

WEITERENTWICKLUNG EINES  
EINZELPARTIKEL-MASSENSPEKTROMETERS UND  
DESSEN ANWENDUNG AUF AEROSOLPARTIKEL,  
EISKEIME UND EISPARTIKELRESIDUEN IN DER  
FREIEN TROPOSPHÄRE

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

HANS-CHRISTIAN CLEMEN

geb. in Schmalkalden

Mainz, den 11. Januar 2022

1. Berichtstatter: PD Dr. Johannes Schneider

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 08.06.2022

## ABSTRACT

---

This work intends to contribute to a better understanding of atmospheric ice formation by providing chemical analyses on the composition of ice nucleating particles (INPs) and the residuals contained in ice particles (IPRs). In the temperature range from 0°C to -38°C, INPs are the prerequisite for ice particle formation, and only a small fraction of aerosol particles function as INPs. To find out which aerosol particles these are, INPs and IPRs were analyzed for their chemical components using the single particle mass spectrometer ALABAMA. For this purpose, ground-based aerosol and cloud measurements were carried out at the high altitude research station Jungfraujoch (JFJ). From the analyses, increased correlations with the INP number concentration were found in particular for ions containing sodium, calcium, silicon, chlorine and carbon. These potentially INP-relevant substances were attributed to mineral dust, sea salt particles, and elemental carbon (EC), thus potentially influencing ice particle formation at the JFJ. Particle transport simulations were used to locate the mineral dust and EC type sources in Africa. The analysis of the IPRs revealed that mineral dust and sea salt particles also dominated the composition of the IPR population at JFJ, which is consistent with the conclusions from the INP analyses. Another finding from the IPR analyses arises from the evidence of secondary ice formation, with the sea salt type phasically dominating the IPR population during such cloud periods. In addition, because the ALABAMA did not originally achieve the high measurement efficiency needed for INP measurements, the instrument design was modified as part of this work. With the development of a new aerodynamic lens system (ALS), the implementation of a delayed ion extraction (DIE), and an additional electric shielding (ES), the detection efficiency, the detectable particle size range, and the hit rate of the ALABAMA were significantly improved. The new ALS extends the detectable particle size range, especially in the supermicrometer range (50 %: 230 nm - 3240 nm). By using the DIE and the ES, the hit rate for charged small particles could be significantly improved. In addition, the DIE leads to an increased ion yield of the ion extraction process, which in turn results in a larger effective width of the ablation laser beam and thus hit rates of nearly 100 % are achievable for PSL particles in the size range from 350 nm to 2000 nm.



## ZUSAMMENFASSUNG

---

Diese Arbeit beabsichtigt zu einem besseren Verständnis über die atmosphärische Eisbildung beizutragen, indem sie chemische Analysen über die Zusammensetzung von eisbildenden Aerosolpartikeln (INPs) und den in Eispartikeln enthaltenen Residuen (IPR) liefert. Im Temperaturbereich von 0°C bis -38°C sind INPs die Voraussetzung zur Bildung von Eispartikeln, wobei nur ein kleiner Teil der Aerosolpartikel als INP fungiert. Um herauszufinden, welche Aerosolpartikel das sind, wurden INPs und IPRs mit dem Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA auf ihre chemischen Komponenten hin untersucht. Dafür wurden bodengestützte Aerosol- und Wolkenmessungen auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch (JFJ) durchgeführt. Aus den Analysen ergaben sich insbesondere für natrium-, calcium-, silizium-, chlor- und kohlenstoffhaltige Ionen erhöhte Korrelationen mit der INP-Anzahlkonzentration. Diese potenziell INP-relevanten Substanzen wurden auf Mineralstaub, Seesalzpartikel und elementaren Kohlenstoff (EC) zurückgeführt, womit diese einen möglichen Einfluss auf die Eispartikelbildung am JFJ haben. Anhand von Partikeltransportsimulationen konnten die Quellen des Mineralstaub und EC-Typs in Afrika lokalisiert werden. Die Analyse der IPRs ergab, dass Mineralstaub und Seesalzpartikel auch die Zusammensetzung der IPR-Population am JFJ dominierten, was im Einklang mit den Schlussfolgerungen aus den INP-Analysen steht. Eine weitere Erkenntnis aus den IPR-Analysen ergibt sich aufgrund des Anzeichens sekundärer Eisbildung, wobei der Seesalz-Typ die IPR-Population während solcher Wolkenperioden phasenweise dominierte. Da das ALABAMA ursprünglich nicht die benötigte hohe Messeffizienz für INP-Messungen erreichte, wurde zudem das Instrumentendesign im Rahmen dieser Arbeit modifiziert. Mit der Entwicklung eines neuen aerodynamischen Linsensystems (ALS), der Implementierung einer zeitverzögerten Ionenextraktion (DIE) und einer zusätzlichen elektrischen Abschirmung (ES) wurde die Detektionseffizienz, der detektierbare Partikelgrößenbereich und die Trefferquote des ALABAMA erheblich verbessert. Das neue ALS erweitert den detektierbaren Partikelgrößenbereich insbesondere im Supermikrometer-Bereich (50 %: 230 nm - 3240 nm). Durch die Anwendung der DIE und der ES konnte die Trefferquote für geladene kleine Partikel deutlich verbessert werden. Darüber hinaus führt die DIE zu einer erhöhten Ionenausbeute des Ionenextraktionsprozesses, was wiederum in einer größeren effektiven Breite des Ablationslaserstrahls resultiert und so Trefferquoten von nahezu 100 % für PSL-Partikel im Größenbereich von 350 nm bis 2000 nm erreichbar sind.



# INHALTSVERZEICHNIS

---

1	EINLEITUNG	1
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Aktueller Stand des Wissens . . . . .	3
1.2.1	Bildungsprozesse und Quellen atmosphärischer Aerosolpartikel . . . . .	3
1.2.2	Primäre und sekundäre Eisbildung . . . . .	7
1.2.3	Chemische Komponenten von Eiskeimen und Eispartikelresiduen . . . . .	9
1.2.4	Die Messeffizienz von Einzelpartikel-Massenspektrometern als ein limitierender Faktor für die chemischen Analysen von Eiskeimen und Eispartikelresiduen . . . . .	12
1.2.5	Definition der verwendeten Partikeldurchmesser . . . . .	14
1.3	Ziele und Aufbau dieser Arbeit . . . . .	16
2	FUNKTIONSWEISE UND DATENPROZESSIERUNG DES ALABAMA	19
2.1	Funktionsweise des ALABAMA . . . . .	19
2.2	Datenprozessierung mit CRISP . . . . .	22
2.3	Methodenentwicklung zur Dateninterpretation . . . . .	27
3	WEITERENTWICKLUNG DES ALABAMA	33
3.1	Modifizierte ALABAMA-Komponenten . . . . .	33
3.1.1	Entwicklung eines neuen aerodynamischen Linsensystems	33
3.1.1.1	Druck geregelter Einlass und Luftdiffusor . . . . .	33
3.1.1.2	Aerodynamische Linse . . . . .	36
3.1.1.3	ALS-Halterung . . . . .	38
3.1.2	Zeitverzögerte Ionenextraktion und elektrische Abschirmung . . . . .	39
3.1.2.1	Ablenkung geladener Partikel im Ionenextraktionsfeld . . . . .	40
3.1.2.2	Zeitverzögerte Ionenextraktion . . . . .	42
3.1.2.3	Elektrische Abschirmung . . . . .	44
3.2	Charakterisierung der Modifikationen . . . . .	44
3.2.1	Konfiguration der Experimente . . . . .	45
3.2.1.1	Partikelproben . . . . .	45
3.2.1.2	Labormessaufbau zu den Charakterisierungsmessungen . . . . .	45
3.2.1.3	Labormessaufbau zu den INP-Messungen . . . . .	46

3.2.2	Methoden zur Charakterisierung des aerodynamischen Linsensystems (ALS) . . . . .	47
3.2.2.1	Definition der Partikel-Detektionseffizienz . . .	47
3.2.2.2	Partikelstrahlscan durch die Detektionslaser mittels der Linsenscan-Methode . . . . .	49
3.2.3	Ergebnisse der Charakterisierung des aerodynamischen Linsensystems . . . . .	53
3.2.3.1	Größenaufgelöste Detektionseffizienzen an der optimalen, festen ALS-Position . . . . .	53
3.2.3.2	Größenaufgelöste Partikelstrahlbreiten unter Anwendung der Linsenscan-Methode . . . . .	57
3.2.3.3	Größenaufgelöste effektive Breite der Detektionslaser unter Anwendung der Linsenscan-Methode . . . . .	59
3.2.3.4	Vergleich der Partikelstrahldivergenzen unterschiedlicher aerodynamischer Linsensysteme . .	60
3.2.4	Methoden zur Charakterisierung der zeitverzögerten Ionenextraktion und der elektrischen Abschirmung . . . . .	62
3.2.5	Ergebnisse der Charakterisierung der zeitverzögerten Ionenextraktion und der elektrischen Abschirmung . . . . .	64
3.2.5.1	Einfluss der Partikelladung auf die Trefferquote bei nicht vorhandener elektrischer Abschirmung und unter Anwendung einer festen ALS-Position . . . . .	64
3.2.5.2	Einfluss der Partikelgröße und -ladung auf die Trefferquote unter Anwendung einer festen ALS-Position . . . . .	66
3.2.5.3	Einfluss der Partikelgröße auf die Ablenkung geladener Partikel unter Anwendung der Linsenscan-Methode . . . . .	68
3.2.5.4	Einfluss der Ionenextraktionsfeld-Konfiguration auf die effektive Breite des Ablationslaserstrahls unter Anwendung der Linsenscan-Methode . . .	69
3.2.5.5	Einfluss der Ionenextraktionsfeld-Konfiguration auf die Charakteristik der Massenspektren, unter Anwendung der Linsenscan-Methode . . . . .	71
3.2.5.6	Vergleich der partikelgrößenabhängigen Trefferquote an einer festen ALS-Position . . . . .	74
3.3	Anwendung der Geräte-Modifikationen auf Eiskeime . . . . .	76
3.4	Zusammenfassung der Gerätemodifizierung . . . . .	79
4	AEROSOL-, INP- UND IPR-KOMPOSITIONSANALYSEN	81

4.1	Übersicht und Zielstellung der INUIT-JFJ/CLACE-Kampagne 2017 . . . . .	81
4.2	Messaufbau und Instrumentierung . . . . .	83
4.2.1	GAW-Messtation für meteorologische Parameter . . . . .	83
4.2.2	Übersicht der Instrumentierung während INUIT-JFJ . . . . .	85
4.2.3	Gesamtaerosolpartikeleinlass . . . . .	85
4.2.4	Eisselektiver Einlass - Ice-CVI . . . . .	87
4.2.5	Der Eiskeimzähler – HINC . . . . .	89
4.2.6	Vergleich der Einzelpartikel-Massenspektrometer – LAAP- TOF und ALABAMA . . . . .	90
4.2.7	Weitere Instrumentierung . . . . .	91
4.2.7.1	AMS . . . . .	91
4.2.7.2	CDP/Wolkenphasen . . . . .	92
4.2.7.3	Radon . . . . .	92
4.2.7.4	Integrierter Wasserdampfgehalt . . . . .	93
4.2.7.5	Interstitieller Aerosoleinlass . . . . .	94
4.3	Meteorologische Bedingungen am Jungfraujoch . . . . .	94
4.4	Atmosphärische Transportmodelle . . . . .	97
4.4.1	Atmosphärische Transportmodelle . . . . .	98
4.4.1.1	HYSPLIT-Trajektorienmodell . . . . .	98
4.4.1.2	HYSPLIT kombiniert mit globaler Landbede- ckungskarte . . . . .	100
4.4.1.3	FLEXPART-Partikeltransportmodell . . . . .	103
4.4.2	Luftmassencharakteristik während INUIT-JFJ 2017 . . . . .	105
4.5	Aerosolpartikelanalysen am Aerosoleinlass . . . . .	109
4.5.1	Allgemeine Partikelzusammensetzung . . . . .	109
4.5.2	Partikelgruppencharakteristik und Identifizierung poten- zieller Quellen in der planetaren Grenzschicht und der freien Troposphäre . . . . .	111
4.5.3	Partikelgruppencharakteristik lokaler Emissionen . . . . .	124
4.5.4	Zeitlicher Verlauf und Größenverteilung der Partikelan- zahlfraktionen . . . . .	127
4.5.5	Partikelanzahlfraktionen in Abhängigkeit weiterer Para- meter . . . . .	130
4.5.5.1	Chemisch aufgelöste Aerosolmassenkonzentration	131
4.5.5.2	Temperatur, Langwellige Einstrahlung, Wind- richtung, Radon-, O <sub>3</sub> - und CO-Konzentration . . . . .	133
4.5.5.3	Ferntransport und potenzielle Quellregionen . . . . .	136
4.6	Eiskeimanalysen am Aerosoleinlass . . . . .	137
4.6.1	Analysemethode . . . . .	138
4.6.2	Ergebnisse der Eiskeimanalysen . . . . .	140

4.6.2.1	Anwendung der Korrelationsmethode auf die Eiskeim-Variablen $n_s$ und $[\text{INP}]_{-31}$ . . . . .	140
4.6.2.2	Potenziell Eiskeim-relevante Ionen . . . . .	143
4.6.3	Ferntransportanalysen von Eiskeimen unter Anwendung von FLEXPART . . . . .	148
4.6.3.1	Einfluss von Wüsten und marinen Regionen auf $[\text{INP}]_{-31}$ und $n_s$ am JFJ . . . . .	148
4.6.3.2	Vergleich von Partikelferntransporten und Partikelzusammensetzung am JFJ . . . . .	149
4.7	Eispartikelresiduen-Analysen am Ice-CVI . . . . .	154
4.7.1	Charakterisierung von Mischphasenwolken anhand Anzahl und Größenverteilung von Eispartikelresiduen . . . . .	154
4.7.2	Methode der Eispartikelresiduen-Analyse . . . . .	156
4.7.3	Ergebnisse der Eispartikelresiduen-Analysen . . . . .	156
4.7.3.1	Chemische Komponenten der Eispartikelresiduen	156
4.7.3.2	Vergleich der chemischen Komponenten von Eispartikelresiduen und Aerosolpartikeln . . . . .	160
4.7.3.3	Physikalisch-chemische Eigenschaften von Eispartikelresiduen in Abhängigkeit der Wolkencharakteristik . . . . .	166
4.7.3.4	Physikalisch-chemische Eigenschaften von Eispartikelresiduen in Abhängigkeit der Windrichtung	168
4.7.3.5	Zeitliche Entwicklung der Eispartikelresiduen- und Aerosolpartikelcharakteristik während einer Wolkenphase . . . . .	171
4.7.3.6	Temperaturabhängigkeit der Eisnukleation von biologischen Materialien . . . . .	175
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	177
A	ERGÄNZENDE INFORMATIONEN ZU KAPITEL 2 UND 3	185
A.1	Partikelgrößen-Kalibrierung . . . . .	185
A.2	Berechnungen mit dem <i>Aerosol Lens Calculator</i> . . . . .	186
A.3	Ablenkung geladener Partikel im E-Feld . . . . .	188
A.4	Bestimmung der Natriumchlorid-Partikelform . . . . .	189
A.5	Bestimmung der Partikeldetektionseffizienz . . . . .	190
A.6	„Cross-Talking“ . . . . .	191
A.7	Motorschrittweite bei Verkippung des ALS . . . . .	192
A.8	Partikeldetektionsrate . . . . .	192
A.9	Vergleich zweier aerodynamischer Linsen . . . . .	193
A.10	Korrektur mehrfach geladener Partikel . . . . .	196
A.11	Charakterisierung der Massenspektren . . . . .	196
A.12	Reproduzierbarkeit von Massenspektren . . . . .	198

A.13 Analyse der INP-Massenspektren . . . . .	198
A.14 Bestimmung der Unsicherheiten . . . . .	202
A.14.1 Unsicherheiten der Detektionseffizienz . . . . .	202
A.14.2 Unsicherheiten der Flussbestimmung . . . . .	203
A.14.3 Unsicherheiten der Trefferquote . . . . .	203
A.14.4 Unsicherheiten der Partikelstrahldivergenz . . . . .	204
B ERGÄNZENDE INFORMATIONEN ZU KAPITEL 4	205
LITERATURVERZEICHNIS	231
Abbildungsverzeichnis	267
Tabellenverzeichnis	274
Akronyme	275
Physikalische Symbole	278
Publikationsliste	285
Beiträge zu dieser Arbeit	289
Danksagung	293
Curriculum Vitae	297



## EINLEITUNG

---

### 1.1 MOTIVATION

Atmosphärische Eispartikel nehmen eine bedeutende Rolle in Hinblick auf die Strahlungseigenschaften und Lebensdauer von Mischphasen- und Eiswolken ein und beeinflussen so den globalen Strahlungsantrieb (z.B. Cantrell und Heymsfield, 2005; Kanji et al., 2017). Aber was sind die Prozesse und die Voraussetzungen, die zur Bildung von Eis in der Atmosphäre führen? Diese Frage konnte bisher nicht endgültig geklärt werden (Cantrell und Heymsfield, 2005; Gettelman et al., 2012; Korolev und Leisner, 2020). Es ist grundsätzlich bekannt, dass primäre Eispartikel durch das Gefrieren von unterkühlten Wassertröpfchen (homogen) oder unter Anwesenheit eines als Eiskeim fungierenden Aerosolpartikels (INP<sup>1</sup>, heterogen) gebildet werden können, was wiederum als Eiskernung bezeichnet wird. Die homogene Eiskernung findet unterhalb von  $-38\text{ °C}$  statt und ist somit der maßgebliche Bildungsprozess für Zirruswolken (Heymsfield und Miloshevich, 1993; Heymsfield et al., 2017). Die heterogene Eiskernung findet hauptsächlich zwischen  $0\text{ °C}$  und  $-38\text{ °C}$  statt und trägt damit wesentlich zur Eisphase in Mischphasenwolken bei (Hoose und Möhler, 2012; Kanji et al., 2017; Heymsfield et al., 2017). Im Gegensatz zur primären Eisbildung bedarf es bei der sekundären Eisbildung bereits vorhandener Eispartikel, die wiederum mit Wolkenströpfchen und anderen Eispartikeln wechselwirken (z.B. kollidieren). Die dabei freigesetzten Eisbruchstücke können unter Umständen zu einem Eismultiplikationsprozess führen (Korolev und Leisner, 2020). Zwar können sekundäre Bildungsprozesse die Eispartikelkonzentration im Temperaturbereich der Mischphasenwolken mitunter dominieren (Korolev und Leisner, 2020), dennoch bedarf es für die Eispartikelbildung des initialen Vorhandenseins von INPs. Trotz ihres wesentlichen Beitrages zur Wolkenbildung nehmen die INPs nur einen relativ kleinen Anteil an der Gesamtanzahl aller atmosphärischen Aerosolpartikel ein. Um zu verstehen, wie die Eiskernung ausgelöst wird, ist ein besseres Verständnis darüber notwendig welche Aerosolpartikel überhaupt als INP fungieren können und was deren physikalischen und chemischen Besonderheiten sind. Um diese Frage zu beantworten, wurde im Rahmen der Forschergruppe INUIT (Ice Nuclei research UnIT<sup>2</sup>) das Einzelpartikel-Massenspektrometer Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass spectrometry

---

1 INP = ice nucleating particle

2 <https://www.ice-nuclei.de/the-inuit-project/>, zuletzt abgerufen am 29.12.2021

ter (ALABAMA) verwendet, welches sowohl die chemischen Komponenten als auch die Größe von Aerosolpartikeln<sup>3</sup> im Größenbereich zwischen etwa 0,1  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$  messen kann. Für eine direkte Analyse von INPs mit einem Einzelpartikel-Massenspektrometer (SPMS, engl. Single Particle Mass Spectrometer) gibt es im Prinzip zwei Vorgehensweisen. Zum Einen kann das SPMS in Kombination mit einem Instrument zum Auslösen der Eiskernbildung und einem weiteren zum Selektieren der Eispartikel betrieben werden. Der Vorteil einer solchen Gerätekombination ist der mögliche Einsatz im Labor unter Anwendung von Testpartikeln. Allerdings sind solche Messungen bei Verwendung reiner Partikelsubstanzen nur bedingt repräsentativ für die Eiskernbildung in der Atmosphäre. Die zweite Vorgehensweise ist die direkte Selektion von Eispartikeln aus Wolken und der anschließenden Analyse der Eispartikelresiduen (IPRs - engl. Ice Particle Residuals, nach dem Sublimieren des Eises). Dadurch können die INPs analysiert werden, die unter atmosphärischen Bedingungen aktiviert worden sind. Für die Selektion von Eispartikeln aus Mischphasenwolken bedarf es eines entsprechenden Einlasssystems, welches es bisher nur für bodenbetriebene Messungen gibt und dessen Einsatz vor allem von der Häufigkeit der Wolkenpräsenz und der Temperatur vor Ort abhängt. Unabhängig der Vorgehensweise erwiesen sich die geringen atmosphärischen Anzahlkonzentrationen der INPs und IPRs, sowie die mitunter erheblichen Instrumentenlimitierungen bei früheren Messungen<sup>4</sup> als eine anspruchsvolle Herausforderung. Insbesondere das ALABAMA offenbarte bei solchen Messungen erhebliche Probleme mit der Partikelzählstatistik und der Trefferquote der INPs und IPRs. Dies äußerte sich durch eine signifikante Abnahme der Trefferquote bei Messungen atmosphärischer INPs, im Vergleich zu Messungen nichtaktivierter atmosphärischer Aerosolpartikel<sup>5</sup>. So sank die Trefferquote von typischen Werten um 10 % - 20 % (u.a. auch bei Köllner (2020) und Schneider et al. (2021) beobachtet) auf 0 % - 2 % (eigene Beobachtungen). Die Optimierung des ALABAMA ist eine unterstützende Motivation, um das Wissen über die chemische Zusammensetzung von Aerosolpartikeln, INPs und IPRs zu erweitern und somit ein besseres Verständnis für die Wechselwirkungen zwischen Aerosolpartikeln und Strahlung bzw. Aerosolpartikeln und Wolken zu erlangen.

---

3 Aerosolpartikelgrößen erstrecken sich über mehrere Größenordnungen. Nukleations- und Aitkenmode sind definiert als Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 0,01  $\mu\text{m}$  bzw. zwischen 0,01  $\mu\text{m}$  und 0,1  $\mu\text{m}$ . Die Akkumulationsmode wird aus Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 0,1  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$  bestimmt. Die Grob-/Dispersionsmode umfasst Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 1  $\mu\text{m}$  (Wendisch und Brenguier, 2013).

4 unveröffentlichte Daten der INUIT-Zypern-Kampagne 2016

5 ohne die vorherige Eisaktivierung und Eispartikelselektion

## 1.2 AKTUELLER STAND DES WISSENS ÜBER AEROSOLPARTIKEL, EISKEIME, EISPARTIKELRESIDUEN UND MESSMETHODEN

### 1.2.1 *Bildungsprozesse und Quellen atmosphärischer Aerosolpartikel*

Dieses Kapitel gibt eine kurze Übersicht über die Bildungsprozesse und Quellen atmosphärischer Aerosolpartikel. Als Aerosolpartikel werden all diejenigen in der Atmosphäre suspendierten festen und flüssigen Partikel in einem Größenbereich von etwa  $0,01\ \mu\text{m}$  bis etwa  $100\ \mu\text{m}$  verstanden, die keine Eispartikel oder Wolkentröpfchen sind und somit nicht zu einem wesentlichen Teil aus Wasser bestehen (Hinds, 1999; Curtius, 2006; Tomasi und Lupi, 2016). Aerosolpartikel werden anhand ihrer Entstehung nach primären (Bulk-to-particle conversion) und sekundären Partikeln (Gas-to-particle conversion) unterschieden, darüber hinaus könnte auch eine weitere Unterscheidung nach Partikeln aus Verbrennungsprozessen vorgenommen werden (Tomasi und Lupi, 2016).

1) Als primär gebildete Aerosolpartikel werden diejenigen verstanden die direkt in die Atmosphäre emittiert werden, unabhängig davon, ob diese Partikel aus natürlichen oder anthropogenen Quellen entstammen (Curtius, 2006). Der Eintrag der Partikel in die Atmosphäre erfolgt dabei insbesondere durch mechanische oder thermische Prozesse. Als mechanischer Prozess kann unter anderen das durch Winde verursachte Aufwirbeln der Partikel von der Erdoberfläche verstanden werden, bei dem ein ausreichend großer Impuls auf die Partikel übertragen werden muss, um diese von der Erdoberfläche loszulösen. Die Anzahl und Art der emittierten Partikel hängt hierbei von der Erdoberflächenbeschaffenheit, wie z.B. der Oberflächenrauigkeit, der vorhandenen Partikelgrößen und der Bodenfeuchtigkeit ab (Tomasi und Lupi, 2016). Primäre Aerosolpartikel natürlichen bzw. anthropogenen Ursprungs sind beispielsweise:

#### Mineralstaub und Bodenstaub

Mineralische Staubpartikel stellen aufgrund ihrer großflächigen Quellgebiete und den hohen atmosphärischen Emissionsraten<sup>6</sup> von teilweise weit mehr als  $1000\ \text{Tg}\ \text{Jahr}^{-1}$  einen wichtigen Vertreter natürlicher Aerosolpartikel in der Atmosphäre dar (z.B. Tomasi und Lupi, 2016; Kanji et al., 2017). Die typischen Quellen von Mineral- und Bodenstaub sind vor allem Wüsten und Vulkaneruptionen bzw. landwirtschaftlich genutzte Flächen (Ackerland), womit diese Quellgebiete zusammengefasst etwa ein Drittel der gesamten globalen Landfläche ausmachen (Tomasi und Lupi, 2016; Kanji et al., 2017). Insbesondere durch die landwirtschaftlichen Nutzflächen besitzt ein Großteil der atmosphärischen Staubpartikel einen anthropogenen Ursprung, wobei Schätzungen sogar von

<sup>6</sup> Partikelgrößenbereich:  $0,1\ \mu\text{m}$  bis  $10\ \mu\text{m}$

bis zu 50 % anthropogen bedingter Staubemission ausgehen (Tegen und Fung, 1995).

#### Biologische Partikel

Als primäre, biologische Aerosolpartikel sind all diejenigen Partikel zu verstehen, die von lebenden Organismen und allen Variationen von Lebensformen entstammen (Matthias-Maser und Jaenicke, 1995). Dazu zählen beispielsweise, unabhängig ob totes oder lebendiges Material, Bruchstücke von Bakterien, Pilzsporen, Pollen, Algen, Plankton, Teilchen von Farnen und Moosen, Biopolymere (z.B. DNA), Chitin, Zellulose, Proteine und andere Kohlenhydrate, außerdem Pflanzen-Bruchstücke, menschliche und tierische Hautzellen, Teile von Insekten und Abfallprodukte aus Biomasse (z.B. Matthias-Maser et al., 2000; Jaenicke et al., 2007; Després et al., 2012). Ihre Partikelformen und -größen unterscheiden sich zum Teil erheblich voneinander, so dass bspw. Pilzsporen überwiegend zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $20\ \mu\text{m}$  vorzufinden sind und Bakterien, Viren und Algen vor allem unterhalb von  $1\ \mu\text{m}$  (Tomasi und Lupi, 2016). Der Gesamteintrag primärer biologischer Aerosolpartikel (Pollen, Pilzsporen und Bakterien) in die Atmosphäre liegt schätzungsweise zwischen  $<10$  und  $300\ \text{Tg Jahr}^{-1}$  (Hoose et al., 2010).

#### Seesalzpartikel

Seesalzpartikel nehmen aufgrund ihrer großflächigen Quellgebiete und den hohen atmosphärischen Emissionsraten von  $3000\ \text{Tg Jahr}^{-1}$  bis  $20000\ \text{Tg Jahr}^{-1}$  einen nicht unwesentlichen Anteil der primär emittierten Partikeltypen in der Atmosphäre ein, vor allem in marinen Regionen (Tomasi und Lupi, 2016). Die Größe der emittierten Seesalzpartikel variiert zwischen etwa  $0,05\ \mu\text{m}$  und  $10\ \mu\text{m}$  und hängt unter anderem von ihren Bildungsprozessen ab (Tomasi und Lupi, 2016). So wird ein Großteil der Seesalzpartikel durch das Zerplatzen von Luftblasen an der Meeres-Luft-Grenzfläche gebildet (Tomasi und Lupi, 2016). Solche Luftblasen werden vor allem im Zusammenhang mit der Schaumbildung an der Meeresoberfläche gebracht, was häufig in Folge erhöhter Luftgeschwindigkeit über der Meeresoberfläche und dem Wellenbrechen beobachtet werden kann (Tomasi und Lupi, 2016). Beim Zerplatzen der Luftblasen an der marinen Oberfläche werden dann sogenannte Filmtropfen oder Jettropfen in die Luft geschleudert (Tomasi und Lupi, 2016; Wang et al., 2017). Nach dem Abtrocknen der Tropfen bleiben die Seesalzpartikel übrig, welche hauptsächlich aus Natriumchlorid bestehen, aber auch Spuren von Magnesium, Calcium und Kalium aufweisen können (Tomasi und Lupi, 2016). Beim Zerplatzen der Luftblasen an der Meeresoberfläche wird in der Regel auch organisches Material aus der marinen Mikrogrenzschicht der Meeresoberfläche (sea surface layer) freigesetzt, welches wiederum in den Tröpfchen und nach dem Abtrocknen auch in

den Seesalzpartikeln enthalten sein kann (Middlebrook et al., 1998; Tomasi und Lupi, 2016; Wang et al., 2017). Aus den Filmtropfen resultieren hauptsächlich Seesalzpartikel kleiner als  $1\ \mu\text{m}$  und aus den Jettropfen Partikel größer als  $1\ \mu\text{m}$  (Tomasi und Lupi, 2016). Während des atmosphärischen Aufenthalts können Prozesse zu einer sogenannten Alterung (atmosphärische Prozessierung) der Seesalzpartikel führen und so ihre chemische Zusammensetzung ändern. Von besonderer Bedeutung ist die Reaktion von  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NaCl}$ , wobei ein  $\text{NO}_3$ -Ion ein  $\text{Cl}$ -Ion ersetzen kann und es zur Bildung von  $\text{NaNO}_3$  kommt, sowie die Bildung von Sulfat durch die Aufnahme und Reaktion von  $\text{SO}_2$  in der wässrigen Phase der Seesalzpartikel.

Neben den zuvor genannten Partikeln, deren Quellen sich alle im Bereich der Erdoberfläche befinden, gibt es auch Aerosolpartikel die einen extraterrestrischen Ursprung haben. So können bspw. Meteoriten beim Eintritt in die Erdatmosphäre auseinanderbrechen und meteoritische Fragmente in die Atmosphäre emittiert werden, wobei die nicht ablatierten Fragmente vermutlich Größen im Nanometerbereich besitzen (z.B. Murphy et al., 2014; Subasinghe et al., 2016; Schneider et al., 2021).

Zu den überwiegend aus anthropogenen Quellen stammenden primären Aerosolpartikeln zählen z.B. Ruß, Partikel aus Biomasseverbrennung und industriebedingte Staubemissionen (inkl. Verkehrs- und Transportemissionen, Kohle- und Kraftstoffverbrennung, Zementherstellung, Metallurgie, Müllverbrennung) (Tomasi und Lupi, 2016). Die Schätzungen der jährlichen Emissionen an industriebedingten Staubs gehen im Mittel von etwa  $100\ \text{Tg}\ \text{Jahr}^{-1}$  ( $> 1\ \mu\text{m}$ ), die an Rußpartikeln von etwa  $8$  bis  $14\ \text{Tg}\ \text{Jahr}^{-1}$  und die an Partikeln aus Biomasseverbrennung von etwa  $26$  bis  $70\ \text{Tg}\ \text{Jahr}^{-1}$  aus (Tomasi und Lupi, 2016, und die darin enthaltenen Referenzen).

2) Als sekundär gebildete Aerosolpartikel werden all diejenigen Partikel verstanden, die erst in der Atmosphäre aus der Gasphase heraus gebildet werden (z.B. Curtius, 2006). Zu Beginn des Bildungsprozesses kommt es in Folge chemischer Reaktionen, z.B. unter Beteiligung von Wasser und des Hydroxyl-Radikals (OH-Radikal), zu einer Umwandlung relativ flüchtiger Gase (z.B. Schwefeldioxid,  $\text{SO}_2$ ) zu schwerflüchtigeren Gasen (z.B. Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), wodurch sich anschließend Molekül-Cluster bilden können (Curtius, 2006). Durch Kondensation weiterer Substanzen auf der Oberfläche der Molekül-Cluster und ein damit einhergehendes Anwachsen über den kritischen Cluster-Radius ( $\sim 1\ \text{nm}$ ) hinaus, kommt es zur Ausbildung einer stabilen Partikelphase in Form der Aerosolpartikel (für mehr Details zur klassischen Nukleations-Theorie siehe z.B. Curtius, 2006). Neben der zuvor genannten Neubildung von Aerosolpartikeln im Sinne der homogenen Nukleation kommt es bei der heterogenen Nukleati-

on zu einem Anwachsen von Partikeln durch das Kondensieren von Gasen auf bereits vorhandenen Partikeloberflächen (Derwent et al., 2003; Curtius, 2006). Wichtige Vertreter sekundärer Aerosole sind unter anderen Sulfate, Nitrate und einige organische Substanzen aus natürlichen und anthropogenen Vorläuferstoffen, wie etwa Terpenen, Toluol oder Benzen (Derwent et al., 2003; Curtius, 2006). Sulfat ist vor allem als Schwefelsäure und Ammoniumsulfat in den Aerosolpartikeln enthalten (Tomasi und Lupi, 2016). Die Bildung von Schwefelsäure in der Troposphäre erfolgt u.a. über die Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit dem OH-Radikal in der Gasphase oder durch die entsprechenden chemischen Reaktionen in der Flüssigphase der Wolkentropfen. Vorläufergase von  $\text{SO}_2$  und somit von Schwefelsäure sind z.B. Carbonylsulfid (COS), Dimethylsulfid (DMS), Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) und Kohlenstoffdisulfid ( $\text{CS}_2$ ) (Derwent et al., 2003; Curtius, 2006; Tomasi und Lupi, 2016). Eine der wichtigsten natürlichen Quellen schwefelhaltiger Substanzen, vor allem von COS, DMS und  $\text{CS}_2$ , sind die Ozeane und marines Phytoplankton (Tomasi und Lupi, 2016). Etwa ein Viertel des weltweiten Schwefeleintrags in die Atmosphäre kann auf einen marinen Ursprung zurückgeführt werden (Leitch et al., 2013; Lana et al., 2011). Der Hauptteil des weltweiten Schwefeleintrags in die Atmosphäre in Form von  $\text{SO}_2$  lässt sich allerdings auf anthropogene Quellen zurückführen, insbesondere auf die Verbrennung fossiler Energieträger (Tomasi und Lupi, 2016). In der Stratosphäre bildet COS die dominierende Schwefelquelle zur Bildung von Sulfatpartikeln, in Zeiträumen die nicht durch Vulkaneruptionen beeinflusst sind (Crutzen, 1976; Chin und Davis, 1995; Montzka et al., 2007; Brühl et al., 2012; Hattori et al., 2020). Zur Bildung des ebenfalls häufig in Aerosolpartikeln befindlichen Ammoniumsulfats bedarf es zudem dem Vorhandensein von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) (Tomasi und Lupi, 2016). Ammoniak nimmt aufgrund seiner atmosphärischen Konzentration und der Fähigkeit als alkalines Gas zur Neutralisierung von Säuren beizutragen, wie z.B. bei Schwefel- und Salpetersäure, eine wichtige Rolle in der Atmosphäre ein (Dall'Osto et al., 2009; Tomasi und Lupi, 2016; Hayden et al., 2008; Pozzer et al., 2017). Die wichtigsten Quellen von Ammoniak sind vor allem in der Tierhaltung und dem Einsatz von Düngemitteln zu sehen und somit anthropogenen Ursprungs (Pozzer et al., 2017; Behera et al., 2013). Weitere Quellen von  $\text{NH}_3$  sind Industrie- und Verkehrsabgase, sowie Böden und Ozeane (Pozzer et al., 2017; Behera et al., 2013; Dall'Osto et al., 2009; Tomasi und Lupi, 2016).

Die Bildung von Nitrat in der Atmosphäre wird im Wesentlichen durch die chemische Reaktion von Ammoniak und Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) gesteuert (Dall'Osto et al., 2009; Tomasi und Lupi, 2016). Salpetersäure wird vorwiegend aus Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) gebildet, die wiederum bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe oder Biomasse, aus Böden (u.a. in Verbindung mit Düngemitteln) und bei der Blitzenstehung freigesetzt werden (Dall'Osto et al., 2009; Tomasi und Lupi,

2016). Die Bildung von Salpetersäure aus  $\text{NO}_x$  unterscheidet sich allerdings in Abhängigkeit der Tageszeit (Dall'Osto et al., 2009; Tomasi und Lupi, 2016). Während tagsüber  $\text{HNO}_3$  aus der Reaktion von  $\text{NO}_2 + \text{OH}$  und einem Stoßpartner gebildet wird, erfolgt die Umwandlung nachts über die Reaktion von  $\text{NO}_2 + \text{O}_3$  zu  $\text{NO}_3$  und der weiteren Reaktion von  $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$  zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Tomasi und Lupi, 2016).  $\text{N}_2\text{O}_5$  kann wiederum mit Wasser zu  $\text{HNO}_3$  reagieren (Tomasi und Lupi, 2016). Als Folge der Neutralisation von  $\text{HNO}_3$  durch  $\text{NH}_3$  entsteht Ammoniumnitrat.

Letztendlich ergeben Abschätzungen über die globalen Emissionen, dass der Anteil der aus natürlichen Quellen emittierten Partikel mit etwa  $5875 \text{ Tg Jahr}^{-1}$  deutlich über denen aus anthropogenen Quellen, mit etwa  $440 \text{ Tg Jahr}^{-1}$ , emittierten Partikeln liegt (Tomasi und Lupi, 2016, und die darin enthaltenen Referenzen). Allerdings lassen sich aus solchen global ermittelten Werten keine generellen Rückschlüsse auf lokale Skalen schließen, da Aerosolpartikel je nach Abhängigkeit ihrer Größe, Masse und Entstehungsorte unterschiedliche atmosphärische Verweildauern besitzen können.

### 1.2.2 Primäre und sekundäre Eisbildung

#### Primäre Eisbildung

Wie bereits in Kap.1.1 beschrieben, können primäre Eispartikel bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts und bei vorhandener Eisübersättigung ( $\text{RH}_i > 100\%$ ) homogen oder heterogen gebildet werden, wobei die heterogene Eisnukleation durch einen INP ausgelöst wird. Vor allem nicht lösliche Aerosolpartikel können als INPs fungieren, wohingegen lösliche Partikel (z.B. Salze wie  $\text{NaCl}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) im entsprechenden Temperaturbereich zwischen  $0^\circ\text{C}$  und etwa  $-38^\circ\text{C}$  dazu tendieren, unterkühlte Tröpfchen zu bilden (Ansmann et al., 2008). Allerdings konnte vereinzelt auch bei festen löslichen Salzen Eisnukleation beobachtet werden (Kanji et al., 2017). Heterogene Eisnukleation kann bereits bei höheren Temperaturen und niedrigeren Eisübersättigungen stattfinden als die homogene Eisnukleation (Vali et al., 2015). Für die heterogene Eisnukleation werden vier Gefriermoden unterschieden (Kanji et al., 2017),

1. Immersionsgefrieren: bei diesem Prozess taucht ein Eiskeim zunächst in einen vorhandenen Wolkentropfen ein (Kanji et al., 2017). Kommt es im Anschluss daran zu einer Abnahme der Umgebungstemperatur, kann der Tropfen beim Erreichen der spezifischen Eisaktivierungstemperatur des enthaltenen Eiskeims gefrieren. Wie in Labormessungen nachgewiesen werden konnte, hängt die Eisaktivierungstemperatur der INPs u.a. von ihrer chemischen Zusammensetzung ab, so dass die Eisnukleation bspw.

für Bakterien bei deutlich höheren Temperaturen startet als bei gleichgroßen Partikeln aus Tonmineralien (z.B. Hoose und Möhler, 2012). Letztendlich wird angenommen, dass das Immersionsgefrieren zu den wichtigen primären Eisbildungsprozessen in Mischphasenwolken zählt (Ansmann et al., 2008; Kanji et al., 2017).

2. Kondensationsgefrieren: bei diesem Prozess bildet sich unterhalb von  $0^{\circ}\text{C}$  eine durch Kondensation bedingte unterkühlte flüssige Phase auf der Oberfläche eines INP, die ohne weitere Abkühlung spontan gefriert (Welti et al., 2014; Vali et al., 2015). Allerdings lässt sich dieser Prozess kaum vom Depositions- und/oder Immersionsgefrieren unterscheiden, zudem gibt es bisher kaum Beweise für die Existenz des Kondensationsgefrieren, weshalb es teilweise mit dem Immersionsgefrieren gleichgesetzt wird (Vali et al., 2015; Heymsfield et al., 2017).
3. Kontaktgefrieren: bei diesem Prozess trifft ein Eiskeim auf die Oberfläche eines unterkühlten Tropfens, was dazu führt, dass die Eisnukleation an der Wasser-Luft-Grenzfläche ausgelöst wird und der Tropfen gefriert (Vali et al., 2015). Ähnlich wie beim Immersionsgefrieren wird auch für das Kontaktgefrieren angenommen, dass es einen wesentlichen Beitrag zur Eisbildung in Mischphasenwolken leistet (Ansmann et al., 2008; Kanji et al., 2017).
4. Depositionsgefrieren: bei diesem Prozess sublimiert der Wasserdampf direkt auf der Oberfläche des INP, ohne dass dafür flüssiges Wasser notwendig ist (Kanji et al., 2017). Ob dieser Vorgang aber tatsächlich ohne flüssiges Wasser auskommt und somit von den anderen Gefriermoden getrennt betrachtet werden kann, erscheint aufgrund neuerer Studien als nicht mehr völlig gesichert (Marcolli, 2014; Kanji et al., 2017). Ungeachtet dessen dürfte dieser Gefrierprozess für die Eisbildung in Mischphasenwolken von untergeordneter Rolle sein (Ansmann et al., 2008; Kanji et al., 2017), aber womöglich zur Eisbildung in Zirruswolken beitragen (Cziczo et al., 2013; Kanji et al., 2017). Auch unterhalb von  $-38^{\circ}\text{C}$  können INPs einen Beitrag zur Eisbildung leisten, wenn die relative Feuchte in Bezug auf Eis unter dem Grenzwert der homogenen Nukleation von  $\sim 140\%$  liegt (Spichtinger und Cziczo, 2010; Heymsfield et al., 2017; Kanji et al., 2017).

### Sekundäre Eisbildung

Insgesamt sind sechs verschiedene Bildungsprozesse bekannt, bei denen es neben den Wechselwirkungen mit anderen Wolkenpartikeln (z.B. durch Kolloi-

sionen) auch durch temporäre Übersättigung, Eissublimation und durch thermische Ausdehnung beim Gefrieren zur sekundären Eisbildung kommt (Korolev und Leisner, 2020). Allerdings deutet immer mehr daraufhin, dass die Eisfragmentierung während des Tropfengefrierens der wichtigste Eisbildungsprozess ist (Korolev und Leisner, 2020). So kann dieser Bildungsprozess über einen weiten Temperaturbereich, zwischen ungefähr 0 °C und -30 °C, beobachtet werden und ist zudem sowohl in Schicht- als auch in konvektiver Bewölkung möglich (Korolev und Leisner, 2020). Im Gegensatz dazu sind die anderen sekundären Bildungsprozesse, wie die der Eisabsplitterung während der Verreifung von Eispartikeln (Hallett-Mossop-Prozess), der Eis-Eis-Kollision, der Eisfragmentierung aufgrund eines thermischen Schocks, der Eiskeimaktivierung durch kurzfristige Übersättigung, nur in konvektiven Wolken mit erhöhten vertikalen Windgeschwindigkeiten und/oder dem Vorhandensein von Graupel wirksam (Korolev und Leisner, 2020). Zudem gibt es noch die sublimationsgesteuerte Eisfragmentierung in Wolkenbereichen mit erhöhter Einmischung ungesättigter Umgebungsluft. Der letztgenannte Eisbildungsprozess dürfte aufgrund der Transportwege der Eispartikel zwischen übersättigter und untersättigter Luft und der womöglich zu langen Aufenthaltszeiten in der untersättigten Luft kaum für die schlagartigen Eismultiplikationen in konvektiven und stratiformen Frontalwolken verantwortlich sein (Korolev und Leisner, 2020; Korolev et al., 2020).

### 1.2.3 *Chemische Komponenten von Eiskeimen und Eispartikelresiduen*

In den letzten Jahrzehnten gab es erhebliche Fortschritte hinsichtlich des Wissens über die chemischen Komponenten von INPs und IPRs. So wurden in einer Vielzahl an Labormessungen verschiedene Partikeltypen auf ihre Eiskeimfähigkeit hin untersucht. Dabei konnte u.a. beobachtet werden, bei welchen Temperaturen und relativen Feuchten die Eisnukleation in Abhängigkeit des Partikeltyps ausgelöst wurde. So zeigte sich bspw. eine deutliche Partikeltypenabhängigkeit von den Eisaktivierungstemperaturen (z.B. Kanji et al., 2017, und die darin enthaltenen Referenzen). Die Erkenntnisse aus den Laborstudien konnten zum Teil durch atmosphärische Feldmessungen bestätigt werden. Im Nachfolgenden sind die nach bisherigem Kenntnisstand wichtigsten Eiskeimtypen beschrieben:

#### Mineralstaub

Mineralische Staubpartikel stellen einen der wichtigsten Eiskeimtypen in der Atmosphäre dar (Kanji et al., 2017). Dies hängt einerseits mit ihren großflächigen Quellgebieten und den hohen atmosphärischen Emissionsraten zusammen und andererseits mit einer vergleichsweise hohen Eiskeimfähigkeit vieler Mineralstaubtypen (z.B. Tomasi und Lupi, 2016; Kanji et al., 2017). Bezüglich ihrer

Eiskeimfähigkeit haben Laborstudien gezeigt, dass Mineralstaubpartikel vor allem unterhalb von  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  Eiskernung auslösen können (Hoose und Möhler, 2012), wobei einzelne Mineralstaubtypen wie z.B. K-Feldspat (Kalifeldspat), Na-Feldspat (Albit) oder Mikroklin schon bei deutlich höheren Temperaturen von bis zu  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  Immersionsgefrieren auslösen können (Kanji et al., 2017, und die darin enthaltenen Referenzen). Ebenso belegen auch Messergebnisse aus Feldstudien, dass Mineralstaub ein potenziell guter Eiskeimtyp ist, unabhängig davon, ob die Messungen in Kombination mit einem Eiskeimzähler, mit einem eisselektiven Einlass in Mischphasenwolken oder einem wolkenpartikelselektiven Einlass in Eiswolken stattfanden (DeMott et al., 2003b; DeMott et al., 2003a; Cziczo et al., 2004; Kamphus et al., 2010; Cziczo et al., 2013; Worringen et al., 2015; Schmidt et al., 2017; Eriksen Hammer et al., 2018; Lacher et al., 2021). Die Wolkenmessungen mit dem eisselektiven Einlass fanden zum Teil bei Temperaturen von  $> -10\text{ }^{\circ}\text{C}$  statt, dennoch dominierte Mineralstaub zumeist die IPR-Population (Kamphus et al., 2010; Worringen et al., 2015; Schmidt et al., 2017; Eriksen Hammer et al., 2018; Lacher et al., 2021).

