerhaus (2650 m) during ACRIDICON Zugspitze 2012, Posterpräsentation auf der European Aerosol Conference (EAC), Prag ,2013

S. Schmidt, J. Schneider, T. Klimach, S. Mertes, L. Schenk, U. Kästner, F. Stratmann, J. Curtius, P. Kupiszewski, E. Weingartner, E. Hammer, P. Vochezer, M. Schnaiter and S. Borrmann, In-situ single particle composition analysis of ice residuals in mixed-phase clouds during INUIT-JFJ 2013, Posterpräsentation auf der European Aerosol Conference (EAC), Prag, 2013

S. Schmidt, J. Schneider, T. Klimach, S. Mertes, L. Schnek, U. Kästner, F. Stratmann, J. Curtius, P. Kupiszewski, E. Weingartner, E. Hammer, P. Vochezer, M. Schnaiter, S. Borrmann, In-situ single particle composition analysis of ice residuals in mixed-phase clouds during INUIT-JFJ2013, Posterpräsentation auf der European Geoscience Union (EGU) Konferenz, Wien, 2014

S. Schmidt, J. Schneider, T. Klimach, S. Mertes, L. Schenk, U. Kästner, F. Stratmann, J. Curtius and S. Borrmann, In-situ single particle composition analysis of ice residuals in mixed-phase clouds during INUIT-JFJ, Posterpräsentation auf dem VDI/DECHEMA/GDCh Expert Forum on Atmospheric Chemistry – Tropospheric Aerosols, Berlin, 2015