#### Bodenstaub

Bodenstaub erweist sich aufgrund seiner hohen Eisaktivierungstemperaturen von etwa  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  als ein wichtiger Eiskeimtyp, der zudem etwa 25 % der globalen Gesamtstaubemissionen in die Atmosphäre ausmacht (Kanji et al., 2017). Die Hauptcharakteristik von Bodenstaub ist, dass die mineralischen Komponenten mit biologischen (organischen) Materialien intern gemischt sind. Die biologischen Materialien sind es offensichtlich auch, die dem Bodenstaub die erhöhte Eiskeimfähigkeit für Temperaturen oberhalb von  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  verleihen, da die Eiskeimfähigkeit von Bodenstaub unter Hitzeeinwirkung abnimmt (Kanji et al., 2017). In Feldmessungen konnte ebenso die Relevanz von Bodenstaub für die Eiskernung im Temperaturbereich von Mischphasenwolken bestätigt werden (Schmidt et al., 2017).

#### Metalle / Metalloxyde

Metallische Partikel bzw. deren Oxide (z.B. Aluminium, Eisen, Titanium, Blei, Nickel, Kupfer) wurden bei Feldstudien vermehrt in der IPR-Population von Mischphasenwolken vorgefunden (Cziczo et al., 2009; Kamphus et al., 2010; Worringen et al., 2015; Schmidt et al., 2017; Eriksen Hammer et al., 2018; Lacher et al., 2021). Corbin et al. (2012) fanden hingegen bei Messungen an einer Straße in Toronto keine Anzeichen für eine erhöhte Eisaktivität von metallhaltigen Partikeln. Die Quellen dieser Partikel werden vor allem auf einen anthropogenen Ursprung, wie Industrieemissionen, Bremsenabrieb und Flugzeugmotorenabrieb zurückgeführt (Kanji et al., 2017). Im Gegensatz zu den Feldmessungen zeigen sich Metalloxyde wie Aluminiumoxid oder Eisenoxid in

Laborstudien im Temperaturbereich von Mischphasenwolken häufig als nahezu eisinaktiv und lösen heterogene Eiskernung erst knapp vor dem Erreichen der homogenen Gefrieretemperatur aus (Kanji et al., 2017). Ob es letztendlich die Metalle bzw. deren Oxide sind, die für die Eisaktivität dieses Typs verantwortlich sind oder diese Partikel bei Feldstudien nur deshalb vermehrt in der IPR-Population beobachtet wurden, weil sich ihre chemische Zusammensetzung durch atmosphärische Prozessierung verändert hat, ist bisher noch ungeklärt.

#### Biologische Partikel

Biologische Partikel erweisen sich von allen Eiskeimtypen als diejenigen, die tendenziell die höchsten Eisaktivierungstemperaturen besitzen. So beginnt die Eiskernung bei Bakterien bereits ab  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Kanji et al., 2017). Im Gegensatz dazu lösen Pollen die Eiskernung erst unterhalb von  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus (Kanji et al., 2017). Trotz ihrer hohen Eisaktivierungstemperaturen ergaben sich bei Feldmessstudien recht unterschiedliche Ergebnisse. So konnten bei Messungen in Mischphasenwolken biologische Partikel detektiert werden (Schmidt et al., 2017; Lacher et al., 2021), wohingegen bei Messungen in Eiswolken der oberen Troposphäre keinerlei biologische Partikel beobachtet werden konnten (Cziczo et al., 2013). Allerdings konnte anhand der Studien von Schmidt et al. (2017) und Lacher et al. (2021) nicht genau bestimmt werden, um welche Art biologischer Partikel es sich gehandelt hat. Da zudem die atmosphärischen Emissionsraten biologischer Partikel deutlich kleiner sind als die von Mineralstaub (Hoose et al., 2010), bleibt ihr tatsächlicher Einfluss auf die Eisbildung in der Atmosphäre weiterhin ungeklärt.

#### Seesalzpartikel

Bei der Frage nach der Eiskeimfähigkeit von Seesalzpartikeln kommt dem organischen Material aus der marinen Grenzschicht eine besondere Bedeutung zu, da es sich im Wesentlichen um Material biologischen Ursprungs handelt (Wilson et al., 2015). So kann die Eiskernung für Seesalzpartikel aufgrund des organischen Materials aus der marinen Grenzschicht bereits bei deutlich über  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ausgelöst werden, wohingegen reines Natriumchlorid erst im Bereich des homogenen Gefrierens ( $< -38\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) eisinaktiv ist (Kanji et al., 2017, und die darin enthaltenen Referenzen). Allerdings haben Wise et al. (2012) gezeigt, dass Salzhydrate auch schon bei Temperaturen unterhalb von  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  effizient heterogen gefrieren können. In Feldstudien konnten Seesalzpartikel unter anderem auch in IPRs von Mischphasen- und Eiswolken identifiziert werden (Cziczo et al., 2013; Worrington et al., 2015; Schmidt, 2016; Eriksen Hammer et al., 2018; Lacher et al., 2021), wobei anhand dieser Messungen nicht bestimmt wurde, welchen Einfluss das organische Material auf die Eiskeimfähigkeit von Seesalzpartikeln hat.

Weitere Partikeltypen die noch als potenzielle INPs in Frage kommen, aber hier nicht im Detail diskutiert wurden, sind bspw. Flugaschepartikel und Rußpartikel (Gorbunov et al., 2001; Grawe et al., 2018).

Ungeachtet dessen, dass eine Vielzahl an Studien zu einem erheblichen Wissenszuwachs über die Eiskeimeigenschaften einzelner Partikeltypen beigetragen hat, bleiben fundamentale Fragen noch unbeantwortet. So sind beispielsweise die Eiskeimfähigkeiten einzelner Partikeltypen und deren notwendigen physikalischen und chemischen Eigenschaften noch nicht endgültig verstanden. Zudem stellt die Abschätzung über die atmosphärischen Konzentrationen und globalen Verteilungen einzelner Partikeltypen noch immer eine große Herausforderung dar, weshalb die atmosphärische Relevanz einzelner Partikeltypen auf die Eisbildung in Wolken zum Teil umstritten ist. Erschwerend kommt hinzu, dass die Partikeltypen häufig miteinander intern gemischt sein können, was bei zunehmenden Aufenthaltsdauern in der Atmosphäre und in Wolken wahrscheinlicher wird. Dadurch können sich die Eisaktivierungstemperaturen intern gemischter Partikel deutlich von denen der reinen Partikeltypen unterscheiden.

#### 1.2.4 *Die Messeffizienz von Einzelpartikel-Massenspektrometern als ein limitierender Faktor für die chemischen Analysen von Eiskeimen und Eispartikelresiduen*

Eine Methode zur chemischen Analyse von INPs ist die Instrumentenkopplung eines Eiskeimzählers mit einem gepumpten virtuellen Gegenstromimpaktor (PCVI) und einem SPMS (Cziczo et al., 2003; Corbin et al., 2012; Baustian et al., 2012; Schenk et al., 2014; Hiranuma et al., 2016). Innerhalb der Eiskammer des Eiskeimzählers werden die Temperatur und relative Feuchte je nach Gefriermode und Partikeltyp so geregelt, dass mittels der hindurchströmenden INPs die heterogene Eisnukleation ausgelöst wird. Nach einer definierten Verweil- und Wachstumszeit innerhalb der Eiskammer können die Eispartikel aufgrund ihrer größeren Trägheit von den Hintergrundaerosolpartikeln und aktivierten Tröpfchen mit Hilfe des im PCVI erzeugten Luftgegenstroms separiert werden. Nach der Separierung der Eispartikel, also dem Überwinden des Luftgegenstroms, sublimiert/verdampft das vorhandene Eis/Wasser in der trockenen und warmen Trägerluft und die übrig gebliebenen Residuen können mit dem SPMS chemisch analysiert werden. Für die chemische Analyse von IPRs aus Mischphasenwolken bedarf es hingegen der Kopplung eines eisselektiven Einlasses und eines SPMS, da die Eisnukleation bereits in der Atmosphäre ausgelöst wurde. Bei Messungen innerhalb von Mischphasenwolken ermöglicht der eisselektive Einlass, dass lediglich die vorhandenen Eispartikel analysiert werden können (Mertes et al., 2007; Kupiszewski et al., 2015). Eine detaillierte

Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten eisselektiven Einlasses „Ice-CVI“ (Mertes et al., 2007) ist in Kap. 4.2.4 gegeben. Wie bereits in Kap.1.1 beschrieben, ergeben sich aufgrund der mitunter niedrigen atmosphärischen Eiskeimanzahlkonzentrationen von bis zu etwa  $10^{-6}$  stdL<sup>-1</sup> (Kanji et al., 2017; Cziczo et al., 2017) hohe Anforderungen an die Messmethode und Messeffizienz der Instrumente. Andererseits wurde in der Vergangenheit im Zusammenhang mit SPMSs von geringen Partikeltransmissionen des aerodynamischen Linsensystems, geringen Partikeldetektionseffizienzen und geringen Ablations-, Ionisations- und Ionenextraktionseffizienzen berichtet. In Cziczo et al. (2003) wird beispielsweise eine Partikeltransmissionseffizienz von etwa 10 % für das Partikeleinlasssystem des SPMS Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry (PALMS) angegeben. In Shen et al. (2018) und Marsden et al. (2016) wird berichtet, dass auch die optimierte Variante des Laser Ablation Aerosol Particle Time-Of-Flight mass spectrometer (LAAPTOF) eine Detektionseffizienz von weniger als 20 % besitzt. Des Weiteren wird in Corbin et al. (2012) beschrieben, dass das SPMS Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer (ATOFMS) Detektionseffizienzen von typischerweise weniger als 10 % erreicht, was wiederum dazu beitrug, dass mit dem ATOFMS nur 196 INP-Massenspektren während einer fünfunddreißigstündigen Studie aufgenommen werden konnten. Daher gelangten die Autoren zu dem Fazit, dass es aufgrund der statistischen Limitierungen nicht möglich war, die Bedeutung der gemessenen potenziellen INPs zu quantifizieren (Corbin et al., 2012). Transmissionseffizienzen, Detektionseffizienzen und Trefferquoten von weit unter 100 % zeigen die Herausforderungen und das Optimierungspotenzial von SPMSs. Zusammenfassend sind die folgenden Instrumentensektionen besonders ausschlaggebend für die Messeffizienz:

1. das Einlasssystem bestimmt einerseits, wie effizient Partikel aus der Umgebung in das Messinstrument transmittiert werden, und andererseits, wie effektiv die transmittierten Partikel zu einem möglichst schmalen Partikelstrahl fokussiert werden.
2. die Partikeldetektion bestimmt, wie viele der ins Instrument transmittierten Partikel letztendlich detektiert werden können, was wiederum von der Fokussierungsbreite des Partikelstrahls und der Empfindlichkeit der Detektionseinheiten abhängt.
3. das Zusammenspiel aus Partikeldetektion, Partikelablation, Ionenextraktion und Ionendetektion bestimmt die Trefferquote.

### 1.2.5 Definition der verwendeten Partikeldurchmesser

Im Rahmen dieser Arbeit sind aufgrund verschiedener Messtechniken unterschiedliche Partikeldurchmesser beschrieben, die im Folgenden kurz erklärt und deren Zusammenhänge untereinander beschrieben sind. Eine zusätzliche Bedeutung erhalten die beschriebenen Durchmesser bei Betrachtung von Partikeln unterschiedlicher Formen und Dichten.

1) Der volumenäquivalente Durchmesser ( $d_{ve}$ ) ist definiert als der Durchmesser eines sphärischen Partikels, welches das gleiche Volumen wie das zu betrachtende nicht sphärische Partikel besitzt (DeCarlo et al., 2004). Für ein sphärisches Partikel entspricht der  $d_{ve}$  dem geometrischen Durchmesser und für ein kubisches Partikel mit der Kantenlänge  $s$  und dem Volumen  $V = s^3$  ergibt sich beispielsweise folgender volumenäquivalente Durchmesser (DeCarlo et al., 2004):

$$d_{ve} = \sqrt[3]{(6/\pi) \cdot s} \quad (1.1)$$

Allerdings ist im  $d_{ve}$  nicht die Partikelform enthalten, welche wiederum einen Einfluss auf den Luftwiderstand und somit die Sedimentationsgeschwindigkeit ( $v_{TS}$ ) der Partikel hat (DeCarlo et al., 2004). Deshalb bedarf es der zusätzlichen Einführung des dynamischen Formfaktors  $\chi$  (mit der dynamischen Viskosität des Fluids  $\eta$ <sup>7</sup> und der Geschwindigkeit des Partikels  $v$ )

$$\chi = \frac{F_D}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v \cdot d_{ve}}, \quad (1.2)$$

welcher das Verhältnis der Reibungskraft (Luftwiderstand) des nicht sphärischen ( $F_D$ ) zu dem eines volumenäquivalenten sphärischen Partikels angibt, bei gleicher relativer Partikelgeschwindigkeit gegenüber dem Gas (Hinds, 1999; DeCarlo et al., 2004). Die Sedimentationsgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Gleichgewicht der Reibungskraft und der Gravitationskraft ( $F_G = m \cdot g$ ) zu

$$v_{TS} = \frac{\rho_p \cdot d_{ve}^2 \cdot g}{18 \cdot \chi \cdot \eta}, \quad (1.3)$$

wobei  $\rho_p$  die Dichte des Partikels und  $g$  die Schwerebeschleunigung ist.

2) Der elektrische Mobilitätsdurchmesser ( $d_{mob}$ ) ist definiert als der Durchmesser eines sphärischen Partikels, welches die gleiche Geschwindigkeit in einem

<sup>7</sup> für Luft =  $1,84 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Allen und Raabe, 1985)

konstanten elektrischen Feld erreicht, wie das zu betrachtende nicht sphärische Partikel (DeCarlo et al., 2004). Der elektrische Mobilitätsdurchmesser hängt somit unter Berücksichtigung des Cunningham-Korrektur-Faktors ( $C_c(d_{mob})$ ) gemäß Gleichung 1.4

$$\frac{d_{mob}}{C_c(d_{mob})} = \frac{z \cdot e \cdot E}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v} \quad (1.4)$$

von der Ladungszahl  $z$ , der Elementarladung  $e$ , der elektrischen Feldstärke  $E$ , der dynamischen Viskosität des Fluids  $\eta$  und von der Partikelgeschwindigkeit  $v$  ab. Der Cunningham-Korrektur-Faktor (mit den empirischen Parametern  $\alpha = 1,142$ ,  $\beta = 0,558$  und  $\gamma = 0,999$ , Allen und Raabe (1985) und DeCarlo et al. (2004))

$$C_c(d_{mob}) = 1 + \frac{2\lambda_g}{d_{mob}} \left( \alpha + \beta \cdot \exp\left(-\frac{\gamma}{2\lambda/d_{mob}}\right) \right) \quad (1.5)$$

wird eingeführt, wenn sich in Abhängigkeit des umgebenden Luftdrucks und der Temperatur das Verhältnis (entspricht der Knudsen-Zahl,  $Kn$ ) zwischen der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle ( $\lambda_g$ ) und des Partikeldurchmessers dahingehend verändert, dass die Strömung um das Partikel außerhalb des Kontinuumsbereichs liegt ( $Kn > 0,1$ ) und somit der Luftwiderstand erheblich verringert ist (DeCarlo et al., 2004). Dies ist insbesondere für geringe Umgebungsdrücke und/oder kleine Partikeldurchmesser (vor allem im Nanometerbereich) von Relevanz. Die Strömung liegt für  $0,1 \leq Kn \leq 10$  im Übergangsbereich (üb) und für  $10 \leq Kn$  im freien molekularen Bereich (fb) (DeCarlo et al., 2004). Der Zusammenhang zwischen  $d_{mob}$  und  $d_{ve}$  ergibt sich nach folgender Gleichung (bei gleicher Partikelladung):

$$\frac{d_{mob}}{C_c(d_{mob})} = \frac{d_{ve} \cdot \chi_{üb}}{C_c(d_{ve})} \quad (1.6)$$

3) Der vakuum- aerodynamische Durchmesser ( $d_{va}$ ) ist definiert als der Durchmesser eines sphärischen Partikels mit der Dichte  $1 \text{ g cm}^{-3}$  ( $\rho_0$ ), dass die gleiche Sedimentationsgeschwindigkeit besitzt, wie das zu betrachtende nicht sphärische Partikel (DeCarlo et al., 2004). Der  $d_{va}$  stellt dabei eine Sonderform des aerodynamischen Durchmessers für den freien molekularen Bereich dar (DeCarlo et al., 2004). Der  $d_{va}$  lässt sich in Abhängigkeit von  $d_{ve}$  nach folgender Gleichung in guter Näherung bestimmen (Jimenez, 2003; DeCarlo et al., 2004):

$$d_{va} = \frac{\rho_p}{\rho_0} \frac{d_{ve}}{\chi_{fb}}, \quad (1.7)$$

zudem ergibt sich der Zusammenhang zwischen  $d_{va}$  von  $d_{mob}$  nach Gleichung 1.8 (DeCarlo et al., 2004):

$$\frac{\frac{d_{va}\chi_{fb}\chi_{\ddot{u}b}\rho_0}{\rho_p}}{C_c\left(\frac{d_{va}\chi_{fb}\chi_{\ddot{u}b}\rho_0}{\rho_p}\right)} = \frac{d_{mob}}{C_c(d_{mob})} \quad (1.8)$$

### 1.3 ZIELE UND AUFBAU DIESER ARBEIT

Diese Arbeit ist in zwei Themenschwerpunkte untergliedert, 1) die technische Weiterentwicklung des Einzelpartikel-Massenspektrometers ALABAMA (Kap.3) und 2) die Kompositions- und Transportanalysen von Aerosolpartikeln, INPs und IPRs (Kap.4). Die technische Weiterentwicklung des ALABAMA war ursprünglich als eine unterstützende Maßnahme für die wissenschaftlichen Analysen des zweiten Themenschwerpunktes gedacht. Allerdings konnte nur ein Teil der letztendlich durchgeführten Modifizierung für die in dieser Arbeit präsentierten Feldmessungen (Kap.4) eingesetzt werden. Die restlichen Modifizierungen wurden zu einem späteren Zeitpunkt umgesetzt und ergaben sich unter anderem aus den Erkenntnissen der angesprochenen Feldmesskampagne und weiterer Labormessungen. Somit werden die beiden Themenschwerpunkte im Folgenden als weitestgehend unabhängig voneinander betrachtet. Für diese Arbeit ergeben sich aus den beiden Themenschwerpunkten folgende zentrale Fragen:

1) Inwiefern lässt sich das ALABAMA so optimieren, dass die Messeffizienz von INPs und IPRs im Speziellen erhöht werden kann, aber auch für Aerosolpartikel im Allgemeinen? Im ersten Teil dieser Arbeit (Kap.3) wird zunächst gezeigt, wie ein von uns neu entwickeltes Einlasssystem, im Folgenden als aerodynamisches Linsensystem (ALS - Aerodynamic Lens System) bezeichnet, die Detektionseffizienz des ALABAMA erhöhen kann. Dafür wurde überprüft, wie sich das neue ALS auf die Partikelstrahleigenschaften und die Detektionseffizienz des ALABAMA auswirkt. Außerdem wird gezeigt, wie sich durch die Implementierung einer zeitverzögerten Ionenextraktion und der Installation einer zusätzlichen elektrischen Feldabschirmung die Trefferquote des ALABAMA erheblich verbessern lässt. Um den Einfluss auf die Trefferquote zu zeigen, wurden die Ergebnisse verschiedener Instrumentenkonfigurationen miteinander verglichen, so dass die Testmessungen einmal mit den neuen Komponenten erfolgte, einmal mit dem zuvor betriebenen Instrumentenaufbau und ein weiteres Mal mit einer geringfügig veränderten Variante des zuvor betriebenen Instrumentenaufbaus (weitere Details siehe Kapitel 3.2.5.2).

2) Welche Rolle besitzen chemische Zusammensetzung und Größe von INPs und IPRs in Bezug auf die Eisaktivierung in Mischphasenwolken? Im zweiten Teil dieser Arbeit (Kap.4) wird gezeigt, welche chemischen Komponenten als atmosphärische INPs identifiziert werden konnten und welche Komponenten die Zusammensetzung von IPRs und Aerosolpartikel dominieren. Die Messungen erfolgten im Winter 2017 auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch (JFJ), die aufgrund ihrer Lage für bodengestützte Messungen innerhalb von Mischphasenwolken geeignet ist. Die JFJ-Messungen untergliedern sich entsprechend nach Wolkenmessphasen, in denen das ALABAMA die Zusammensetzung von IPRs am eisselektiven Einlass Ice-CVI aufgezeichnet hat, und in wolkenlose Messphasen, in denen die chemischen Komponenten der Aerosolpartikel am Aerosoleinlass aufgezeichnet wurden. Die ALABAMA-Messungen am Aerosoleinlass fanden parallel zu Messungen eines Eiskeimzählers statt, wodurch die Relevanz der chemischen Komponenten der Aerosolpartikel in Bezug auf deren Eiskeimfähigkeit untersucht werden konnte. Neben den chemischen Analysen wurden zudem mittels Luftmassen- und Partikeltransportsimulationen untersucht, inwieweit die am JFJ beprobten Aerosolpartikel auf Ferntransport zurückzuführen sind und welche ihre potenziellen Quellgebiete sind. In Kapitel 2 wird zudem die Funktionsweise des ALABAMA beschrieben und eine Methodenentwicklung zur Datenauswertung und -interpretation vorgestellt. Und in Kapitel 5 wird die Arbeit zusammengefasst bzw. über die mögliche zukünftige Forschungsrichtung gesprochen.



## BESCHREIBUNG DER FUNKTIONSWEISE DES EINZELPARTIKEL-MASSENSPEKTROMETERS ALABAMA UND DER METHODENENTWICKLUNG ZUR DATENINTERPRETATION

---

Kapitel 2.1 basiert im Wesentlichen auf dem Manuskript der Publikation „Optimizing the detection, ablation, and ion extraction efficiency of a single-particle laser ablation mass spectrometer for application in environments with low aerosol particle concentrations“ (veröffentlicht am 09.11.2020 als Clemen et al. (2020)) das ich im Rahmen meines Doktorandenstudiums erstellt habe. Für meine Dissertation habe ich das publizierte Manuskript, sowie alle Graphen und den dazugehörigen Anhang ins Deutsche übersetzt. Die Autoren des Manuskripts und deren Beiträge sind in Kapitel 8 aufgeführt. Des Weiteren finden sich inhaltliche und sprachliche Übereinstimmungen mit dem Manuskript von Clemen et al. (2020) in den Kapiteln 1.2.4, 2.2, 3 und 5. Ein separater Verweis auf Clemen et al. (2020) erfolgt in diesen Kapiteln bei den entsprechenden Abbildungen.

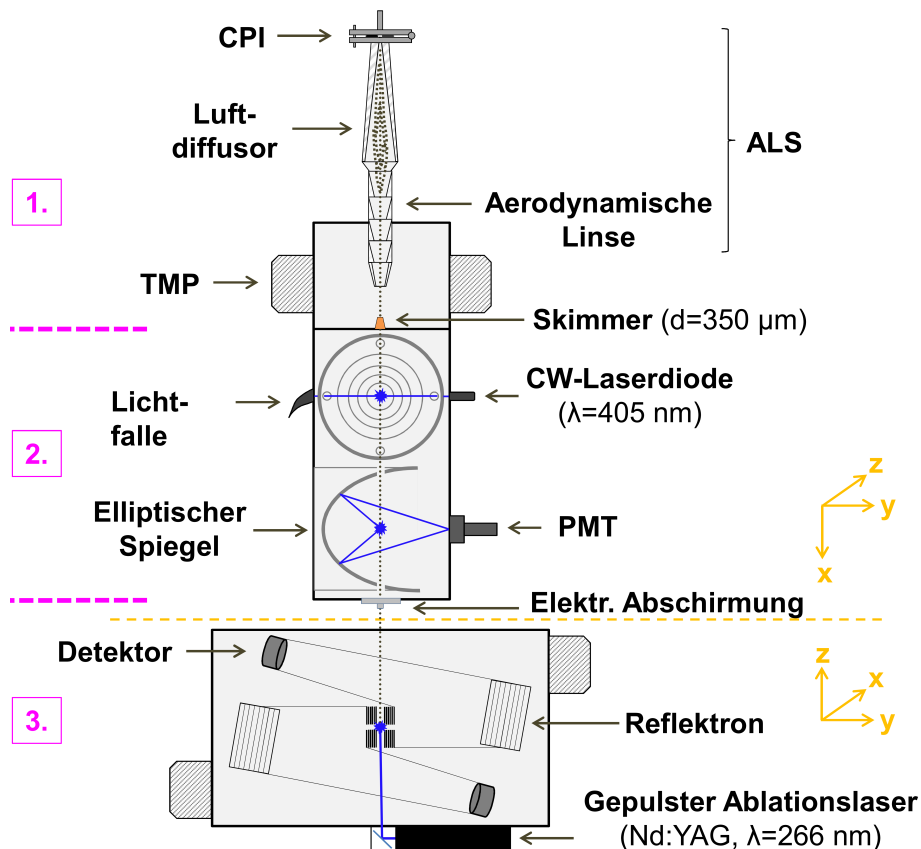
### 2.1 ÜBERSICHT DER GRUNDLEGENDEN FUNKTIONSWEISE DES EINZELPARTIKEL-MASSENSPEKTROMETERS ALABAMA

Das im Nachfolgenden vorgestellte ALABAMA-Instrument ist ein eigens für flugzeuggestützte Messungen konzipiertes und am Max-Planck-Institut für Chemie hergestelltes bipolares SPMS (erste Messungen 2008; Brands (2009) und Brands et al. (2011)). Abbildung 2.1 gibt eine schematische Übersicht über das ALABAMA. Der Aufbau lässt sich entsprechend der jeweiligen Funktionsweise in drei Sektionen unterteilen.

In der ersten Sektion werden die Aerosolpartikel zu einem möglichst schmalen Partikelstrahl fokussiert und dabei so effizient wie möglich von der Umgebungsluft getrennt. Um dies zu erreichen, werden die Partikel samt des umgebenden Gases<sup>1</sup> zunächst durch ein aerodynamisches Linsensystem (ALS) geleitet, bestehend aus einem auf einen konstanten Druck geregelten Einlass (CPI<sup>2</sup>, Molleker et al. (2020)), einem Luftdiffusor und einer aerodynamischen Linse. Die eigent-

<sup>1</sup> Standardvolumenfluss:  $1,06 - 2,1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei einem Linsendruck von  $1,5 - 2,6 \text{ hPa}$ , siehe Kap. A.5

<sup>2</sup> CPI = Constant Pressure Inlet



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des ALABAMA (modifiziert nach Brands et al., 2011), mit der Unterteilung in drei Gerätesektionen entsprechend ihrer Funktionsweisen. Die grau-gepunktete Linie stellt die Trajektorie der Aerosolpartikel dar, beginnend vom Einlass bis hin zum Ablationsort der Partikel im Massenspektrometer. Abkürzungen: ALS - Aerodynamisches Linsensystem, CPI - Druckgeregelter Einlass (Constant Pressure Inlet), TMP - Turbomolekularpumpe, PMT - Photomultiplier Tube, cw - continuous wave (Dauerstrich). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

liche Fokussierung der Partikel geschieht in der aerodynamischen Linse. Dabei reduziert eine Reihe von Fokussierblenden mit unterschiedlichen Lochdurchmessern zunächst den Querschnitt des Luftstroms. Aufgrund des reduzierten Querschnitts sind die Stromlinien der Luft und damit auch die der Partikelflugbahnen radial in Richtung der Mittellinie (Längsachse) der aerodynamischen Linse verschoben. Dies führt dazu, dass die Partikel in Abhängigkeit ihrer Trägheit in unterschiedlichen Abständen die von ihnen ursprünglich gefolgtten Luftstromlinien verlassen. Nach dem Passieren der einzelnen Fokussierblenden expandiert die Luft wieder zurück auf den ursprünglichen Querschnitt, wohingegen die Partikel den Stromlinien der Luft erneut nur teilweise folgen können. Infolgedessen weicht die radiale Position der Partikel hinter den einzelnen Fokussierblenden von der entsprechenden radialen Position der ursprünglich ge-

folgten Luftstromlinie ab, was als Partikelstromkontraktionsfaktor beschrieben ist (Liu et al., 1995a). Im Idealfall ist die überwiegende Mehrheit der Partikel am Ausgang des ALS zu einer Linie auf der Längsachse der aerodynamischen Linse fokussiert. Nach dem Verlassen des ALS expandiert ein Großteil der Luft in die erste Pumpenstufe ( $\sim 10^{-2}$  hPa) und wird entfernt. Damit möglichst wenig Luft den Detektionsbereich (Sektion 2) erreicht, ist zwischen der ersten und zweiten Sektion ein Skimmer mit einem Öffnungsdurchmesser von 350  $\mu\text{m}$  installiert. Bei optimaler Fokussierung werden die Partikel von der sich am ALS-Ausgang expandierenden Luft nicht beeinflusst und können so ungehindert durch den Skimmer hindurchfliegen.

In der zweiten Gerätesektion werden die Partikel detektiert und ihre Geschwindigkeiten gemessen. Die Partikelgeschwindigkeit wird anhand der Flugzeit der Partikel zwischen zwei Dauerstrichlasern bestimmt ( $\lambda = 405$  nm, im Nachfolgenden als Detektionslaser bezeichnet). Um dies zu erreichen, müssen die Partikel die Detektionslaser so durchfliegen, dass an jeder Detektionseinheit ein ausreichend großes Streulichtsignal durch die Photomultiplier (PMT) detektiert wird. Elliptische Spiegel und Signalverstärker werden verwendet, um auch schwache Streusignale von kleinen Partikeln (unterhalb von 300 nm) oder an den Rändern der Detektionslaser zu detektieren (für weitere Details siehe Brands, 2009, in der ursprünglichen ALABAMA-Version wurde eine Wellenlänge von 532 nm verwendet). Alle Partikel, die innerhalb eines definierten Zeitintervalls ( $\sim 0,3 - 1,3$  ms) zwei detektierbare Lichtstreusignale erzeugen, werden im Folgenden als koinzidente Partikel bezeichnet, da nur für solche Partikel eine Flugzeit und somit ein Durchmesser bestimmt werden kann. Die Größenbestimmung erfolgt durch die Umrechnung der Partikelflugzeit (DeCarlo et al., 2004) mittels einer mit Partikelteststandards durchgeführten Größenkalibrierung (siehe Anhang Kap. A.1). Da die Partikelgrößenbestimmung im freien molekularen Bereich stattfindet, handelt es sich hierbei um den vakuum-aerodynamischen Durchmesser ( $d_{va}$ , siehe Kap. 1.2.5 und DeCarlo et al., 2004). Die ermittelten Partikelgeschwindigkeiten werden auch zum Auslösen des gepulsten Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Lasers (Nd:YAG-Laser - im Folgenden Ablationslaser genannt,  $\lambda = 266$  nm, max. Pulsfrequenz 20 Hz; Quantel Laser, 2019) benötigt.

In der dritten Gerätesektion, dem Massenspektrometer (z-förmiges bipolares Flugzeitmassenspektrometer; Firma TOFWERK AG, Thun, Schweiz), erfolgt die Ablation der Partikel und die Ionisierung der resultierenden Molekülfragmente durch den Ablationslaserpuls. Sobald ein Partikel von einem intensiven Laserpuls getroffen wird, kann ein Teil der verfügbaren Energie von der Materie absorbiert werden. Die Absorption der Photonen führt zu einer elektronischen Anregung, welche in Form eines nicht-strahlenden Übergangs über die Schwingungsenergieniveaus der Moleküle wieder in den Grundzustand zurückkehren

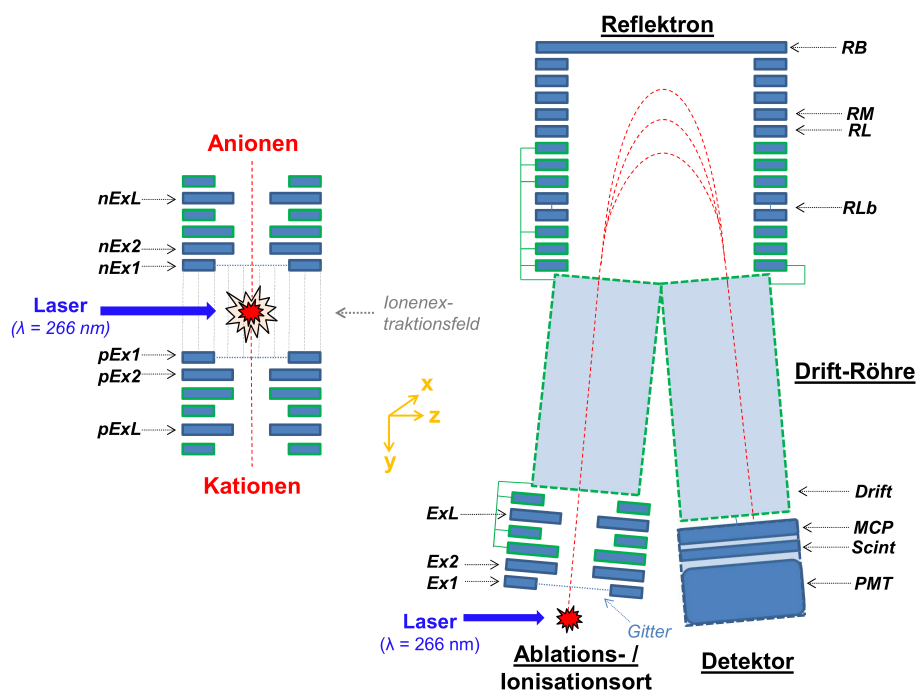
kann. Die Laserpulsdauer von wenigen Nanosekunden ist deutlich länger als die Zeit, die für die Energieübertragung von den Elektronen auf das Atomgitter benötigt wird. Dies ermöglicht die Umwandlung eines großen Teils der Energie in Wärme, was wiederum zu einer vollständigen oder zumindest teilweisen Ablation der Partikel führt (Miller, 1994; Drewnick, 2000; Klimach, 2012). Ob ein Partikel vollständig, teilweise oder gar nicht ablatiert wird, hängt unter anderem von der Leistungsdichte des Laserpulses ab. Bei Leistungsdichten von über  $\sim 10^8 \text{ W cm}^{-2}$  geht die Ablation des Probenmaterials mit der Bildung von Ionen und der Bildung eines Plasmas innerhalb der Ablationswolke einher, in welchem Atome und Moleküle teilweise ionisiert werden können (Conzemius und Capellen, 1980; Miller, 1994; Amoruso et al., 1998; Drewnick, 2000). Die Bildung von Ionen ist im wesentlichen auf die Dauer des Laserpulses begrenzt (Van Breemen et al., 1983).

Nach dem Ionenbildungsprozess werden die positiven (Kationen) und negativen Ionen (Anionen) mittels des elektrischen Feldes, das sich zwischen der ersten positiven (nEx1) und der ersten negativen (pEx1) Elektrode bildet, in entgegengesetzter Richtung aus dem Ablations- und Ionisationsbereich extrahiert (siehe Abb. 2.2).

Innerhalb des elektr. Feldes werden die Ionen auf ihrem Flugweg ( $\sim 610 \text{ mm}$ , Brands et al., 2011) bis hin zu den Detektoren (bestehend aus einer Mikrokanalplatte + Szintillator + Photomultiplier) beschleunigt und in Abhängigkeit ihrer Trägheit voneinander räumlich getrennt. Die zeitaufgelösten Signale können in Abhängigkeit vom Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) der Ionen in ein Massenspektrum umgewandelt werden. Mittels eines Reflektrons (siehe Abb. 2.2) werden die durch den Ablations- und Ionenbildungsprozess bedingten unterschiedlichen Anfangsbedingungen der Ionen wie Ort, Zeit und Flugrichtung reduziert und damit eine höhere Massenaufösung erreicht (Mamyrin et al., 1973; Cornett et al., 1992).

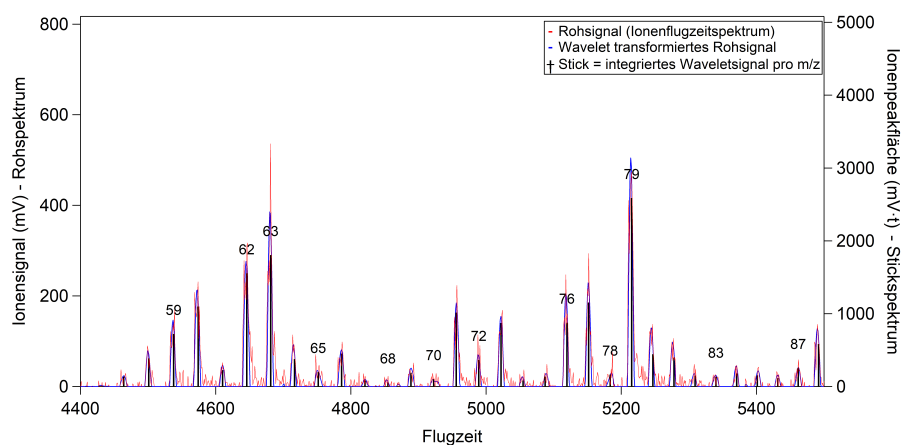
## 2.2 GRUNDLAGEN DER DATENPROZESSIERUNG MIT HILFE VON CRISP

Die aktuelle Datenaufbereitung/-auswertung der mit dem ALABAMA gewonnenen Daten erfolgt im Wesentlichen mit Hilfe des Softwaretools CRISP (Concise Retrieval of Information from Single Particles; Klimach, 2012). CRISP ist eine eigens für die Auswertung von Einzelpartikelmassenspektren konzipierte Software, die es ermöglicht große Datenmengen in einer bedienerfreundlichen graphischen Oberflächenumgebung zu analysieren (für eine detaillierte Beschreibung siehe Klimach, 2012). Im Folgenden ist eine kurze Beschreibung der grundlegenden Funktionen von CRISP aufgeführt (gemäß der Beschreibung in Clemen et al. (2020)).



**Abbildung 2.2:** Querschnitt der im Massenspektrometer befindlichen Ionenoptik. Links: Ionenextraktionskomponenten, bestehend aus mehreren aufeinanderfolgenden Ringelektroden (Ex1, Ex2 und ExL für jeweils beide Polaritäten). Weiterhin sind der Ablationsort, das Ionenextraktionsfeld zwischen den Elektroden nEx1 und pEx1 und die Trajektorien der extrahierten Ionen dargestellt. Rechts: Ionentrajektorien zwischen Ablationsort und Detektor (rot gestrichelte Linien), dargestellt für eine Polarität. Die Beschriftung der Elektroden entspricht den Namen der Elektroden. Die Abkürzungen: MCP - Mikrokanalplatte, Scint - Szintillator, PMT - Photomultiplier. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Bevor die Datenauswertung erfolgen kann, bedarf es zuerst der Aufbereitung der aufgenommenen Ionenflugzeitspektren (Rohspektren, Klimach, 2012). Zu Beginn wird eine Wavelettransformation (Mexican-Hat-Wavelet, Ricker (1943) und Ricker (1944)) durchgeführt, um die Rohspektren zu entrauschen und die Grundlinie des Hintergrundsignals zu korrigieren, wobei die Amplituden-Breite des Wavelets vorgegeben wird. Der positive Teil des Wavelets sollte im Idealfall den gemessenen Ionensignalen entsprechen (Klimach, 2012). Anschließend wird eine Massenkalisierung mit bekannten Ionenmassen über alle Massenspektren durchgeführt (weitere Einzelheiten in Klimach, 2012). Die resultierenden Positionen der Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse dienen als Ausgangspunkte für die Bestimmung der Ionenpeakflächen. Zu diesem Zweck wird als vorgegebene Signalbreite ein Zeitintervall um das jeweilige Masse-zu-Ladungs-Verhältnis bestimmt, in den das Rohsignal über die Zeit integriert wird. Die Basis des Peaks (Grundlinie), definiert durch die Höhe des Rohsignals eine halbe  $m/z$ -Position vor und hinter dem jeweiligen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, wird von



**Abbildung 2.3:** Exemplarische Darstellung einer auf das gemessene Ionenflugzeit-spektrum angewandten Wavelettransformation und Massenkalisierung (analog zu Klimach (2012)). Dargestellt ist der Ausschnitt eines Anionenspektrums. Die Zahlen an den einzelnen Sticks entsprechen denen aus der Massenkalisierung ermittelten  $m/z$ -Werten.

dem integrierten Rohsignal subtrahiert. Das Ergebnis sind die sogenannten Stick-Spektren. Die Höhe eines einzelnen Sticks für ein bestimmtes Masse-zu-Ladungs-Verhältnis entspricht somit der Ionenpeakfläche in  $mV \cdot t$  für ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis<sup>3</sup> und wird in dieser Arbeit als  $m/z$ -Signalintensität bezeichnet.

Nach Aufbereitung der Daten bietet CRISP die Möglichkeit, die Stickspektren zu analysieren. Die dafür zur Verfügung stehenden Methoden zielen vor allem auf eine effiziente, zeitoptimierte und automatisierte Gruppierung von einzelnen Partikelspektren zu sogenannten Clustern ab (Klimach, 2012; Roth, 2014). Das Clustering soll dabei helfen vorhandene Partikeltypen und gegebenenfalls deren Quellen zu identifizieren. Die Einteilung der einzelnen Massenspektren zu Clustern erfolgt anhand charakteristischer Merkmale, wobei typischerweise die Ähnlichkeit der Spektren zueinander betrachtet wird bzw. die Eigenschaften der Partikel in Bezug zu Referenzmessungen oder Modellrechnungen gesetzt werden. So sind gängige Algorithmen die zur Datenauswertung von Einzelpartikelmassenspektren genutzt werden u.a. ART-2a (ATOFMS; Song et al. (1999)), k-means (single particle laser ablation time-of-flight mass spectrometer - SPLAT; Zelenyuk et al. (2006)), Fuzzy-c-Means (Laser Mass Analyzer for Particles in the Airborne State - LAMPAS; Hinz et al. (1999), ALABAMA; Roth (2014), LAAPTOF; Reitz et al. (2016) und Shen et al. (2018)) und hierarchisches Clustern (PALMS; Murphy et al. (2003)). Mit CRISP ist sowohl die Anwendung des k-means, des Fuzzy-c-Means, als auch die des hierarchischen Clusters in Form des minimum spanning tree möglich (Klimach, 2012).

<sup>3</sup>  $t =$  vorgegebene Signalbreite mal zeitliche Auflösung des Oszilloskops von 2 ns.

Roth (2014) hat gezeigt, dass der Fuzzy-c-Means-Algorithmus in Kombination mit einer vorherigen Normierung der Massenspektren eine geringere Fehlzuordnung bei bekannten Test-Datensätzen im Vergleich zum k-means aufweist. Bei der Entscheidung zwischen Fuzzy-c-Means und dem hierarchischen Clustern kann hingegen die Rechenzeit das entscheidende Kriterium sein. So ergeben sich insbesondere mit zunehmender Partikelanzahl längere Berechnungszeiten bei der Verwendung des hierarchischen Clusters (Rebotier und Prather, 2007; Klimach, 2012). In Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich der Fuzzy-c-Means-Algorithmus (Bezdek et al., 1984; Hinz et al., 1999) zur Gruppierung der Einzelpartikelmassenspektren verwendet. Neben dem Clustern der Massenspektren werden in Kapitel A.13 die Ergebnisse einer auf Markerionen basierende Methode gezeigt. Bei dieser Methode werden die Massenspektren auf das Vorhandensein vorher ausgewählter  $m/z$ -Signale hin überprüft und selektiert (für weitere Details siehe Köllner (2020)). Im Gegensatz zum Fuzzy-c-Means-Algorithmus sind die Ergebnisse mit der Ionenmarkermethode zwar exakt reproduzierbar und hängen nicht von den zufällig ausgewählten Massenspektren als Ausgangspunkte für die Clusterzentren ab, sind dafür aber von der vorherigen Fragestellung und den gewählten Markerionen abhängig.

Die grundlegenden Schritte des Fuzzy-c-Means-Algorithmus und die dabei verwendeten Parameter werden im Nachfolgenden kurz beschrieben (eine detaillierte Beschreibung zur Auswertung der ALABAMA-Daten kann aus Klimach (2012), Roth (2014) und Schmidt (2016) entnommen werden). Fuzzy-c-Means ordnet die Einzelpartikelmassenspektren einer vorgegebenen Anzahl ( $C$ ) an Clustern zu. Dazu werden die Startcluster zu Beginn mit möglichst stark voneinander unterscheidbaren Massenspektren besetzt, die ein zuvor definiertes Abstandskriterium (Korrelationskoeffizient zweier Spektren) erfüllen müssen. Alle nachfolgenden Einzelpartikelspektren werden wiederum mit den Clusterzentren (Mittelwertspektren) der Cluster verglichen, indem die jeweiligen Abstände und Zugehörigkeiten zu den Clusterzentren bestimmt werden, wobei die Summe der Zugehörigkeiten eines Spektrums zu den Clustern eins ergibt. Zur Bestimmung der Abstände wurde analog zu Klimach (2012) und Roth (2014) die Pearson-Korrelation ( $r$ ) verwendet:

$$D_{ij} = 1 - r_{ij}, \quad (2.1)$$

$$(1 \leq i \leq N; 1 \leq j \leq C).$$

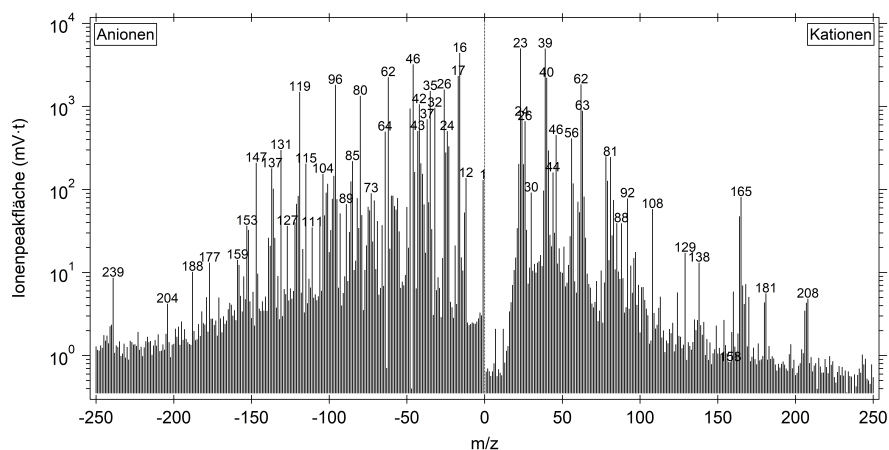
Die Zugehörigkeit  $m_{ik}$  wird gemäß Gl. 2.2 definiert (Roth, 2014):

$$m_{ik} = \frac{1}{\sum_{k=1}^C \left(\frac{D_{ij}}{D_{ik}}\right)^{\frac{2}{f-1}}}, \quad (2.2)$$

wobei die Zugehörigkeit zu den Clustern der Gewichtung des Abstandes entspricht (Bezdek et al., 1984; Klimach, 2012). Nachdem für alle Spektren ein gewichteter Abstand bestimmt wurde, werden die Spektren dem nächstgelegenen Clusterzentrum zugeordnet. Anschließend werden die Clusterzentren mittels der zugeordneten Spektren neu berechnet. In den nächsten Iterationen werden die vorherigen Schritte dann solange wiederholt, bis die Summe der Abstände der Spektren zu den Clusterzentren dem vorgegebenen Abbruchkriterium entspricht (Klimach, 2012). Die resultierenden Cluster repräsentieren somit die gefundenen Partikeltypen. Partikelspektren die zu keinem der jeweiligen Partikeltypencluster eine vorher festgelegte Mindestzugehörigkeit besitzen, werden in einen sogenannten Restcluster einsortiert.

Auch wenn es mit den resultierenden Mittelwertspektren der Cluster möglich ist, bestimmte Partikeltypen voneinander zu unterscheiden, stellt die Vielzahl an m/z-Signalen pro Mittelwertspektrum weiterhin eine große Herausforderung bei der Interpretation der Partikeltypen und ihrer Quellen dar. Zwar können Referenzspektren bekannter Partikeltypen bei der Interpretation helfen, allerdings erschweren bspw. eine hohe Variabilität interner Mischungszustände unterschiedlicher Partikeltypen und unterschiedliche atmosphärische Aufenthaltsdauern bzw. Einflüsse die Definition von Referenzspektren. Am Beispiel eines mit dem Fuzzy-c-Means-Algorithmus ermittelten und als gealtertes Seesalz interpretierten Partikeltyps (siehe Abb. 2.4) ist zu erkennen, dass neben den für Natriumchlorid typischen Ionen, wie z.B.  $\text{Na}(+23)$ ,  $\text{Na}_2(+46)$ ,  $\text{Na}_2^{35}\text{Cl}(+81)$ ,  $\text{Na}_2^{37}\text{Cl}(+83)$  bei den Kationen und  $^{35}\text{Cl}(-35)$  und  $^{37}\text{Cl}(-37)$  bei den Anionen, auch Ionen vorhanden sind, die auf atmosphärisch prozessiertes Seesalz deuten, wie z.B.  $\text{Na}_2\text{O}(+62)$ ,  $\text{Na}_2\text{OH}(+63)$ ,  $\text{Na}_2\text{NO}_3(+108)$ ,  $\text{Na}_3\text{SO}_4(+165)$  bei den Kationen und  $\text{NaSO}_4(-119)$  bei den Anionen.

An dieser Stelle setzt die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode der m/z-m/z-Korrelationsmatrix an, mittels derer eine Vielzahl zusammengehöriger Molekülfragmente identifiziert werden kann (siehe Kapitel 2.3).



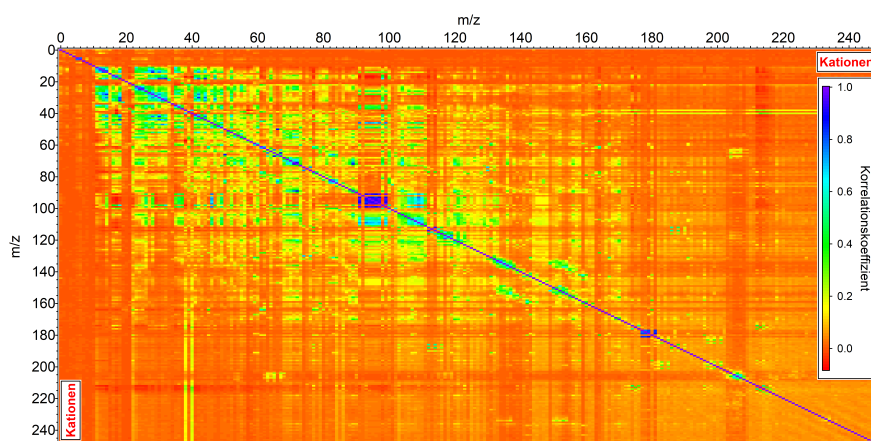
**Abbildung 2.4:** Exemplarisches Mittelwertspektrum eines atmosphärisch prozessierten Seesalzpartikels, aufgenommen während der INUIT-JFJ-Kampagne (siehe Kap.4). Links: Anionensignale, rechts: Kationensignale, mit den dazugehörigen  $m/z$ -Werten aufgetragen.

### 2.3 METHODENENTWICKLUNG ZUR DATENAUSWERTUNG/-INTERPRETATION

Zur weiterführenden Interpretation der Massenspektren bzw. der Partikeltypencluster wurde eine automatisierte Methode entwickelt, die auf der Analyse von  $m/z$ -Korrelationsmatrizen basiert. Für die Erstellung einer  $m/z$ -Korrelationsmatrix werden jeweils die Signalhöhen zweier  $m/z$ -Signale über alle Partikelspektren innerhalb eines definierten Zeitraumes miteinander korreliert (Pearson-Korrelation) und der Korrelationskoeffizient an der entsprechenden Position in der  $N \times N$ -Matrix eingetragen. Wird dies für alle ermittelten  $m/z$ -Werte der jeweiligen Polarität durchgeführt, ergeben sich insgesamt drei Matrizen zu je  $250 \times 250$  Korrelationskoeffizienten, die bei vorherigen Verschmelzen der Anionen und Kationenspektren auch auf eine Matrix reduziert werden kann. Die drei  $m/z$ -Korrelationsmatrizen enthalten die Korrelationskoeffizienten der  $m/z$ -Signale von Kationen zu Kationen, von Anionen zu Kationen und von Anionen zu Anionen. Diese Matrizen können in Abhängigkeit der chemischen Komponenten der Partikeltypen eine Vielzahl unterschiedlicher Muster enthalten, welche letztendlich Rückschlüsse auf mögliche Molekülfragmente, Isotopenmuster oder in einem Partikeltyp gemeinsam auftretende Ionen geben können. Da insbesondere bei zusammengehörigen Molekülfragmenten und zwischen Isotopen von einem linearen Zusammenhang der  $m/z$ -Signalintensitäten untereinander ausgegangen werden kann, wurde die Pearson-Korrelation als geeignete Methode ausgewählt. Eine Limitierung dieser Methode ist es, dass falls zwei verschiedene Ionen mit einer unterschiedlichen bis gegenläufigen zeitlichen Signalentwicklung einem  $m/z$ -Wert zugehörig sind, für diesen  $m/z$ -Wert kein

erhöhter Korrelationskoeffizient resultiert. Der Grund dafür, dass unterschiedliche Ionen demselben  $m/z$  zugeordnet werden ist, dass die erzielte Massenauflösung des im ALABAMA verwendeten Massenspektrometers keine Unterscheidung zwischen zwei Ionenmassen in ihren Nachkommastellen ermöglicht (z.B.  $^{24}\text{Mg} = 24,31$  und  $\text{C}_2 = 24,02$ ). Eine Zuordnung der Ionen zu den jeweiligen  $m/z$ -Werten erfolgt somit erst, wenn diese bei Betrachtung der Mittelwertspektren als wahrscheinlich angenommen werden können.

In Abbildung 2.5 ist ein Anwendungsbeispiel einer  $m/z$ - $m/z$ -Korrelationsmatrix dargestellt. Anhand der Farbcodierung (Korrelationskoeffizienten zwischen  $-0,1$  und  $1$ ) lassen sich verschiedene Korrelationsmuster für die  $m/z$ -Werte erahnen, so z.B. ergeben sich für die Signale bei  $m/z$  92, 94, 95, 96, 97, 98 und 100 Korrelationskoeffizienten die untereinander nahezu alle bei über  $0,9$  liegen, womit diese Signale eine nahezu optimale positive Beziehung untereinander besitzen.



**Abbildung 2.5:** Exemplarische Darstellung einer  $m/z$ - $m/z$ -Korrelationsmatrix (symmetrische Matrix), für den Fall Kationensignale gegen Kationensignale. Für dieses Anwendungsbeispiel wurde die Korrelationsmethode auf 139797 Partikel-Massenspektren angewandt, die während der Feldmesskampagne INUIT-JFJ am Aerosoleinlass aufgezeichnet wurden (siehe Kap. 4.6).

Bei Betrachtung von Abbildung 2.5 wird allerdings auch deutlich, dass der Informationsgehalt einer solchen Korrelations-Matrix recht komplex und eine manuelle Sichtung der Daten entsprechend aufwendig ist. Zur Reduzierung der Datenkomplexität wurde ein Ansatz gewählt, der die Höhe der Korrelationskoeffizienten nutzt, um Zusammenhänge zwischen den  $m/z$ -Signalen ausfindig zu machen. Dazu wird zu Beginn ein Grenzwert definiert anhand dessen entschieden wird, ob ein Korrelationskoeffizient für die weitere Betrachtung in Frage kommt. Dafür wird an jeder Position in der Matrix überprüft, ob die Korrelationskoeffizienten diesen Grenzwert überschreiten. An den Positionen, an denen der Wert kleiner als der Grenzwert ist, werden die vorhandenen Korrelationskoeffizienten entfernt. Dort wo der Grenzwert überschritten wird, bleiben

die Korrelationskoeffizienten bestehen. Des Weiteren werden an selbigen Positionen in jeweils zwei separaten Matrizen die entsprechenden Zeilen- bzw. Spaltennummern dieser Positionen eingetragen. Anschließend werden die ausgewählte Korrelationsmatrix und die beiden dazugehörigen Matrizen mit den Zeilen- und Spaltennummern (je  $250 \times 250$ ) in drei separate Spalten (zu je  $1 \times 62500$ ) umgewandelt. Diese drei Spalten (Korrelationskoeffizienten, Zeilen- und Spaltennummern) werden entsprechend der Höhe der Korrelationskoeffizienten nach sortiert. Nach der Sortierung werden die drei Spalten durchlaufen und in einer vierten Spalte (bezeichnet als Mitglieds-Spalte) die Zusammengehörigkeit der m/z-Signale notiert, wobei für alle Positionen in der vierten Spalte zu Beginn -1 hinterlegt ist. Beim schrittweise Durchlaufen der Zeilen- und Spaltennummern wird anschließend überprüft, ob für diese Werte im Sinne des Zeilenindex der Mitglieds-Spalte ein Wert von -1 oder größer hinterlegt ist. Sind sowohl für die Zeilennummern als auch für die Spaltennummern in der Mitglieds-Spalte ein Wert von -1 angegeben, dann wird der größtmögliche Wert in der Mitglieds-Spalte herausgesucht, mit eins addiert und in den entsprechenden Zeilenpositionen notiert. Somit beginnt die Nummerierung in der Mitglieds-Spalte bei null. Sollte entweder nur die Zeilennummer oder die Spaltennummer auf einen Wert von -1 verweisen, dann wird die jeweils andere Mitgliedsnummer dort eingetragen. Sollten beide Mitgliederpositionen bereits mit unterschiedlichen Mitgliedsnummern belegt sein, wird beiden Positionen jeweils die kleinere der beiden Nummern zugeordnet. Die Mitglieder werden solange zugeordnet, bis die Spalten 1-3 vollständig durchlaufen sind. Als Ergebnis enthält die Mitglieds-Spalte, alle m/z-Signale die mindestens eine Zugehörigkeit zu einem weiteren m/z-Signal aufweisen. Alle m/z-Signale mit der gleichen Mitgliedsnummer werden einer Mitgliedsgruppe zugeordnet, wobei die Mitgliedsnummern selber die Reihenfolge der gefundenen Mitgliedsgruppen in Abhängigkeit der höchsten zugehörigen Korrelationskoeffizienten angibt. Eine exemplarische Darstellung der resultierenden Mitgliedsspalten ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Wie in Tabelle 2.1 gezeigt ist, ergeben sich bei einem Korrelationskoeffizienten von über 0,8 insgesamt 11 Mitgliedsgruppen für die Anionen-Anionensignale und 9 Mitgliedsgruppen für die Kation-Kationensignale. Für die Zugehörigkeit zwischen Kationen- und Anionensignalen ergibt sich hingegen keine Mitgliedsgruppe. Eine Überprüfung der Mitgliedsgruppen zeigt, dass für die meisten m/z-Signale plausible Zusammengehörigkeiten existieren und diese sich nicht nur auf Isotope beschränken. So weisen beispielsweise die Anionensignale für die m/z-Werte 16 und 17 eine Zusammengehörigkeit auf. Ein Signal bei m/z 16 deutet auf atomaren Sauerstoff hin, wohingegen für m/z 17 die  $\text{OH}^-$ - und  $\text{NH}_3^-$ -Ionen denkbar wären. Ein Zusammenhang zwischen  $\text{O}^-$  und  $\text{OH}^-$  ist direkt nachvollziehbar, da O ein Fragment von OH sein kann. Ein hoher Kor-

m/z - Kationen	Mitgliedsgruppe	m/z - Anionen	Mitgliedsgruppe
14	6	16	7
15	6	17	7
19	7	24	3
25	8	25	3
26	8	35	4
29	6	36	3
31	7	37	4
33	7	40	2
43	7	41	2
45	7	45	2
51	3	57	2
66	5	58	2
67	3	60	10
68	5	64	1
72	2	69	2
73	2	71	2
90	2	73	2
92	0	75	2
94	0	76	10
95	0	78	5
96	0	80	1
97	0	81	1
98	0	87	2
100	0	89	2
113	1	94	5
115	1	96	1
178	4	124	0
179	4	131	8
180	4	147	8
182	4	177	9
		178	6
		180	0
		184	0
		195	9
		196	6

**Tabelle 2.1:** Exemplarische Darstellung für die Ermittlung von Zugehörigkeiten der m/z-Signale untereinander, unter Anwendung der m/z-m/z-Korrelationsmethode auf 139797 Massenspektren. Gezeigt sind nur Mitgliedszugehörigkeiten mit einem Korrelationskoeffizient größer als 0,8. Links: Kationen-Kationen-Korrelation. Rechts: Anionen-Anionen-Korrelation. Die 1. und 3. Spalte zeigt jeweils den m/z-Wert und die 2. und 4. Spalte die dazugehörige Mitgliedsgruppe. Für die Kationen-Anionen-Korrelation konnten keine Zugehörigkeiten bei einem Korrelationskoeffizienten von über 0,8 festgestellt werden.

relationskoeffizient zwischen  $O^-$  und  $NH_3^-$  erscheint hingegen nicht zwingend notwendig, da das eine nicht das Fragment des anderen sein kann und auch beide Ionen aus Verbindungen mit unterschiedlichen Substanzen resultieren können. Weitere Beispiele aus Tabelle 2.1 sind die Anionenkombination 35 und 37, welche den beiden Chlorionen  $^{35}Cl^-$  und  $^{37}Cl^-$  zugeordnet werden können. Die Mitgliedsgruppe 10 (Anionen) mit m/z 60 und m/z 76 lässt sich durch die Mineralstaubmarker von  $SiO_2^-$  und  $SiO_3^-$  erklären. Mitgliedsgruppe 1 bei den Anionen zeigt ein Zusammenhang zwischen den verschiedenen Sulfatfragmenten m/z 64 ( $SO_2^-$ ), 80 ( $SO_3^-$ ), 81 ( $HSO_3^-$ ) und 96 ( $SO_4^-$ ). Neben den zuvor genannten können sich noch eine Vielzahl weiterer Zusammenhänge erklären lassen, so z.B. bei den Kationen für die m/z-Werte zwischen 92 und 100, welche alle zur Mitgliedsgruppe 0 gehören und anhand der Spektren das Isotopenmus-

ter von Molybdän erkennen lassen. Molybdän besitzt stabile Isotope bei  $m/z$  92, 94, 95, 96, 97, 98 und 100 (z.B. Wieser und De Laeter, 2000). Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, handelt es sich bei dieser Methode um eine ergänzende Hilfe zur Interpretation der vorhandenen Daten, welche im Rahmen dieser Arbeit zu einem besseren Verständnis über die chemischen Komponenten der potenziellen INPs beitrug.



## WEITERENTWICKLUNG DES ALABAMA FÜR EINE EFFIZIENTERE ANWENDUNG IN UMGEBUNGEN MIT GERINGEN PARTIKELANZAHL-KONZENTRATIONEN

---

Wie bereits zu Beginn von Kapitel 2 angemerkt, basieren auch die Kapitel 3.1, 3.2, 3.3 und 3.4 und die darin enthaltenen Unterkapitel im Wesentlichen auf dem Manuskript der Publikation „Optimizing the detection, ablation, and ion extraction efficiency of a single-particle laser ablation mass spectrometer for application in environments with low aerosol particle concentrations“ (veröffentlicht am 09.11.2020 als Clemen et al. (2020)). Auch für diese Kapitel wurde das publizierte Manuskript, sowie alle Graphen und der dazugehörige Anhang ins Deutsche übersetzt.

### 3.1 MODIFIZIERTE ALABAMA-KOMPONENTEN

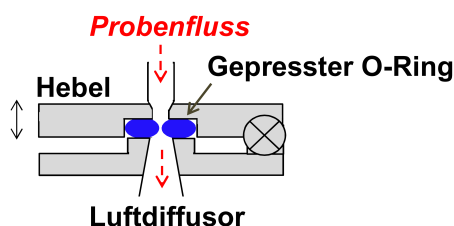
In diesem Kapitel ist die technische Weiterentwicklung des Einzelpartikel-Massenspektrometers ALABAMA anhand eines neu entworfenen aerodynamischen Linsensystems, der Implementierung einer zeitverzögerten Ionenextraktion und dem Einbau einer zusätzlichen elektrischen Abschirmung beschrieben. Am Ende des Kapitels ist zudem gezeigt, wie sich die Modifizierungen des ALABAMA auf dessen Messeffizienz gegenüber aktivierten INPs auswirkt.

#### 3.1.1 *Entwicklung eines neuen aerodynamischen Linsensystems*

Das neue ALS besteht aus dem CPI (Abb. 3.1), dem Luftdiffusor und der aerodynamischen Linse. Im Rahmen dieser Studie wurde das ALS in eine neue justierbare Halterung montiert, die in Abb. 3.2 zusammen mit dem Luftdiffusor und der aerodynamischen Linse dargestellt ist.

##### 3.1.1.1 *Druck geregelter Einlass und Luftdiffusor*

Im ALABAMA fungiert der CPI anstelle einer festen Blende, welche häufig für stationäre Messungen verwendet wird, als kritische Düse. Eine schematische Darstellung des CPI ist in Abb. 3.1 dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung eines CPI, ähnlich dem im ALABAMA verwendeten, ist in Molleker et al. (2020) gegeben. Da das ALABAMA speziell für flugzeuggestützte Messungen



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des im ALABAMA verwendeten druckge-regelten Einlasses (CPI). Der am Hebel dargestellte Doppelpfeil zeigt die möglichen Bewegungsrichtungen zum Quetschen oder Entlasten des O-Rings an. Die gewünschte Position des Hebels wird mit Hilfe eines Motors erreicht, der in Abhängigkeit vom eingestellten Druck im ALS und dem umgebenden Probenluftdruck arbeitet. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

entwickelt wurde (Brands et al., 2011; Köllner et al., 2017; Wendisch et al., 2019; Schneider et al., 2021), bedarf es eines Einlasses, der sich schnell an sich ändernde atmosphärische Druckbedingungen anpassen kann und dennoch eine ausreichende Partikeltransmission ermöglicht. Mit dem CPI ist es möglich, den Massenfluss in das Instrument und damit auch den Druck innerhalb der aerodynamischen Linse konstant zu halten.

Die Funktionsweise des CPI lässt sich wie folgt beschreiben. Der Hebel mit integrierter Öffnung<sup>1</sup> kann mittels eines Motors gegen das fixierte Basisteil mit der entsprechenden gegenüberliegenden Öffnung<sup>2</sup> gezogen werden. Zwischen dem Hebel und dem Basisteil befindet sich ein hausintern gefertigter O-Ring mit einem inneren Öffnungsdurchmesser von 0,5 mm (Molleker et al., 2020), der beide Öffnungen umschließt und beim Herunterziehen des Hebels zusammengepresst wird. Dadurch kann der Querschnitt der O-Ring-Öffnung reduziert und so der Fluss durch den Einlass geregelt werden. Das Zusammenpressen wird durch einen Drucksensor so gesteuert, dass der Linsendruck für variierende Umgebungsdrücke durch Veränderung des Querschnitts der O-Ring-Öffnung konstant gehalten werden kann. Eine Vergleichsmessung mit Polystyrolatex-Partikeln (PSL-Partikel) zwischen einer festen kritischen Blende und einem CPI mit dem neuen O-Ring-Typ in Meereshöhe zeigt ein vergleichbares partikelgrößenabhängiges Transmissionsverhalten (Molleker et al., 2020). Insbesondere der neue, hausintern hergestellte O-Ring-Typ hat zu einer deutlich besseren Partikeltransmission im Vergleich zu den bisher verwendeten, kommerziell erhältlichen O-Ringen geführt (Molleker et al., 2020). Darüber hinaus ermöglicht das neue Design im Vergleich zu einer früheren Version des CPI (Köllner, 2020) eine gleichmäßigere Pressung des O-Rings, so dass die kreisförmige Form des Öffnungsquerschnitts unabhängig vom angewandten Druck besser erhalten

<sup>1</sup>  $d = 1$  mm, und einem in  $45^\circ$  konisch zulaufenden Reduzierstück davor

<sup>2</sup>  $d = 2$  mm und sich anschließend unter einem Winkel von ca.  $6^\circ$  konisch öffnend

bleibt. Darüber hinaus hat der neue CPI im Vergleich zur vorherigen Version einen reduzierten Innendurchmesser des Rohrs auf der Einlassseite (in Abb. 3.1, von 6,35 mm auf 3,18 mm), was sich wiederum positiv auf die Partikeltransmission auswirken dürfte (Molleker et al., 2020).

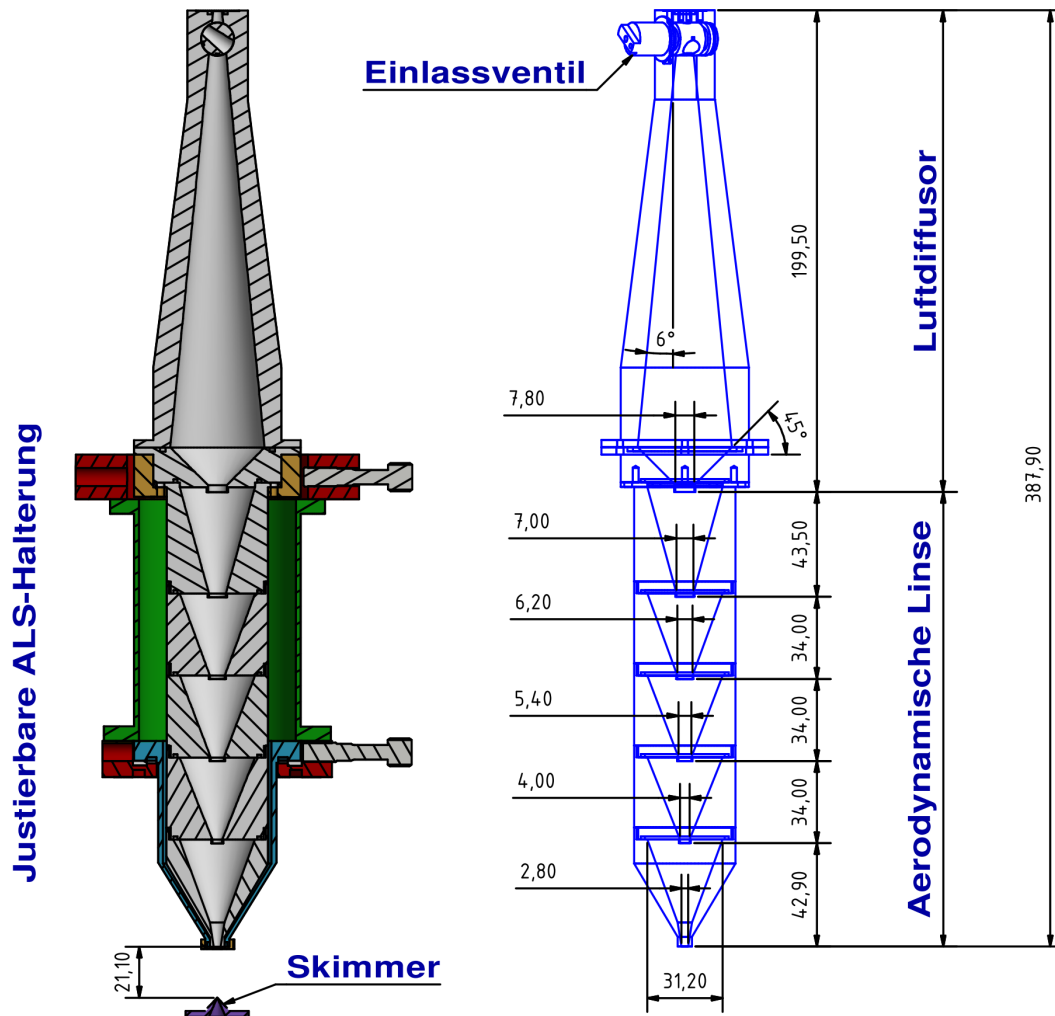
Der Luftdiffusor ist zwischen dem CPI und der aerodynamischen Linse installiert. Dieses Bauteil dient dazu, die Luft hinter der kritischen Öffnung in einem Winkel von sechs Grad gleichmäßig zu expandieren und so die radialen Strömungsgeschwindigkeiten infolge der Strahlaufweitung zu verringern (Hwang et al., 2015). Dies wiederum kann die Partikelimpaktion auf den Wänden hinter der kritischen Öffnung, sowie die Diffusionsverluste kleiner Partikel aufgrund von Rezirkulationen in einem sich entwickelnden stromabwärts gerichteten Wirbel reduzieren (Chen et al., 2007; Hwang et al., 2015). Wie in Hwang et al. (2015) gezeigt, kann der stromabwärts gerichtete Wirbel im Bereich der kritischen Düse durch Verringerung des Öffnungswinkels unterdrückt werden. Diffusionsverluste im ALS sind im Wesentlichen nur für Partikelgrößen unter 100 nm zu erwarten (Chen et al., 2007; Hwang et al., 2015) und können derzeit fürs ALABAMA vernachlässigt werden. Viel bedeutsamer hingegen ist die Fähigkeit des Luftdiffusors, die Transmission großer Partikel im ALS zu erhöhen (Williams et al., 2013; Cahill et al., 2014; Hwang et al., 2015). Für die Transmission von Supermikrometer-Partikel sind der Innendurchmesser und die Länge des Luftdiffusors im Verhältnis zu den Partikelgeschwindigkeiten entscheidend. Zunächst einmal sollte der Innendurchmesser größer sein als der maximale radiale Bremsweg der Partikel. Zweitens sollte die Länge des Luftdiffusors größer sein als der längste axiale Abstand zum Umkehrpunkt der Partikelflugbahnen (Hwang et al., 2015). Der Bremsweg und die Position des Umkehrpunktes hängen von der Größe, Geschwindigkeit, Masse, Austrittsposition und dem Austrittswinkel der Partikel in Bezug zur kritischen Düse ab. Der in Hwang et al. (2015) vorgestellte Diffusor ist für Partikelgrößen bis zu 10  $\mu\text{m}$  ( $d_{va}$ ) ausgelegt. Die daraus resultierende Länge des Diffusors (von bis zu 60 cm) ist fürs ALABAMA nicht geeignet. Zudem ist es nicht notwendig, 10  $\mu\text{m}$ -Partikel anzustreben, da die Anzahlkonzentration solcher Partikel in größeren Höhen sehr gering ist. Daher habe ich die Dimensionen des Luftdiffusors von Hwang et al. (2015) modifiziert. Zusätzlich wurde am Übergang vom Luftdiffusor zur aerodynamischen Linse eine 45°-Verjüngung implementiert (siehe Abb. 3.2), um die Transmission größerer Partikel zu optimieren. Dies wiederum reduziert den Innendurchmesser des ALS von maximal 39 mm am Ende des Diffusors ( $ID_{Di(max)}$ ) auf 7,8 mm an der ersten Fokussierblende ( $ID_{Or(1)}$ ). Bei einem vergleichsweise kleinen Verhältnis von 0,2 für  $ID_{Or(1)} / ID_{Di(max)}$ , kann anhand numerischer Berechnungen (Zhang et al., 2002) davon ausgegangen werden, dass die Transmission am oberen Ende des Partikelgrößenbereichs

recht stark abnimmt. Da bis zum Beginn der aerodynamischen Linse noch keine Fokussierung der Partikel stattgefunden hat, wird für den Übergang vom Luftdiffusor zur aerodynamischen Linse die höchste Wahrscheinlichkeit einer Impaktion großer Partikel innerhalb des ALS vermutet.

### 3.1.1.2 *Aerodynamische Linse*

Die Idee hinter dem neuen aerodynamischen Linsendesign besteht darin, die Partikelstrahl-Eigenschaften (Fokussierung) innerhalb des vom ALABAMA detektierbaren Partikelgrößenbereichs im Vergleich zum Design der „Liu-Linse“ (Liu et al., 2007; Kamphus et al., 2008; Brands et al., 2011; Köllner, 2020) zu optimieren. Der von Liu et al. (2007) charakterisierte Linsentyp entspricht dem ursprünglich im ALABAMA verwendeten Linsentyp und basiert auf dem Design von Liu et al. (1995a,b). Des Weiteren soll die neue Linsengeometrie die Impaktionsverluste großer Partikel reduzieren. Die physikalischen Abmessungen der neuen aerodynamischen Linse basieren im wesentlichen auf Berechnungen mit dem *Aerosol Lens Calculator* (Wang und McMurry, 2006a). Insbesondere der Durchmesser der einzelnen Fokussierblenden sowie der Linsendurchmesser wurden mit Hilfe dieser Software-Anwendung bestimmt. Um eine optimierte Fokussierung des Partikelstrahls im detektierbaren Partikelgrößenbereich des ALABAMA zu erhalten, wurde die notwendige Linsengeometrie mit dem *Aerosol Lens Calculator* empirisch bestimmt. Ein Vergleich der daraus resultierenden Berechnungen für das bisherige und das neue aerodynamische Linsendesign wird im Anhang (Kap. A.2) gezeigt. Das Hauptaugenmerk bei diesem Vergleich lag auf der größen aufgelösten Partikelstrahlbreite. Die in Tabelle A.1 grün markierten Partikelgrößen (500 nm – 2000 nm) sind diejenigen, die theoretisch zu einer verbesserten Fokussierung der Partikel mit dem neuen Linsendesign führen. Die Berechnungen mit dem *Aerosol Lens Calculator* basieren jedoch auf der Annahme, dass die einzelnen Fokussierblenden dünnen zylindrischen Blenden entsprechen. Das ist ein wesentlicher Grund, weshalb die Berechnungen zeigen, dass die Partikeltransmission mit dem neuen Linsendesign mit zunehmender Partikelgröße schlechter wird als mit dem bisherigen Linsendesign (nicht dargestellt). Um diesem Problem entgegenzuwirken, wurden anstelle der zylindrischen Blenden konisch geformte Fokussierblenden verwendet (siehe Abb. 3.2). Die Kegelwinkel ergaben sich aus der Anpassung an die mit dem *Aerosol Lens Calculator* ermittelte Linsengeometrie. Im Folgenden wird der Einfluss der hier verwendeten konisch geformten Fokussierblenden diskutiert.

Die Berechnungen mit dem *Aerosol Lens Calculator* ergaben einen signifikant größeren Innendurchmesser der Linse ( $ID_{Le}$ ) von 31,2 mm im Vergleich zu dem zuvor in der „Liu-Linse“ verwendeten von 9,5 mm. Aufgrund des größeren Innendurchmessers der neuen Linse und der vergrößerten Durchmesser der

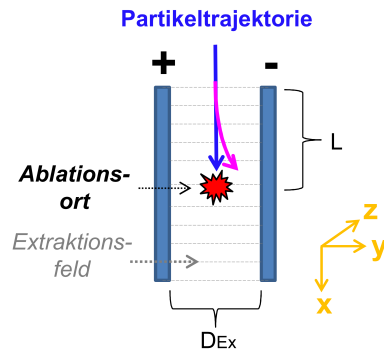


**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der neuen aerodynamischen Linse, des Luftdiffusors (inkl. konisch geformtes Einlassventil) und der justierbaren ALS-Halterung (Abmessungen in Millimeter). Links: Querschnitt der justierbaren ALS-Halterung in der xz-Ebene, jeweils eine obere und eine untere Stellschraube dargestellt, die dazu senkrechten Stellschrauben (in y-Richtung) sind nicht dargestellt. Die beiden unteren Stellschrauben richten den Drehpunkt des ALS (O-Ring-Mitte nahe dem Linsenaustritt) präzise über dem Skimmer aus, die oberen Schrauben kippen das ALS um den Drehpunkt und richten so die Flugbahn der Partikel auf die geometrische Achse des Detektionssystems aus (siehe Anhang Kap. A.7). Die beiden oberen Schrauben sind inzwischen durch Motoren ersetzt worden (wie in Kap. 3.1.1.3 beschrieben). Auf der gegenüberliegenden Seite der Stellschrauben/Motoren wird ein Federmechanismus für die erforderliche Rückstellkraft eingesetzt. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

einzelnen Fokussierblenden ( $ID_{Or}$ ) erwarten wir eine Verschiebung des optimal fokussierbaren Partikeldurchmessers hin zu größeren Partikelgrößen (Zhang et al., 2002). Verglichen mit der bisher verwendeten aerodynamischen Linse weist das neue Design ein anderes Verhältnis von  $ID_{Or}$  zu  $ID_{Le}$  auf, da sich die Durchmesser der einzelnen Fokussierblenden nicht in gleichem Maße wie der Innendurchmesser der Linse vergrößert haben. Ein kleineres  $ID_{Or} / ID_{Le}$  führt einerseits zu einem starken Abfall der Transmissionseffizienz am oberen Ende des Partikelgrößenbereichs und andererseits zu einer verstärkten Partikelstromkontraktion an einer einzelnen Fokussierblende (Zhang et al., 2002). In diesem Fall würde die verstärkte Partikelstromkontraktion eher zu einer Überfokussierung der Partikel an den Fokussierblenden führen, d.h. dass die Partikel nicht auf die Längsachse des ALS fokussiert werden, sondern sich über die Achse hinweg bewegen. Die Überfokussierung der Partikel wird jedoch durch die konische Form der einzelnen Fokussierblenden kompensiert (Zhang et al., 2002). Weitere Vorteile der konischen Fokussierblenden sind eine reduzierte Impaktion von Partikeln und damit eine bessere Transmission großer Partikel (Chen und Pui, 1995; Zhang et al., 2002). Darüber hinaus soll die konische Form die Anzahl der Kanten innerhalb der aerodynamischen Linse und die damit verbundene Rezirkulation des Luftstroms reduzieren. In ähnlicher Weise wurde die Austrittsdüse der aerodynamischen Linse in konischer Form hergestellt, was zu einer weiteren Verbesserung der Transmission großer Partikel führen soll. Basierend auf den Ergebnissen des *Aerosol Lens Calculator* wurde der Durchmesser der Austrittsdüse von 3,0 mm auf 2,8 mm reduziert, um kleine Partikelgrößen besser fokussieren zu können. Mit der reduzierten Düsenöffnung kann die neue Linse bei einem maximalen Linsendruck von 2,6 hPa betrieben werden. Ein höherer Linsendruck ist geeignet, die Transmission von Partikeln größer als  $1 \mu\text{m}$  zu verbessern und geht mit einem höheren Probenfluss in das Gerät einher. Mit einem niedrigeren Linsendruck kann jedoch eine geringere Strahldivergenz für Partikel im Submikrometerbereich erreicht werden (Zhang et al., 2002). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das neue aerodynamische Linsensystem darauf abzielt, die Transmission und die Teilchenstrahleigenschaften von Partikeln aus der Akkumulations- ( $< 1 \mu\text{m}$ ) und Grob-/Dispersionsmode ( $> 1 \mu\text{m}$ ) zu verbessern.

### 3.1.1.3 *Justierbare Halterung des aerodynamischen Linsensystems*

Die neue Version (siehe Abb. 3.2) weist im Vergleich zur vorherigen Version der im ALABAMA verwendeten ALS-Halterung mehrere Verbesserungen auf. Das neue Ausrichtungssystem bietet zwei zusätzliche Freiheitsgrade, die es erlauben, die aerodynamische Linse und damit auch den Partikelstrahl mittels der beiden unteren Stellschrauben in y- und z-Richtung zu verschieben. Durch



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der ladungsabhängigen Ablenkung eines positiv geladenen Partikels in einem konstanten elektrischen Ionenextraktionsfeld innerhalb des Massenspektrometers. Der blaue Pfeil zeigt die Partikelflugbahn, die nicht durch das elektrische Feld beeinflusst wird, während der rosa Pfeil die ladungsabhängige Ablenkung darstellt. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

die Verschiebung lassen sich herstellungsbedingte Ungenauigkeiten in der Fertigung ausgleichen. Die maximale Verschiebung ist auf  $\pm 0,5$  mm begrenzt. Eine Verkippung des ALS ist mittels der oberen Schrauben möglich, wurde aber auf maximal  $\pm 1^\circ$  begrenzt, was einer maximalen Verschiebung des Partikelstrahls von  $\pm 4$  mm am Ablationsort gleichkommt (unter Berücksichtigung des Durchmessers der Skimmeröffnung). Das Kippen wird durch zwei Gleichstrommotoren (Motor Mike - Serie 18012; ORIEL INSTRUMENTS, 1991) gesteuert. Dies hat den Vorteil, dass die Positionen reproduzierbar sind und ein automatisierter Scan des ALS, wie im weiteren Verlauf beschrieben, durchgeführt werden kann.

### 3.1.2 Zeitverzögerte Ionenextraktion und elektrische Abschirmung

In diesem Kapitel werden die Modifikationen vorgestellt, die zu einer signifikanten Verbesserung der Trefferquote des ALABAMA geführt haben (inkl. Ablations-, Ionisations- und Ionenextraktionseffizienz). Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, müssen die Partikel vom Ablationslaser getroffen werden, um ablatiert zu werden und um deren Molekülfragmente zu ionisieren. Für die Extraktion der Ionen wird ein elektrisches Feld benötigt, das die Kationen und Anionen in die entsprechenden Richtungen zu den Detektoren hin beschleunigt. Zusätzlich zu den Ionen können aber auch die Partikel selbst geladen sein und so auf ihrem Weg durch das Ionenextraktionsfeld bis hin zum Ablationsort abgelenkt werden, wie in Abb. 3.3 dargestellt. Werden die geladene Partikel zu weit von ihrer ursprünglichen Flugrichtung abgelenkt, verfehlen sie den Ablationspunkt. Um solche unerwünschten Wechselwirkungen zu verhindern, darf das Ionenextraktionsfeld erst eingeschaltet werden, nachdem die Partikel den

Ablationsort erreicht haben. Für diesen Zweck wird das Ionenextraktionsfeld mit Hilfe der Detektionseinheiten gesteuert. Dieses Verfahren ist heutzutage u.a. als zeitverzögerte Ionenextraktion (DIE - Delayed Ion Extraction) bekannt (Vera et al., 2005; Hinz et al., 2011).

### 3.1.2.1 Ablenkung geladener Partikel im Ionenextraktionsfeld

Um den Einfluss eines konstanten Ionenextraktionsfeldes auf geladene Partikel beurteilen zu können, wird zunächst deren Ablenkung in y-Richtung theoretisch bestimmt (siehe Gl. 3.1). Entsprechend der im Anhang (Kap. A.3) gezeigten Ableitung ergibt sich für die Ablenkung der Partikel  $y(t)$  bis zum Ablationsort folgende Gleichung:

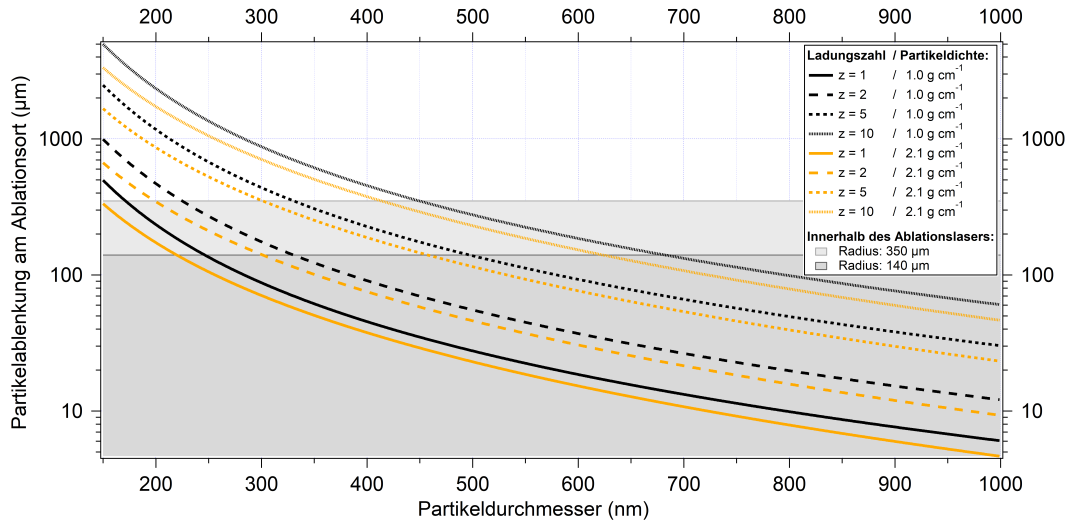
$$y(t) = \frac{1}{2} \cdot \frac{z \cdot e \cdot U_y \cdot L^2}{\rho_p \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3\right) \cdot d_{Ex} \cdot v^2}, \quad (3.1)$$

wobei  $z$  die Ladungszahl,  $e$  die Elementarladung,  $U_y$  die Spannungsdifferenz zwischen der positiven und der negativen Elektrode,  $L$  die Flugstrecke im elektrischen Feld (in x-Richtung),  $\rho_p$  die Partikeldichte,  $r_p$  der Partikelradius,  $d_{Ex}$  der Abstand zwischen den beiden Elektroden und  $v$  die Partikelgeschwindigkeit in x-Richtung ist.

Mit denen fürs ALABAMA eingestellten Extraktionsspannungen (pEx1 = -1100 V, nEx1 = +1100 V) und der gemessenen Partikelgeschwindigkeit kann die Ablenkung eines Partikel aus seiner ungestörten Flugbahn berechnet werden. Die Flugstrecke  $L$  im elektrischen Feld wird als die halbe Länge der ersten Elektroden in x-Richtung angenommen. Die Ergebnisse für verschiedene Partikeldurchmesser, Ladungen und Dichten sind in Abb. 3.4 dargestellt.

Im Fall vom ALABAMA liegt der Durchmesser des Laserstrahls am Ablationsort im Bereich von mehreren hundert Mikrometern (gezeigt in dieser Studie, in Brands et al. 2011 und in Roth 2014). Im Folgenden wird jedoch gezeigt, dass die effektive Breite des Ablationslaserstrahls im ALABAMA größenabhängig ist und zu kleinen Partikelgrößen hin abnimmt. Es ist daher ein erheblicher Einfluss auf die Ablationseffizienz zu erwarten, insbesondere bei Partikeln mit Durchmessern von einigen hundert Nanometern und bei Vorhandensein einer ausreichenden Anzahl von Ladungen.

In Wolken können wesentlich höhere Ladungszahlen auftreten als die in Abb. 3.4 angenommenen. Insbesondere in Mischphasenwolken können verschiedene Prozesse auftreten, die die Bildung geladener Wolkenpartikel begünstigen und zur Gewitterelektrifizierung beitragen (Saunders, 2008). Hallett und Saunders (1979) untersuchten zum Beispiel die Eissplitteraufladung während des Hallet-Mossop-Eismultiplikationsprozesses und fanden heraus, dass ein ausgestoßenes



**Abbildung 3.4:** Berechnete Ablenkung der Partikel bezogen auf den Fall einer ungestörten Flugbahn durch das Zentrum des Ablationslaserstrahls, für verschiedene Partikeldurchmesser (entsprechend der Partikelgeschwindigkeiten), -ladungszahlen und -dichten. Ladungszahlen und Partikeldichten werden durch verschiedene Stile bzw. Farben der Linien dargestellt. Die grau markierten Flächen stellen den Ablationslaserstrahl innerhalb seines Radius dar (vereinfachte Annahme einer effektiven Breite des Ablationslaserstrahls von entweder  $280 \mu\text{m}$  oder  $700 \mu\text{m}$ , wie in Brands et al. (2011) verwendet, unter Vernachlässigung von Partikelgröße und -typ). Partikel außerhalb der grauen Flächen dürften den Ablationslaserstrahl somit höchstwahrscheinlich verfehlen. Die verwendeten Partikeldichten entsprechen in etwa denen von PSL mit  $\rho = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$  und Natriumchlorid mit  $\rho = 2,17 \text{ g cm}^{-3}$ . In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

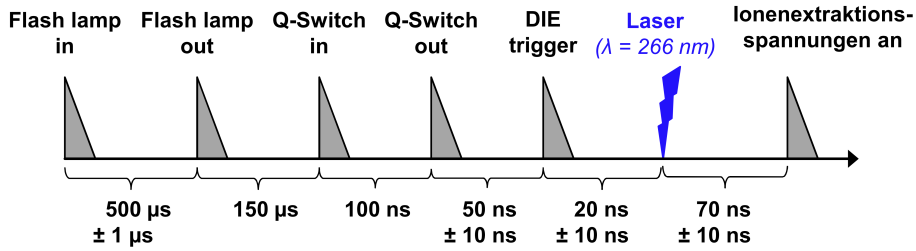
Eisfragment eine negative Ladung von etwa  $-10^{-16} \text{ C}$  hatte, was einer Ladungszahl  $z$  von etwa 600 entsprechen würde. Auch wenn der Hallett-Mossop-Mechanismus eine wichtige Quelle für Eispartikel in Wolken ist, insbesondere für Temperaturen zwischen  $-3^\circ\text{C}$  und  $-8^\circ\text{C}$  (Saunders, 2008), kann die erwähnte Ladungszahl nur als grobe Orientierung für die Übertragbarkeit auf Eispartikel mit enthaltenen INPs dienen. Die Bestimmung der Ladungszahlen von IPRs ist aufgrund ihrer schwierigen Messbarkeit und ihrer geringen Konzentrationen derzeit kaum möglich. Flugzeuggestützte Untersuchungen von Wolkenröpfchenresiduen aus konvektiven Wolken (nur Wasserphase) ergaben Ladungszahlen im Bereich von  $z = -150$  bis  $z = +100$  (persönliche Kommunikation Stephan Mertes, 2020). Als Konsequenz daraus sollte insbesondere bei Messungen von Wolkenresiduen die Ablenkung geladener Partikel im Ionenextraktionsfeld verhindert werden.

### 3.1.2.2 *Zeitverzögerte Ionenextraktion*

Die DIE ist im Grunde keine neue Methode, sondern wurde bereits zur Verbesserung der Massenauflösung etabliert (Wiley und McLaren, 1955; Van Breemen et al., 1983; Vera et al., 2005; Brands, 2009; Hinz et al., 2011). Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt hingegen auf dem Einfluss der DIE auf die Trefferquote (inkl. Ablations-, Ionisations- und Ionenextraktionseffizienz) vom ALABAMA. Die DIE ist eine Methode zur Steuerung des elektrischen Ionenextraktionsfeldes zwischen der ersten negativen und der ersten positiven Elektrode (in diesem Fall pEx1 und nEx1, Abb. 2.2). Das bedeutet, dass die an die Elektroden angelegte Hochspannung präzise ein- und ausgeschaltet werden kann, so dass das Ionenextraktionsfeld im Idealfall erst dann gebildet wird, wenn die Partikel bereits vom Ablationslaserstrahl getroffen wurden. Im Vergleich zu dem bisher verwendeten permanenten elektrischen Feld kann mit der DIE ein nahezu feldfreier Raum für den Flugweg der Partikel bis hin zum Ablationsort geschaffen werden.

Im ALABAMA wird die DIE bzw. das Triggern der Hochspannungen im Massenspektrometer durch schnelle Hochspannungstransistorschalter (HTS50; Behlke Power Electronics GmbH, 2019) realisiert. Die HTS sind in einem separaten Gehäuse zwischen den Modulen zur Erzeugung der Hochspannung und den Anschlüssen der Elektroden am Massenspektrometer platziert und mit beiden durch Hochspannungskabel verbunden. Allerdings sind nur die Elektroden pEx1 und nEx1 jeweils mit einem HTS gekoppelt, da das elektrische Feld im Ionenextraktionsbereich überwiegend durch deren Spannung beeinflusst wird. Die dahinterliegenden Elektroden (nEx2 und pEx2) haben nur einen geringen Einfluss auf den Extraktionsbereich zwischen nEx1 und pEx1, da sie durch dünne, um nEx1 und pEx1 gewickelte Gitter abgeschirmt sind. Die HTS-Triggersignale werden von der ALABAMA-Steuerelektronik erzeugt. Unter Berücksichtigung der Partikelgeschwindigkeiten triggert die Steuerelektronik die Blitzlampe und den Q-Switch im Ablationslaser, sowie das Signal für die beiden HTS (DIE trigger) in einer genauen zeitlichen Abfolge, wie in Abb. 3.5 dargestellt. Dadurch können der Laserpuls und der Zeitpunkt des Einschaltens des Ionenextraktionsfeldes synchronisiert werden.

Die Zeitintervalle zwischen Flash lamp in und Flash lamp out, Q-Switch in und Q-Switch out, sowie Q-Switch out und dem Laserpuls wurden zuvor in unserer Gruppe experimentell bestimmt (Brands et al., 2011; Brands, 2009). Das DIE-Triggersignal kann zwischen 2  $\mu$ s vor und 150 ns nach dem Auslösen des Q-Switchs (Q-Switch out) variiert werden, wovon auch der Zeitpunkt des Einschaltens des Ionenextraktionsfeldes abhängt. Dadurch kann die bauartbedingte HTS-Einschalt-Verzögerungszeit von 50 ns und die HTS-Einschalt-Anstiegszeit von etwa 5 ns beim Schaltvorgang mit berücksichtigt werden. Der

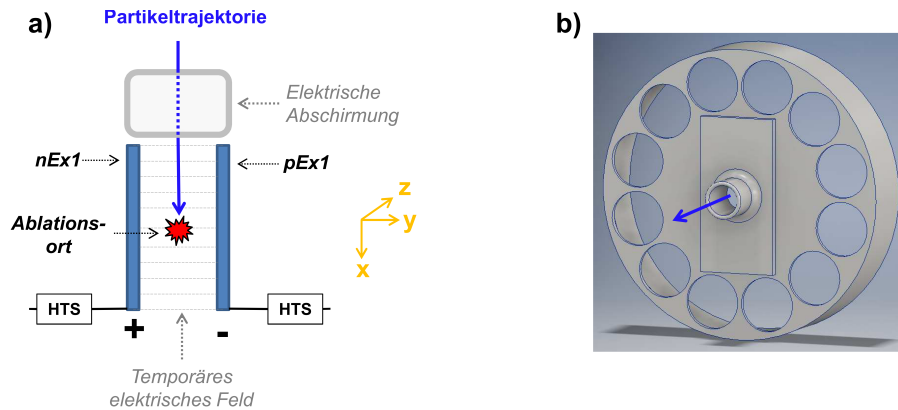


**Abbildung 3.5:** Chronologische Reihenfolge der Triggersignale des Ablationslasers, des Laserpulses und des zeitgesteuerten Schaltvorgangs der Hochspannungen an den beiden ersten Elektroden (modifiziert nach Brands, 2009). Flash lamp in: das Triggersignal für die Blitzlampe im Laser; Flash lamp out: das tatsächliche Auslösen der Blitzlampe; Q-Switch in: das Triggersignal für den Q-Switch im Laser; Q-Switch out: das tatsächliche Auslösen des Q-Switchs; DIE trigger: das Triggersignal für die beiden HTS. Die in der Abbildung gezeigten Dreiecke wurden nur zur besseren Visualisierung verwendet und stellen nicht die Abklingzeiten der Signale dar. Die angegebenen Unsicherheiten entsprechen der Ablesegenauigkeiten am Oszilloskop. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

optimale Zeitpunkt für das DIE-Triggersignal und das damit verbundene Einschalten des Ionenextraktionsfeldes wurde unter Beobachtung der Breite und Höhe der Kaliumionensignale bei  $m/z$  39 und  $m/z$  41 empirisch ermittelt. Anschließend wurde die Zeitdifferenz zwischen der DIE und dem Q-Switch-out-Signal bestimmt. Die DIE wurde an den Anschlüssen der Hochspannungskabel am Massenspektrometergehäuse gemessen, indem die getriggerten Hochspannungssignale mit einem Oszilloskop aufgezeichnet wurden. Zu diesem Zeitpunkt wurde eine Zeitverzögerung von  $140 \text{ ns} \pm 10 \text{ ns}$  zwischen dem Auslösen des Q-Switchs (Q-Switch out) und den Hochspannungssignalen gemessen. Unter Berücksichtigung der von Brands (2009) ermittelten Zeitdifferenz von 70 ns zwischen Q-Switch out und dem Laserpuls ist für die in dieser Studie durchgeführten Messungen eine DIE von ca. 70 ns zu erwarten. Es kann jedoch eine zusätzliche Verzögerung auftreten, bis sich das elektrische Feld zwischen den beiden Elektroden pEx1 und nEx1 tatsächlich aufgebaut hat. Nichtsdestotrotz wird nach einer Einschaltdauer der HTS von  $1 \text{ µs}$  die Hochspannungsversorgung an pEx1 und nEx1 wieder unterbrochen und nach weiteren  $6 \text{ µs}$  konnte ein Abfall der beiden Spannungssignale beobachtet werden. Die gesamte Abklingzeit der Hochspannungen liegt in der Größenordnung von einigen hundert Mikrosekunden und damit mehrere Größenordnungen unterhalb der Pulsfrequenz des Ablationslasers (max. 20 Hz). Unter Berücksichtigung der bekannten Partikelgeschwindigkeiten ist somit kein Einfluss durch das abklingende elektrische Feld auf geladene Partikel zu erwarten.

### 3.1.2.3 Elektrische Abschirmung

Eine zusätzliche elektrische Abschirmung wurde vor die Elektroden installiert (Abb. 3.6 a), um ein von den nicht-geschalteten Elektroden erzeugtes elektrisches Feld außerhalb der Ionenoptik abzuschirmen. Der Einfluss eines solchen elektrischen Feldes auf geladene Partikel konnte beobachtet werden, da trotz der Verwendung der DIE die Trefferquote hochgeladener Partikel deutlich geringer war als mit einem zusätzlichen vorgeschalteten Neutralisator (siehe Kapitel 3.2.5.1). Obwohl davon auszugehen ist, dass die elektrische Feldstärke außerhalb der Ionenoptik deutlich schwächer ist als im Raum zwischen den Elektroden, muss berücksichtigt werden, dass der im elektrischen Feld zurückgelegte Weg quadratisch in Gl. 3.1 einfließt. Die elektrische Abschirmung wurde mit Öffnungen konzipiert, um Druckgradienten zu vermeiden (Abb. 3.6 b). Außerdem wurde die elektrische Abschirmung so installiert, dass diese mit dem Gehäuse des Massenspektrometers verbunden ist und dadurch das selbe Massepotenzial besitzt.



**Abbildung 3.6:** a): Der blaue Pfeil zeigt die Trajektorie geladener Partikel bei Verwendung einer elektrischen Abschirmung und schneller Hochspannungstransistorschalter (siehe Text für weitere Details). Die elektrische Abschirmung ist vor der Ionenoptik installiert. b): 3-D-Schema der elektrischen Abschirmung. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

## 3.2 EXPERIMENTELLE CHARAKTERISIERUNG DER MODIFIZIERTEN KOMPONENTEN

In Folgenden ist gezeigt, wie sich das neu entworfene ALS, die DIE und die zusätzliche elektrische Abschirmung auf die Messeffizienz des ALABAMA auswirken. Dazu werden zunächst der Messaufbau und die Methoden zur Charakterisierung beschrieben, ehe daran anschließend die Ergebnisse der Charakterisie-

rungsmessungen, jeweils für ALS und DIE/elektrische Abschirmung getrennt, aufgeführt werden.

### 3.2.1 *Konfiguration der Experimente*

#### 3.2.1.1 *Partikelproben*

Die Mehrzahl der Messungen wurde mit Partikelteststandards durchgeführt. Für die Labormessungen am Max-Planck-Institut wurden sphärische PSL-Partikel ( $\rho = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$ ; Duke Scientific Corporation and Polyscience Inc.) für größen-, form- und ladungsabhängige Messungen verwendet. Natriumchlorid-Partikel ( $\text{NaCl}$ ,  $\rho = 2.17 \text{ g cm}^{-3}$ ; Carl Roth GmbH + Co. KG) wurden hingegen als übliche Referenz für Partikel mit asphärischer Form verwendet (Brands et al., 2011; Huffman et al., 2005). Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit denen von Zelenyuk et al. (2006) zeigt, dass die Form der aus der zerstäubten Salzwasserlösung gebildeten  $\text{NaCl}$ -Partikel auch unter unseren experimentellen Bedingungen annähernd kubisch sein muss (siehe Kapitel 3.2.1.2 und A.4). Somit kann ein sphärischer Partikeltyp, der mit einer aerodynamischen Linse recht gut fokussiert werden kann, mit einem kubischen Partikeltyp verglichen werden, der eher schwer zu fokussieren ist (Brands et al., 2011). Als weitere Testpartikel wurden dispergierter Mineralstaub und Umgebungsaerosol aus der Laborluft verwendet, um damit die Notwendigkeit einer elektrischen Abschirmung nachzuweisen. Darüber hinaus wurden INP-Messungen mit: a) Birkenpollen-Waschwasser mit eisaktiven Makromolekülen (für mehr Details siehe Augustin et al. 2013 und von Blohn et al. 2005), hier als Birkenpollen bezeichnet, b) extern gemischten Snomax- und  $\text{NaCl}$ -Partikeln, und c) eine Mischung bestehend aus Na- und K-Feldspatpartikeln (Augustin-Bauditz et al., 2014) unter Laborbedingungen im Rahmen der Forschergruppe INUIT am Leibniz-Institut für Troposphärenforschung (TROPOS) durchgeführt.

#### 3.2.1.2 *Labormessaufbau zu den Charakterisierungsmessungen*

Abbildung 3.7 zeigt den Labormessaufbau für die größen-, form- und ladungsabhängigen Messungen von PSL- und  $\text{NaCl}$ -Partikeln, durchgeführt am Max-Planck-Institut. Die Partikelflussrichtung wird durch die roten Pfeile gekennzeichnet, ausgehend vom Atomizer bis hin zu den nachgeschalteten Messinstrumenten. Auf dem Weg zu den Messinstrumenten wurden die Partikel zunächst getrocknet und mittels der im Aerosolneutralisator stattfindenden Ladungsübertragung in ein definiertes bipolares Ladungsgleichgewicht (Boltzmann-Ladungsverteilung, Wiedensohler et al. (1986) und Wiedensohler (1988)) ver-

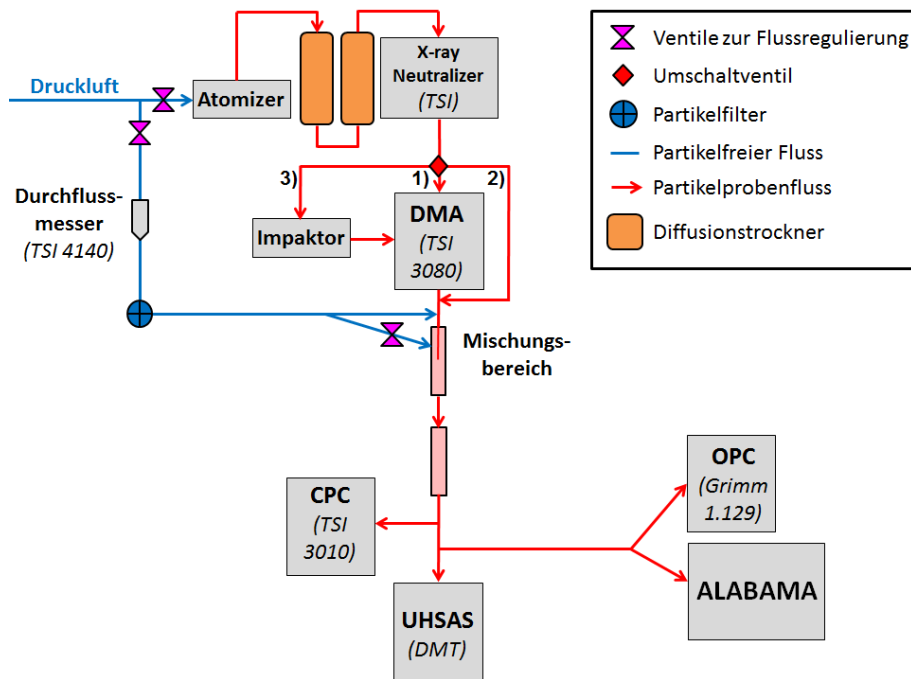
setzt. Anschließend wurden die Partikel anhand ihrer elektrischen Mobilität (siehe Gl. 1.4, entspricht dem Verhältnis aus  $v$  zu  $E$ ) im elektrischen Feld des Differenziellen Mobilitätsanalysators (DMA) selektiert. Vor dem DMA wurde der Partikelfluss wahlweise über einen von drei Wegen geleitet.

- 1) Monodisperse PSL-Partikel wurden generell durch den DMA geleitet, da der Atomizer beim Zerstäuben der Suspension auch kleine Wassertröpfchen erzeugt, die durch den DMA entfernt werden können.
- 2) PSL-Partikel größer als  $3,5\ \mu\text{m}$  wurden am DMA vorbeigeführt, da solche Partikelgrößen mit dem DMA nicht mehr effektiv selektiert werden können.
- 3) Wenn polydisperse Partikel wie NaCl verwendet werden, können auch größere und mehrfach geladene Partikel durch den DMA gelangen, wenn sie den gleichen Mobilitätsdurchmesser haben wie die kleineren einfach geladenen Partikel. Um die größeren mehrfach geladenen Partikel aus dem Partikelfluss abzuscheiden, wurde ein zusätzlicher Impaktor vor dem DMA verwendet.

Der partikelfreie Fluss in Verbindung mit den Ventilen wurde installiert, um den Fluss durch den DMA zu regulieren. Zudem wurde ein Übergang von  $1/4''$  auf  $1/8''$  auf  $1/2''$  auf  $1/4''$  zwischen den beiden Anschlüssen des partikelfreien Flusses installiert, um eine effektivere Vermischung des Partikelflusses mit dem partikelfreien Fluss zu erreichen. Wenn nicht anders lautend, wurden die Ergebnisse mit dem in Abbildung 3.7 dargestellten Messaufbau erzielt.

### 3.2.1.3 Labormessaufbau zu den INP-Messungen

Der in Abb. 3.8 gezeigte Messaufbau zu den INP-Messungen am TROPOS war ähnlich dem in Schenk et al. (2014) beschriebenen Aufbau. Der INP-Zähler FINCH (Frankfurt Ice Nucleus CHamber; Bundke et al., 2008; Frank, 2017) wurde verwendet, um INPs bei  $-24,1^\circ\text{C} \pm 1,1^\circ\text{C}$  und Eisübersättigung zu aktivieren. Auf ihrem Flugweg durch die Eiskammer in FINCH wachsen die aktivierten Partikel zu mikrometergroßen Eispartikeln an. Allerdings können sich in FINCH auch unterkühlte Tröpfchen bilden, wenn Wasserübersättigung vorherrscht. Am Ausgang von FINCH wurde ein gepumpter virtueller Gegenstrom-Impaktor (PCVI; Cziczo et al., 2003; Boulter et al., 2006; Schenk et al., 2014) verwendet, um die gewachsenen Eispartikel von Wassertröpfchen und nicht aktivierten Aerosolpartikeln zu trennen. Nach Passieren des virtuellen Gegenstrom-Impaktors wurde die Eisphase in dem zugeführten warmen und getrockneten partikelfreien Luftstrom entfernt, so dass nur noch die Eispartikelresiduen übrig blieben. Anschließend wurden die Eispartikelresiduen ins ALABAMA geleitet. Da die Selektion der Eispartikel im PCVI ausschließlich anhand ihrer Partikelgröße erfolgt, kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass gelegentlich auch große unterkühlte Tröpfchenresiduen beprobt wurden.



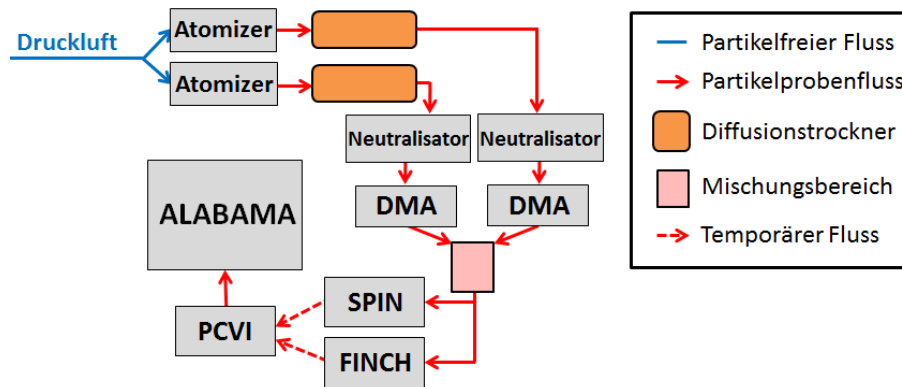
**Abbildung 3.7:** Labormessaufbau für die Charakterisierungsmessungen. Die Partikel wurden zunächst mit einem Atomizer erzeugt und anschließend mit Hilfe eines Diffusionstrockners, eines Aerosolneutralisators und eines DMA, getrocknet und ladungs- und größenabhängig selektiert. Nach der Selektion wurde der Partikelfluss mit partikelfreier Luft gemischt, ehe die Partikel vom CPC, OPC, UHSAS (weitere Details zu den Instrumenten siehe Kap. 3.2.2.1) und ALABAMA detektiert werden konnten. Die vom Hersteller angegebenen detektierbaren (50%) Partikelgrößenbereiche liegen zwischen etwa  $0,01 \mu\text{m}$  und  $3 \mu\text{m}$  für den CPC, zwischen  $0,25 \mu\text{m}$  und  $32 \mu\text{m}$  für den OPC und zwischen  $0,055 \mu\text{m}$  und  $1,0 \mu\text{m}$  für das UHSAS. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Neben FINCH wurde abwechselnd auch der INP-Zähler SPIN (SPectrometer for Ice Nuclei; siehe z.B. Garimella et al. 2016) für die Eisnukleation verwendet. Für die Eisnukleation im SPIN wurde die Temperatur auf  $-25.5^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$  (für Birkenpollen) oder  $-35.8^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$  (für Feldspat) geregelt, bei gleichzeitig vorhandener Wasserübersättigung. Der PCVI wurde abwechselnd zwischen den beiden INP-Zählern, entweder FINCH oder SPIN, hin- und hergeschaltet.

### 3.2.2 Methoden zur Charakterisierung des aerodynamischen Linsensystems (ALS)

#### 3.2.2.1 Definition der Partikel-Detektionseffizienz

Die Partikel-Detektionseffizienz (DE) wird in dieser Arbeit als das Verhältnis der von den ALABAMA-Detektionseinheiten (weitere Einzelheiten im Anhang



**Abbildung 3.8:** Labormessaufbau zu den in Kapitel 3.3 präsentierten INP-Messungen. Die Partikel wurden mit einem Atomizer erzeugt und anschließend mit Hilfe eines Diffusionstrockners, eines Aerosolneutralisators und eines DMA, getrocknet und größenabhängig selektiert. Da bei den Messungen auch extern gemischte Partikel untersucht werden sollten, gab es die Partikelerzeugung und -selektion zweifach. Während der Messungen wurden FINCH bzw. SPIN zusammen mit dem PCVI entweder im beschriebenen Eisaktivierungsmodus für die Analyse von INPs oder im Quellmodus für die direkte Messung der Partikel ohne vorherige INP-Aktivierung und Eispartikelseparation verwendet. Temporärer Fluss bedeutet, dass nur einer der beiden INP-Zähler, entweder FINCH oder SPIN, gleichzeitig mit dem PCVI gekoppelt werden konnte. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Kap. A.5) gemessenen Partikelkonzentration zu der gleichzeitig mit einem Referenzgerät gemessenen Partikelkonzentration definiert. Für die Bestimmung der Detektionseffizienz kann wahlweise die Anzahl der detektierten Partikel an der ersten oder an der zweiten Detektionseinheit vom ALABAMA verwendet werden. Zudem kann die Detektionseffizienz auch für die koinzidenten Partikel bestimmt werden, d.h. es werden nur diejenigen Partikel berücksichtigt, die von beiden Detektionseinheiten innerhalb eines definierten Zeitintervalls detektiert wurden und für die somit ein vakuum-aerodynamischer Durchmesser bestimmt werden kann. Die verwendeten Referenzgeräte sind folgende:

- Für Partikelgrößen kleiner als 250 nm ( $d_{mob}$ ) wurde ein Kondensationspartikelzähler der Firma TSI (CPC; Modell 3010, Mertes et al., 1995) als Referenzgerät verwendet.
- Im Bereich von 260 nm bis 1700 nm ( $d_{mob}$ ) wurden die Messwerte des CPC mit denen eines optischen Partikelzählers der Firma Grimm (OPC; Modell 1.129, Bundke et al., 2015) gemittelt und als Referenz verwendet. Der Mittelwert aus OPC und CPC wurde genommen, um geringfügige Abweichungen zwischen den beiden Geräten auszugleichen.

- Für Partikel größer als 1700 nm ( $d_{mob}$ ) wurde der OPC als alleiniges Referenzgerät verwendet.

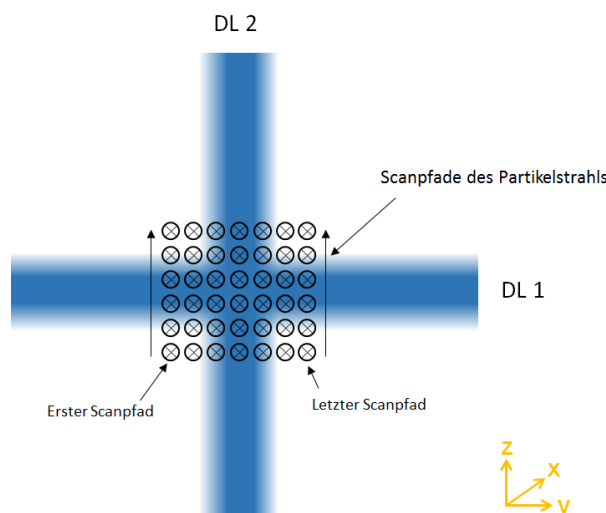
Für Messungen von PSL-Partikeln größer als 1800 nm und ohne DMA bedurfte es noch einer zusätzlichen Größenkanalselektion: 1) Fürs ALABAMA wurde das Zeitintervall zwischen dem ersten und zweiten Detektionslaser so angepasst und festgelegt, dass nur Partikel mit der entsprechenden Flugzeit ( $\sim d_{va}$ ) aufgezeichnet wurden. 2a) Beim OPC wurden die Größenkanäle von 0,65  $\mu\text{m}$  bis 3,0  $\mu\text{m}$  für Partikelgrößen zwischen 1,8  $\mu\text{m}$  und 2,6  $\mu\text{m}$  aufsummiert. 2b) Für Partikelgrößen größer als 2,6  $\mu\text{m}$  wurden die Größenkanäle 1,3  $\mu\text{m}$  bis 32  $\mu\text{m}$  aufsummiert. Eine Größenkanalselektion war prinzipiell nicht notwendig, solange ein DMA verwendet werden konnte, was allerdings nicht für alle Partikelgrößen möglich war (siehe Kapitel 3.2.1.2). Ohne DMA wurde hingegen die Ausbildung einer zweiten Größenmode im Bereich der kleinsten Größenkanäle des OPCs beobachtet. Um zu verhindern, dass diese unerwünschten kleinen Partikel einen Einfluss auf die Messergebnisse haben, wurden sie durch die Selektion der entsprechenden Größenkanäle im OPC entfernt.

Messungen mit den gleichen Einstellungen wurden bis zu vier Mal wiederholt. Die mit dem ALABAMA und den Referenzgeräten erzielten Resultate wurden jeweils gemittelt, um eine bessere Zählstatistik zu erhalten. Die Messzeit für die Bestimmung der in Abb. 3.11 gezeigten Detektionseffizienzen lag typischerweise zwischen drei und sechs Minuten pro Partikelgröße und Linsendruck, wurde aber bei geringen Partikelanzahlkonzentrationen ( $< 1 \text{ Partikel cm}^{-3}$ ) auf bis zu 30 Minuten verlängert.

Messungen mit NaCl-Partikeln zwischen 380 nm und 550 nm ( $d_{va}$ ) wurden durch parallele Messungen mit einem Ultrahochempfindlichen Aerosolspektrometer (Ultra-High Sensitivity Aerosol Spectrometer; UHSAS) der Firma DMT (Longmont, USA) korrigiert (siehe Anhang Kap. A.10), da unterhalb von 550 nm ( $d_{va}$ ) ein kleiner Anteil an mehrfach-geladenen Partikel den DMA passierte und so eine zweite Größenmode ausbildete. Für Partikel größer als 550 nm konnten die mehrfach geladenen Partikel mit einem Impaktor vor dem DMA sehr effizient abgeschieden werden, so dass keine zweite Größenmode sichtbar war.

### 3.2.2.2 *Partikelstrahlscan durch die Detektionslaser mittels der Linsenscan-Methode*

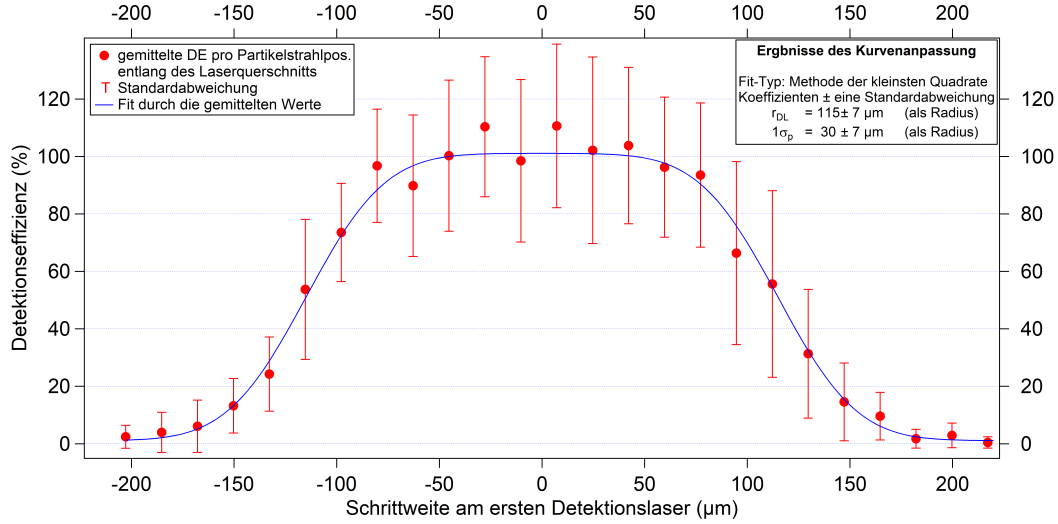
Messungen der Detektionseffizienz als Funktion der Partikelstrahlposition entlang der Laserquerschnitte ermöglichen es, die Ausrichtung des ALS zu optimieren und die Partikelstrahlbreite und die Partikelstrahldivergenz zu bestimmen. Die hier verwendete Methode zur Charakterisierung der Partikel- und Laserstrahlen besteht darin, das ALS schrittweise in y- und z-Richtung zu kippen, so dass der Partikelstrahl orthogonal durch den jeweiligen Detektionslaser



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung der sieben Scanpfade, am Beispiel eines Linsenscans durch den ersten Detektionslaser (DL1), betrachtet aus der ALS-Perspektive. Gemäß Abb. 2.1 fliegen die Partikel in x-Richtung. Die pro Scanpfad dargestellten sechs Messpositionen wurden nur zur Veranschaulichung gewählt, repräsentieren aber deutlich weniger Messpositionen als tatsächlich bei den Linsenscans verwendet wurden (siehe Abb. 3.10). Bei einem Scan des Partikelstrahls durch den zweiten Detektionslaser (DL2) wären die Scanpfade entsprechend in y-Richtung orientiert. Bei regelmäßigen Messungen sollte das ALS idealerweise so ausgerichtet sein, dass die Partikel durch die Mitte des Überlappungsbereichs der beiden Laser fliegen. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

gescannt wird (Klimach, 2012). Im Folgenden wird diese Methode auch Linsenscan genannt. An jeder Position wurde eine Messreihe von einigen Sekunden mit einer Zeitauflösung von einer Sekunde erzeugt (parallel zu den externen Referenzmessgeräten). Mit Hilfe der Gleichstrommotoren zum Verkippen des ALS wurden automatisierte 2D-Scans mit einer Motorenschrittweite von 50–75  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Mit Hilfe des zweiten Strahlensatzes kann die Schrittweite zwischen zwei Motorpositionen in die Schrittweite zwischen zwei Partikelstrahlpositionen am Ort des jeweiligen Lasers umgerechnet werden (siehe Anhang Kap. A.7). Für die hier vorgestellten Messungen wurde der Partikelstrahl durch den jeweiligen Laserquerschnitt auf sieben benachbarten Scanpfaden im Abstand von 50  $\mu\text{m}$  bis 75  $\mu\text{m}$  voneinander gescannt, wie in Abb. 3.9 dargestellt.

Die Startpositionen des Partikelstrahls auf den jeweiligen Scanpfaden wurden so gewählt, dass sie um den Mittelpunkt (Längsachse) des jeweilig orthogonal ausgerichteten Detektionslasers angeordnet sind. Dabei ist zu berücksichtigen, dass aufgrund einer größenabhängigen Partikelstrahlverschiebung beim Wechsel der verwendeten Partikelgrößen neue Startpositionen beider Motoren eingestellt werden mussten. Nach einem Linsenscan wurden die Partikelanzahlen pro Sekunde über alle sieben benachbarten Partikelstrahlpositionen gemittelt, in



**Abbildung 3.10:** Darstellung eines Linsenscans entlang des Querschnitts des ersten Detektionslasers am Beispiel von 460 nm ( $d_{va}$ ) PSL-Partikeln. Die gemittelten Werte der DE sowie die zugehörigen Standardabweichungen (angegeben als Unsicherheitsbalken) ergeben sich aus einer Messzeit von etwa 5–10 Sekunden pro Partikelstrahlposition und aus den sieben benachbarten Scanpfaden. Die Nullposition auf der x-Achse entspricht der Lage des Lasermittelpunktes in z-Richtung. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Konzentrationen umgerechnet (siehe Anhang Kap. A.5) und auf die Referenzgeräte normiert. In Abb. 3.10 wird beispielhaft die gemittelten und normierten Messdaten für 460 nm ( $d_{va}$ ) PSL-Partikel gezeigt.

In Abb. 3.10 ist zu erkennen, dass die Detektionseffizienz von 0 % außerhalb des Laserstrahls bis zu einem Maximum im Bereich des Mittelpunktes des Laserstrahls zunimmt. Die Detektionseffizienz als Funktion der Partikelstrahlposition folgt unter den folgenden drei Annahmen einer 2D-Gauß-Verteilung (Klimach, 2012; Huffman et al., 2005): Erstens, der Partikelstrahl besitzt ein radiales Gaußprofil. Zweitens, alle Partikel erreichen die Detektionsregion und können theoretisch detektiert werden. Drittens, das Streulicht des Lasers kann innerhalb seiner effektiven Breite durchgehend detektiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die 1D-Variante verwendet (weitere Details in Klimach, 2012; Huffman et al., 2005). Dementsprechend wird die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Partikels am Ort  $z$  (bzw.  $y$  im Falle des 2. Detektionslasers) durch die folgende Funktion beschrieben:

$$p_{1D}(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(z - z_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.2)$$

wobei  $\sigma$  die Standardabweichung der Gauß-Verteilung ist. Wenn Gl. 3.2 innerhalb der effektiven Laserbreite ( $\pm r_{DL}$ ) integriert wird, in der Partikel ein

detektierbares Streusignal erzeugen, kann eine Funktion für positionsabhängige Detektionseffizienzen  $DE(z_p)$  abgeleitet werden.

$$DE(z_p) = \int_{z_p - r_{DL}}^{z_p + r_{DL}} p_{1D}(z) dz \quad (3.3)$$

Die kumulative Verteilungsfunktion der Gauß-Verteilung kann mit der Fehlerfunktion (erf) dargestellt werden, woraus sich die positionsabhängige Funktion der Detektionseffizienz wie folgt ergibt (Klimach, 2012):

$$DE(z_p) = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{z_p + r_{DL} - z_0}{\sqrt{2}\sigma_p} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{z_p - r_{DL} - z_0}{\sqrt{2}\sigma_p} \right) + bg, \quad (3.4)$$

wobei  $\sigma_P$  die Partikelstrahlbreite (als Radius im Sinne von  $1\sigma$ ),  $z_0$  die Lage des Mittelpunktes der Verteilung,  $r_{DL}$  die effektive Breite des Detektionslasers (als Radius) und  $bg$  ein Wert für den Hintergrund ist, wobei der letztgenannte die Differenz zwischen der Basislinie des Fits und der Nulllinie angibt. Die Verteilung der Detektionseffizienz wird also mittels Gl. 3.4 und den Fit-Parametern  $\sigma_P$ ,  $r_{DL}$ ,  $z_0$  und  $bg$  angenähert. Bei einem vollständigen Linsenscan können die Werte für  $z_0$  und  $bg$  direkt abgelesen werden. Gemäß Gl. 3.4 werden somit nur die voneinander unabhängige Partikelstrahlbreite ( $\sigma_P$ ) und die effektive Breite des Detektionslasers ( $r_{DL}$ ) benötigt, um die Breite und Höhe der Verteilung zu bestimmen. Diese beiden Parameter stellen zudem reale physikalische Parameter dar, welche dabei helfen, vernünftige Ausgangswerte zu bestimmen und die Ergebnisse zu beurteilen. Um diejenigen Parameterwerte von Eq. 3.4 zu finden, die am besten zu den Messwerten passen, wurde die Levenberg-Marquardt-Methode der kleinsten Quadrate als Anpassungsmethode im Programm IGOR Pro (Version 6.37; WaveMetrics, 2015) gewählt. Die Koeffizienten und Sigma-Werte, die sich aus der Kurvenanpassung ergeben, sind Schätzungen dessen, was sich ergeben würde, wenn die Anpassung unendlich viele Male mit den gleichen Daten, aber mit unterschiedlichem Rauschen durchgeführt und dann der Mittelwert und die Standardabweichung für jeden Koeffizienten berechnet werden würde (für weitere Details siehe IGOR Pro Handbuch, WaveMetrics, 2015). In Abb. 3.10 ist die Fitfunktion durch die blaue Linie dargestellt, welche zu einer Partikelstrahlbreite ( $1\sigma_P$ ) von  $30 \mu\text{m} \pm 7 \mu\text{m}$  und einer effektiven Detektionslaserbreite (als Durchmesser) von  $230 \mu\text{m} \pm 14 \mu\text{m}$  führt. Das Plateau um das Maximum der Verteilung wird dadurch gebildet, dass der Partikelstrahl schmäler ist als die effektive Laserstrahlbreite. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es mit dem Linsenscan möglich ist, partikelgrößenabhängige Analysen der Partikelstrahlbreiten an beiden Detektionseinheiten durchzuführen.

Zusätzlich kann die Linsenscan-Methode zur Bestimmung der Partikelstrahldivergenz verwendet werden. Die Partikelstrahldivergenz ist definiert als die

auf den Abstand zu einem Referenzpunkt normierte Partikelstrahlbreite. Die Lage des Referenzpunktes hängt davon ab, ob die Partikelstrahlbreite nur an einer Position oder an verschiedenen Positionen gemessen wurde. Wie in Kapitel 3.2.3.4 gezeigt, kann sowohl der Ausgang des ALS als auch der erste der beiden Detektionslaser als Referenzpunkt verwendet werden. Die fürs ALABAMA ermittelte Partikelstrahldivergenz wird aus den Partikelstrahlbreiten ( $1\sigma_P$ ) an beiden Detektionseinheiten und deren Abstand zueinander berechnet. Neben der Partikelstrahlbreite dient die Partikelstrahldivergenz als weiteres Charakterisierungsmerkmal zur Beurteilung der Partikelstrahlfokussierung eines aerodynamischen Linsensystems.

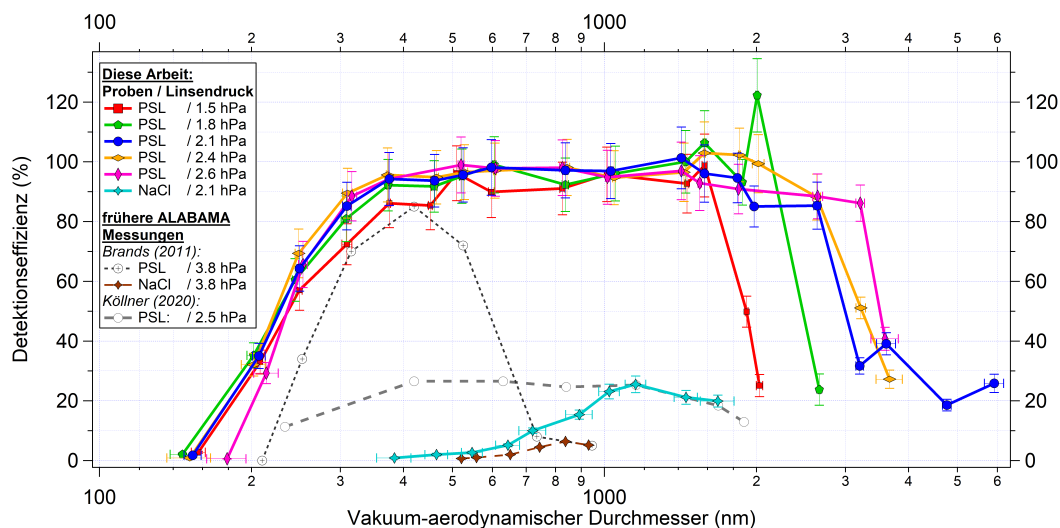
### 3.2.3 *Ergebnisse der Charakterisierung des aerodynamischen Linsensystems*

Die Charakterisierung des neuen aerodynamischen Linsensystems erfolgte indirekt durch Messung der größen aufgelösten Detektionseffizienz des ALABAMA und direkt durch Analysen der größenabhängigen Eigenschaften des gebildeten Partikelstrahls. Um die Charakteristik des ALS unter normalen Messbedingungen zu beurteilen, wurden die Messungen der größen aufgelösten Detektionseffizienz an nur einer festen ALS-Position durchgeführt und somit ohne Anwendung der Linsenscan-Methode. Lediglich zur Bestimmung der festen und möglichst optimalen ALS-Position wurde vor den eigentlichen Messungen die Linsenscan-Methode angewandt. So wurde die optimale ALS-Position als Kompromiss aus drei Linsenscans mit PSL-Partikeln der Größen 150 nm, 200 nm und 400 nm ( $d_{mob}$ ) gefunden, indem die feste ALS-Position auf die maximale Detektionseffizienz und Trefferquote eingestellt wurde. Die Analysen der größenabhängigen Eigenschaften des Partikelstrahls, in Form der Partikelstrahlbreite und der Partikelstrahldivergenz wurden hingegen mit Hilfe der Linsenscan-Methode bestimmt (siehe Kapitel 3.2.2.2).

#### 3.2.3.1 *Größen aufgelöste Detektionseffizienzen an der optimalen, festen ALS-Position*

Die Detektionseffizienz als Funktion der Größe und des Linsendrucks ist in Abb. 3.11 am Beispiel von PSL- und NaCl-Partikeln dargestellt. In diesem Fall wurde die Detektionseffizienz anhand der koinzidenten Partikel berechnet, also all derjenigen für die ein vakuum-aerodynamischer Durchmesser bestimmt werden kann. In der Abbildung sind außerdem frühere ALABAMA-Messungen abgebildet, die mit der zuvor verwendeten aerodynamischen Linse nach dem Design von Liu und ohne den Luftdiffusor durchgeführt wurden (Brands et al., 2011; Köllner, 2020). Seit Brands et al. (2011) wurden mehrere Modifikationen am ALABAMA vorgenommen (Roth, 2014; Köllner, 2020). Das von Köllner

(2020) verwendete ALABAMA-Setup ist bis auf das ALS identisch mit dem hier verwendeten und enthielt einen ähnlichen CPI mit dem gleichen O-Ring-Typ (0,5 mm Innendurchmesser), während Brands et al. (2011) mit einer festen Blende als kritischen Düse arbeitete. Untersuchungen zu den Unterschieden zwischen der Verwendung einer festen Blende und eines gequetschten O-Rings werden in Molleker et al. (2020) vorgestellt.



**Abbildung 3.11:** Größenaufgelöste Detektionseffizienz von PSL- und NaCl-Partikeln an der optimalen, festen ALS-Position. Die Detektionseffizienz bezieht sich auf die koinzidenten Partikel. Ergebnisse der neuen ALS: durchgezogene Linien. ALABAMA-Messungen mit der zuvor verwendeten „Liu-Linse“ (Kamphus et al., 2008) und ohne den Luftdiffusor: gestrichelte Linien. Die Farben repräsentieren die Linsendrücke von 1,5 hPa bis 2,6 hPa und die Symbole unterscheiden zwischen PSL- und NaCl-Partikeln. Die y-Unsicherheitsbalken beziehen sich auf die Unsicherheiten der verwendeten Komponenten (siehe Anhang Kap. A.14.1 und A.14.2) und die x-Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der mit dem ALABAMA gemessenen Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, -typ und Linsendruck, umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1 (Anhang). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Wie anhand der PSL-Messungen in Abb. 3.11 ersichtlich ist, wurden Partikel im Größenbereich von 350 nm bis 1800 nm und bei einem Linsendruck von 2.1 hPa mit einer Effizienz von 90–100 % nachgewiesen. Weiterhin erhalten wir durch die Verwendung des 50 %-Abscheidendurchmessers in der Effizienz ( $d_{50DE(koinz)}$ ) einen detektierbaren  $d_{50DE(koinz)}$ -Partikelgrößenbereich von 230 nm bis 3000 nm ( $d_{va}$ ) für 2.1 hPa und von 230 nm bis 3240 nm ( $d_{va}$ ) für 2.4 hPa. Die unteren  $d_{50DE(koinz)}$  sind für alle Linsendrücke nahezu identisch und zeigen nicht die erwartete Verschiebung zu kleineren Durchmessern bei abnehmendem Linsendruck (Zhang et al., 2002). Es kann daher angenommen werden, dass neben der Charakteristik des ALS vor allem die Streulichtintensität der limitierende Faktor für die unteren  $d_{50DE(koinz)}$  ist, da diese mit abneh-

mentem Partikeldurchmesser stark abnimmt. Wie in Abb. 3.13 gezeigt, führt die abnehmende Streulichtintensität zu einer deutlich reduzierten effektiven Breite der Detektionslaser. Die oberen  $d_{50DE(koinz)}$  zeigen hingegen eine deutliche Korrelation mit dem Linsendruck. So erhöht sich der obere  $d_{50DE(koinz)}$  von 1900 nm auf 3500 nm bei einer Erhöhung des Linsendrucks von 1,5 hPa auf 2,6 hPa. Diese Beobachtung wird durch numerische Simulationen der Transmissionseffizienz am Beispiel einer einzelnen dünnen Fokussierblende unterstützt (Zhang et al., 2002). Eine weitere Besonderheit in Abb. 3.11 ist die relativ starke Abnahme der Detektionseffizienz zwischen  $2\ \mu\text{m}$  und  $4\ \mu\text{m}$ . Eine Erklärung hierfür dürfte das geringe Verhältnis (von 0,2) zwischen dem Durchmesser der ersten Fokussierblende und dem Durchmesser des Luftdiffusors vor der Blende sein (wie in Kapitel 3.1.1.1 beschrieben). Die in Zhang et al. (2002) vorgestellten numerischen Berechnungen und die Diskussion in Kapitel 3.1.1.1 legen nahe, dass der Abfall der Transmissionseffizienz für ein Verhältnis von 0,2 verhältnismäßig steil sein sollte.

Das neue ALS erweitert, im Vergleich zu dem bisher im ALABAMA verwendeten ALS mit der „Liu-Linse“, den detektierbaren Partikelgrößenbereich insbesondere für Partikel größer als  $1\ \mu\text{m}$ . So ist beispielsweise in Abb. 3.11 eine im Vergleich zu den Messungen mit dem früheren ALS deutliche Verschiebung des oberen  $d_{50DE(koinz)}$  in Richtung großer Partikelgrößen zu beobachten. In Brands et al. (2011) lag der interpolierte  $d_{50DE(koinz)}$ -Bereich für PSL zwischen 270 nm und 620 nm. Der in Brands et al. (2011) verwendete Linsendruck war mit 3,8 hPa allerdings höher als der in der neuen ALS verwendete Druck. Im Prinzip sollte der obere  $d_{50DE(koinz)}$  von einem höheren Linsendruck profitieren (Zhang et al., 2002), aber dies ist hier nicht der Fall. Die Messungen von Köllner (2020, Abbildung A.4) haben gezeigt, dass die Detektionseffizienz von PSL-Partikel größer als  $1\ \mu\text{m}$  bei Anwendung der „Liu-Linse“ und des CPI für Linsendrücke ab 2,5 hPa abnimmt. Dennoch weisen die Messungen von Köllner (2020) auf eine verbesserte Detektionseffizienz für Supermikrometer-Partikel im Vergleich zu Brands et al. (2011) hin, was in einem interpolierten PSL  $d_{50DE(koinz)}$ -Bereich von 260 nm bis 1880 nm resultiert. Andererseits ergeben die Messungen von Köllner (2020) eine signifikant niedrigere maximale Detektionseffizienz im PSL-Größenbereich zwischen 200 nm und 600 nm im Vergleich zu Brands et al. (2011). Köllner (2020) erachtet eine Verstopfung der kritischen Düse oder eine nicht optimale Ausrichtung des ALS als mögliche Gründe für die geringere maximale Detektionseffizienz im Vergleich zu Brands et al. (2011). Darüber hinaus weist Köllner (2020) darauf hin, dass auch die zwischenzeitlich am ALABAMA vorgenommenen Gerätemodifikationen zu einer Verringerung der Detektionseffizienz im PSL-Größenbereich zwischen 200 nm und 600 nm geführt haben könnten. So wurden beispielsweise die in Brands et al. (2011) dargestellten Detektionseffizienzen unter Verwendung diodengepumpter Dau-

erstrichlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm erzielt. Letztendlich konnte die genaue Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse nicht herausgefunden werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Vergleich mit dem zuvor verwendeten ALS mit der „Liu-Linse“ (Brands et al., 2011; Köllner, 2020) das neue ALS eine Vergrößerung des oberen  $d_{50DE(koinz)}$ -Bereichs um mehr als 1300 nm erzielt. Zusätzlich zu einem verbesserten oberen  $d_{50DE(koinz)}$  erreicht das neue ALS auch eine Verschiebung des unteren  $d_{50DE(koinz)}$  hin zu kleineren Partikelgrößen. Der Effekt ist jedoch eher gering und wird wahrscheinlich durch die mit abnehmender Partikelgröße abnehmende Streulichtintensität begrenzt.

Weiterhin werden in Abbildung 3.11 Messungen mit NaCl-Partikeln gezeigt, die mit einem Maximum von 25,5 % um 1150 nm ( $d_{va}$ ) eine deutlich geringere Detektionseffizienz als die sphärischen PSL-Partikel aufweisen. Ein Grund dafür kann sein, dass die Streulichtintensität und -verteilung nicht nur von der Größe, sondern auch von der Form und dem Brechungsindex der Partikel abhängt (Kulkarni et al., 2011). Zusätzlich kommt es bei asphärischen Partikeln zu einer Defokussierung des Partikelstrahls aufgrund aerodynamischer Auftriebskräften bei der Expansion der Luft am Düsenausgang des ALS (Huffman et al., 2005; Liu et al., 1995a). Ungeachtet dessen zeigen die Messungen, dass mit dem neuen ALS eine höhere Detektionseffizienz für die kubisch geformten NaCl-Partikel erreicht werden kann, als mit dem von Brands et al. (2011) verwendeten ALABAMA-Aufbau.

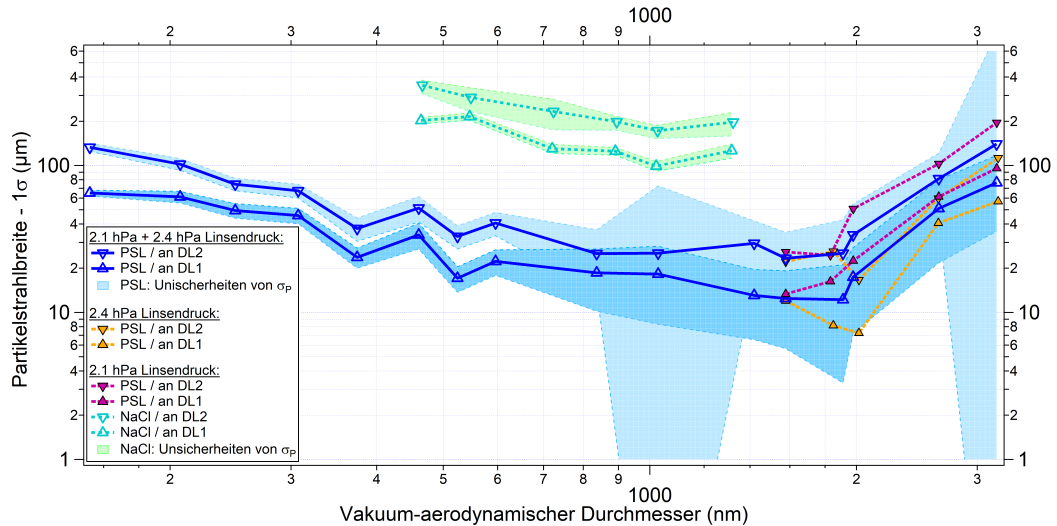
Über die Detektionseffizienz anderer SPMS-Instrumente gibt es diverse Berichte in der Literatur: Gemayel et al. (2016) geben eine maximale Detektionseffizienz für das LAAPTOF von etwa 2,5 % für 450 nm PSL-Partikel an. In Shen et al. (2018) resultierten LAAPTOF-Messungen mit PSL-Partikeln in Detektionseffizienzen von 1 % bis 5 % im Größenbereich von 400 nm bis 1000 nm ( $d_{mob}$ ), während für NaCl-Partikel die Detektionseffizienzen unter 5 % im Größenbereich von 300 nm bis 1000 nm ( $d_{mob}$ ) lagen. Eine modifizierte Version des LAAPTOF erreichte eine Detektionseffizienz von bis zu 17 % am zweiten Detektionslaser für 800 nm PSL-Partikel (Marsden et al., 2016). Mit dem Einzelpartikel-Massenspektrometer SPLAM (single particle laser ablation mass spectrometer) wurde eine maximale Detektionseffizienz von etwa 65 % mit 300 nm ( $d_{va}$ ) PSL-Partikeln erzielt (Gaie-Levrel et al., 2012). Das Einzelpartikel-Massenspektrometer SPLAT erreicht eine maximale Detektionseffizienz von ca. 73 % mit 350 nm ( $d_{va}$ ) PSL-Partikeln (Zelenyuk und Imre, 2005). Die Nachfolgemodelle SPLAT II und miniSPLAT erreichen eine Detektionseffizienz von 100 % für sphärische Partikel im Größenbereich zwischen 125 nm und 600 nm (Zelenyuk et al., 2015). Die Unterschiede zwischen all diesen Geräten

sind vielfältig. Dies liegt zum Teil an den unterschiedlichen Geometrien der Geräte, aber auch an der Anwendung unterschiedlicher Detektionsmethoden. Außerdem ist die Definition der Detektionseffizienz nicht einheitlich und die Instrumente verwenden unterschiedliche aerodynamische Linsensysteme.

Bei Messungen in Umgebungen mit geringen Partikelkonzentrationen kann trotz verbesserter Detektionseffizienz eine höhere Partikeldetektionsrate erforderlich sein. In diesem Fall kann eine zusätzliche Partikelanzahlerhöhung pro Zeiteinheit erreicht werden, indem der Probenstrom in das Gerät erhöht wird. Eine Erhöhung des Linsendrucks von 1,5 hPa auf 2,6 hPa entspricht einer Verdoppelung des Standardvolumenstroms von  $1,05 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  auf etwa  $2,1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Wie in Abb. 3.11 zu sehen ist, führt eine Erhöhung des Linsendrucks auf 2,6 hPa zu keiner Verringerung in der Detektionseffizienz von PSL-Partikeln die größer als 200 nm sind. Das aktuelle ALABAMA-Design ist allerdings, aufgrund der Vakuumanforderungen für die Hochspannungen, auf einen Linsendruck von maximal 2,6 hPa begrenzt. Ein Überblick über die Partikeldetektionsrate als Funktion des Linsendrucks ist im Anhang (Kap. A.8) gegeben.

### 3.2.3.2 *Größenaufgelöste Partikelstrahlbreiten unter Anwendung der Linsenscan-Methode*

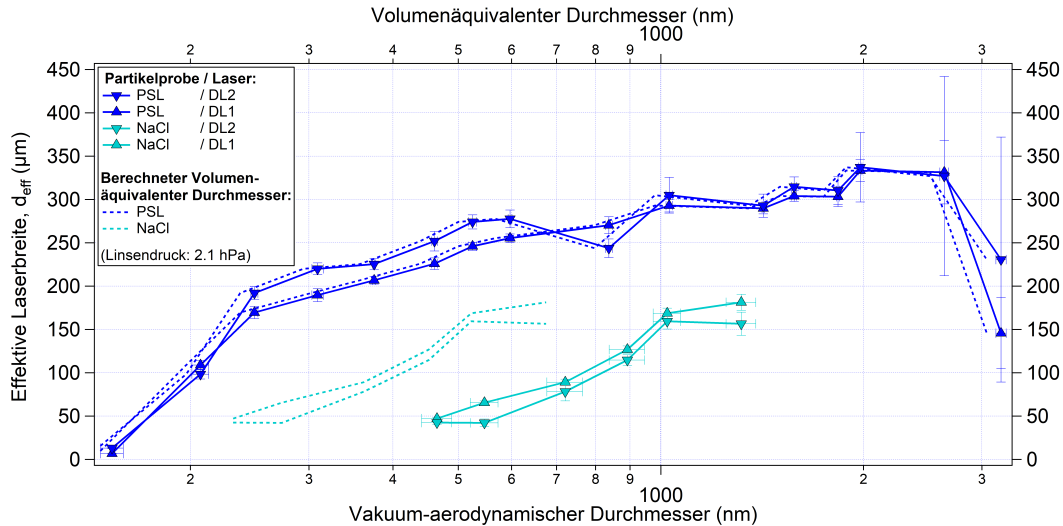
In diesem Kapitel wird die Charakteristik der mit dem neuen ALS resultierenden Partikelstrahlbreiten beschrieben. Abbildung 3.12 zeigt die Partikelstrahlbreiten für PSL-Partikel (150 nm bis 3200 nm,  $d_{va}$ ) und für NaCl-Partikel (460 nm bis 1320 nm,  $d_{va}$ ). Wie zu sehen ist, hängt die Breite des Partikelstrahls von der Partikelgröße und dem Partikeltyp ab. Für beide Partikeltypen (PSL und NaCl) zeigen die Kurven eine vergleichbare Größenabhängigkeit der Partikelstrahlbreite. Ein Minimum in der Partikelstrahlbreite wird für NaCl bei etwa 1000 nm und für PSL-Partikel bei etwa 1600 nm beobachtet. Die Partikelstrahlbreite nimmt mit abnehmender Partikelgröße aufgrund der schnellen Expansion der Luft am Ausgang des ALS und der damit verbundenen Kräfte zu. Je kleiner und leichter die Partikel sind, desto eher folgen sie dem Luftstrom. Die Zunahme der Partikelstrahlbreite mit zunehmender Größe und Trägheit der Partikel ist wahrscheinlich auf eine schlechtere Fokussierung dieser Partikel innerhalb des ALS zurückzuführen. Weniger gut fokussierte Partikel werden am Ausgang des ALS stärker in y- und z-Richtung beschleunigt, was zu einer größeren Divergenz des Partikelstrahls führen kann. Der Verlauf der PSL-Kurven in Abb. 3.12 ähnelt dem des Partikelstrahl-Kontraktionsverhältnisses, welches für eine einzelne Fokussierungslinse und unter der Annahme sphärischer Partikel (Dichte  $1 \text{ g cm}^{-3}$ ) numerisch bestimmt wurde (Zhang et al., 2002). Für PSL-Partikel kleiner als 1600 nm ähneln sich die Partikelstrahlbreiten bei ei-



**Abbildung 3.12:** Größenaufgelöste Partikelstrahlbreite ( $1\sigma_P$ ), definiert gemäß Gl. 3.4 und bestimmt an den beiden Detektionsstufen (DL1 und DL2) unter Anwendung von PSL- und NaCl-Partikeln. Die für 2,1 hPa und 2,4 hPa Linsendruck resultierenden Partikelstrahlbreiten wurden für Partikelgrößen kleiner als 1600 nm gemittelt (nur PSL). Die y-Unsicherheitsbalken ergeben sich durch die Unsicherheit der Kurvenanpassung eines jeden Scans (siehe Kapitel 3.2.2.2). Die x-Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der mit dem ALABAMA gemessenen Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, -typ und Linsendruck, umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1 (Anhang). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

nem Linsendruck von 2,1 und 2,4 hPa und sind daher in Abb. 3.12 gemittelt. Oberhalb von 1600 nm laufen die Kurven für 2,1 hPa und 2,4 hPa hingegen auseinander. Diese Beobachtung passt recht gut zu den Ergebnissen der unterschiedlichen oberen  $d_{50DE(koinz)}$  bei 2,1 hPa und 2,4 hPa (siehe Abb. 3.11). Abbildung 3.12 zeigt ferner, dass der Partikelstrahl für NaCl-Partikel im Vergleich zu dem von PSL-Partikeln um etwa eine Größenordnung breiter ist. Wie bereits in Kapitel 3.2.3.1 erwähnt wurde, erklärt sich dies durch aerodynamische Auftriebskräfte die auf asphärische Partikel bei der Expansion der Luft am Ausgang der Linse wirken (Huffman et al., 2005; Liu et al., 1995a).

Partikelstrahlbreiten für die zuvor verwendete „Liu-Linse“ sind nicht verfügbar, da für das damalige ALABAMA-Setup noch kein automatisierter Linsenscan vorgesehen war. Ein qualitativer Vergleich des neuen und des vorherigen ALS zeigt jedoch eine über den gesamten Größenbereich verbesserte Partikelstrahlcharakteristik für das neue ALS (siehe Anhang Kap. A.9).



**Abbildung 3.13:** Größenaufgelöste effektive Breite des ersten und zweiten Detektionslasers (DL1 und DL2,  $\lambda = 405$  nm) unter Anwendung der Linsenscan-Methode auf PSL- und NaCl-Partikel. Zusätzlich zur ALABAMA-Größenbestimmung in  $d_{va}$  sind die effektiven Laserbreiten auch als Funktion des volumenäquivalenten Durchmessers dargestellt (gestrichelte Linien). Die y-Unsicherheitsbalken ergeben sich durch die Unsicherheit der Kurvenanpassung eines jeden Scans (siehe Kap. 3.2.2.2). Die x-Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der mit dem ALABAMA gemessenen Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, -typ und Linsendruck, umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1 (Anhang). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

### 3.2.3.3 Größenaufgelöste effektive Breite der Detektionslaser unter Anwendung der Linsenscan-Methode

Die effektive Breite der Detektionslaser (wie in Gl. 3.4 definiert) hilft bei der Beurteilung der Detektionseffizienz. Für eine maximale Detektionseffizienz muss die Partikelstrahlbreite kleiner sein als die effektive Breite des Detektionslasers. Wie vermutet, nimmt die in Abb. 3.13 dargestellte effektive Laserbreite mit zunehmender Partikelgröße tendenziell zu. Es gibt jedoch eine signifikante Änderung im Anstieg der Kurven ab etwa 250 nm. Infolgedessen müssen kleinere Partikel zentraler durch den Laserstrahl fliegen als größere Partikel, um genügend Streulicht für die Detektion zu erzeugen. Dies bestimmt letztlich die unteren Detektionsgrenzen des ALABAMA. Ob es einen Zusammenhang zwischen der Mie-Streuung und den teilweise inversen Trends der effektiven Laserbreiten gibt, konnte abschließend nicht geklärt werden.

Die effektive Laserbreite scheint außerdem von Effekten rund um die Partikelform und/oder dem Brechungsindex abhängig zu sein. Die kubischen NaCl-Partikel resultieren in ähnlichen Kurven wie die PSL-Partikel, sind jedoch zu größeren Durchmessern hin verschoben (durchgezogene Linien). Dies ist darauf

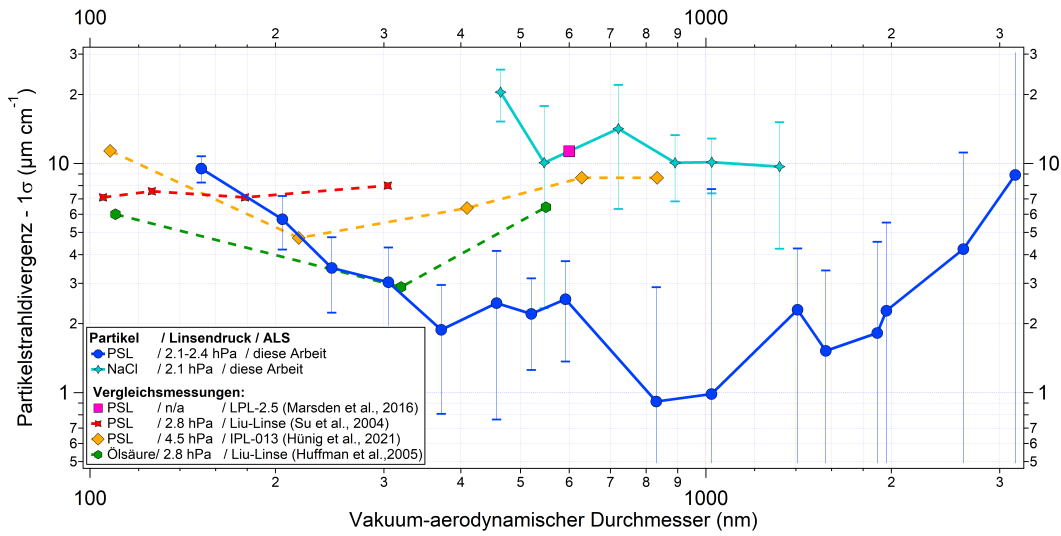
zurückzuführen, dass für den vakuum-aerodynamischen Durchmesser die Partikeldichte und der Formfaktor der Partikel berücksichtigt werden muss (siehe Kap. 1.2.5 und DeCarlo et al. (2004)). Dennoch ergeben sich auch nach Umrechnung des vakuum-aerodynamischen Durchmessers in den volumenäquivalenten Durchmesser (gestrichelte Linien) für die NaCl-Partikel kleinere effektive Laserbreiten als für die PSL-Partikel. Da sowohl PSL als auch NaCl bei einer Wellenlänge von 405 nm ein nicht absorbierendes Verhalten aufweisen (He et al., 2018; Query, 1987), lassen sich die geringeren effektiven Laserbreiten hauptsächlich durch die kubische Form der NaCl-Partikel und die formabhängige Verteilung der Streulichtintensität erklären (Kulkarni et al., 2011). Die geringere effektive Breite der Detektionslaser, die aus der geringeren Streulichtintensität der kubischen Partikel resultiert, trägt somit auch zu der im Vergleich zu PSL geringeren Detektionseffizienz der NaCl-Partikel in Abb. 3.11 bei.

Ein Vergleich der effektiven Laserbreite mit der Partikelstrahlbreite und der Detektionseffizienz (siehe Abbildungen 3.13, 3.12 und 3.11) ergibt folgendes konsistentes Bild. So haben beispielsweise die 460 nm ( $d_{va}$ ) PSL-Partikel am zweiten Detektionslaser eine  $4\sigma$  Strahlbreite (Durchmesser) von etwa 200  $\mu\text{m}$ . Bei einer effektiven Breite des zweiten Detektionslasers von etwa 240  $\mu\text{m}$  für diese Partikelgröße sollten somit fast alle Partikel detektiert werden und das ist was in Abb. 3.11 auch tatsächlich zu sehen ist.

#### 3.2.3.4 *Vergleich der Partikelstrahldivergenzen unterschiedlicher aerodynamischer Linsensysteme*

Um die Effizienz des neuen ALABAMA-ALS mit denen anderer Massenspektrometer zu vergleichen, wird die Partikelstrahldivergenz verwendet, wie in Kapitel 3.2.2.2 fürs ALABAMA beschrieben. In Huffman et al. (2005) und Su et al. (2004) werden Messungen der Partikelstrahlbreiten vorgestellt, die mit aerodynamischen Linsen vom „Liu-Typ“ (Liu et al., 2007) durchgeführt wurden. Um die Divergenz des Partikelstrahls (siehe Abb. 3.14) zu bestimmen, wurden die Partikelstrahlbreiten aus Huffman et al. (2005) und Su et al. (2004) auf die Distanz zwischen dem ALS-Ausgang und dem Verdampfer bezogen. Dafür wurde die Annahme getroffen, dass der Partikelstrahl am Mittelpunkt des Ausgangs des ALS keine radiale Ausdehnung besitzt (Huffman et al., 2005), auch wenn für den Partikelstrahl ein endlicher Radius an dieser Position festgestellt werden kann (Cziczko et al., 2006). In Hünig et al. (2021) und Molleker et al. (2020) werden Ergebnisse zu den Charakterisierungsmessungen von ERICA (ERC Instrument for Chemical composition of Aerosols) präsentiert, welches mit dem aerodynamischen Linsenmodell *IPL-013* der Firma Aerodyne Inc. (Peck et al., 2016; Xu et al., 2017) ausgestattet ist. Die Detektionseinheiten des ERICA basieren auf denen, die auch im ALABAMA eingebaut sind. Weiterhin ist der

in dieser Arbeit verwendete Ansatz zur Bestimmung der Partikelstrahlbreiten (siehe Gl. 3.4) ähnlich dem in Hünig et al. (2021) vorgestellten, mit der Ausnahme, dass der dort eingeführte „Transmissionsterm“ hier nicht angewendet wurde. Trotzdem kann die in dieser Arbeit ermittelte Partikelstrahldivergenz im Größenbereich von etwa 240 nm bis 2600 nm mit denen von Hünig et al. (2021) verglichen werden, da die in diesem Größenbereich erzielte maximale Detektionseffizienz fürs ALABAMA bei 2,1 hPa Linsendruck etwa 100 % betrug. Die Partikelstrahldivergenz (siehe Abb. 3.14) für die aus Hünig et al. (2021) und des Weiteren aus Marsden et al. (2016) entnommenen Partikelstrahlbreiten wurden analog zum ALABAMA mittels der Partikelstrahlbreite ( $1\sigma_P$ ) an den beiden Detektionseinheiten und deren Abstand zueinander berechnet.



**Abbildung 3.14:** Vergleich der größen aufgelösten Partikelstrahldivergenzen für verschiedene aerodynamische Linsensysteme. Für die PSL- und Ölsäurepartikel wird Sphärizität und für die NaCl-Partikel eine kubische Form angenommen. Die Ergebnisse von Su et al. (2004) sind unter Berücksichtigung einer Partikeldichte für PSL von  $1,05 \text{ g cm}^{-3}$  dargestellt. Die y-Unsicherheitsbalken ergeben sich durch die Unsicherheit der Kurvenanpassung eines jeden Scans (siehe Kap. 3.2.2.2) und durch die Gaußsche Fehlerfortpflanzung. Die x-Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der mit dem ALABAMA gemessenen Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, -typ und Linsendruck, umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1 (Anhang). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

In Abbildung 3.14 ist zu sehen, dass die mit dem neuen ALS erreichbare minimale Partikelstrahldivergenz im Vergleich zu den Messungen mit den „Liu-Linsen“ und dem Modell *IPL-013* zu größeren Partikelgrößen hin verschoben ist. Für sphärische Partikel zwischen 200 nm und 350 nm ( $d_{va}$ ) sind die Divergenzwerte noch miteinander vergleichbar, wohingegen für Partikel die größer als 350 nm sind ein gegenläufiges Verhalten beobachtet werden kann. So nimmt

die Partikelstrahldivergenz mit dem neuen ALS, im Gegensatz zu den Referenzmessungen, bis zu einem Minimum bei etwa 800 nm weiter ab. Für sphärische Partikel kleiner 200 nm scheint das neue ALS hingegen weniger effizient in der Partikelfokussierung zu sein als die „Liu-Linse“, welche insbesondere für sphärische Partikel unter 400 nm geeignet ist (Liu et al., 2007). Aber im Prinzip ist die größenaufgelöste PSL-Kurve der Partikelstrahldivergenz aus dieser Arbeit ähnlich der Kurve, die aus numerischen Berechnungen für eine zylindrische Düse ermittelt wurde (Zhang et al., 2002).

Messungen mit NaCl-Partikeln zeigen eine Partikelstrahldivergenz, die um etwa eine Größenordnung größer ist als diejenige von PSL-Partikeln. Mögliche Ursachen für diesen Unterschied werden in Kapitel 3.2.3.2 diskutiert. Ähnlich wie bei sphärischen Partikeln nimmt die Strahldivergenz auch bei kubisch-geformten Partikeln mit abnehmender Partikelgröße zu. Eine Zunahme der Divergenz des NaCl-Partikelstrahls mit größer werdenden Partikeln konnte in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.

#### 3.2.4 *Methoden zur Charakterisierung der zeitverzögerten Ionenextraktion und der elektrischen Abschirmung*

In diesem Kapitel werden die folgenden drei Methoden bzw. Messgrößen vorgestellt, die zur Charakterisierung der DIE in Verbindung mit der elektrischen Abschirmung verwendet wurden: 1) die Trefferquote, 2) die Linsenscan-Methode durch den Laserstrahlquerschnitt des Ablationslasers und 3) die Anpassung des Labormessaufbaus zur Analyse von Ladungseffekten.

Zu 1) Die Trefferquote ist definiert als das Verhältnis der Laserpulse, die detektierbare Massenspektren liefern, zur Gesamtzahl der emittierten Laserpulse pro Zeiteinheit. Um ein Partikelmassenspektrum zu erhalten, muss eine ausreichende Menge an Ionen detektiert werden, so dass für mindestens ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ein vordefinierter Schwellenwert überschritten wird. Dieser Schwellenwert wurde mit Hilfe von Hintergrundsignalen bestimmt, die durch das Auslösen von Laserpulsen auf einen partikelfreien Luftstrahl erzeugt wurden.

Zu 2) Die in Kapitel 3.2.2.2 beschriebene Linsenscan-Methode kann auch dazu verwendet werden, den Partikelstrahl durch den Strahlengang des Ablationslasers zu scannen. Die Charakteristik des Ablationslaserstrahls wird dabei mit Hilfe der Trefferquote bestimmt. Die Trefferquote hängt jedoch von der Partikeldetektion ab, da nur auf diejenigen Partikel ein Laserpuls ausgelöst wird, die zuvor auch an beiden Detektionseinheiten ein Signal ausgelöst haben. Dementsprechend muss ein modifizierter Ansatz angewendet werden, um eine geeignete Fitfunktion zu finden. Die Fitfunktion muss an den Verlauf der

Trefferquote entlang des Querschnitts des Ablationslaserstrahls angepasst werden. Eine Möglichkeit, um mit der Fitfunktion die Trefferquote abzubilden, ist es den Anteil der Partikel, die den Ablationslaserstrahl passieren, ins Verhältnis zu dem Anteil der Partikel zu setzen, die gleichzeitig den Detektionsbereich hochskaliert auf die Ebene des Ablationslaserstrahls (gemäß Anhang Kap. A.7) passieren:

$$\text{HR}(y_p) = \frac{\frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{y_p + r_{AL} - y_{0(AL)}}{\sqrt{2}\sigma_{p(AL)}} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{y_p - r_{AL} - y_{0(AL)}}{\sqrt{2}\sigma_{p(AL)}} \right)}{\frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{y_p + r_{DL(AL)} - y_{\overline{DA}}}{\sqrt{2}\sigma_{p(AL)}} \right) - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{y_p - r_{DL(AL)} - y_{\overline{DA}}}{\sqrt{2}\sigma_{p(AL)}} \right) + bg}, \quad (3.5)$$

wobei  $r_{AL}$  die effektive Breite des Ablationslaserstrahls (als Radius) ist,  $y_{0(AL)}$  ist die  $y$ -Position des Maximums der Trefferquotenverteilung,  $r_{DL(AL)}$  ist die effektive Detektionsbreite auf der Ebene des Ablationslaserstrahls (als Radius),  $\sigma_{p(AL)}$  ist die Partikelstrahlbreite auf der Ebene des Ablationslaserstrahls (als Radius),  $y_{\overline{DA}}$  beschreibt einen möglichen Versatz zwischen dem Mittelpunkt der Ablation ( $y_{0(AL)}$ ) und dem Mittelpunkt der Detektion ( $y_0$ ), der am zweiten Detektionslaser mit Hilfe von Gl. 3.4 ermittelt wurde, und  $bg$  ist ein Wert für den Hintergrund. Es muss berücksichtigt werden, dass die effektive Detektionsbreite am Ablationsort ( $r_{DL(AL)}$ ) und die effektive Breite des Ablationslaserstrahls ( $r_{AL}$ ) voneinander abhängen. Um dieses Problem zu umgehen, wurden die Parameter für die Partikelstrahlbreite ( $\sigma_p$ ), die effektive Detektionsbreite ( $r_{DL}$ ) und der Mittelpunkt des Detektionsbereiches ( $y_0$ ) jeweils zuerst am zweiten Detektionslaser mittels Gl. 3.4 und somit noch vor der Anwendung von Gl. 3.5 bestimmt. Anschließend wurden die resultierende Partikelstrahlbreite und die effektive Detektionsbreite analog zu Kapitel A.7 (Anhang) auf den Abstand zum Ablationslaser hochskaliert, was in  $r_{DL(AL)}$  und  $\sigma_{p(AL)}$  resultiert. Abschließend wurden die Werte von  $y_0$ ,  $\sigma_{p(AL)}$  und  $r_{DL(AL)}$  während der Kurvenanpassung von Gl. 3.5 an den Verlauf der Trefferquote konstant gehalten. Somit wurden für die Kurvenanpassung wiederum nur unabhängige Parameter verwendet. Darüber hinaus mussten für die Fitfunktion noch weitere Annahmen getroffen werden: 1) Der effektive Partikeldetektionsbereich auf der Ebene des Ablationslaserstrahls muss größer sein als der effektive Partikelablationsbereich des Ablationslasers. 2) Negative Hintergrundwerte für  $bg$  wurden ausgeschlossen. Aufgrund der geringen Anzahl von Laserpulsen pro Scanposition wurde ein Parameter für den Hintergrund ( $bg$ ) verwendet. Insbesondere an den Rändern des Detektionsbereichs, wo kaum noch Partikel detektiert werden, können einzelne Treffer die Kurvenanpassung signifikant beeinflussen. 3) Die

Ränder der Trefferquotenkurve wurden unter Berücksichtigung der Tatsache bestimmt, dass entweder die Anzahl an koinzidenten Partikeln für die jeweilige Scan-Position mindestens fünf Prozent der maximalen Anzahl an koinzidenten Partikeln pro Scan enthält oder wenn die Anzahl der Treffer kleiner als die Anzahl der Laserpulse pro Scan-Position war. Der letzte Punkt führt allerdings zu einer leichten Verzerrung der Ränder der Trefferquotenverteilungen und somit auch zu einer leicht veränderten Kurvenanpassung. Andernfalls hätten einzelne Treffer an den Rändern des Partikelablationsbereiches zu einem erneuten Anstieg im Verlauf führen können, so dass aus der Kurvenanpassung keine aussagekräftigen Ergebnisse hätten gewonnen werden können. Im Weiteren konzentriere ich mich auf die y-Position des Maximums der Trefferquotenverteilung und auf die effektive Breite des Ablationslaserstrahls.

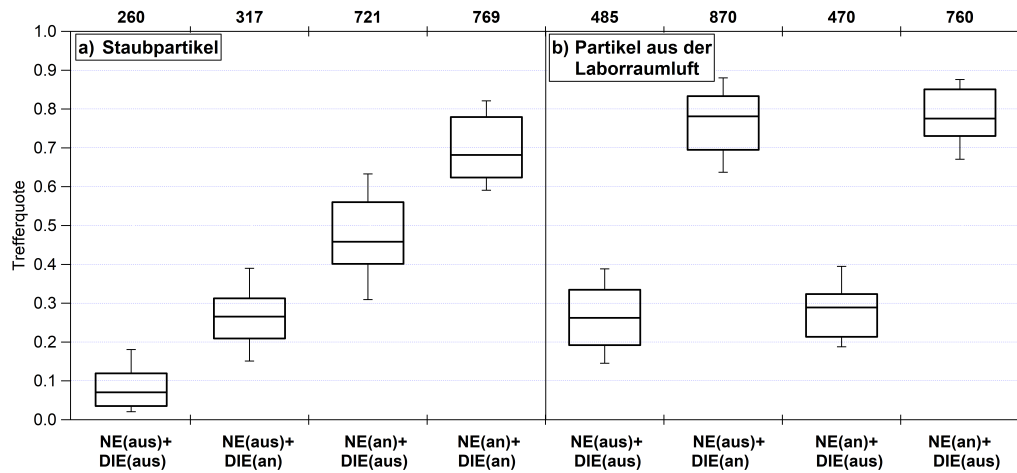
Zu 3) Die Berechnungen zur Partikelablenkung in einem elektrischen Feld (siehe Abb. 3.4 und Gl. 3.1) haben gezeigt, dass sowohl die Ladung als auch die Größe der Partikel einen Einfluss auf ihren Flugweg durch das Massenspektrometer haben können. Um die Ladungseffekte zu verifizieren, wurden für jede Partikelgröße bis zu fünf verschiedene Partikelladungen verwendet. Die Verwendung eines DMA und monodisperser PSL-Partikel ermöglicht eine größenabhängige Selektion anhand der Partikelladung. Für die Selektion unterschiedlich geladener Partikel einer Größe wurden die jeweilig erforderlichen DMA-Spannungen unter Zuhilfenahme der in der Bedienungsanleitung des DMA (TSI, 2009) beschriebenen Gleichungen berechnet und entsprechend eingestellt.

### 3.2.5 *Ergebnisse der Charakterisierung der zeitverzögerten Ionenextraktion und der elektrischen Abschirmung*

#### 3.2.5.1 *Einfluss der Partikelladung auf die Trefferquote bei nicht vorhandener elektrischer Abschirmung und unter Anwendung einer festen ALS-Position*

Ein simpler Ansatz zur Untersuchung des Einflusses der Partikelladung auf die Trefferquote ist in Abb. 3.15 dargestellt. Die Experimente wurden einerseits mit polydispersen Mineralstaubpartikeln durchgeführt, die in Wasser suspendiert und mittels eines Atomizers vernebelt wurden und andererseits mit polydispersen Partikeln, die aus der Laborluft entnommen wurden. Darüber hinaus wurden zwei verschiedene Messkonfigurationen angewandt: 1) Unterdrückung des elektrischen Feldes mit Hilfe der DIE (wie zuvor beschrieben); 2) Verwendung eines Aerosolneutralisators um die Ladungsverteilung der aus der Partikelbildung (Atomizer) resultierenden höher geladenen Partikel in ein Boltzmann-Ladungsgleichgewicht (Wiedensohler et al., 1986; Wiedensohler, 1988; Tigges

et al., 2015) zu bringen. Während der Messung dieser beiden Partikelproben war die zusätzliche elektrische Abschirmung im ALABAMA noch nicht vorhanden.

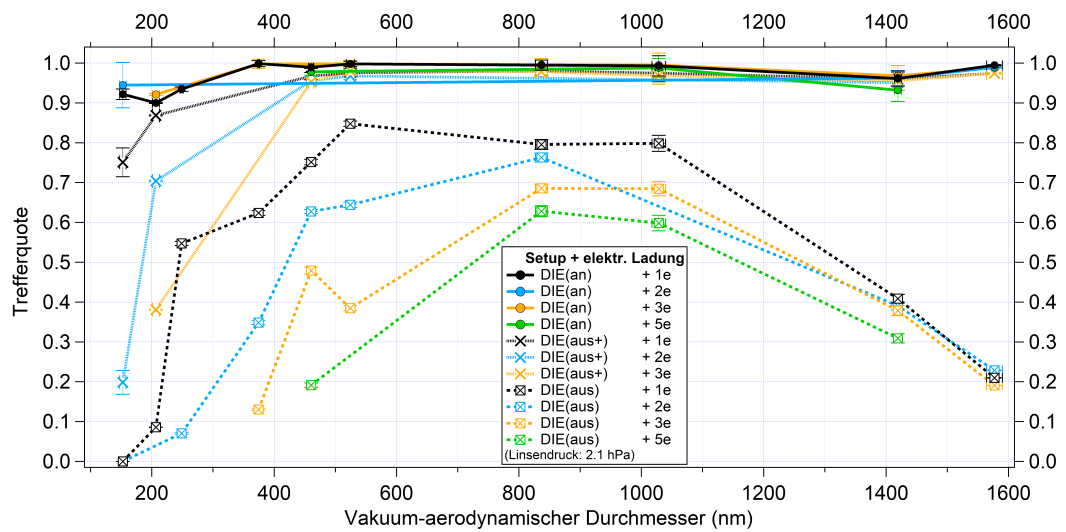


**Abbildung 3.15:** Trefferquoten für zwei Partikeltypen (Staub und Laborluft) die entweder mit oder ohne Partikelneutralisator (NE), sowie mit der verzögerten Ionenextraktion (DIE(an)) oder mit einem konstanten Ionenextraktionsfeld (DIE(aus)) ermittelt wurden. Die Ergebnisse werden als Box-and-Whisker-Plot dargestellt, wobei die Antennen (Whisker) dem 10. und 90. Perzentil entsprechen. Die Anzahl der erzeugten Massenspektren für jedes Experiment ist an der oberen Achse des Graphen aufgetragen. Median und Interquartilsabstand (Q75 – Q25) der Partikelproben: a) Staub: 575 nm und 115 nm, b) Laborluft: 454 nm und 113 nm. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Abbildung 3.15a zeigt, dass die Trefferquote für die Staubpartikel am niedrigsten war, als weder der Neutralisator noch die DIE eingeschaltet waren, und am höchsten, wenn beide Setups zusammen verwendet wurden. Somit tragen sowohl die verzögerte Ionenextraktion als auch die Anwendung des Neutralisators zu einer Erhöhung der Trefferquote bei. Dies deutet darauf hin, dass die durch das elektrische Feld verursachte Ablenkung geladener Partikel von ihrer ursprünglichen Flugbahn einer der Gründe für die niedrige Trefferquote ist. Bei Partikeln aus der Laborluft (Abb. 3.15b) ist der Effekt ähnlich, aber es wurde keine Verbesserung beobachtet, als der Neutralisator ohne DIE angewendet wurde. Dies wiederum deutet darauf hin, dass sich die Partikel in der Umgebungsluft tendenziell in einem Boltzmann-Ladungsgleichgewicht befinden, so dass der Einsatz eines Neutralisators zu keiner Veränderung der natürlichen Ladungsverteilung führt. Im Gegensatz dazu scheinen Partikel, die von einem Atomizer erzeugt wurden, wie die Staubpartikel in Abb. 3.15a, mehr Elementarladungen zu tragen. Aus diesem Grund wird durch eine Umwandlung

der ursprünglichen Ladungsverteilung in eine Boltzmann-Verteilung durch den Neutralisator die Ablenkung der Staubpartikel im elektrischen Feld verringert. Daraus konnte geschlossen werden, dass die höhere Trefferquote der Staubpartikelmessung mit einem Neutralisator und der DIE im Vergleich zu der Staubpartikelmessung mit nur der DIE auf ein elektrisches Feld außerhalb der Ionenoptik zurückzuführen ist, welches einen Einfluss auf die Flugbahn hoch geladener Partikel hat.

### 3.2.5.2 Einfluss der Partikelgröße und -ladung auf die Trefferquote unter Anwendung einer festen ALS-Position



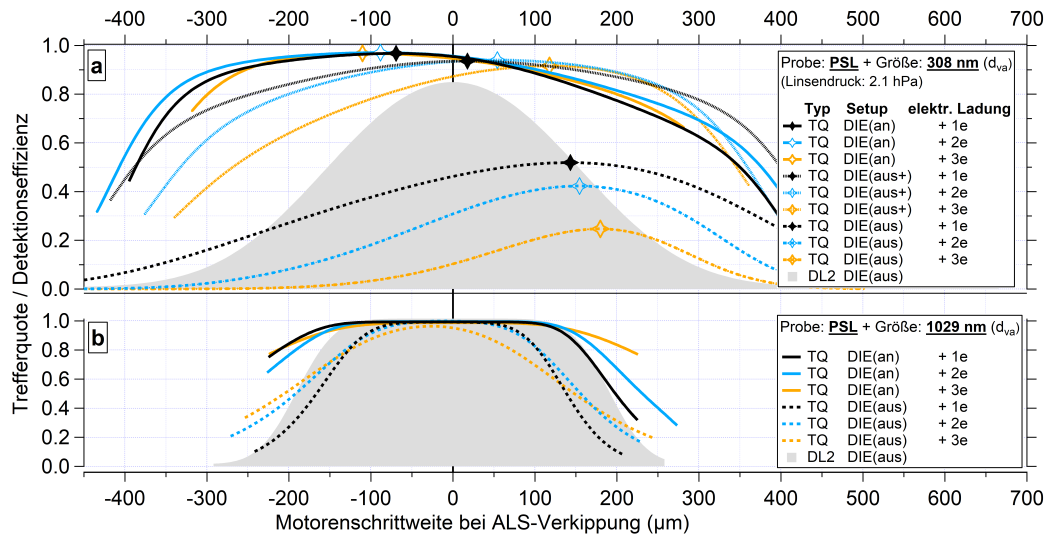
**Abbildung 3.16:** Größenaufgelöste Trefferquote für PSL-Partikel an der optimalen ALS-Position, unter Anwendung drei unterschiedlicher Ionenextraktionsfeld-Konfigurationen (Linientypen) und unterschiedlich geladener Partikel (Farbcode). Die Unsicherheit der Trefferquote ergibt sich auf Grundlage der Binomialstatistik, bezogen auf die Anzahl der Laserpulse des Ablationslasers  $N_{Shots}$  und die Anzahl der erfolgreich detektierten Massenspektren  $N_{Hits}$ , die aus diesen Laserpulsen resultieren (siehe Anhang Kap. A.14.3). Die x-Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, -typ und Linsendruck, gemessen mit dem ALABAMA und umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1 (Anhang). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Um die größenaufgelöste Trefferquote zu messen, wurden die mit dem Atomizer erzeugten PSL-Partikel unter Anwendung des DMA ihrer Größe nach selektiert. Dabei wurden, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, neben einfach geladenen Partikeln (wie es der normale Betriebsmodus des DMA ist) auch gezielt mehrfach geladene Partikel selektiert. Der Einfluss der Partikelladungen auf die Trefferquote wurde mit drei verschiedenen ALABAMA-Konfigurationen unter-

sucht. Die erste Konfiguration, als DIE(aus) bezeichnet, ist die zuvor verwendete Konfiguration des ALABAMA mit einem konstanten elektrischen Feld zwischen der ersten positiven (nEx1) und ersten negativen (pEx1) Ionenextraktionselektrode (je 1100 V; gemäß Abb. 2.2). Die zweite Konfiguration, als DIE(aus+) bezeichnet, ähnelt der zuvor beschriebenen, aber nur die positive Elektrode (nEx1) ist dabei eingeschaltet und auf 1100 V eingestellt. Die Idee hinter der zuletzt genannten Konfiguration besteht darin, ein schwächeres elektrisches Feld innerhalb der Ionenextraktionsregion zu erhalten. Dies soll wiederum zu einer reduzierten Ablenkung der geladenen Partikel führen. Die dritte Konfiguration beinhaltet die Anwendung der neu installierten verzögerten Ionenextraktion, die als DIE(an) bezeichnet wird. Unter Anwendung der DIE(an) werden keine Ablenkungen geladener Partikel erwartet. Im Folgenden wurden alle drei Konfigurationen zusammen mit der in Abbildung 3.6 dargestellten elektrischen Abschirmung verwendet.

Die größen aufgelösten Trefferquoten der drei Konfigurationen unterscheiden sich signifikant voneinander, wie in Abb. 3.16 dargestellt. Mit der Konfiguration DIE(an) wird eine konstante Trefferquote zwischen 0,9 und 1,0 im verwendeten Größenbereich erzielt. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Konfiguration die Ladungseffekte für alle Partikelgrößen eliminiert. Mit der DIE(aus+)-Konfiguration konnten ebenfalls Trefferquoten bis zu 1,0 im Größenbereich von etwa 450 nm bis 1600 nm ( $d_{va}$ ) erreicht werden. Aber im Gegensatz zur vorherigen Konfiguration mit eingeschalteter DIE wird eine signifikante Abnahme der Trefferquote unter etwa 450 nm beobachtet, die bei höher geladenen Partikeln stärker ausgeprägt ist: Zum Beispiel nimmt bei 207 nm ( $d_{va}$ ) die Trefferquote von 0,87 für  $z = 1$  auf 0,38 für  $z = 3$  ab. Diese Beobachtung bestätigt die erwartete Auswirkung von Größe und Ladung auf die Ablenkung geladener Partikel (siehe Abb. 3.4). Bei den Experimenten mit der DIE(aus)-Konfiguration sind die beobachteten Trefferquoten im Allgemeinen niedriger als bei den beiden anderen Konfigurationen. Auch hier nimmt die Trefferquote mit zunehmender Ladungszahl und abnehmender Partikelgröße ab. Zusätzlich nimmt die Trefferquote für Partikel größer als 1000 nm ab, wobei die Ladungsabhängigkeit mit zunehmender Partikelgröße nachlässt. Die Ergebnisse aus Gl. 3.1 bestätigen, dass die Ablenkung im elektrischen Feld für große Partikel schwächer ist als für kleine Partikel. Die abnehmende Trefferquote für Partikel größer als 1000 nm bei Anwendung dieser Konfiguration könnte auf eine größenabhängige Verschiebung des Partikelstrahls zurückzuführen sein, welche wiederum durch mechanische Imperfektionen des ALS verursacht sein könnte (z.B. Huffman et al., 2005). Der Grund für die Annahme einer Verschiebung des Partikelstrahls liegt darin, dass auch für diese Konfiguration Trefferquoten von bis zu 1,0 für Partikel über 600 nm erreicht werden konnten, allerdings erst nach einer Änderung der Ausrichtung des ALS.

### 3.2.5.3 Einfluss der Partikelgröße auf die Ablenkung geladener Partikel unter Anwendung der Linsenscan-Methode



**Abbildung 3.17:** Trefferquoten (TQ) entlang des Strahlengang-Querschnitts des Ablationslasers für unterschiedlich geladene PSL-Partikel der Größe: a) 308 nm und b) 1029 nm und für die drei verschiedenen Ionenextraktionsfeld-Konfigurationen. Das Symbol markiert jeweils das Maximum der Kurve. Die durchgezogenen (DIE(an)), die gepunkteten (DIE(aus+)) und die gestrichelten Linien (DIE(aus)) entsprechen den Kurvenanpassungen an die Trefferquotenverteilungen, die sich aus den Linsenscans gemäß Gl. 3.5 ergeben. Als Bezugsreferenz ist eine exemplarische Kurvenanpassung an die Detektionseffizienz am zweiten Detektionslaser dargestellt (graue Fläche). Alle Fits sind auf die jeweilige Mittelpunkt-Lage der Verteilung der Detektion ( $y_0$ ) am zweiten Detektionslaser (DL2) bezogen (0 auf der Abszisse). Die Farben repräsentieren die verschiedenen Partikelladungen von  $z = 1$  (schwarz) bis  $z = 3$  (orange). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Mit der automatisierten Linsenscan-Methode wurde die Trefferquote entlang des Querschnitts des Strahlenganges des Ablationslasers ermittelt und auf die Detektionseffizienz entlang des Querschnitts des zweiten Detektionslasers bezogen. Für dieses Experiment wurden PSL-Partikel mit 308 nm und 1029 nm Größe ausgewählt. Abbildung 3.17a zeigt, dass mit der DIE(an)-Konfiguration nahezu kein Unterschied zwischen den Kurven für die unterschiedlich geladenen 308 nm PSL-Partikel beobachtet werden kann. Im Gegensatz dazu resultieren die Scans mit der DIE(aus+)-Konfiguration in einer Verschiebung der Kurven und der Lage ihrer Maxima mit zunehmender Ladungszahl. Auch wenn sich die Formen der Kurven leicht voneinander unterscheiden, lässt sich eine Verschiebung ihrer Maxima um etwa  $65 \mu\text{m}$  pro Ladungszahl ableiten. Eine Berechnung der Partikelablenkung innerhalb des elektrischen Feldes nach Gl. 3.1,

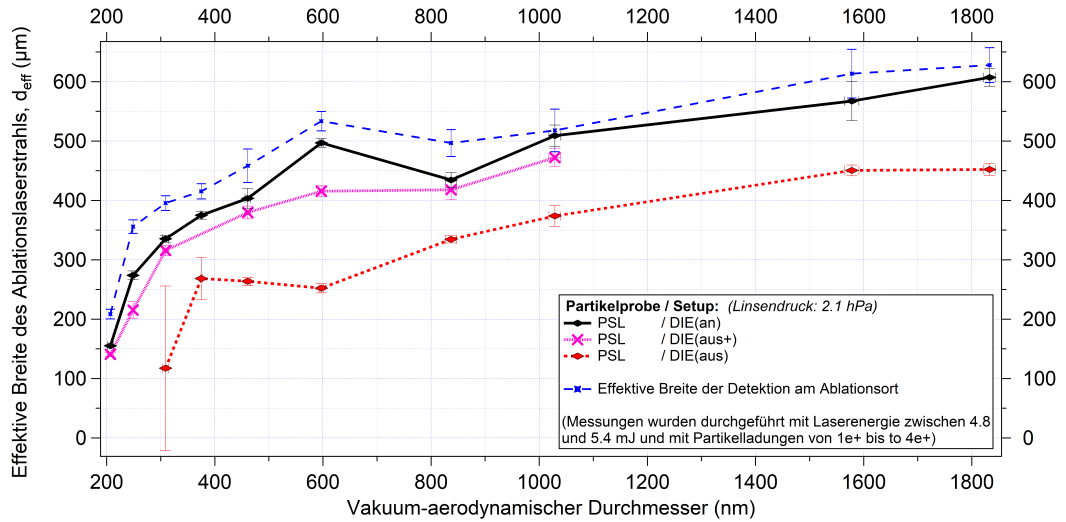
unter Verwendung von 1100 V für die Elektroden nEx1 und pEx1, ergibt eine Verschiebung von etwa 90  $\mu\text{m}$  für 300 nm PSL-Partikel. Während der DIE(aus)-Konfiguration ist die Partikelablenkung so stark, dass die Form der Kurve deformiert zu sein scheint. Aufgrund dieser Verformung kann die Lage der Maxima nicht eindeutig bestimmt werden. Dennoch lässt sich eine erhebliche Ablenkung der Partikel anhand der Verschiebung der Kurven erkennen. Außerdem nimmt bei Partikeln mit höheren Ladungszahlen der Abstand der Kurven zu denen der DIE(an)-Konfiguration zu.

Um zu testen, ob die Ablenkung nur kleine Partikelgrößen betrifft (wie zuvor berechnet, siehe Abb. 3.4), wurden die Experimente mit 1029 nm PSL-Partikeln wiederholt, wie in Abb. 3.17b gezeigt. Es ist zu erkennen, dass weder die Linsenscans mit der DIE(an)-Konfiguration noch die mit der DIE(aus)-Konfiguration ladungsabhängige Verschiebungen der Kurven zeigen. Außerdem sind die Kurven nahezu symmetrisch um den Mittelpunkt der Verteilung der Detektionseffizienz am zweiten Detektionslaser (als Nulllinie markiert) verteilt. Dies zeigt, dass der Partikelstrahl für 1029 nm PSL nicht von der Partikelladung beeinflusst wurde. Es wird jedoch deutlich, dass die Verwendung der neu installierten DIE im Vergleich zur Konfiguration ohne die DIE zu einem wesentlich breiteren effektiven Ablations-, Ionisations- und Ionenextraktionsbereich führt. So kann auch in weiter außen liegenden Bereichen des Ablationslaserstrahls eine erhöhte Trefferquote erzielt werden. Die asymmetrischen Kurven für 308 nm PSL-Partikel im Falle der DIE(an)-Konfiguration resultieren aus den in Kapitel 3.2.4 getroffenen Annahmen, die zu einer leichten Verzerrung an den Rändern der Verteilung der Trefferquote führt. Zudem zeigten die Messungen einen leichten Versatz zwischen der Strahlmittelposition des zweiten Detektionslasers und der Strahlmittelposition des Ablationslasers, was ebenfalls zu einer Asymmetrie beiträgt.

#### 3.2.5.4 *Einfluss der Ionenextraktionsfeld-Konfiguration auf die effektive Breite des Ablationslaserstrahls unter Anwendung der Linsenscan-Methode*

Die effektive Breite des Ablationslaserstrahls gibt die räumliche Ausdehnung an, in der die Partikel noch ablatiert werden können und dabei eine ausreichende Menge an Ionen zur Erzeugung eines Massenspektrums gebildet werden. Wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, wird die effektive Breite für den Ablations-, Ionisations- und Ionenextraktionsprozess aus der Fitfunktion zur Trefferquote abgeleitet (siehe Gl. 3.5). Die Messungen zur Bestimmung der effektiven Breite des Ablationslaserstrahls wurden für die drei verschiedenen Ionenextraktionsfeld-Konfigurationen als Funktion der Partikelgröße durchgeführt.

Wie in Abb. 3.18 zu sehen ist, ist die effektive Breite des Ablationslaserstrahls bei allen Partikelgrößen mit der DIE(an)-Konfiguration wesentlich grö-



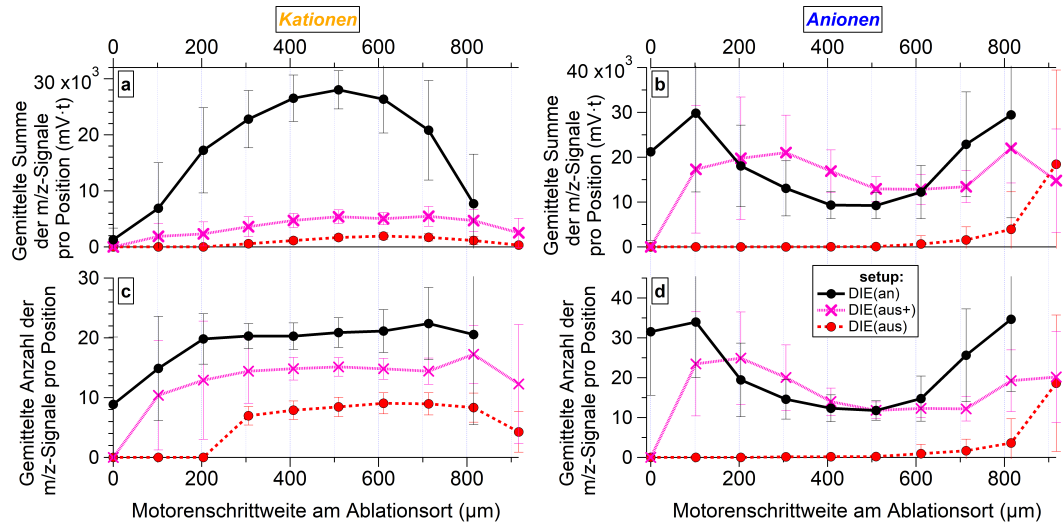
**Abbildung 3.18:** Gemittelte effektive Breite des Ablationslaserstrahls als Funktion der verschiedenen Ionenextraktionsfeld-Konfigurationen. Die effektive Breite des Ablationslaserstrahls ergibt sich aus der Linsenscan-Methode (siehe Kapitel 3.2.4). Die y-Unsicherheitsbalken ergeben sich durch die Unsicherheit der Kurvenanpassung eines jeden Scans (siehe Kapitel 3.2.2.2) und durch die Gaußsche Fehlerfortpflanzung. Die x-Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, -typ und Linsendruck, gemessen mit dem ALABAMA und umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1 (Anhang). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

ber als mit der DIE(aus)-Konfiguration. Dies deutet darauf hin, dass es mit der DIE(an)-Konfiguration im Vergleich zur DIE(aus)-Konfiguration möglich ist, Massenspektren von Partikeln zu erzeugen, die weiter am Rand gelegene Bereiche des Strahlengangs passieren. Dies ist besonders für asphärische Partikel wichtig, da diese Partikel weniger gut fokussiert sind als sphärische Partikel (siehe Abb. 3.12). Eine detailliertere Analyse des Einflusses der DIE auf die Ionenausbeute ist im nachfolgenden Kapitel zu finden. Für die DIE(aus+)-Konfiguration können ähnliche effektive Breiten des Ablationslaserstrahls erreicht werden wie mit der aktivierten DIE. Der Grund für die größere Diskrepanz bei etwa 600 nm konnte allerdings nicht geklärt werden. Wie bereits erwähnt, ist die Bestimmung der effektiven Breite des Ablationslasers abhängig von der effektiven Breite der Detektionslaser, die ebenfalls in Abb. 3.18 dargestellt ist, aber auf den Ablationsort extrapoliert wurde. Letztendlich sind die Ergebnisse aus diesen Messungen nützlich, um die Unterschiede in der räumlichen Ausdehnung des effektiven Ablations-, Ionisations- und Ionenextraktionsprozesses für die verschiedenen Konfigurationen aufzuzeigen.

### 3.2.5.5 *Einfluss der Ionenextraktionsfeld-Konfiguration auf die Charakteristik der Massenspektren, unter Anwendung der Linsenscan-Methode*

Um zu überprüfen, wie die verschiedenen Konfigurationen die Qualität der Massenspektren von PSL-Partikeln beeinflussen, wurden zwei charakteristische Merkmale der Spektren untersucht: Entlang des Querschnitts des Ablationslaser-Strahlenganges wurden die Anzahl der resultierenden  $m/z$ -Signale pro Massenspektrum und deren kumulative Intensität für jede Scanposition senkrecht zum Ablationslaserstrahl gemittelt (siehe Abb. 3.19). Die Auswertung der  $m/z$ -Signale basiert auf der Ionenpeakfläche der Spektrallinien, die mit CRISP (Klimach, 2012) erhalten wurde. Die Ionenpeakflächen der  $m/z$ -Werte werden, wie in Kap. 2.2 beschrieben, durch Integration der Ionenflugzeit-Rohspektren bestimmt und resultieren so in den „Stick-Spektren“, wobei die Höhe der Sticks proportional zu den Ionenpeakflächen ist. Außerdem wurde ein Grenzwert zur Bestimmung der Anzahl der  $m/z$ -Signale definiert. Zu diesem Zweck wurden ca. 40000 Leerspektren von partikelfreier Luft aufgenommen und in Stick-Spektren umgewandelt. Anschließend wurden alle vorhandenen Sticks gemittelt ( $\bar{A}$ ) und ihre Standardabweichung ( $\sigma$ ) bestimmt. Unter Verwendung von  $\bar{A} \pm 3 \cdot \sigma$  ergibt sich ein absoluter Grenzwert von 8,19 mV·t für die Anionensignale und von 5,33 mV·t für die Kationensignale. Somit wurden alle  $m/z$ -Signale der PSL-Massenspektren oberhalb dieser Grenzwerte als deren reale Signale gezählt. Anhand dieser gezählten Signale wurden die Anzahl und Summe der  $m/z$ -Signale pro Massenspektrum bestimmt und anschließend über die Gesamtzahl der pro Partikelstrahlposition erfassten Massenspektren gemittelt.

Abbildung 3.19 zeigt ein Beispiel eines Scans durch den Querschnitt des Ablationslaser-Strahlenganges unter Verwendung von 1029 nm ( $d_{va}$ ) PSL-Partikeln. Dabei lässt sich anhand von Abbildung 3.19 a ein deutlicher Unterschied in den  $m/z$ -Signalen zwischen den drei Ionenextraktionsfeld-Konfigurationen erkennen. So ist etwa die Summe der  $m/z$ -Signale im Falle von DIE(an) um mehr als einen Faktor sieben höher als bei den anderen beiden Konfigurationen. Es ist nicht überraschend, dass die DIE(aus+)-Konfiguration mit ausgeschalteter negativer Elektrode pEx1 eine reduzierte Kationen-Signalintensität aufweist. Das liegt darin begründet, dass pEx1 einen maßgeblichen Einfluss auf die Flugbahn der positiven Ionen im Extraktionsbereich hat, was für die Anzahl der extrahierten Ionen und deren Massenseparation wichtig ist. Ähnliche Unterschiede bestehen auch in der aufgenommenen Anzahl an  $m/z$ -Signalen pro Kationenspektrum (Abb. 3.19 c). So wird bei Verwendung der DIE eine signifikant höhere Anzahl an  $m/z$ -Signalen über dem Grenzwert beobachtet. Wiederum ist die Ionenausbeute bei der DIE(aus)-Konfiguration am geringsten. Davon abgesehen ist die Anzahl der Kationensignale während des Scans durch



**Abbildung 3.19:** Charakteristik der Massenspektren als Funktion der Partikelstrahlposition entlang des Querschnitts des Ablationslaser-Strahlenganges und der verwendeten Ionenextraktionsfeld-Konfiguration, am Beispiel von 1029 nm ( $d_{va}$ ) PSL-Partikeln. Graph a) und b) stellen die gemittelten Signalintensitäten der Massenspektren pro Scanposition dar. Die Graphen c) und d) stellen die gemittelte Anzahl der m/z-Signale der Massenspektren pro Scanposition dar. Die Messungen wurden mit Laserenergien zwischen 4.8 mJ und 5.4 mJ und mit einer Partikelladungszahl von  $z = 1$  durchgeführt. PSL-Partikel der Größe 1029 nm ( $d_{va}$ ) ergeben eine Partikelstrahlbreite (als Durchmesser) von etwa 150  $\mu\text{m}$  bezogen auf  $4\sigma$  ( $= 95\%$  der Partikel) am Ablationsort und eine effektive Breite des Ablationslaserstrahls von etwa 500  $\mu\text{m}$ . Die Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der Anzahl und Summe der m/z-Signale der Massenspektren pro Scanposition. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

den Ablationslaserstrahl für alle drei Konfigurationen über eine weite Strecke recht konstant. Die Anzahl der m/z-Signale ist ein wesentlicher Bestandteil bei der Anwendung von Cluster-Algorithmen auf Massenspektren, welche benutzt werden um eine große Anzahl an Partikelspektren zu analysieren (siehe Kap. 2.2). Eine unterschiedliche Anzahl von m/z-Signalen kann letztendlich zu einer unterschiedlichen Partikelklassifizierung führen. Außerdem können zusätzliche m/z-Signale ergänzende chemische Informationen liefern, wodurch eine genauere Analyse der Partikelzusammensetzung möglich ist. Ein weiterer Vorteil der bei Anwendung der DIE beobachtet werden kann, ist die verbesserte Reproduzierbarkeit der Kationenmassenspektren (siehe Anhang Kap. A.12).

Im Gegensatz zu den Kationensignalen ergeben sich bei den Anionensignalen für die Konfigurationen DIE(an) und DIE(au+) ähnliche Werte, sowohl für die Summe der Signalintensitäten (Abb. 3.19 b) als auch die Anzahl der m/z-Signale (Abb. 3.19 d). Allerdings ist der horizontale Versatz zwischen der DIE(an)- und der DIE(au+)-Kurve noch nicht vollständig verstanden. Für

die DIE(aus)-Konfiguration ist der Versatz sogar noch größer. Bemerkenswert ist auch, dass mit der DIE(aus)-Konfiguration ein nur einseitiger Anstieg der Anionensignale beobachtet werden kann. Bei den Konfiguration DIE(an) und DIE(aus+) wurden an beiden Flanken des Ablationslaserstrahls hohe Anionensignale gemessen, während mit der DIE(aus)-Konfiguration nur dann Anionensignale beobachtet wurden, wenn der Partikelstrahl in Richtung der positiven Elektrode (nEx1) verschoben wurde. Ein möglicher Grund für diesen Effekt ist, dass in diesem Fall die Distanz vom Bildungsort der Anionen bis zum entsprechenden Extraktionsgitter kürzer ist. Die Ursachen für den Verlust der Anionensignale auf der gegenüberliegenden Seite des Ablationslaserstrahls in Richtung negativer Elektrode sind jedoch noch unbekannt. Dieser Effekt betrifft zudem alle Partikelgrößen oberhalb 461 nm ( $d_{va}$ ). Unterhalb von 461 nm können mit der DIE(aus)-Konfiguration überhaupt keine Anionensignale detektiert werden (siehe Anhang Abb. A.7 und A.8, Kap. A.11).

Interessanterweise verhalten sich die Kationen- und Anionensignale in Abb. 3.19 gegensätzlich. Mit zunehmender Laserintensität wurden mehr Kationen, aber weniger Anionen detektiert. Mit abnehmender Laserintensität zu den Rändern des Ablationslaserstrahls hin konnten dagegen mehr Anionen, aber weniger Kationen detektiert werden. Dieser Effekt wurde für alle Messungen mit PSL-Partikeln größer als 290 nm ( $d_{va}$ ) beobachtet. Ähnliche Beobachtungen wurden von Untersuchungen mit Ölsäurepartikeln bei unterschiedlichen Laserintensitäten und Wellenlängen berichtet (Thomson et al., 1997). In Thomson et al. (1997) wurde festgestellt, dass der Ionenbildungsprozess bei Laserwellenlängen von 193 nm und 248 nm eine nichtlineare Abhängigkeit von der Laserenergie aufweist. Außerdem fanden die Autoren heraus, dass der Grenzwert für die Ionenbildung von der Partikelgröße und der Ionenpolarität abhängt. Der letztgenannte Punkt führte zu einem niedrigeren Grenzwert für die Bildung von Kationen im Vergleich den Anionen. Als ein möglicher Grund für die abnehmende Ionenausbeute von Anionen bei höheren Laserenergien wurde eine zunehmende Bildung freier Elektronen angenommen, wobei die Elektronen so viel Energie absorbieren, dass sie den Festkörper verlassen können, bevor sie die Energie auf das Gitter übertragen können, was zu einer verringerten Anzahl negativ geladener Ionen führt (Vertes et al., 1988; Thomson et al., 1997; Varel et al., 1998).

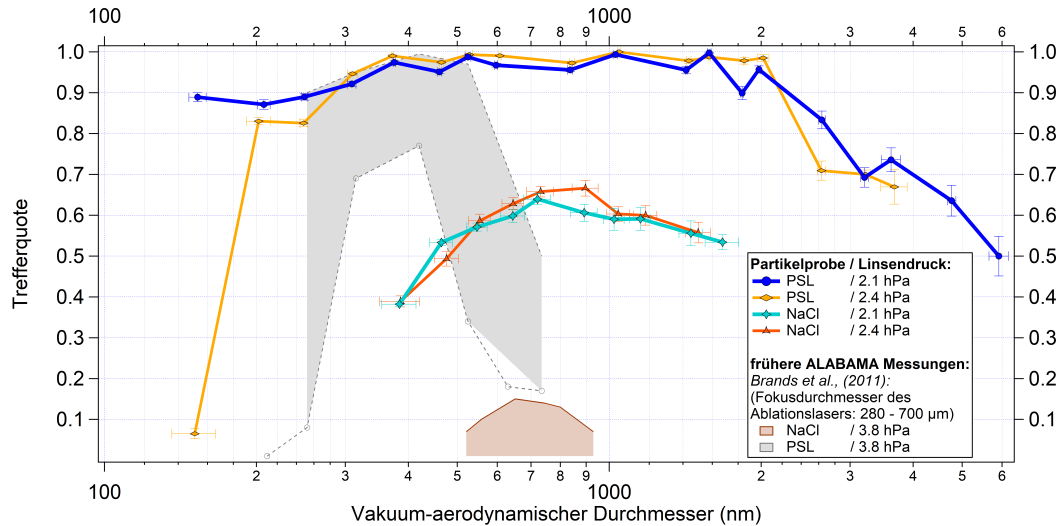
Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Ionenausbeuten (sowohl für Kationen als auch für Anionen) der drei Ionenextraktionsfeld-Konfigurationen ist die räumliche Verteilung der Ionen direkt nach der Partikelablation und dem Ionenbildungsprozess, die mit dem elektrischen Feld innerhalb der Extraktionsregion zusammenhängt. Bei Anwendung der DIE entfernen sich die Ionen zunächst entsprechend dem Impuls, den sie durch den Ablationsprozess

erhalten haben, vom Ablationsort. Nach etwa 70 ns wird das elektrische Feld angelegt und die Ionen werden extrahiert. Wird die DIE nicht verwendet, bewirkt das permanente elektrische Feld hingegen eine sofortige Ablenkung der Ionen. Da Kationen und Anionen in entgegengesetzte Richtungen beschleunigt werden, nimmt die Wahrscheinlichkeit von Wechselwirkungen bzw. Kollisionen zwischen Kationen, Anionen und neutralen Molekülfragmenten in einer dichteren Ablations- und Ionenwolke zu, was zu einer geringeren Ionenausbeute führt.

### 3.2.5.6 *Vergleich der partikelgrößenabhängigen Trefferquote an einer festen ALS-Position*

Die Anwendung der neu installierten Komponenten (ALS, DIE und elektrische Abschirmung) wirken sich in erheblichen Maße auf die partikelgrößenabhängige Trefferquote des ALABAMA aus, das zeigt unter anderem ein Vergleich mit früheren ALABAMA-Messungen bei denen die neuen Komponenten noch nicht vorhanden waren (Brands, 2009; Brands et al., 2011). So wurden die Messungen von Brands et al. (2011) mit einem ALABAMA-Setup ohne DIE und ohne elektrische Abschirmung durchgeführt. Des Weiteren wurde das ALABAMA während der Messungen von Brands et al. (2011) mit der „Liu-Linse“ bei einem Linsendruck von 3,8 hPa und einer 100  $\mu\text{m}$  Lochblende als kritischen Düse betrieben. Die Daten mit den neu installierten Komponenten wurden hingegen bei einem Linsendruck von 2,1 hPa bzw. 2,4 hPa aufgenommen. Wie in Abb. 3.20 zu sehen ist, bewirken die neu installierte DIE, die elektrische Abschirmung und die verbesserten Partikelstrahleigenschaften eine erheblich verbesserte größen aufgelöste Trefferquote. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden an der gleichen festen ALS-Position erzielt wie diejenige, die für die Detektionseffizienz-Messungen der koinzidenten Partikel in Kapitel 3.2.3.1 verwendet wurde (siehe Abb. 3.11).

Abbildung 3.20 zeigt zudem, dass mit dem modifizierten ALABAMA eine Trefferquote von über 0,8 für PSL-Partikelgrößen von 150 nm bis 2600 nm ( $d_{va}$ ) und bei einem Linsendruck von 2,1 hPa erreicht werden kann. Ähnliche Werte werden auch bei einem Linsendruck von 2,4 hPa erreicht, mit der Ausnahme der 150 nm PSL-Partikel, die fast überhaupt nicht vom Laserpuls getroffen wurden. Mögliche Ursachen für diese Beobachtung können eine verstärkte Verschiebung der Partikelstrahlachse oder eine signifikante Veränderung der Partikelstrahlform sein. Eine beobachtete Verschiebung der Partikelstrahlachse im Ablationsbereich von etwa 300  $\mu\text{m}$  im Partikelgrößenbereich von 153 nm bis 1833 nm, unter Verwendung der DIE und bei 2,1 hPa Linsendruck lässt vermuten, dass die Partikelstrahlverschiebung eine wahrscheinliche Erklärung ist.



**Abbildung 3.20:** Größenaufgelöste Trefferquote für PSL- und NaCl-Partikel bei einem Linsendruck von 2,1 hPa und 2,4 hPa. Frühere ALABAMA-Messungen ohne die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Modifikationen sind als farbige Flächen dargestellt. Die farbigen Bereiche (grau: PSL, rot: NaCl) bezeichnen die Trefferquote, die von Brands et al. (2011) durch Änderung des Durchmessers des Ablationslaserstrahlfokus von 280  $\mu\text{m}$  auf 700  $\mu\text{m}$  erreicht wurde. Die Unsicherheit der Trefferquote wird auf Grundlage der Binomialstatistik bestimmt, die sich auf die Anzahl der Laserpulse des Ablationslasers  $N_{\text{Shots}}$  und die Anzahl der erfolgreich detektierten Massenspektren  $N_{\text{Hits}}$ , die aus diesen Laserpulsen resultieren, bezieht (siehe Anhang Kap. A.14.3). Die x-Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der mit dem ALABAMA gemessenen Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, Partikeltyp und Linsendruck, umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1 (Anhang). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Im Gegensatz zur der in Kapitel 3.2.5.4 beschriebenen Vorgehensweise zur Bestimmung der effektiven Breite des Ablationslaserstrahls, wurde der Fokussdurchmesser des Ablationslaserstrahls in Brands et al. (2011) mit Hilfe eines Mikroskops bestimmt. Dafür haben die Autoren vorab, an drei verschiedenen Fokussierlinsen-Positionen mit dem Ablationslaser einzelne Laserpulse auf ein Fotopapier abgegeben. Bei einem Durchmesser von 700  $\mu\text{m}$  erreichten sie für PSL-Partikel der Größe  $\sim 400$  nm eine Trefferquote von fast 100 %, gleichzeitig war es den Autoren bei diesem Fokussdurchmesser nicht möglich Ionensignale von NaCl-Partikeln zu detektieren. Diese Beobachtung wurde mit einer zu geringen Energiedichte im Bereich des Laserfokus erklärt, so dass NaCl-Partikel nicht ablatiert bzw. nicht ionisiert werden konnten (Brands et al., 2011). Bei einem Fokussdurchmesser von 280  $\mu\text{m}$  reduzierte sich die Trefferquote für PSL auf unter 80 %, da aufgrund des geringen effektiven Ablationsbereiches mehr Partikel den Ablationslaserstrahl verfehlten. Bei einem Fokussdurchmesser von 280  $\mu\text{m}$  war die Energiedichte hingegen ausreichend, um NaCl-Ionen zu erzeugen.

gen und zu detektieren (Brands et al., 2011), was zu einer Trefferquote von maximal 15 % führte. Im Vergleich dazu können mit den neuen Komponenten für NaCl-Partikel Trefferquoten von über 50 % im Größenbereich von 460 nm bis 1700 nm ( $d_{va}$ ) erzielt werden. Eine zusätzliche Erhöhung des Linsendrucks von 2,1 hPa auf 2,4 hPa ergab jedoch kein signifikanten Unterschied in der Trefferquote von NaCl-Partikeln.

Die aufgrund der neu installierten Komponenten gesteigerte Effizienz des ALABAMA wurde zusätzlich bei flugzeuggestützten Messungen bestätigt. So wurde während der ML-CIRRUS-Kampagne (Voigt et al., 2017) im Jahr 2014 das ALABAMA mit dem Setup von Köllner (2020) betrieben, wohingegen während der Kampagne CAFE-Africa (Schneider et al., 2021) im Jahr 2018 das ALABAMA mit allen hier vorgestellten Modifikationen betrieben wurde. Sowohl bei den troposphärischen als auch bei den stratosphärischen Aerosolpartikelanalysen wurde über den gesamten Partikelgrößenbereich ein Anstieg der Trefferquote um etwa das Fünffache beobachtet (Schneider et al., 2020, nur im Vorabdruck zur Begutachtung in Atmospheric Chemistry and Physics Discussions enthalten).

Auch mit anderen Einzelpartikel-Massenspektrometern, z.B. dem LAAP-TOF, lassen sich unter Verwendung von PSL-Partikeln der Größe 400 nm bis 2000 nm Trefferquoten zwischen 80 % und 100 % erzielen (Shen et al., 2018). Das LAAPTOF basiert auf einem anderen Messprinzip als das ALABAMA: So wird der Ablationslaser bereits auf die Partikel gepulst, wenn diese an der zweiten Detektionseinheit ein Streusignal auslösen. Der Ablationslaser des LAAPTOF ist zudem ein Argon-Fluorid-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 193 nm, der in die entgegengesetzte Richtung zur Partikel-Flugrichtung schießt. Dadurch ist es einerseits möglich, das Gerät kompakt zu halten, andererseits ist der Ablationslaser weniger anfällig für Schwankungen im Timing des Laserpulses (Marsden et al., 2016). Die hohe Ablationseffizienz des LAAPTOF wird allerdings auf Kosten einer geringeren Detektionseffizienz erreicht, da die elliptischen Spiegel konstruktionsbedingt entfallen müssen und so nur eine maximale Detektionseffizienz von etwa 25 % (am ersten Detektionslaser) mit PSL erreicht werden konnte (Marsden et al., 2016).

### 3.3 ANWENDUNG DER ZEITVERZÖGERTEN IONENEXTRAKTION AUF DIE DETEKTION VON EISKEIMEN UNTER LABORBEDINGUNGEN

Um zu überprüfen, ob die Trefferquote von INPs durch die Anwendung der DIE verbessert werden kann, wurden im Rahmen des INUIT-Projekts zusätzliche Labormessungen am TROPOS durchgeführt. Der Labormessaufbau für

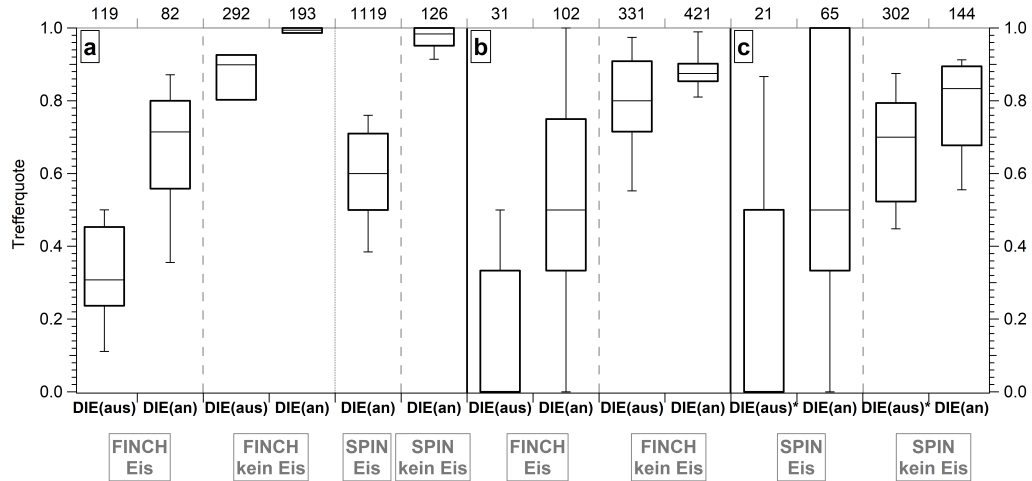
diese Messungen wurde in Kapitel 3.2.1.3 beschrieben (siehe Abb. 3.8). Die INP-Messungen wurden mit dem neuen ALS, der DIE und der zusätzlich im ALABAMA installierten elektrischen Abschirmung durchgeführt. Aufgrund der Komplexität und des Umfangs dieser Messungen konnte nur die DIE auf ihr mögliches Verbesserungspotenzial hin überprüft werden.

Wie schon in Kap. 3.2.1.1 beschrieben, wurden drei verschiedene Partikelproben für die Analyse verwendet: a) Birkenpollen ( $d_{mob}$  500 nm); b) Snomax ( $d_{mob}$  500 nm) und NaCl ( $d_{mob}$  300 nm) extern gemischt und c) Feldspat ( $d_{mob}$  500 nm). Da während dieser Eiskernungsmessungen nur heterogenes Gefrieren untersucht werden sollte, wurde FINCH auf eine Temperatur von etwa  $-24^{\circ}\text{C}$  und SPIN auf etwa  $-25^{\circ}\text{C}$  und  $-36^{\circ}\text{C}$  reguliert. Unter diesen Bedingungen konnten die in Wassertröpfchen suspendierten Birkenpollen, Snomax- und Feldspatpartikel beim Abkühlen innerhalb von FINCH oder SPIN heterogenes Gefrieren auslösen. Im Gegensatz dazu gefriert ein Wassertröpfchen, in dem NaCl gelöst ist, erst bei Temperaturen unterhalb von  $-38^{\circ}\text{C}$  homogen. Die Partikelproben a)–c) wurden mit vier verschiedenen Geräte-Konfigurationen gemessen.

- 1) Eisaktivierungsmodus: es wurden dem ALABAMA nur diejenigen Testpartikel zugeführt, die zuvor im FINCH oder im SPIN zu Eispartikeln herangewachsen waren und anschließend vom PCVI selektiert wurden (als Eis gekennzeichnet).
- 2) Nicht-Eisaktivierungsmodus: die Partikel vom Partikelgenerator wurden ohne vorherige Eiskernung und -selektion dem ALABAMA zugeführt, aber immer noch mit dem Partikelfluss durch FINCH oder SPIN und dem PCVI (als kein Eis gekennzeichnet).
- 3) die Konfigurationen 1) und 2) wurden jeweils mit einer aktivierten DIE im ALABAMA betrieben (DIE(an)).
- 4) die Konfigurationen 1) und 2) wurden jeweils mit einem permanenten Ionenextraktionsfeld im ALABAMA betrieben (DIE(au)).

Der Fokus liegt im Folgenden auf dem Vergleich der beobachteten Trefferquote zwischen den verschiedenen Konfigurationen.

Im Allgemeinen war die Trefferquote bei den Experimenten mit der DIE höher als bei den Experimenten ohne DIE (Abb. 3.21). Für alle analysierten Arten von Eisresiduen ist die Trefferquote (Median) bei Experimenten mit eingeschalteter DIE um mehr als ein Faktor zwei höher als bei Experimenten mit einem permanenten elektrischen Ionenextraktionsfeld (Abb. 3.21). Interessanterweise ist bei allen Partikelproben die Trefferquote der Eisresiduen niedriger als die



**Abbildung 3.21:** Trefferquoten für drei Partikelproben a) Birkenpollen ( $d_{mob}$  500 nm), b) externe Mischung von Snomax ( $d_{mob}$  500 nm) und NaCl ( $d_{mob}$  300 nm) und c) Feldspat ( $d_{mob}$  500 nm), und die verschiedenen Geräte-Konfigurationen 1) Eisaktivierungsmodus, 2) Nicht-Eisaktivierungsmodus, 3) DIE(an) und 4) DIE(aus). Die Birkenpollen-Messungen mit dem SPIN wurden nur mit der DIE(an)-Konfiguration durchgeführt. Die mit DIE(aus)\* gekennzeichneten Messungen wurden mit 450 V und 1100 V an den Elektroden pEx1 und nEx1 durchgeführt, wohingegen die nicht markierten Messungen mit jeweils 1100 V erfolgten. Die Whisker aus dem Box-and-Whisker-Plot entsprechen dem 10. und 90. Perzentil. Die Anzahl der erzeugten Massenspektren pro Experiment ist an der oberen Achse der Grafik angegeben. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

der Partikel ohne vorherige Eisaktivierung und -separation (kein Eis). Selbst wenn der Unterschied im Fall der extern gemischten Probe durch die fehlenden NaCl-Partikel im heterogenen Eisaktivierungsmodus erklärt werden könnte, ist er für die Birkenpollen- oder Feldspatpartikel nicht zu erwarten. Diese Beobachtung kann nicht durch Partikelaufladungseffekte erklärt werden, da diese durch die Anwendung der DIE und der elektrischen Abschirmung kompensiert werden sollten. Da sowohl die FINCH-Messungen als auch die SPIN-Messungen eine Reduktion der Trefferquote im Eisaktivierungsmodus aufweisen, scheint die Abnahme auch unabhängig vom verwendeten INP-Zähler zu sein. Obgleich eine gewisse Menge an Kontaminationspartikeln nachgewiesen wurde, ist nicht davon auszugehen, dass dies der Hauptgrund für den beobachteten Rückgang der Trefferquote war (siehe Anhang Kap. A.13). Die Gründe für die geringere Trefferquote der Eisresiduen im Vergleich zu den nicht aktivierten Testpartikeln sind nicht bekannt. Eine mögliche Erklärung könnte eine durch die Eisaktivierung und Verdampfungsprozesse verursachte Veränderung der Partikelform sein, wie in Adler et al. (2013) beschrieben. dennoch wird durch die Anwendung der DIE eine signifikante Verbesserung in der Trefferquote von INPs erreicht,

was wiederum zu einer höheren Anzahl von gemessenen Partikeln und damit zu einer aussagekräftigeren Auswertung führt, da sich statistische Fehler bei höheren Partikelanzahlen verringern.

### 3.4 ZUSAMMENFASSUNG DER GERÄTEMODIFIZIERUNG

In diesem Kapitel ist gezeigt, dass die Effizienz des ALABAMA durch die Implementierung eines neu entwickelten aerodynamischen Linsensystems, einer zeitverzögerten Ionenextraktion und einer zusätzlichen elektrischen Abschirmung erheblich verbessert werden konnte. So konnte die Detektionseffizienz mit dem neuen ALS, sowohl für sphärische als auch für kubische Partikel, über nahezu den gesamten messbaren Partikelgrößenbereich hinweg gesteigert werden. Für PSL-Partikel resultiert daraus, bei optimaler Positionierung des neuen ALS und bei einem Linsendruck von 2,1 hPa, ein  $d_{50DE(koinz)}$ -Größenbereich in der Detektionseffizienz von 230–3000 nm. Für das neue ALS bedeutet dies eine Zunahme des oberen  $d_{50DE(koinz)}$  um mehr als 1300 nm, im Vergleich zu dem vorher verwendeten ALABAMA-Aufbau mit der „Liu-Linse“. Für kubische NaCl-Partikel konnten, im Vergleich zu früheren Labormessungen, durch die Modifikationen bis zu zweimal höhere Detektionseffizienzen erzielt werden, was in einer maximalen Detektionseffizienz von etwa 25 % resultierte.

Des Weiteren ließ sich die Trefferquote mit der DIE und der zusätzlichen elektrischen Abschirmung für Partikel unterschiedlicher Form und Zusammensetzung (z.B. PSL, NaCl, Mineralstaub) steigern. Für PSL-Partikel resultiert eine Trefferquote von mehr als 80 % im Größenbereich von 150 nm bis 3000 nm. Außerdem konnte die Trefferquote für NaCl-Partikel im Vergleich zu früheren Messungen etwa vervierfacht werden. Ermöglicht wird dies dadurch, dass die DIE in Kombination mit der zusätzlichen elektrischen Abschirmung die unerwünschte Ablenkung von geladenen Partikeln im Ionenextraktionsfeld verhindert, was besonders für kleine, leichte und hoch geladene Partikel relevant ist. Zum anderen erhöht die zeitverzögerte Ionenextraktion die Ionenausbeute aus dem Ablations-, Ionisations- und Ionenextraktionsprozess, was zu mehr und höheren Signalen in den PSL-Massenspektren führt und zu einer größeren effektiven Breite des Ablationslaserstrahls. Am Beispiel der INP-Messungen konnte zudem gezeigt werden, dass auch für aktivierte Eiskeime in Form von Birkenpollen, Feldspat und Snomax eine Steigerung der Trefferquote mit Hilfe der zeitverzögerten Ionenextraktion erzielt werden konnte.



## FELDSTUDIE ZUR ANALYSE DER ZUSAMMENSETZUNG UND QUELLEN VON AEROSOLPARTIKELN, EISKEIMEN UND EISPARTIKELRESIDUEN IN DER FREIEN TROPOSPHÄRE

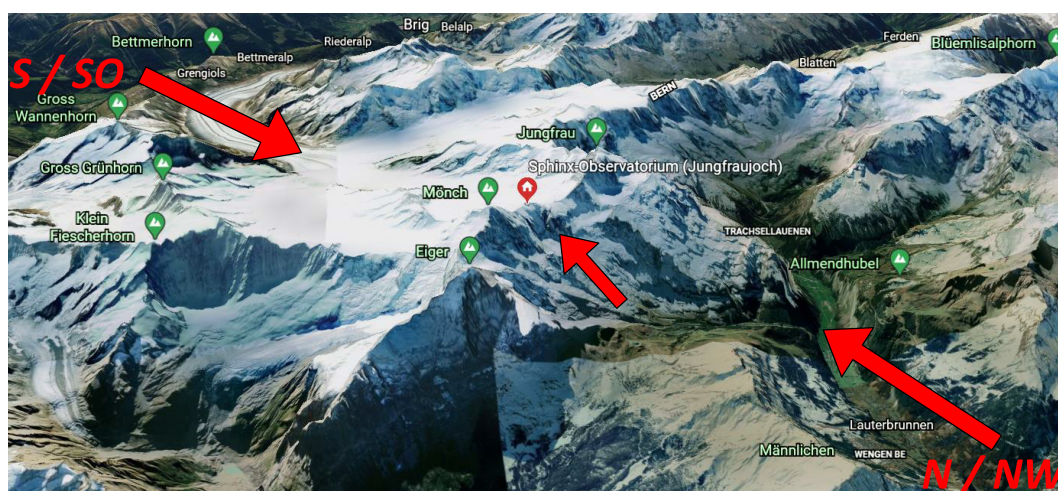
---

In diesem Kapitel werden die Analysen zu der im Jahr 2017 stattgefundenen INUIT-Jungfrauoch/CLACE-Kampagne präsentiert. Die Auswertung und Interpretation der während der Kampagne gewonnenen Messdaten erfolgte im Austausch mit anderen Kampagnenteilnehmern. Als Ergebnis dieser Kooperation sind große Teile der im Rahmen meiner Doktorarbeit durchgeführten Kampagnenauswertung in den wissenschaftlichen Artikel „Nature and sources of ice nucleating particles in the free troposphere at Jungfrauoch in winter 2017“ eingeflossen, veröffentlicht als Lacher et al. (2021) im Journal *Atmospheric Chemistry and Physics*. Dementsprechend findet sich in dieser Arbeit eine Vielzahl an inhaltlicher und sprachlicher Übereinstimmungen mit dem Manuskript von Lacher et al. (2021), was insbesondere auf die Kapitel 4.1, 4.2.1, 4.3, 4.4.1.3, 4.6, 4.7 und B (Anhang) zutrifft, sowie auf Kapitel 5. Die Autoren des Manuskripts und deren Beiträge sind in Kapitel 8 aufgeführt. Ein separater Verweis auf Lacher et al. (2021) erfolgt in diesem Kapitel bei den entsprechenden Abbildungen und ergänzenden Informationen.

### 4.1 ÜBERSICHT UND ZIELSTELLUNG DER INUIT-JFJ/CLACE-KAMPAGNE 2017

INUIT-JFJ/CLACE (im folgenden INUIT-JFJ) war eine im Rahmen von INUIT und CLACE (Cloud and Aerosol Characterization Experiment) durchgeführte Messkampagne auf dem Jungfrauoch (JFJ; 7,985° Ost und 46,5475° Nord) in den Schweizer Alpen. Die Kampagne fand im Zeitraum von Mitte Januar bis Ende Februar 2017 statt. Die Hauptziele der Messkampagne waren die chemische und physikalische Analyse atmosphärischer Eispartikelresiduen (IPRs) aus Mischphasenwolken, sowie die Analyse von Eiskeimen (INPs) und Aerosolpartikeln und deren Abhängigkeiten von Luftmassentransporten. Insbesondere für IPR-Analysen ist die exponierte Lage der hochalpinen JFJ-Forschungsstation (Sphinx-Observatorium) auf 3580 m Höhe über NHN von Vorteil, da sie die Durchführung stationärer Messungen in Mischphasenwolken begünstigt (z.B. Henning et al., 2004; Mertes et al., 2007; Bukowiecki et al., 2016). Beobachtungen von Baltensperger et al. (1997) und Herrmann et al. (2015) belegen,

dass sich das Sphinx-Observatorium im Durchschnitt zu etwa 40 % des Jahres in Wolken befindet. Ein Unterschied in der Wolkencharakteristik ergibt sich in Abhängigkeit der Anströmungsrichtung der Luftmassen (Lohmann et al., 2016). Da das Sphinx-Observatorium zwischen den beiden in unmittelbarer Nähe (ca. 2 km Luftlinie) befindlichen Berggipfeln Jungfrau (4158 m) und Mönch (4107 m) gelegen ist, werden am Jungfraujoch im Wesentlichen zwei Hauptanströmungsrichtungen beobachtet, entweder Süd/Südost oder Nord/Nordwest. Wie Abbildung 4.1 verdeutlicht, fällt das Gelände nördlich der Messstation in Richtung Lauterbrunnen steil ab und geht allmählich in das nördliche Alpenvorland über, wohingegen das Gelände südlich der Messstation über den Aletschgletscher hinweg vergleichsweise moderat abfällt.



**Abbildung 4.1:** Lage der hochalpinen Forschungsstation (Sphinx-Observatorium) auf dem Jungfraujoch (rote Markierung) in den Berner Alpen, Schweiz ( $7,985^\circ$  Ost und  $46,5475^\circ$  Nord). Die roten Pfeile wurden ergänzt, um die Hauptanströmungsrichtungen der Luftmassen am JFJ anzudeuten; Bildquelle: Google Earth, Maxar Technologies Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO Landsat/ Copernicus, Höhe: 12.261 m; <https://earth.google.com/web> (Abruf 22.12.2020).

Das unterschiedliche Nord-Süd-Geländeprofil bewirkt, dass die von Norden bzw. Nordwesten kommenden Luftmassen aufgrund der größeren Geländesteigung einen stärkeren vertikalen Auftrieb im Bereich des Jungfraujochs erfahren, im Vergleich zu den aus Süden kommenden Luftmassen. Dies hat zur Folge, dass bei Nord-/Nordwestanströmung wesentlich häufiger Mischphasenwolken an der Messstation zu erwarten sind, als bei Süd-/Südostanströmung, trotz vergleichbarer Umgebungstemperaturen (Lohmann et al., 2016). Des Weiteren begünstigt die Lage der Forschungsstation die Untersuchung der Variabilität der INP-Konzentrationen in Abhängigkeit von Ferntransporten der Aerosolpartikel, da sich die Station insbesondere in den Wintermonaten überwiegend in der freien Troposphäre befindet (Baltensperger et al., 1997; Zellweger et al.,

2003; Cui et al., 2011; Herrmann et al., 2015; Lacher et al., 2018a, 2021). So ist in Lacher et al. (2018b) und Lacher et al. (2021) gezeigt, dass die Messungen während der JFJ-INUIT-Kampagne im Winter 2017 92 % der Zeit in der freien Troposphäre stattfanden, allerdings unter dem Vorbehalt, dass die für die Bestimmung des Kriteriums „freie Troposphäre“ notwendigen  $\text{NO}_y$ -Messwerte nicht für den gesamten Kampagnenzeitraum zur Verfügung standen. Messungen in der freien Troposphäre bieten den Vorteil, dass die beprobten Luftmassen und Aerosolpartikel weniger stark von lokalen Emissionen aus der planetaren Grenzschicht (PBL) beeinflusst sind (Stull, 1988; Griffiths et al., 2014; Lacher et al., 2018b) und so im Wesentlichen durch Ferntransport und atmosphärische Prozessierungen charakterisiert sind (China et al., 2017; Lacher et al., 2018b). Bei entsprechenden Luftmassentransporten kann eine direkte Verknüpfung zwischen großräumigen Quellgebieten (wie z.B. Ozeanen, Meeren oder Wüsten) und INP-Konzentrationen hergestellt werden (Lacher et al., 2021) oder aber auch zwischen den Quellgebieten primärer Aerosolpartikel (vor allem aus der PBL) und sekundär gebildeter Aerosolpartikel (sowohl in der PBL als auch in der freien Troposphäre, Curtius (2006)) unterschieden werden. Neben den IPR- und INP-Analysen erfolgte für die INUIT-JFJ-Kampagne eine Betrachtung der vorherrschenden Aerosolpartikelkomponenten am JFJ und der Luftmassenhistorie.

Von den in Kapitel 3 beschriebenen Gerätemodifikationen des ALABAMA wurde während der INUIT-JFJ-Kampagne ausschließlich die zeitverzögerte Ionenextraktion eingesetzt, die erstmalig während einer Messkampagne im ALABAMA zum Einsatz kam. Die anderen in Kapitel 3 beschriebenen Instrumentenmodifikationen, wie das neue aerodynamische Linsensystem oder die zusätzliche elektrische Abschirmung der Ionenoptik, wurden erst nach der Kampagne angefertigt und ins ALABAMA implementiert.

## 4.2 MESSAUFBAU UND INSTRUMENTIERUNG

### 4.2.1 *GAW-Messstation für meteorologische Parameter*

Die JFJ-Station ist, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, aufgrund ihrer Lage für Referenzmessungen in der freien Troposphäre prädestiniert, weshalb eine Vielzahl an Messgrößen auf dem JFJ im Rahmen von Beobachtungsnetzwerken kontinuierlich aufgezeichnet werden. So wird als Teil des Global Atmospheric Watch (GAW), des schweizerischen Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL), der Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure (ACTRIS), des Automated GPS Network der Schweiz (AGNES) oder auch des meteorologischen Messnetzwerks (SwissMetNet) von MeteoSchweiz sowohl meteorologische Parameter wie z.B.:

- Temperatur, langwellige atmosphärische Einstrahlung, integrierter Wasserdampfgehalt über die atmosphärische Säule, Windrichtung und Windgeschwindigkeit

ganzjährig aufgezeichnet, als auch Messungen zur Gas- und Partikelphase wie z.B.:

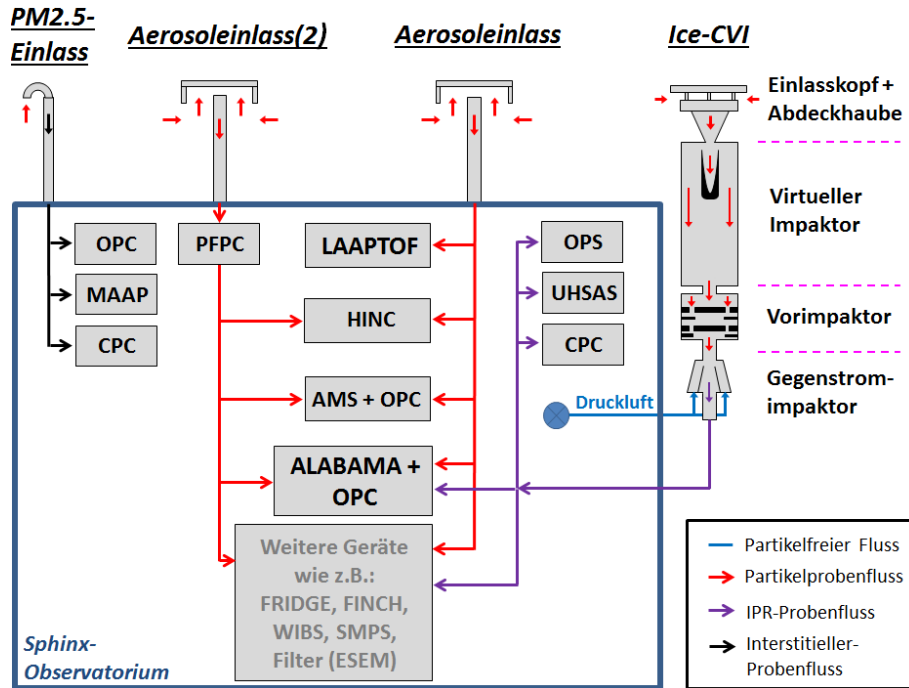
- Ozon ( $O_3$ ), Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ), Stickoxide ( $NO_x$ ), Kohlenstoffmonoxid (CO), Radon,  $PM_{2,5}$  und  $PM_{10}$

durchgeführt (z.B. Weingartner et al., 1999; Zellweger et al., 2003; Morland et al., 2006; Appenzeller et al., 2008; Griffiths et al., 2014; Fröhlich et al., 2015; Herrmann et al., 2015; Bukowiecki et al., 2016; Lacher et al., 2018b,a). Die für den Messzeitraum der INUIT-JFJ-Kampagne aufgezeichneten Daten wurden uns u.a. durch MeteoSchweiz zur Verfügung gestellt bzw. standen auf der Webseite des schweizerischen Bundesamt für Umwelt BAFU (NABEL) zur Verfügung (BAFU, 2022). Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter anderem die Temperatur, die langwellige Einstrahlung, die Windrichtung und die Konzentrationsmessungen von CO und von Radon zur Auswertung verwendet. Die zum SwissMetNet gehörenden Messstationen sind entsprechend der Angaben von MeteoSchweiz<sup>1</sup> unter anderem mit zertifizierten Temperaturmessgeräten des Typs Thygan (Meteolabor AG, Schweiz) und Messgeräten zur Bestimmung von Windgeschwindigkeit und -richtung wie ein Ultrasonic Anemometer 2D der Firma Adolf Thies GmbH & Co. KG (Göttingen, Deutschland) oder dem Instrument L14512 der Firma LAMBRECHT meteo GmbH (Göttingen, Deutschland) ausgestattet. Zur Bestimmung der langwelligen Einstrahlung setzt MeteoSchweiz ein Pyrgeometer CG-4 der Firma Kipp & Zonen (Delft, Niederlande) in ihren Messstationen ein. Die mit dem Pyrgeometer gemessene langwellige Einstrahlung entspricht im Wesentlichen dem absoluten Anteil der von der Erdoberfläche ausgesandten Strahlung die im infraroten Bereich wieder von der Atmosphäre zurück in Richtung Erdboden ausgestrahlt wird. Zur Messung der CO-Konzentration mit einer erhöhten Präzision, ist standardmäßig das Absorptions-Spektrometer CO-23r der Firma LGR (San Jose, CA, USA) auf dem JFJ im Einsatz (weitere Details siehe Steinbrecher, 2015). Die  $O_3$ -Konzentration am JFJ wird mittels einer UV-photometrischen Messung ermittelt, unter Anwendung des Ozonanalysators Modell 49i der Firma Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA).

<sup>1</sup> <https://www.meteoschweiz.admin.ch/home/mess-und-prognosesysteme/bodenstationen/automatisches-messnetz/messinstrumente.html>, (zuletzt abgerufen am 25.11.2021)

4.2.2 Übersicht der Instrumentierung während INUIT-JFJ

Im Nachfolgenden ist eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten und während der INUIT-JFJ-Kampagne betriebenen Messinstrumente bzw. Aerosolpartikeleinlässe gezeigt (Abb. 4.2 und Tabelle 4.1). Weitere Einzelheiten zu den wichtigsten Instrumenten sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.



**Abbildung 4.2:** Übersicht über die während der INUIT-JFJ-Kampagne verwendeten Partikeleinlasssysteme und die daran angeschlossenen Messinstrumente zur Charakterisierung von Aerosolpartikeln. Auf die in grau geschriebenen Instrumente wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Akronyme: MAAP - Absorptionsphotometer (Multi-Angle Absorption Photometer); PFPC - Instrument zur Partikelanreicherung (Portable Fine Particle Concentrator); HINC - Eiskammer (Horizontal Ice Nucleation Chamber); AMS - Aerosolmassenspektrometer (C-ToF Aerosol Mass Spectrometer); OPS - optischer Partikelzähler (Optical Particle Sizer). In Anlehnung an: Lacher et al. (2021) und Mertes et al. (2007)

4.2.3 Gesamtaerosolpartikeleinlass

Während der INUIT-JFJ-Kampagne wurde zur Beprobung atmosphärischer Aerosolpartikel der im Rahmen des Messnetzwerk GAW kontinuierlich betriebene Gesamtaerosolpartikeleinlass (im Weiteren als Aerosoleinlass bezeichnet; Weingartner et al. (1999)) der JFJ-Messstation verwendet. Der Aerosoleinlass

<u>Einlass</u>	<u>Instrumente</u>	<u>Messparameter</u>	<u>Partikelgrößenbereich</u>
PM2.5-Einlass	OPC	Partikelgröße	$0,25 \mu\text{m} < d_p < 2,5 \mu\text{m}$
	MAAP	Rußkonzentration	$d_p < 2,5 \mu\text{m}$
	CPC	Partikelanzahlkonz.	$0,01 \mu\text{m} < d_p < 2,5 \mu\text{m}$
Ice-CVI	OPS	Partikelgröße	$0,3 \mu\text{m} < d_p < 6 \mu\text{m}$
	UHSAS	Partikelgröße	$0,055 \mu\text{m} < d_p < 1 \mu\text{m}$
Aerosoleinlass	HINC	[INP] <sub>-31</sub> und $n_s$	$\sim 0,2 \mu\text{m} < d_p < \sim 3 \mu\text{m}$
	LAAPTOF	Partikelgröße und - komponenten	$\sim 0,2 \mu\text{m} < d_{va} < \sim 2 \mu\text{m}$
	ALABAMA	Partikelgröße und - komponenten	$\sim 0,2 \mu\text{m} < d_{va} < \sim 2 \mu\text{m}$
	AMS	Partikelkomponenten	$\sim 0,06 \mu\text{m} < d_{va} < \sim 1 \mu\text{m}$

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die Messparameter und Größenbereiche der Instrumente an den einzelnen Einlass-Systemen während INUIT-JFJ.

ist so konzipiert, dass neben atmosphärischen Aerosolpartikeln unter wolkenfreien Bedingungen und interstitiellen Aerosolpartikeln in Wolken, auch aktivierte Wolkentröpfchen mit einer möglichst hohen Transmissionseffizienz gesammelt werden können (Weingartner et al., 1999). Der Aerosoleinlass besitzt eine Transmissionseffizienz von über 95 % in einem Partikelgrößenbereich zwischen  $0,01 \mu\text{m}$  und  $1 \mu\text{m}$  und über 64 % für Partikel bis  $5 \mu\text{m}$  (Weingartner et al., 1999). Damit auch Wolkentröpfchen mit einem typischen Maximum in der Größenverteilung zwischen etwa  $10 \mu\text{m}$  und  $20 \mu\text{m}$  (Henning et al., 2004; Henneberger et al., 2013; Bukowiecki et al., 2016) effektiv transmittiert werden können, muss die Masse bzw. Größe der Tröpfchen reduziert werden. Dies gelingt, indem der Aerosoleinlass konstant auf  $20^\circ\text{C}$ <sup>2</sup> geheizt wird, so dass das in den Tröpfchen enthaltene Wasser verdunstet werden kann (Weingartner et al., 1999). Nachdem das Wasser aus der Partikelphase entfernt wurde, bleiben die Wolkentropfenresiduen übrig, deren Größenverteilung im optimalen Transmissionsbereich des Aerosoleinlasses liegt (Weingartner et al., 1999). Ein weiterer Vorteil des beheizten Aerosoleinlasses ist es, dass bei den häufig am Jungfraujoch vorherrschenden Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes Eisablagerungen am Aerosoleinlass verhindert werden können, womit einerseits ein konstanter Sammelfluss ermöglicht wird und andererseits die Messungen nicht durch sich von den Wänden lösende Eissplitter beeinflusst werden. Um zu verhindern, dass Niederschlag direkt in die Sammelleitung des Einlasses fällt, ist der Aerosoleinlass mit einer beheizten Abdeckhaube versehen auf der der Niederschlag impaktiert. Über die Öffnungen unterhalb der Abdeckhaube können Wolkentröpfchen mit einer Größe von bis zu  $40 \mu\text{m}$ , bei maximalen Windge-

<sup>2</sup> gemessen 15 cm hinter der Einlassöffnung

schwindigkeiten von  $20 \text{ m s}^{-1}$  gesammelt werden (Weingartner et al., 1999). Diese Annahme dürfte auch für die INUIT-JFJ-Kampagne gültig sein, da die gemessenen Windgeschwindigkeiten am JFJ über den gesamten Zeitraum unterhalb von  $20 \text{ m s}^{-1}$  lagen. Da während der INUIT-JFJ-Kampagne ein eis-selektiver Einlass für Messungen in Mischphasenwolken vorhanden war, war das ALABAMA hauptsächlich während wolkenfreien Zeiträumen mit dem Aerosoleinlass verbunden. Neben dem zuvor beschriebenen Aerosoleinlass wurde während der INUIT-JFJ-Kampagne noch ein weiterer baugleicher Aerosoleinlass (bezeichnet als Aerosoleinlass(2)) für Aerosolpartikelmessungen betrieben (Lacher et al., 2018b; Gute et al., 2019). Der Unterschied zwischen beiden Einlässen ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen Instrumentierung die mit den Einlässen verbunden waren. So wurde hinter dem Aerosoleinlass(2) ein Instrument zum Anreichern von Partikeln in der Probenluft (Portable Fine Particle Concentrator – PFPC; Gute et al. (2019)) betrieben. Die Instrumente konnten wahlweise zwischen beiden Aerosoleinlässen wechseln. Das ALABAMA und das AMS wurden überwiegend an dem Aerosoleinlass ohne Partikelanreicherung betrieben, wohingegen die HINC hauptsächlich hinter dem PFPC gemessen hat.

#### 4.2.4 *Eisselektiver Einlass - Ice-CVI*

Ein Ziel bei Messungen von IPRs ist es, die Eigenschaften und Herkunft eiskeimfähiger Partikel zu untersuchen. Dafür muss gewährleistet sein, dass die untersuchten IPRs auch tatsächlich den eisbildenden Partikeln entsprechen. Je größer die Eispartikel sind, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass auf deren Oberfläche auch nicht eisbildenden Partikel aus der Umgebungsluft impaktieren können oder sich kleinste Wolkentröpfchen anlagern (Mertes et al., 2007; Chen und Lamb, 1999). Insofern mehrere Partikel in einem Eiskristall enthalten sind, kann die von uns verwendete Messmethode nicht zwischen den eisbildenden und den nicht eisbildenden Partikeln unterscheiden. Zur Analyse von IPRs wurde im Rahmen der INUIT-JFJ-Kampagne der eisselektive Einlass Ice-CVI (Mertes et al., 2007) verwendet. Der Ice-CVI ermöglicht die Selektion von Eispartikeln bei Messungen innerhalb von Mischphasenwolken, wodurch eine gezielte Analyse von IPRs erst möglich wird. Im Gegensatz zu Messungen innerhalb von reinen Eiswolken, in denen die Selektion der Eispartikel mit einem Gegenstromimpaktor realisiert werden kann, bedarf es aufgrund der vorhandenen flüssigen Tröpfchen in Mischphasenwolken zusätzlicher Abscheidemethoden (Mertes et al., 2007). Der Ice-CVI wurde in Mertes et al. (2007) ausführlich beschrieben, so dass hier nur eine kurze Beschreibung über die wichtigsten Komponenten des Ice-CVIs gegeben wird. Um möglichst nur Eispartikel zu selektieren, die durch Wasserdampfanlagerung herangewachsen sind, ist der Ice-CVI so aufgebaut, dass dieser nur Eispartikel mit einer Größe

kleiner als  $20\ \mu\text{m}$  transmittiert, womit die Eispartikel nur wenige Minuten alt und durch Diffusion angewachsen sind (Fukuta und Takahashi, 1999). Dafür wird zunächst mit einer Abdeckhaube verhindert, dass Niederschlag in den Ice-CVI gelangt. Die Abdeckhaube begrenzt den sammelbaren Größenbereich auf Partikelgrößen kleiner  $50\ \mu\text{m}$ . Partikel kleiner als  $50\ \mu\text{m}$  folgen hingegen dem Sammelfluss, welcher typischerweise  $420\ \text{L min}^{-1}$  beträgt. Nach dem Passieren der Abdeckhaube gelangen die Eispartikel in den virtuellen Impaktor, wo Partikel mit einem Durchmesser von über  $20\ \mu\text{m}^3$  von den restlichen Partikeln abgetrennt und somit aus dem Sammelfluss entfernt werden. Anschließend gelangen die übrig gebliebenen Partikel zu einer weiteren Impaktorstufe, dem sogenannten Vorimpaktor. Dieser besteht aus zwei Prallplatten, die senkrecht zum Sammelfluss orientiert sind und auf denen alle Partikel größer als  $5\ \mu\text{m}$  auftreffen. Aerosolpartikel und Eiskristalle können von den Platten abprallen und so wieder in den Sammelfluss gelangen, wohingegen unterkühlte Tröpfchen an der Oberfläche der Prallplatten gefrieren und damit aus dem Sammelfluss entfernt werden. An den Rändern der Prallplatten sind Durchlässe vorhanden, durch die der Partikelstrom hindurchströmt. Nach dem Vorimpaktor gelangen die Partikel in die letzte Selektionsstufe des Ice-CVIs, dem Gegenstromimpaktor. Der Gegenstrom ist so gewählt, dass nur Partikel ab einer Größe von etwa  $5\ \mu\text{m}$  eine ausreichend große Trägheit besitzen, um diesen überwinden zu können, wohingegen die restlichen kleineren Partikel über einen Bypass abgesaugt werden. Somit wird neben den kleinen Tröpfchen und Eispartikeln auch die überwiegende Mehrheit der interstitiellen Aerosolpartikel durch den Gegenstromimpaktor entfernt. Nach der Selektion der gesammelten Partikel bleiben im Idealfall nur Eispartikel mit einer Größe zwischen etwa  $5\ \mu\text{m}$  und  $20\ \mu\text{m}$  übrig. Diese werden in getrockneter und warmer Luft weitertransportiert, so dass das vorhandene Eis sublimieren oder schmelzen und das Wasser verdunsten kann. Somit verbleiben nur die Eispartikelresiduen im weiteren Luftstrom und können mittels der mit dem Ice-CVI verbundenen Messgeräte analysiert werden. Während INUIT-JFJ wurden z.B. die Partikelanzahlkonzentration und Partikelgrößenverteilung entweder mit einem CPC (Mertes et al., 1995) oder mit einem UHSAS und einem optischen Partikelspektrometer (Optical Particles Spectrometer – OPS; Firma TSI, USA) gemessen. Die Messung der IPR-Konzentration markiert die Messzeit innerhalb von Eis- oder Mischphasenwolken. Es wird in Mertes et al. (2007) darauf hingewiesen, dass mit dem Ice-CVI nicht zwischen primär und sekundär gebildeter Eispartikel unterschieden werden kann. Jedoch werden sekundäre Partikel die innerhalb des Ice-CVI entstehen, z.B. durch zerbrechende Eispartikel oder abbröckelndes Eis von den Wänden des Ice-CVI, von Mertes et al. (2007) als unwahrscheinlich betrachtet.

---

3 Durchmesser der fünfzigprozentigen Abscheideeffizienz

#### 4.2.5 *Der Eiskeimzähler – HINC*

Um die Anzahl der in der Umgebungsluft am Jungfraujoch vorhandenen INPs zu ermitteln, wurde der INP-Zähler HINC (Horizontal Ice Nucleation Chamber; Lacher et al. (2017)) betrieben. Im HINC können unter ähnlichen Bedingungen wie in Mischphasenwolken (in Bezug auf Temperatur und relative Feuchte) INPs aktiviert und zu Eiskristallen von einigen Mikrometern Größe heranwachsen (Lacher et al., 2017). Dafür wurde der HINC während INUIT-JFJ bei  $-31^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0.4^{\circ}\text{C}$ ) und einer relativen Feuchte in Bezug auf Wasser von 103 % ( $\pm 2\%$ ) betrieben, was den Voraussetzungen für Kondensations- und Immersionsgefrieren entspricht (Lacher et al., 2018b). Das Funktionsprinzip des HINC wird basierend auf Lacher et al. (2017) im Nachfolgenden kurz erläutert. Der Probenfluss mit den Aerosolpartikeln wird in eine schmale Kammer geleitet, die von zwei horizontal ausgerichteten Kupferplatten begrenzt ist. Die Kupferplatten besitzen zueinander einen Abstand von 2 cm und sind mit Glasfaserfilterpapier überzogen. Das Papier dient zur Befeuchtung der Wände vor dem Abkühlen der Kammer. Nach der Befeuchtung werden die jeweils mit einem eigenen Kühlkreis verbundenen Kupferplatten auf die gewünschten Temperaturen heruntergekühlt, wodurch sich auf den befeuchteten Glasfaserfilterpapier eine dünne Eisschicht ausbildet. Über der gebildeten Eisoberfläche kann für die gewählte Temperatur ein konstanter Wasserdampfpartialdruck aufrechterhalten werden, der dem Sättigungsdampfdruck über Eis entspricht (Stetzer et al., 2008; Garimella et al., 2016; Welti et al., 2020). Zwischen den beiden Kupferplatten, die auf unterschiedliche Temperaturen reguliert werden, wird aufgrund der nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung (bzw. der empirischen Magnusformel) geltenden exponentiellen Abhängigkeit der Temperatur vom Sättigungsdampfdruck ein Bereich der Übersättigung erreicht, mit einem Maximum auf halben Weg zwischen beiden Platten (Stetzer et al., 2008; Garimella et al., 2016; Welti et al., 2020). Durch die Erhöhung des Temperaturgradienten zwischen beiden Kupferplatten kann die Übersättigung in der Eiskammer erhöht werden, wohingegen mit einem verringerten Temperaturgradienten die Übersättigung reduziert wird (Garimella et al., 2016). Mit dem entsprechenden Temperaturgradienten lässt sich somit auch Übersättigung in Bezug auf Wasser erreichen. Gelangen die Aerosolpartikel mit dem Sammelfluss in die Eiskammer, können enthaltene INPs bei geeigneter Temperatur und Übersättigung aktiviert werden und zu Eispartikeln heranwachsen. Auf welche Größe die Eispartikel maximal anwachsen, hängt dabei von der Aufenthaltszeit in der Eiskammer ab. Diese kann durch Variation der Aerosoleinlassposition innerhalb der Eiskammer reguliert werden (Lacher et al., 2017). Dabei sollte die Aufenthaltszeit ausreichend groß sein, damit sich die Eispartikel mit Hilfe eines am Ausgang der Eiskammer angebrachten optischen Partikelspektrometers anhand ihrer Größe ( $> 5 \mu\text{m}$ ) von

nicht aktivierten Aerosolpartikeln und von aktivierten Tröpfchen unterscheiden lassen (Lacher et al., 2017). Bei der Temperatur und Feuchte, mit denen HINC während der Kampagne betrieben wurde, lässt sich ein Großteil der in Mischphasenwolken, vor allem bei Immersions- bzw. Kondensationsgefrieren, aktivierbaren atmosphärischen INPs detektieren (Lacher et al., 2021). Für die INUIT-JFJ-Kampagne ließen sich so mittels der HINC-Messungen die INP-Konzentration<sup>4</sup> ( $[\text{INP}]_{-31}$ ) und die daraus abgeleitete Dichte eisaktiver Stellen ( $n_s$ ) bestimmen. Die  $n_s$  entspricht dem Verhältnis der  $[\text{INP}]_{-31}$  zur Partikeloberfläche der vorhandenen Gesamtaerosolpartikelpopulation, unter Annahme sphärischer Partikelformen (Lacher et al., 2021).

#### 4.2.6 Vergleich der Einzelpartikel-Massenspektrometer – LAAPTOF und ALABAMA

Neben dem ALABAMA war mit dem LAAPTOF der Firma AeroMegt GmbH (Shen et al., 2018; Marsden et al., 2016) ein weiteres Einzelpartikel-Massenspektrometer während der JFJ-Kampagne im Einsatz. Die allgemeine Funktionsweise von Einzelpartikel-Massenspektrometern ist in Kapitel 2.1 am Beispiel vom ALABAMA ausführlich beschrieben. Auf die wesentlichen Unterschiede zwischen dem ALABAMA und dem LAAPTOF wurde zudem bereits in Kapitel 3.2.3.1 und 3.2.5.6 hingewiesen. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Geräten ist, dass beim LAAPTOF ein Laser mit einer Wellenlänge von 193 nm zur Ablation und Ionisierung verwendet wird (Ramisetty et al., 2018; Shen et al., 2018), wohingegen beim ALABAMA ein Ablationslaser mit einer Wellenlänge von 266 nm im Einsatz ist. Mit dem LAAPTOF-Laser wurde während der INUIT-JFJ-Kampagne eine Leistungsdichte von etwa  $1 \times 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$  erzielt (Ramisetty et al., 2018; Lacher et al., 2021), wohingegen mit dem ALABAMA-Laser eine Leistungsdichte von etwa  $1 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$  erreicht wurde. Eine höhere Leistungsdichte führt in der Regel zu einer stärkeren Fragmentierung der Moleküle und damit zu einer anderen Signalintensitätsverteilung innerhalb der Massenspektren (Kamphus et al., 2010). Davon abgesehen werden Photonen einer Wellenlänge von 193 nm von reinen Schwefelsäure-Tröpfchen wesentlich besser absorbiert als die einer Wellenlänge von 266 nm, für welche die Schwefelsäure-Tröpfchen nahezu durchsichtig sind (Thomson et al., 1997; Kamphus et al., 2010; Schneider et al., 2021). Aufgrund des Vorkommens reiner Schwefelsäure-Tröpfchen in der Stratosphäre hat dies auch einen praktischen Nutzen für atmosphärische Messungen (Schneider et al., 2021).

Ein statistischer Unterschied zwischen den beiden Einzelpartikel-Massenspektrometern ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen Detektionseffizienzen, die

<sup>4</sup> oberhalb des Detektionslimits von  $\sim 0,2 \text{ stdL}^{-1}$

während der Messungen auf dem Jungfraujoch erreicht wurden. So ergab sich für das LAAPTOF eine Gesamtdetektionseffizienz von etwa 0,01 % bis 10 % im Partikelgrößenbereich von 0,2  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  (Lacher et al., 2021). Die Gesamtdetektionseffizienz für das ALABAMA bezogen auf PSL-Partikel betrug zwar lediglich 1 % bis 16 % im Partikelgrößenbereich von 0,3  $\mu\text{m}$  bis 1  $\mu\text{m}$ , konnte aber für Umgebungspartikel, gemessen am Aerosoleinlass, mitunter bis zu 90 % beitragen. Der Unterschied zwischen den PSL-Messungen und den Messungen am Aerosoleinlass wird auf Partikelladungseffekte während des Vernebelns der PSL-Partikel im Atomizer zurückgeführt, da die zusätzliche elektrische Feldabschirmung für die Ionenoptik erst nach der INUIT-JFJ-Kampagne ins ALABAMA eingebaut wurde (siehe Kap. 3.2.5.1). Die unterschiedliche Detektionseffizienz beider Messinstrumente macht sich einerseits in der pro Zeiteinheit aufgenommenen Anzahl an Massenspektren bemerkbar und war andererseits ein Grund dafür, dass zumeist mit dem ALABAMA hinter dem Ice-CVI gemessen wurde und nicht mit dem LAAPTOF.

#### 4.2.7 Weitere Instrumentierung

##### 4.2.7.1 AMS

Mit dem Compact Time-of-Flight AMS (C-ToF-AMS, im Weiteren nur als AMS bezeichnet; der Firma Aerodyne Inc., USA; Drewnick et al. (2005), Canagaratna et al. (2007) und Schulz et al. (2018)) war noch ein drittes Massenspektrometer während INUIT-JFJ im Einsatz. Im Gegensatz zum ALABAMA und dem LAAPTOF basiert das AMS auf einer anderen Funktionsweise. So verwendet das AMS, anstelle eines Lasers zum Ablatieren und Ionisieren, einen auf etwa 600°C erhitzten Verdampfer, auf dem die Partikel ( $\text{PM}_{10}$ ) nach dem Auftreffen schlagartig verdampfen (Drewnick et al., 2005; Freutel, 2013). Die aus dem Verdampfungsprozess resultierenden Molekülfragmente werden anschließend mittels Elektronenstoßionisation ionisiert und die dabei gebildeten Ionen in einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Allerdings kann aufgrund des anwendbaren Temperaturbereichs des Verdampfers im AMS nur weniger hitzebeständige Partikeltypen wie z.B. Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat und verschiedene organische Substanzen effektiv verdampft und detektiert werden. Im Gegensatz dazu können mit der Funktionsweise vom ALABAMA deutlich hitzebeständigere Substanzen wie z.B. Mineralstäube, Ruß, Seesalzpartikel oder metallische Partikel analysiert werden. Des Weiteren erfolgen normalerweise die AMS-Messungen nicht auf Einzelpartikelbasis, sondern es werden in bestimmten Intervallen (typischerweise 30 sec bis 5 min) alle aufgenommenen Massenspektren aufsummiert. Im Gegensatz zur Laserablationsmethode kann

jedoch mit dem AMS eine quantitative Massenkonzentration des gemittelten Aerosol-Ensembles bestimmt werden (z.B. Hings, 2007; Freutel, 2013).

#### 4.2.7.2 CDP/Wolkenphasen

Um die Zeiträume zu bestimmen, in denen die JFJ-Messstation in Mischphasenwolken lag, wurden u.a. die Messungen einer von der Universität Manchester (Arbeitsgruppe: Atmospheric Science) betriebenen Cloud Droplet Probe<sup>5</sup> (CDP, Firma DMT, Longmont, USA; Lance et al. (2010) und Lloyd et al. (2015)) als Referenz genommen. Mit der CDP wird die Anzahl an Wolkenpartikeln gezählt, die einen Dauerstrichlaser passieren und dabei ausreichend detektierbares Streulicht produzieren (Lance et al., 2010). Mittels der effektiven Detektionsquerschnittsfläche des Lasers, in dem die Wolkenpartikel detektiert werden können und der gemessenen Luftgeschwindigkeit kann unter Anwendung weiterer Kriterien die Tropfenanzahl pro Volumen bestimmt werden, sowie eine über das Streulichtsignal abgeleitete Tropfengrößenverteilung (Lance et al., 2010). Die Integration über die Tropfengrößenverteilung ergibt den Flüssigwassergehalt in der Wolke (Lance, 2012). Für die INUIT-JFJ-Kampagne wurde ein mit der CDP gemessener Flüssigwassergehalt von  $>0.01 \text{ g cm}^{-3}$  als Kriterium für Messungen innerhalb von Wolken verwendet, analog zu Lloyd et al. (2015). Aufgrund der vorherrschenden Temperaturen während der JFJ-INUIT-Messungen zwischen etwa  $-5^\circ\text{C}$  und  $-18^\circ\text{C}$  kann vermutet werden, dass überwiegend mischphasige oder flüssige Wolken beprobt wurden (Lohmann et al., 2016), wodurch die CDP als geeignete Referenz für die Bestimmung des Wolkenwassergehalts betrachtet werden kann.

#### 4.2.7.3 Radon

Die Radon-Konzentration am JFJ wird routinemäßig mit einem *dual-loop two-filter detector* aufgezeichnet, welcher auf dem Design von Whittlestone und Zahorowski (1998) basiert (Conen et al., 2021) und in dem unter bekannten Bedingungen die Anzahl der Zerfallsprodukte von  $^{222}\text{Rn}$  aufgezeichnet werden. Die Anzahl der Zerfallsprodukte von  $^{222}\text{Rn}$  dienen so als Proportionalitätsfaktor der  $^{222}\text{Rn}$ -Konzentration (im Weiteren als Radon bezeichnet). Die Bedeutung von Radon liegt darin, dass es als Indikator für den Luftmasseneinfluss aus der Grenzschicht fungiert, da Radon von allen Böden mit relativ konstanten Raten emittiert und lediglich über den radioaktiven Zerfall abgebaut wird (Griffiths

---

5 nicht dargestellt in Abb. 4.2

et al., 2014). Die Halbwertszeit von Radon beträgt ungefähr 4 Tage (Griffiths et al., 2014). Aufgrund der vergleichsweise kurzen Halbwertszeit von Radon sind die atmosphärischen Hintergrundkonzentrationen relativ gering, wodurch Variationen in der Radon-Konzentration aufgrund von atmosphärischen Transportprozessen leichter zu erkennen sind als bei Spurengasen mit längeren Halbwertszeiten (Griffiths et al., 2014). Eine Voraussetzung für die Nutzung von Radon als Marker für den Grenzschichteinfluss am JFJ ist, dass die Emissionen von Radon durch Schnee vermindert werden (Yamazawa et al., 2005) und dementsprechend die Radon-Emissionen im Bereich der schneebedeckten Umgebung des Jungfraujochs als vernachlässigbar betrachtet werden können (Griffiths et al., 2014). Entsprechend wird Radon hauptsächlich durch vertikale Aufwinde aus tieferen Höhen bis zum JFJ hin transportiert. Fröhlich et al. (2015) und Herrmann et al. (2015) haben gezeigt, dass die Radon-Konzentrationsmessung eine valide Methode zur Beurteilung von Grenzschicht-Einfluss am JFJ ist, unter Anwendung eines oberen Grenzwertes von  $1.5 \text{ Bq m}^{-3}$ . Dafür haben sie die Radon-Messungen mit dem  $\text{NO}_y / \text{CO}$ -Verhältnis (Parrish et al., 1991) und mit Rückwärtstrajektorienberechnungen verglichen, wobei für die Radon-Messungen die Dauer des Grenzschicht-Einflusses zwischen denen der beiden anderen Methoden lag (Fröhlich et al., 2015; Herrmann et al., 2015). Zusammengefasst bieten die Radon-Messungen Hinweise darauf, zu welchen Zeiten die detektierten Aerosolpartikel womöglich aus der lokalen Grenzschicht entstammten und wann es zu einem verstärkten Luftmassenaufstieg im Bereich des Jungfraujochs kam.

#### 4.2.7.4 Integrierter Wasserdampfgehalt

Da die am JFJ vorherrschende relative Feuchte im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand, wurden die Daten, die mittels des Global Positioning System (GPS) im Rahmen des STARTWAVE-Projekts (Studies in Atmospheric Radiative Transfer and Water Vapour Effects) u.a. auch für das Jungfraujoch erfasst werden, zur Bestimmung des Wasserdampfgehaltes in der Atmosphäre verwendet (z.B. Morland et al., 2006). Dazu bedarf es eines stationären GPS-Empfängers auf der Erdoberfläche, der die Signale der GPS-Satelliten empfängt. Beim Weg durch die Atmosphäre kann die von den GPS-Satelliten ausgesandte elektromagnetische Strahlung verzögert oder auch gebrochen werden (Businger et al., 1996). Dabei wirkt sich insbesondere Wasserdampf von den Hauptkomponenten der Atmosphäre verzögernd auf die Laufzeit der Strahlung aus, verursacht durch das vorhandene permanente Dipolmoment der Wasserdampf-Moleküle (Businger et al., 1996; Virolainen et al., 2017). Zusammen mit der vorhandenen Umgebungstemperatur und dem Umgebungsdruck am GPS-Empfänger kann aus den GPS-Signalen der integrierte

Wasserdampf abgeleitet werden (Businger et al., 1996; Morland et al., 2006). Dabei ist die Zeitverzögerung des GPS-Signals näherungsweise proportional zur integrierten Wasserdampfmenge entlang des GPS-Signalweges (Businger et al., 1996). Da sich das JFJ häufig direkt in Wolken befindet ist der GPS-Empfänger mit einer zusätzlichen Kuppel geschützt, weshalb die verwendeten Daten entsprechend der Angaben auf der STARTWAVE-Projektseite der Universität Bern (STARTWAVE, 2021) gemäß folgender Formel korrigiert wurden:

$$I WV = \left( \frac{I WV}{1,086} \right) + 1,8 \quad (4.1)$$

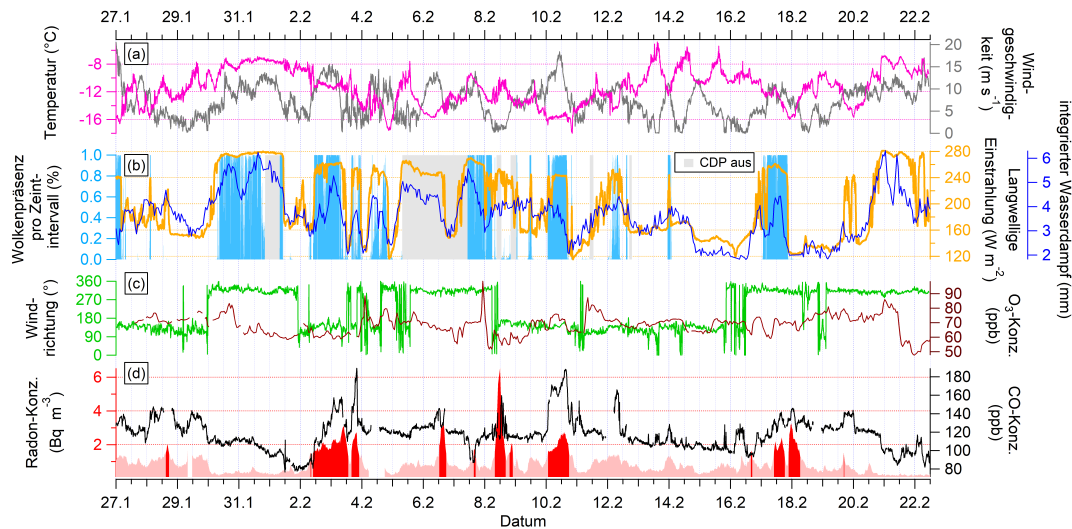
#### 4.2.7.5 *Interstitieller Aerosoleinlass*

Mit einem interstitiellen Aerosoleinlass und den daran betriebenen Messgeräten wie einem CPC (Modell 3010, Firma TSI;  $dp > 10 \text{ nm}$ ), einem OPC (Modell 1.109, Firma Grimm;  $250 \text{ nm} < dp < 32 \text{ }\mu\text{m}$ ) und einem MAAP (Modell 5012, Firma Thermo Fisher Scientific) konnten in Wolkenphase auch die nicht zu Tröpfchen oder Eispartikel aktivierten Aerosolpartikel untersucht werden. Der interstitielle Aerosoleinlass besteht im Wesentlichen aus einer Zyklone, in der Partikel einer bestimmten Masse aufgrund ihrer Trägheit abgeschieden werden können. Der von uns verwendete interstitielle Einlass besitzt eine fünfzigprozentige Abscheideeffizienz für Partikelgrößen von etwa  $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ .

### 4.3 METEOROLOGISCHE BEDINGUNGEN AM JUNGFRAUJOCH

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die während des Kampagnenzeitraums vorherrschenden meteorologischen Bedingungen am JFJ (siehe Abb. 4.3). Bei den in Abb. 4.3 dargestellten Messreihen handelt es sich um stationäre Messungen, die im Rahmen der in Kapitel 4.2.1 genannten Messnetzwerke, übers ganze Jahr hinweg am JFJ aufgezeichnet werden. Lediglich die CDP-Messungen waren expliziter Bestandteil der INUIT-JFJ-Kampagne und konnten als zusätzlicher Indikator für die Wolkenpräsenz am JFJ hinzugenommen werden (Abb. 4.3 b).

Die Betrachtung der stationären meteorologischen Parameter dient vor allem dem Verständnis des Einflusses der lokalen Bedingungen auf die Messdaten der Aerosolpartikelinstrumente. Insbesondere für die Kompositionsanalysen der IPRs sind lokale Bedingungen wie z.B. die Temperatur (Abb. 4.3 a) von großer Bedeutung, da die mit dem Ice-CVI aus den Wolken selektierten Eispartikel eine Größe von lediglich  $5 \text{ }\mu\text{m}$  bis  $20 \text{ }\mu\text{m}$  besitzen und somit nur wenige Minuten zuvor gebildet wurden (Mertes et al., 2007). Während der INUIT-JFJ-Kampagne lagen die Umgebungstemperaturen zwischen  $-4^\circ\text{C}$  und  $-18^\circ\text{C}$  und damit in einem Temperaturbereich, in dem besonders biologische



**Abbildung 4.3:** Übersicht über die meteorologischen Bedingungen am JFJ während INUIT-JFJ. Die Messgröße ist an den jeweiligen Achsen notiert. Die CDP-Zeitreihe (Graph b) ist unterschieden in Messzeiträume (hellblau, bis zum 18.02.2017 in Betrieb) und in Wartungszeiträume ohne CDP-Daten (hellgrau). Für die Radon-Konzentration in Graph d) wird unterschieden ob sich das JFJ in der freien Troposphäre befand, hellrot oder als es eher von Luftmassen aus der Grenzschicht beeinflusst war, dunkelrot (Grenzwert:  $1,5 \text{ Bq m}^{-3}$ ). Daten: Temperatur, Windgeschwindigkeit, langwellige Einstrahlung, Windrichtung und O<sub>3</sub>: zur Verfügung gestellt von MeteoSchweiz/NABEL; CDP: zur Verfügung gestellt von [REDACTED] (Universität Manchester); Radon: zur Verfügung gestellt von Franz Conen (Universität Basel); integrierter Wasserdampf: Daten verfügbar über das STARTWAVE-Projekt (STARTWAVE, 2021).

Aerosolpartikel und Bodestaub/Mineralstaub-Partikel mit intern gemischter Organik effektive Eisnukleationsraten aufweisen (siehe Kap.1.2.3 und Kanji et al. (2017)). Die Windgeschwindigkeit am JFJ ist vor allem für die Funktionsweise der Aerosoleinlässe, sowie für das potenzielle Aufwirbeln von Eiskristallen von den schnee- und eisbedeckten Oberflächen um das Jungfraujoch herum von Bedeutung. Da die Windgeschwindigkeiten über dem gesamten Zeitraum unterhalb von  $20 \text{ m s}^{-1}$  lagen, können die von Weingartner et al. (1999) ermittelten Transmissionscharakteristiken für den Aerosoleinlass als gültig betrachtet werden. Beim Ice-CVI hingegen kann die Ansaugleistung mit zunehmender Windgeschwindigkeit abnehmen (Mertes et al., 2007), was sich in einer reduzierten Partikelkonzentration bzw. veränderten Partikelgrößenverteilung der IPRs äußert. Zudem kann bei höheren Windgeschwindigkeiten nicht ausgeschlossen werden, dass auch Eispartikel größer als  $50 \mu\text{m}$  gesammelt werden (Mertes et al., 2007).

In Abbildung 4.3 b ist mit der Wolkenpräsenz ein weiterer wichtiger Parameter für die Analyse der IPRs gegeben. Neben den CDP-Messungen konnte

auch auf die Daten der langwelligen Einstrahlung (LE) aus dem Messnetzwerk NABEL zurückgegriffen werden. Wie aus Abb. 4.3 b ersichtlich wird, verhält sich die LE nahezu analog zu den CDP-Messungen und ist somit ebenfalls für die Bestimmung der Wolkenphasen geeignet, worauf bereits in Herrmann et al. (2015) verwiesen wird. Basierend auf den Daten der LE, lässt sich bei einem angenommenen Grenzwert von  $200 \text{ W m}^{-2}$  folgern, dass sich die Messstation zu etwa  $46\% \pm 10\%$  der Kampagnenzeit in Wolken befand, was zu früheren Beobachtungen von Herrmann et al. (2015) und Baltensperger et al. (1997) passt. Wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt wurde, hat die Anströmungsrichtung der Luftmassen einen Einfluss auf die Wolkenpräsenz am Jungfraujoch und die Koexistenz von Wolkenröpfchen und Eispartikeln. So treten Mischphasenwolken bevorzugt auf, wenn die Luftmassen aus nordwestlicher Richtung kommen (Lohmann et al., 2016). Eine solche Anströmungsrichtung herrschte in etwa der Hälfte der Zeit vor (Abb. 4.3 c). Um festzustellen, ob die am JFJ beobachteten Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht oder der freien Troposphäre kommen, gibt es die in Kap. 4.2.7.3 beschriebenen Indikatoren in Form der Radon-Konzentration und des  $\text{NO}_y / \text{CO}$ -Verhältnis. Für die INUIT-JFJ-Kampagne ergab sich mit dem Ansatz der Radon-Konzentration<sup>6</sup> eine etwa 86-prozentige Aufenthaltszeit der JFJ-Station in der freien Troposphäre (siehe Abb. 4.3 d) und anhand des  $\text{NO}_y / \text{CO}$ -Verhältnis eine 92-prozentige Aufenthaltszeit (siehe Lacher et al., 2021). Der Vorteil der Radon-Messung ist, dass diese während des INUIT-JFJ-Messzeitraums durchgängig zur Verfügung stand, wohingegen  $\text{NO}_y$  nur am Anfang und Ende aufgezeichnet wurde und somit die zusätzliche Bedingung erfüllt sein muss, dass die Partikelkonzentration für Partikel kleiner  $90 \text{ nm}$  unterhalb von  $100 \text{ Partikel cm}^{-3}$  lag (Lacher et al., 2021). Daher wurde hier Radon als Indikator für einen europäischen Grenzschicht-Einfluss genommen. Um Zeiträume zu selektieren, die auf einen mit Ferntransport verbundenen Grenzschichteinfluss deuten, lässt sich die Radon-Konzentration in Zusammenhang mit der CO-Konzentration betrachten. Aus Abbildung 4.3 d wird ersichtlich, dass eine erhöhte CO-Konzentrationen oftmals mit einer erhöhten Radon-Konzentration einherging, was zunächst allgemein auf anthropogen beeinflusste Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht hindeutet, da CO neben natürlichen vor allem bedeutende anthropogene Quellen, wie z.B. Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse, besitzt (Parrish et al., 1991; Zhong et al., 2017; Dey und Dhal, 2019). Während der Zeiträume, in denen erhöhte CO-Konzentrationen mit vergleichsweise niedrigen Radon-Konzentrationen zusammenfielen (wie z.B. zwischen dem 28.01. und 30.01.17 oder am 12.02.17), sind hingegen Luftmassentransporte aus weiter entfernten Grenzschichtregionen zu vermuten, da sich das Radon mit seiner vergleichsweise kurzen Lebensdauer von einigen Tagen bereits erheblich abgebaut hat, wohingegen CO mit einer

---

<sup>6</sup> bei Anwendung eines oberen Grenzwertes von  $1.5 \text{ Bq m}^{-3}$  (Fröhlich et al., 2015)

Lebensdauer von einigen Wochen bis Monaten (Parrish et al., 1991; Bozem et al., 2019) nahezu konstant geblieben sein dürfte. Solche Perioden könnten somit ein Hinweis auf Partikelferntransporte geben, die ohne eine bedeutsame Einmischung von Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht Europas bis hin zum JFJ stattgefunden haben. Ein Indikator der sowohl Rückschlüsse auf aufsteigende als auch absinkende Luftmassen in der Troposphäre geben kann, ist die  $O_3$ -Konzentration (siehe Abb. 4.3 c). Die Herkunft des  $O_3$  in der unteren freien Troposphäre ist vor allem auf Transportprozesse zurückzuführen, da die  $O_3$ -Produktion im Wesentlichen auf die kontinentale Grenzschicht und die Stratosphäre bzw. obere Troposphäre beschränkt ist (Bozem, 2010; Ryoo et al., 2017). Im Höhenbereich des JFJ in der freien Troposphäre über Europa wird  $O_3$  weder bevorzugt produziert noch abgebaut (Bozem, 2010). Dementsprechend lässt sich eine erhöhte  $O_3$ -Konzentration am JFJ entweder auf einen verstärkten Luftmasseneinfluss aus der kontinentalen Grenzschicht oder aus der oberen Troposphäre ( $> 7$  km; Bozem (2010)) zurückführen, was u.a. in Kap. 4.5.2 diskutiert wird.

#### 4.4 ATMOSPHERISCHE TRANSPORTMODELLE ZUR BESTIMMUNG POTENZIELLER PARTIKELQUELLREGIONEN

Ein wichtiges Ziel bei der chemischen Analyse von Aerosolpartikeln ist die Identifikation ihrer potenziellen Quellen, um so quellenbezogene Partikelemissionen, sowie atmosphärische Partikelanzahlkonzentrationen und -verteilungen besser abschätzen zu können. Um einen Eindruck davon zu bekommen, inwieweit die am Jungfraujoch beprobten Aerosolpartikel auf Ferntransport zurückzuführen sind, wurden mit dem Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Modell (HYSPLIT; Draxler und Hess (1998), Stein et al. (2015) und Rolph et al. (2017)) und dem FLEXible PARTicle dispersion Modell (FLEXPART; Stohl et al. (2005), Pandey Deolal et al. (2014)) zwei Transportmodelle angewandt, die im Weiteren genauer beschrieben sind. Zudem wird in diesem Kapitel eine Methode vorgestellt, die das HYSPLIT-Trajektorienmodell mit einer globalen Landbedeckungskarte (von Copernicus Global Land Service<sup>7</sup>; Buchhorn et al. (2019)) verknüpft, wodurch eine erweiterte Analyse der Erdoberflächen-Luftmassenwechselwirkungen ermöglicht wird (Pöhlker et al., 2019; Yordanova et al., in prep.).

<sup>7</sup> <https://land.copernicus.eu/global/products/lc>, zuletzt abgerufen am 29.11.2021

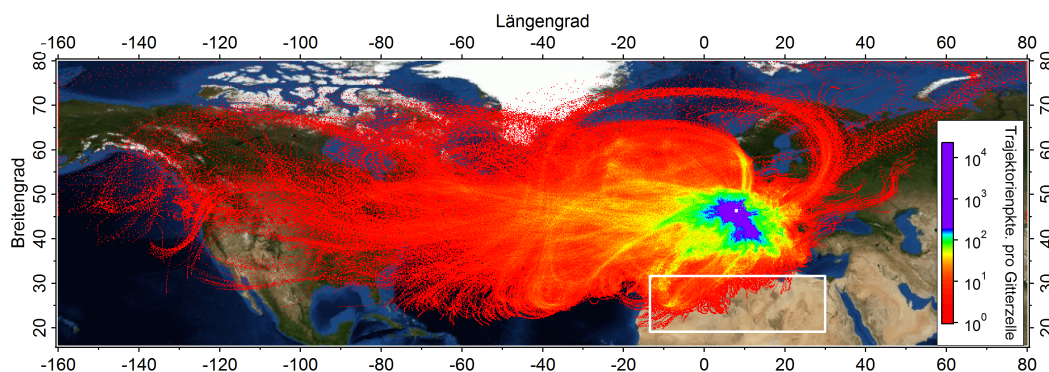
#### 4.4.1 *Atmosphärische Transportmodelle*

##### 4.4.1.1 *HYSPLIT-Trajektorienmodell*

HYSPLIT ist ein vom amerikanischen National Oceanic and Atmospheric Administration Air Resources Laboratory und dem australischen Bureau of Meteorology entwickeltes Trajektorienmodell zur Simulation atmosphärischer Transportprozesse einzelner Luftpakete (z.B. Stein et al., 2015; Rolph et al., 2017). Mit dem Trajektorienmodell können sowohl zukünftige Luftmassenbewegungen (Vorwärtstrajektorien), als auch bereits vollzogene Luftmassenbewegungen (Rückwärtstrajektorien) simuliert werden. Der im Modell gesetzte Referenzort kann somit als ein Messstandort für Ferntransportanalysen von Luftmassen und darin enthaltenen Aerosolpartikeln fungieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der Luftmassenherkunft ausschließlich Rückwärtstrajektorien simuliert. Um eine möglichst realistische Trajektorien-simulation durchführen zu können, bedarf es einer zusätzlichen Analyse des globalen Atmosphärenzustands im Betrachtungszeitraum. Die meteorologischen Parameter, die den Atmosphärenzustand widerspiegeln, werden mit Hilfe eines separaten Modells berechnet und in Form eines 3D-Gitters archiviert (NOAA-ARL, 2022). Jeder dieser Gitterpunkte enthält somit die meteorologischen Parameterwerte in Abhängigkeit des Drucklevels, der geographischen Länge und der geographischen Breite. In dieser Studie wurden die HYSPLIT-Simulationen mit dem Global Data Assimilation System (GDAS) der National Centers for Environmental Prediction (NCEP) berechneten meteorologischen Parameterwerte durchgeführt, welches eine Gitterauflösung von  $0,5^\circ \times 0,5^\circ$ , fünfundfünfzig unterschiedliche Drucklevel und eine Zeitauflösung von drei Stunden zur Verfügung stellt (Stein et al., 2015). Die meteorologischen Eingangsparameter umfassen die u-, v- und w-Windkomponenten, die Temperatur, die spezifische Feuchte und den Bodendruck (NOAA-ARL, 2022). Für die HYSPLIT-Simulation wurde des Weiteren die Option Trajektorien-Ensemble gewählt, bei der 27 Rückwärtstrajektorien pro Zeitpunkt vom Referenzort aus berechnet werden. Die 27 Trajektorien bilden die um den Referenzort herum variierenden meteorologischen Bedingungen ab. Zu diesem Zweck wird das meteorologische Gitter wahlweise um ein Gitterpunkt in x-, y- und z-Richtung verschoben, so dass alle angrenzenden Gitterpunkte (drei Drucklevel in z-Richtung, mit jeweils neun Gitterpunkten in der xy-Ebene) für die Trajektorien-simulation verwendet werden (Rolph et al., 2017). Diese Vorgehensweise verbessert im Vergleich zur Einzeltrajektorienbetrachtung die Aussagekraft über die Luftmassenherkunft am Messstandort, da durch die höhere Anzahl an Trajektorien eine zusätzliche Gewichtung vorgenommen werden kann. Die zeitliche Rückwärtsbetrachtung der Luftpakete kann zwischen einigen Stunden bis hin zu 14 Tagen erfolgen, wo-

bei pro Stunde ein Trajektorienpunkt mit den entsprechenden geographischen Koordinaten und weiteren optionalen meteorologischen Parametern (Niedererschlag, Grenzschichthöhe, usw.) ausgegeben wird. Im Rahmen dieser Studie erfolgte die zeitliche Rückwärtsbetrachtung der Luftpakete über die letzten acht Tage. Jede Stunde erfolgte eine neue Simulation von Ensemble-Trajektorien, so dass insgesamt 17361 Rückwärtstrajektorien ( $27 \times 643$  Messstunden zwischen dem 27.01.17 00:00 und dem 22.02.17 09:00) für die INUIT-JFJ-Kampagne berechnet wurden. Die Höhe des Referenzortes muss individuell in Abhängigkeit der vorherrschenden Topographie und der vorhanden Modellhöhe bestimmt werden. Für die INUIT-JFJ-Kampagne wurde die Höhe des Referenzortes im Modell mit 3600 m über dem mittleren Meeresspiegel gewählt. Die gewählte Höhe des Referenzortes liegt somit um einige hunderte Meter oberhalb der Terrainhöhe des Modells, da Gebirge bei  $0,5^\circ$  nur grob aufgelöst werden können. Da es aufgrund der geglätteten Modelloberfläche keine optimale Starthöhe für die Trajektorienimulationen gibt und die Messstation sich die meiste Zeit in der freien Troposphäre befand, wurde zur Bestimmung von Ferntransporten die reale Terrainhöhe mit  $\sim 3600$  m als Starthöhe gewählt. Auch in anderen Studien wurde die reale Terrainhöhe als Starthöhe für die HYSPLIT-Simulationen am Jungfraujoch verwendet (z.B. Meola et al., 2015). Abbildung 4.4 zeigt eine Häufigkeitsverteilung der für den Kampagnenzeitraum ermittelten Trajektorienpunkte, wobei die Farbskala die Anzahl der Trajektorienpunkte pro Gitterzelle repräsentiert. Global betrachtet kamen die berechneten Luftmassen während der INUIT-JFJ-Kampagne hauptsächlich aus westlicher Richtung von Nordamerika über den Atlantischen Ozean hinweg nach Europa, was dem allgemeinen Verständnis der Luftmassenbewegung auf der nördlichen Halbkugel in den mittleren Breiten entspricht. Anhand der Farbcodierung ist zu erkennen, dass die simulierten Trajektorien vor dem Erreichen der Messstation auf dem Jungfraujoch (weißer Punkt) überwiegend aus nordwestlicher bzw. südöstlicher Richtung kamen (lila Farbe), was aufgrund der geographischen Gegebenheiten vor Ort zu erwarten ist (siehe Kap. 4.1).

Ein erster Ansatz zur Auswertung von Trajektorien ergibt sich aus einer rein visuellen Betrachtung des Trajektorienverlaufs entlang der geographischen Koordinaten. So wird anhand des Trajektorienverlaufs die Luftmassenherkunft eingeteilt und potenzielle Quellregionen von Aerosolpartikeln identifiziert. Darauf aufbauend lässt sich für eine zeitabhängige Betrachtung eine manuelle Definition potenzieller Quellregionen durchführen, indem diese Regionen basierend auf der geographischen Breite und geographischen Länge z.B. mittels eines simplen Rechtecks eingegrenzt werden (siehe Abb. 4.4). Anschließend lässt sich die Anzahl der Trajektorien oder der Trajektorienpunkte über den definierten Gebieten ermitteln, idealerweise unter Anwendung eines Höhenkriteriums. Dieser Ansatz erweist sich für großflächige homogene Vegetationszonen wie bspw. im



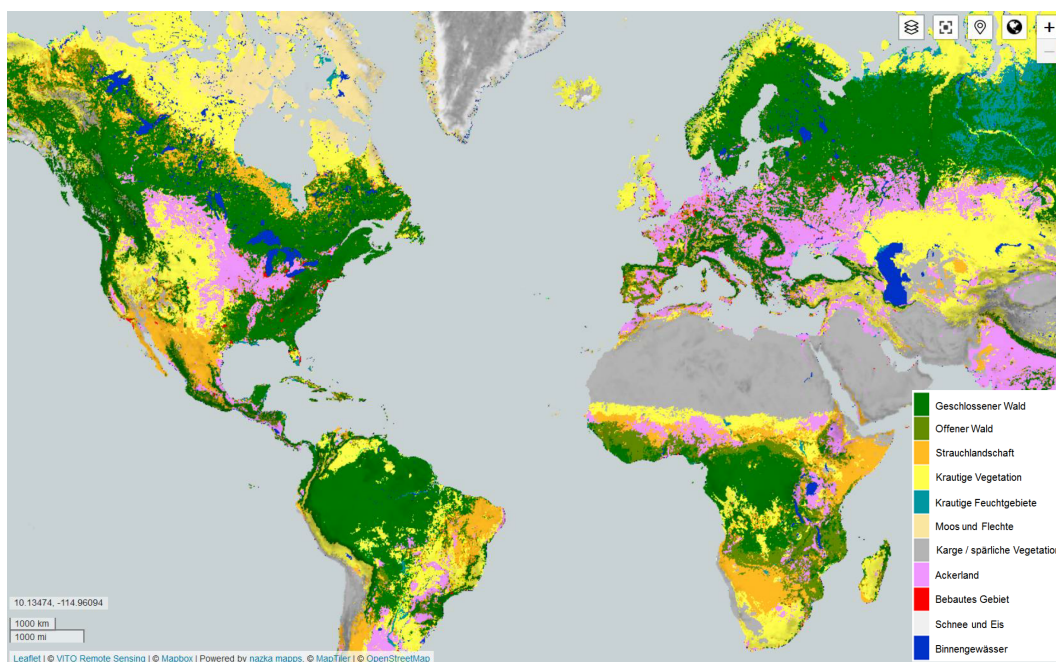
**Abbildung 4.4:** Gitteraufgelöste Häufigkeitsverteilung der mit dem HYSPLIT-Trajektorienmodell (Stein et al., 2015) und Ensemble-Trajektorientyp berechneten Trajektorienpunkte für den Kampagnenzeitraum zwischen dem 27.01.17 00:00 und dem 22.02.17 09:00. Der weiße Punkt markiert die Lage des Jungfrauochs in den Schweizer Alpen. Das weiße Rechteck stellt eine simple Definition einer Quellregion dar (siehe Text), in diesem Fall die Sahara. Zur besseren visuellen Betrachtung der Trajektorienpfade sind diese auf fünf Tage begrenzt und zudem auf eine Weltkarte (Esri, 2009) projiziert. (Weltkarte: ESRI World Imagery [Grundkarte] - Bildquelle: Esri, DigitalGlobe, GeoEye, i-cubed, USDA FSA, USGS, AEX, Getmapping, Aero-grid, IGN, IGP, swisstopo und die GIS User Community.)

Falle der Sahara als durchaus akzeptabel. Allerdings erscheint dieser Ansatz für kleinräumige Vegetationszonen als wenig brauchbar. Daher wird auf diesen Ansatz aufbauend eine weiterführende Methode zur Bestimmung potenzieller Quellregionen von Aerosolpartikeln gewählt.

#### 4.4.1.2 *HYSPLIT kombiniert mit globaler Landbedeckungskarte*

Werden die HYSPLIT-Trajektorien entsprechend ihrer geographischen Koordinaten auf eine globale Landbedeckungskarte projiziert, so können entlang der Trajektorienpfade anteilige Aufenthaltszeiten über den einzelnen Landbedeckungen ermittelt werden (Pöhlker et al., 2019; Yordanova et al., in prep.). Die in dieser Studie verwendete globale Landbedeckungskarte von Copernicus Global Land Service (Buchhorn et al., 2019) entspricht im Wesentlichen den global vorherrschenden Vegetationen, erweitert um Meeres-/Ozeanoberflächen und Oberflächen von Binnengewässern. Insgesamt werden bei Buchhorn et al. (2019) aktuell 23 verschiedene Landbedeckungskategorien (LBK) unterschieden. Unter Zusammenlegung der verschiedenen Kategorien der „offenen“ bzw. „geschlossenen“ Wälder wurde die weitere Auswertung letztendlich mit insgesamt 12 LBK durchgeführt (siehe Abb. 4.5 und Tab. 4.2).













Die räumliche Auflösung der Landbedeckungskarte von Copernicus beträgt  $100\text{ m} \times 100\text{ m}$ , mit der entsprechenden diskreten Klassifizierung der jeweils do-



**Abbildung 4.5:** Exemplarischer Ausschnitt der globalen Landbedeckungskarte von Copernicus Global Land Service und VITO Remote Sensing (Buchhorn et al. (2019); entnommen von <https://lcviewer.vito.be/2015> und um Farblegende ergänzt, Abruf 06.03.2021). Das Kartenmaterial spiegelt die Landbedeckung im Jahr 2015 wieder und unterscheidet 11 Landbedeckungskategorien. Die 12. Kategorie Meeres-/Ozeanoberflächen ist in dieser Kartenansicht nicht als Kategorie aufgeführt. Die Abbildung enthält modifizierte Copernicus Service Informationen (2021) - Bildquelle: Leaflet, ©VITO Remote Sensing, ©Mapbox, Powered by nazka mapps, ©MapTiler, ©OpenStreetMap.

minierenden Kategorie pro Pixel. In Buchhorn et al. (2019) wird die allgemeine Zuordnung der Kategorien mit einer Genauigkeit von  $80,2\% \pm 0,7\%$  angegeben. Durch die hohe räumliche Auflösung der Karte können auch kleinräumige Unterscheidungen zwischen einzelnen Vegetationszonen vorgenommen werden.

So werden alle Trajektorienabschnitte gemäß ihrer geographischen Koordinaten den jeweils dazugehörigen diskreten LBK zugeordnet. Da die Datenausgabe der Trajektorienpunkte pro Trajektorie auf Stundenbasis erfolgt, wurden die geographischen Koordinaten der dazwischenliegenden Trajektorienabschnitte zum Erreichen der Auflösung der Landbedeckungskarte von  $100\text{ m} \times 100\text{ m}$  interpoliert. Da bei einer Kombination aus Trajektorienanalyse und Landbedeckungskarte im Wesentlichen primäre Aerosolpartikelquellen (von der Erdoberfläche emittiert) in Betracht kommen, wurde wahlweise eine zusätzliche Selektion in Abhängigkeit der Trajektorienhöhe angewandt. Als Kriterium für eine möglichst quellennahe Luftmassenströmung wurde  $1000\text{ m}$  über dem Erdboden gewählt, so dass nur die anteiligen Aufenthaltszeiten der Trajektorien

Farb-code	Landbedeckungskategorie	Definition gemäß United Nations Land Cover Classification System
	Geschlossener Wald	Baumkrone >70 %.
	Offener Wald	Oberste Schicht: Bäume 15-70 %, zweite Schicht: gemischt aus Sträuchern und Grasland.
	Strauchlandschaft	Mehrjährige Pflanzen mit ausdauernden und verholzten Stämmen und ohne einem definierten Hauptstamm (< 5 m). Laub der Sträucher: immergrün oder laubabwerfend.
	Krautige Vegetation	Pflanzen ohne ausdauernden Stamm / Triebe oberhalb des Bodens und ohne eindeutige feste Struktur. Baum- und Strauchbewuchs < 10 %.
	Krautige Feuchtgebiete	Flächen mit dauerhafter Mischung aus Wasser (Salz-, Brack- oder Süßwasser) und krautiger oder holziger Vegetation .
	Moos und Flechte	Moosen und Flechten.
	Karge / spärliche Vegetation	Flächen mit freiliegendem Boden, Sand oder Felsen und Vegetation zu jeder Zeit des Jahres < 10 % .
	Ackerland	Land, mit periodenweiser Abfolge von Zwischenfrüchten, Ernte und kahlem Boden (z. B. Einfach- und Mehrfachtanbau Systeme). Mehrjährige holzige Nutzpflanzen = Wald- oder Strauchlandbedeckungstyp.
	Bebautes Gebiet	Land, bebaut mit Gebäuden und anderen menschlichen Bauwerken.
	Schnee und Eis	Flächen, ganzjährig mit Schnee oder Eis bedeckt.
	Binnengewässer	Seen, Stauseen und Flüsse (entweder Süß- oder Salzwasser).
	Meere / Ozeane	Ozeane und Meere (entweder Süß- oder Salzwasser).

**Tabelle 4.2:** Auflistung und Definition der diskreten LBK. Entnommen aus und übersetzt nach Buchhorn et al. (2019). Die Tabelle enthält modifizierte Copernicus Service Informationen (2021).

unterhalb dieser Höhe berücksichtigt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der von Yordanova et al. (in prep.) verwendete Ansatz in Form von Einzeltrajektorien auf die Anwendung von HYSPLIT Ensemble-Trajektorien und auf die Anwendung über mehrtägige Betrachtungszeiträume angepasst. Verwendet wurde das Copernicus Katenmaterial 2015 (Produktversion V2.0), welches über den Zeitraum vom 01.01.2014 bis zum 31.12.2016 bestimmt wurde (Buchhorn et al., 2019).

Ein wesentlicher Vorteil der Kombination von Trajektorien und Landbedeckungen ist die eindeutige Zuordnung der Trajektorienabschnitte zu einzelnen Landbedeckungen an der Erdoberfläche (Abb. 4.5). Dadurch können auch großflächig inhomogene Oberflächennutzungsgebiete für die Analyse der am Jungfraujoch gemessenen Aerosolpartikel berücksichtigt werden. Ein Nachteil der zuvor beschriebenen Methode dürfte hingegen die fehlende regionale Unterscheidung sein. So wird bspw. nicht zwischen Meeresgebieten mit unterschiedlichen Meeresströmungen bzw. Wassertemperaturen unterschieden, ebenso wenig wird zwischen Wüsten unterschiedlicher geographischer Lage unterschieden. Beides könnte allerdings einen erheblichen Einfluss auf die Aerosolpartikel-Zu-

sammensetzung haben. Ein ganz wesentlicher Aspekt ist zudem in den berechneten Trajektorienpositionen zu sehen, welche mit einer Unsicherheit von etwa 15 bis 30 % bezogen auf die Entfernung vom Referenzort abgeschätzt werden können (Pöhlker et al., 2019; NOAA-ARL, 2021). So nimmt mit zunehmender zeitlicher Rückwärtsbetrachtung der Trajektorien die Abweichung innerhalb der Unsicherheit im Verhältnis zur Auflösung der Landbedeckungskarte zu. Die hier gewählten Trajektorien-Parameter (Ensemble, pro Stunde, acht Tage, siehe Kap. 4.4.1.1) wirken den Unsicherheiten jedoch etwas entgegen.

#### 4.4.1.3 *FLEXPART-Partikeltransportmodell*

Um die Zuordnung der am JFJ gemessenen INPs zu potenziellen Quellregionen zu unterstützen, wurde zusätzlich das Lagrange'sche Dispersionsmodell FLEXPART (Stohl et al., 2005; Pandey Deolal et al., 2014) zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Quellenemission verwendet. FLEXPART<sup>8</sup> verfügt, in Kombination mit dem numerischen Wettervorhersagemodell COSMO (Consortium for Small-scale Modeling), über eine erhöhte Gitterauflösung von  $0,2^\circ \times 0,2^\circ$  im Alpenraum. Außerhalb des Alpenraums beträgt die Gitterauflösung  $1^\circ \times 1^\circ$  (Cohen et al., 2015). Für die FLEXPART-Berechnungen wurden alle 3 Stunden insgesamt 50.000 Partikel vom Modellstandort des Jungfraujochs freigesetzt und zeitlich rückwärts verfolgt (10 Tage), um den Kontakt mit der Grenzschicht zu bestimmen. Die Berechnungen wurden mit den ECMWF IFS (European Centre for Medium Range Weather Forecasting Integrating Forecasting System) Windfeldern angetrieben. Annahmen für die FLEXPART-Simulationen:

1. Für die Rückwärtssimulationen der am Jungfraujoch beprobten Aerosolpartikel wurde auf Basis früherer CO-Analysen eine optimale Starthöhe von 3000 m über dem Meeresspiegel für die verwendete Modellkonfiguration angenommen (Brunner et al., 2013).
2. Für die Bestimmung der Quellenemissionssensitivitäten werden nur Partikel berücksichtigt, die in den ersten 100 m über der Erdoberfläche auftreten. Dies ist auch die minimale Mischungsschichthöhe im Modell (Brunner et al., 2013).
3. Für die Simulationen wurde die Verweilzeit der Partikel in der Atmosphäre über die letzten 240 h berücksichtigt.
4. Weiterhin handelt es sich um normierte Verweilzeiten, die durch die Luftdichte (ca. Faktor 1,2 auf Meereshöhe) dividiert wurden (Lacher et al., 2021).

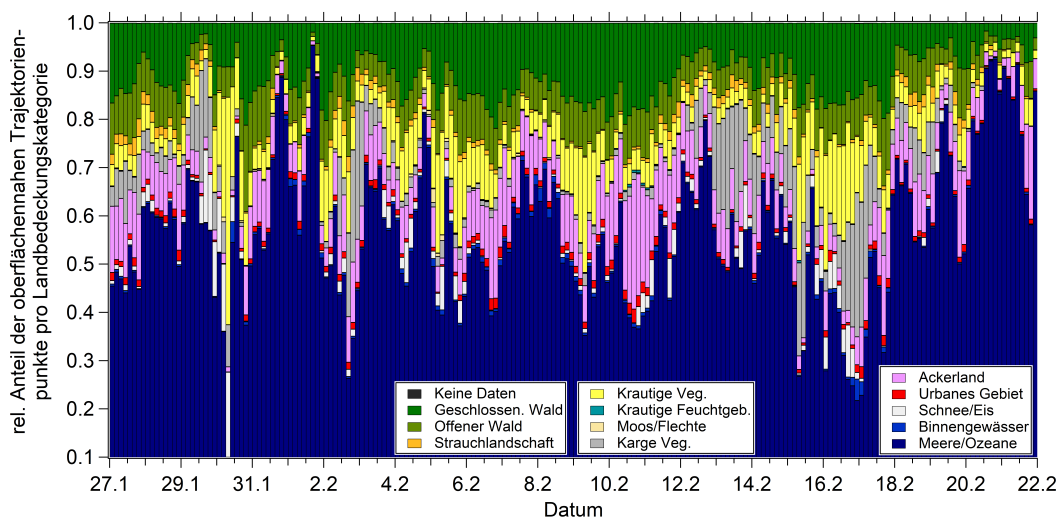
<sup>8</sup> <https://www.empa.ch/web/s503/flexpart-cosmo?inheritRedirect=true>, zuletzt abgerufen am 29.11.2021

Um die mit FLEXPART berechnete Luftmassenherkunft mit der gemessenen chemischen Komponenten der Aerosolpartikel zu vergleichen, wurden nur eindeutig definierbare Quellregionen, wie marine Oberflächengebiete oder Wüstengebiete betrachtet. In dieser Studie wurden der Atlantik nördlich des Äquators, das Mittelmeer, das Schwarze Meer, die Ostsee, das Nordpolarmeer und die Nordsee als marine Oberflächengebiete zusammengefasst. Für die Auswahl der Wüstengebiete musste eine länderspezifische Auswahl getroffen werden, wobei die Länder Nordafrikas (vom Mittelmeer bis einschließlich der Sahelzone) und die Länder des Nahen Ostens zusammengefasst wurden (siehe Tab. B.2). Bei diesen Ländern wird davon ausgegangen, dass sie zumindest teilweise semi-aride oder aride Gebiete umfassen und somit als potenzielle Quellgebiete für Mineralstaubpartikel in Frage kommen. Grundsätzlich bleiben die FLEXPART-Simulationen für Mineralstaub und Meersalz rein qualitativ, da die Windgeschwindigkeiten über den potenziellen Partikelquellgebieten nicht berücksichtigt werden. Hohe Verweilzeiten von Luftmassen über Quellregionen können daher mit recht windstillen Bedingungen zusammenkommen und so zu einer Fehleinschätzung über die potenzielle Partikelbeladung der Luft führen. Kurze Verweilzeiten können wiederum mit hohen Windgeschwindigkeiten über den Quellregionen und hoher Partikelbeladung der Luft einhergehen, was ebenfalls zu einer Fehlinterpretation der möglichen Partikelquelle führen könnte. Eine weitere Einschränkung der FLEXPART-Simulationen ergibt sich aus der Nichtberücksichtigung von Auswaschungsprozessen. Das bedeutet, dass z. B. bei Niederschlägen auf dem Weg zum Messstandortort niedrige Aerosolpartikelkonzentrationen mit hohen Verweilzeiten über potenziellen Partikelquellgebieten zusammenfallen können. Dies könnte für Meeresoberflächen ausgeprägter sein, da die vom Meer kommenden Luftmassen feuchter sind und somit eine höhere Niederschlagswahrscheinlichkeit besteht als z.B. bei trockener Wüstenluft. Ebenso bedeutsam ist auch die Sedimentation von Partikeln, die neben der Partikelgröße auch von der Entfernung der Quellregion zum Messstandortort (atmosphärische Aufenthaltszeit) beeinflusst ist. Die zuvor genannten Unsicherheiten der FLEXPART-Simulation müssen auch bei der Bestimmung potenzieller Partikelquellgebiete mit dem HYSPLIT-Modell berücksichtigt werden. Auf eine detaillierte Vergleichsanalyse der beiden Transportmodelle wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da unabhängig vom verwendeten Modell überprüft werden sollte, inwiefern vergleichbare Interpretationen erfolgen können. Weiterführende Betrachtungen zu den Unterschieden zwischen HYSPLIT und FLEXPART werden u.a. in Pöhlker et al. (2019) diskutiert, wobei die Autoren wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Modellen in der globalen Verteilung der potenziellen Quellen erkennen. So ergeben sich mit dem Partikeltransportmodell FLEXPART wesentlich größere potenzielle Partikelquellregionen als mit dem Trajektorienmodell von HYSPLIT. Die Autoren erwähnen,

dass diese Diskrepanz zwischen den beiden Modellen mit zunehmender zeitlicher Rückwärtsbetrachtung zunimmt.

#### 4.4.2 Luftmassencharakteristik während INUIT-JFJ 2017

Aus der Verknüpfung des HYSPLIT-Trajektorienmodells mit der globalen Landbedeckungskarte von Copernicus (Kap. 4.4.1.2) resultiert, dass sich die Luftmassen während der INUIT-JFJ-Kampagne prozentual am häufigsten über marinen Regionen in Oberflächennähe aufhielten, ehe sie zum JFJ gelangten (siehe Abb. 4.6). Dies hängt u.a. mit der vorwiegend westlichen Anströmungsrichtung in diesen Breiten zusammen. Zwischen dem 31.01. und dem 02.02.17 und dem 20.02. und dem 22.02.17 betrug der marine Anteil phasenweise sogar über 90 %.



**Abbildung 4.6:** Zeitlich aufgelöster Anteil der Landbedeckungskategorien (Buchhorn et al., 2019) bezogen auf oberflächennahe Trajektorienpunkte ( $< 1000$  m), unter Anwendung des HYSPLIT-Trajektorienmodells (Stein et al., 2015). Als zeitliche Auflösung wurden drei Stunden gewählt, womit 81 Rückwärtstrajektorien pro Zeitbin berücksichtigt wurden. Die Abbildung enthält modifizierte Copernicus Service Informationen (2021).

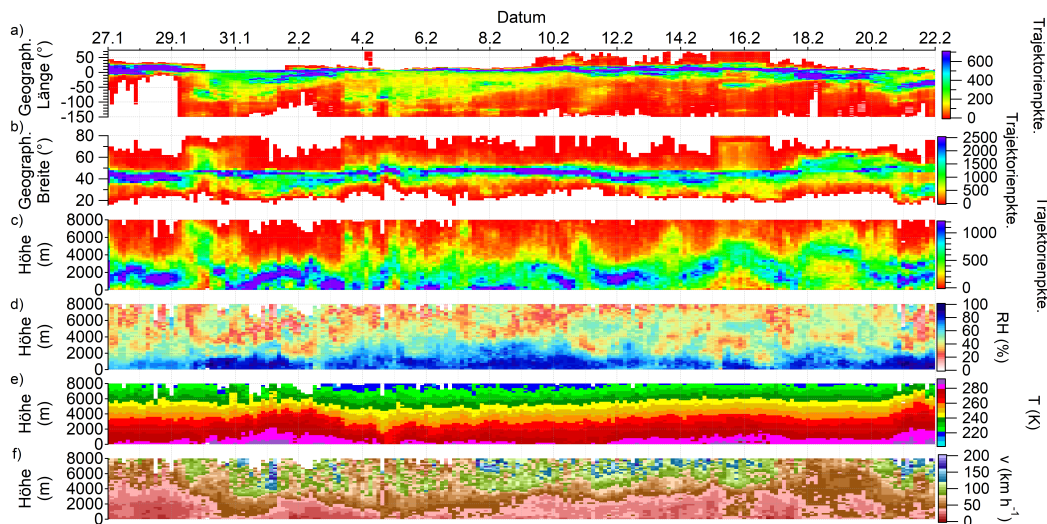
Abgesehen davon gab es Perioden mit einem erhöhten Anteil bodennaher Luftmassen über Wald-, urbanen oder Ackerlandflächen und Gebieten mit krautartiger Vegetation. Für drei Perioden (zwischen dem 27.01. und 30.01.17, zw. 02.02. und 04.02.17 und zw. 12.02. und 19.02.17) ergab sich zudem ein erhöhter Anteil oberflächennaher Luftmassen über ariden bzw. semiariden Gebieten (LBK: „karge Vegetation“), wobei die Luftmassen hauptsächlich die nordwestlichen Gebiete Afrikas überquerten. Für eine weiterführende Untersuchung des Einflusses der Luftmassenhistorie, wurde zudem die räumliche und zeitliche Variation der Trajektorien über die letzten acht Tage, bezogen auf den

Messzeitpunkt der Luftmassen am JFJ, betrachtet. Dazu wurden die Anzahlverteilung der Trajektorienpunkte für die Trajektorienparameter geographische Länge (geoL), geographische Breite (geoB) und der Höhenlage der Trajektorienpunkte, sowie die über die Höhe gemittelten Trajektorienparameter relative Feuchte, Temperatur und Luftmassengeschwindigkeit zeitlich aufgelöst. Damit ergibt sich eine Übersicht, aus welchen geographischen Regionen die Trajektorien bevorzugt entstammten, bevor sie das JFJ erreichten und wie sich die Parameter während des Messzeitraums zueinander veränderten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Geschwindigkeit der Luftmassen wurden aus den Abständen der geographischen Breite bzw. geographischen Länge zweier Trajektorienpunkte zueinander bestimmt, gemäß folgender Gleichung ( $a_0 = 1^\circ_{\text{am Äquator}} = 111,324 \text{ km}$ ):

$$v_i = \sqrt{((\text{geo}B_{j-1} - \text{geo}B_j) \cdot a_0)^2 + ((\text{geo}L_{j-1} - \text{geo}L_j) \cdot a_0 \cdot \cos(\text{geo}B))^2} \quad (4.2)$$

Unter der vereinfachenden Annahme einer perfekt kugelförmigen Erde und des Zusammenlaufens der Längengrade an den Polen muss die breitenabhängige Abweitung berücksichtigt werden (Gleichung 4.2). Zur Reduzierung von Unsicherheiten wurde die Luftmassengeschwindigkeit an einem Trajektorienpunkt aus der Distanz zu den jeweils zeitlich davorliegenden (j-1) und dahinterliegenden (j+1) Trajektorienpunkten gemittelt.

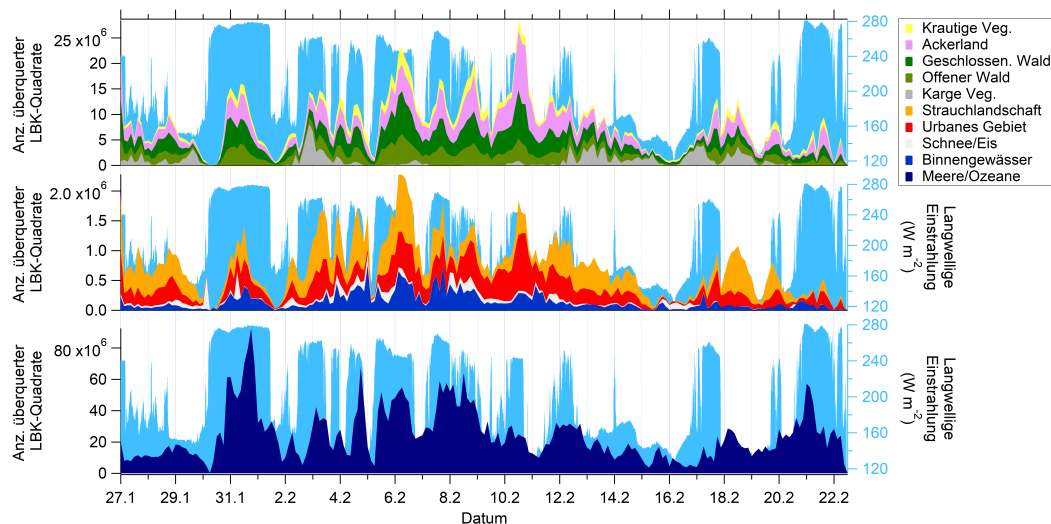
In Abb. 4.7 a) lässt sich anhand der geographischen Länge erkennen, dass die Luftmassen während der INUIT-JFJ-Kampagne, in Übereinstimmung mit Abb. 4.4, bevorzugt aus westlich vom JFJ gelegenen Regionen kamen, insbesondere in den Zeiträumen vom 30.01. bis zum 01.02.17, vom 03.02. bis zum 08.02.17 und vom 20.02. bis zum 22.02.17. Großräumige Luftmassenanstromungen aus östlich vom JFJ gelegenen Gebieten sind anhand der Abbildung für den Zeitraum vom 27.01. bis zum 29.01.17 und ein weiteres Mal am 10.02.17 zu beobachten. Die Auflösung nach der geographischen Breite (Abb. 4.7 b) zeigt einen verstärkten Luftmasseneinfluss aus Gebieten nördlich von  $50^\circ\text{N}$  um den 30.01.17 herum und vom 18.02. bis zum 21.02.17. Ein verstärkter Luftmasseneinfluss aus Gebieten südlich von  $40^\circ\text{N}$  zeigt sich am 29.01.17, sowie für die Zeiträume zwischen dem 01.02. und dem 03.02.17, zwischen dem 12.02. und dem 17.02.17 und vom 21.02. bis zum 22.02.17. Die Höhenlage der Trajektorienpunkte in Abbildung 4.7 c), zeigt ein mäandrierendes Muster zwischen sehr bodennah gelegenen Höhen und etwa 4000 m über der Erdoberfläche. Lediglich in den Zeiträumen vom 29.01. bis zum 31.01.17, vom 15.02. bis zum 17.02.17 und vom 18.02. bis zum 20.02.17 kamen die berechneten Luftmassen überwiegend aus Höhen oberhalb von 4000 m. Die Betrachtung der relativen Feuchte Abb. 4.7 d) ergibt ein recht konsistentes Bild mit den zeitlichen Verläufen des am JFJ bestimmten integrierten Wasserdampfes und der Wolkenphasen (siehe



**Abbildung 4.7:** Zeitaufgelöste Anzahlverteilung der Trajektorienpunkte für die Trajektorienparameter a) geographische Länge (geoL), b) geographische Breite (geoB), c) Höhenlage der Trajektorienpunkte, sowie die über die Zeit und Höhe gemittelten Trajektorienparameter d) relative Feuchte (RH), e) Temperatur (T) und f) berechnete Luftmassengeschwindigkeit ( $v$ ), unter Anwendung des HYSPLIT-Trajektorienmodells (Stein et al., 2015). GeoB und geoL besitzen eine Auflösung von  $2^\circ$  und die Höhe von 250 m. Die Zeitaufauflösung entlang der X-Achse beträgt drei Stunden. Jede Rückwärtstrajektorie wurde vom Startzeitpunkt (Messzeitpunkt am JFJ; x-Achse) acht Tage in der Zeit zurück gerechnet, mit einer stündlichen Zeitaufauflösung der Trajektorienpunkte entlang einer einzelnen Trajektorie. Die Koordinaten des Sphinx-Observatoriums auf dem JFJ sind  $\sim 8^\circ$  Ost und  $\sim 47^\circ$  Nord und etwa 3580 m über NHN. Teile dieser Abbildung wurden in einer ähnlichen Weise in Schneider et al. (2021) veröffentlicht.

Abb. 4.3). So ist im Zusammenhang mit den höhenverteilten Trajektorienpunkten in Abb. 4.7 c) und der Temperatur in e), ein erhöhter Wasserdampfgehalt für die Luftmassen vom 30.01. bis zum 02.02.2017 und am 21.02.2017 zu erwarten. Dafür sprechen die erhöhte Anzahl bodennaher Trajektorienpunkte, bei gleichzeitig hohen relativen Feuchten und vergleichsweise warmen Temperaturen der bodennahen Luftmassen. Weitere Perioden mit erhöhten Einfluss bodennaher Luftmassen und gleichzeitig erhöhter relativer Feuchte (Abb. 4.7 d) zeigen sich am Morgen des 03.02., 06.02., vom 07.02. bis zum 08.02., am 10.02., am 12.02. und am 21.02.17. All die zuvor genannten Zeiträume fallen mit den am JFJ beobachteten Wolkenphasen zusammen (siehe Abb. 4.3). In Abb. 4.8 wird der zeitliche Zusammenhang zwischen den simulierten bodennahen Aufenthaltsdauern der Luftmassen und der Wolkenpräsenz am JFJ verdeutlicht. Dafür ist die Anzahl der von den HYSPLIT-Trajektorien überquerten Quadrate der einzelnen LBK gegen die als Wolkenindikator fungierende langwellige Einstrahlung am JFJ aufgetragen. Anhand von Abb. 4.8 ist zu erkennen, dass

die Wolkenphasen am JFJ neben der bodennahen Aufenthaltsdauer der Luftmassen auch durch die LBK charakterisiert sind, was unter anderem einen Einfluss auf die Menge an transportierten Wasserdampf und die Anzahl bzw. Art der Aerosolpartikel hat.



**Abbildung 4.8:** Anzahl der von den HYSPLIT-Trajektorien (Stein et al., 2015) überquerten  $100 \times 100$  m Quadrate der einzelnen LBK (Buchhorn et al., 2019) und die als Wolkenindikator fungierende langwellige Einstrahlung am JFJ. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die LBK mit den längsten bodennahen Aufenthaltsdauern gezeigt und zusätzlich auf drei Graphen aufgeteilt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die langwellige Einstrahlung für jeden Graphen separat gezeigt (in hellblau). Die Abbildung enthält modifizierte Copernicus Service Informationen (2021).

Davon abgesehen, zeigen interessanterweise die Zeiträume, in denen sich eine erhöhte Aufenthaltsdauer der Luftmassen über ariden Gebieten ergab (Abb. 4.6), tendenziell niedrigere bodennahe Luftmassengeschwindigkeiten ( $< 1000$  m) im Vergleich zum Kampagnen-Durchschnitt (Abb. 4.7 f). Inwiefern die Ausprägung der planetaren Grenzschicht über den warmen Wüstengebieten Nordafrikas oder die generell südlichere Lage dieser Gebiete Einfluss auf die berechneten Luftmassengeschwindigkeiten haben, kann nicht beurteilt werden. Ergänzend sei an dieser Stelle erwähnt, dass für die weiteren Auswertung hinsichtlich der Aerosolpartikel-Zusammensetzung am JFJ ebenso der Niederschlag während des Transportes und die Dauer zwischen der Überströmung potenzieller Partikelquellregionen und der Messung am JFJ berücksichtigt werden sollte. Diese Informationen könnten als eine Art Gewichtung mitberücksichtigt werden. Allerdings wurde eine entsprechende Modifizierung der Trajektorienanalyse im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr umgesetzt.

## 4.5 ANALYSE DER DURCH DEN GESAMTAEROSOLEINLASS GESAMMELTEN AEROSOLPARTIKEL

Dieses Kapitel gibt eine allgemeine Übersicht über die chemischen Komponenten der am Aerosoleinlass beprobten Aerosolpartikel. Unter Zuhilfenahme weiterer Messparameter (wie z.B. Temperatur, Windrichtung, O<sub>3</sub>-, Partikel- und Rußkonzentration) und des HYSPLIT-Trajektorienmodells konnten potenzielle Partikelquellen identifiziert werden.

### 4.5.1 Allgemeine Partikelzusammensetzung

Während der INUIT-JFJ-Kampagne 2017 wurden insgesamt 756.717 Partikelmassenspektren (MS) mit dem ALABAMA am Aerosoleinlass des Sphinx-Observatoriums aufgezeichnet, vorwiegend außerhalb von Wolken. Die aufgezeichneten MS wurden unter Nutzung des in Kapitel 2.2 beschriebenen Fuzzy-c-Means-Clusterings zu 80 initialen Clusterzentren eingruppiert. Dabei konnten 666.830 aller MS einem dieser Cluster zugeordnet werden. Bei 89.887 MS waren die Korrelationen mit den 80 Clustern hingegen so gering, dass diese MS dem sogenannten Restcluster zugeordnet wurden. Der Restcluster enthält somit u.a. mögliche Partikeltypen, die aufgrund ihres geringen Auftretens im Clustering kein anfängliches Clusterzentrum bildeten (Roth, 2014). Der Restcluster wird an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber erwähnt und wurde bei den nachfolgenden Analysen nicht näher untersucht. Analog zur Vorgehensweise von Roth (2014) wurde eine mit 80 vergleichsweise hohe Anzahl an Clustern als Anfangsbedingung für das Clustering gewählt, um so möglichst viele Partikeltypen identifizieren zu können. Nach dem Clustering wurde eine manuelle Begutachtung der Mittelwertspektren der 80 Cluster (im Weiteren als Partikeltypen bezeichnet) durchgeführt und durch ein Verschmelzen ähnlicher Cluster die Gesamtanzahl auf 46 reduziert (die Mittelwert-MS sind im Anhang Kap. B gezeigt). Im Anschluss daran wurden die 46 übrig gebliebenen Partikeltypen auf Abhängigkeiten von den am JFJ gemessenen meteorologischen Parametern (siehe Kap. 4.3), sowie deren zeitlichen Verläufe miteinander verglichen. Dafür wurden die Partikeltypenfraktionen gegen die entsprechenden Parameter, wie Zeit, Durchmesser, Temperatur, Windrichtung, O<sub>3</sub>-, CO-, Radon- und Rußkonzentration aufgetragen. Durch diesen Vergleich konnten mehrere Partikeltypen identifiziert werden, die sich in ihren Abhängigkeiten zu den zuvor genannten Parametern ähnelten und so einer gemeinsamen Luftmassensituation am JFJ zugeordnet werden konnten. Letztendlich ergaben sich so 16 Partikelgruppen mit einem oder mehreren Partikeltypen (siehe Tab. 4.3) deren spezifische Charakteristiken und potenziellen Quellen ausführlich in Kap. 4.5.3 und 4.5.2 beschrieben sind. Die im Folgenden aufgelisteten Ionen mit den dazugehöri-

gen Masse-zu-Ladungsverhältnissen ( $m/z$ ) wurden neben Literaturrecherchen durch die in Kap. 2.3 beschriebene  $m/z$ - $m/z$ -Korrelationsmethode als solche identifiziert.

Partikelgruppen- bezeichnung	Partikelgruppen dominierende Ionen ( $m/z$ )	%	Partikelgruppen- bezeichnung	Partikelgruppen dominierende Ionen ( $m/z$ )	%
BMV 1 (gealtert) <sup>(1)</sup>	K(+39), HSO <sub>4</sub> (-97)	32 (±9,7)	Natrium + Ammoniumsulfat / BMV 2 <sup>(1,9,10,11)</sup>	K(+39), Na(+23), HSO <sub>4</sub> (-97)	1,9 (±0,8)
Ammoniumsulfat / sekundäres Aerosol <sup>(1)</sup>	NH <sub>4</sub> (+18), HSO <sub>4</sub> (-97)	21,8 (±9)	ECOC-PMo	C(+12), C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> /Al(+27), C <sub>3</sub> H (+37), C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> (+39), PO(+47), Mo(92,...,100), C <sub>2-4</sub> (-24,36,48), PO <sub>3</sub> (-79)	1,5 (±3)
OC-Sulfat <sup>(1,2)</sup>	CH <sub>3</sub> CO(+43), C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> /K(+39), NH <sub>4</sub> (+18), HSO <sub>4</sub> (-97)	9,2 (±10)	Meteoritisches Material <sup>(12,13)</sup>	Mg(+24,25,26), Fe(+56), FeO,FeOH(+72,73), Fe(OH) <sub>2</sub> (+90), HSO <sub>4</sub> (-97)	1,2 (±1,1)
Zigarettenrauch (Außenluft) <sup>(3)</sup>	K(+39), C <sub>1-3</sub> (+12,24,36), CN(-26)	8,7 (±12,7)	BioMin-BMV 3 <sup>(1,3,10,11)</sup>	K(+39), Na(+23), C <sub>1-3</sub> (+12,24,36), CN(-26), NO <sub>2</sub> (-46), HSO <sub>4</sub> (-97)	1,1 (±0,7)
EC <sup>(1,4)</sup>	C <sub>1-4</sub> (+12,...,48), K(+39), NH <sub>4</sub> (+18), HSO <sub>4</sub> (-97)	8,2 (±4,7)	Schiffsemissionen / Ölverbrennung <sup>(1,6,14,15)</sup>	V(+51), VO(+67), Na(+23), K(+39), Ca(+40), CaO/Fe(+56), HSO <sub>4</sub> (-97)	1,1 (±0,7)
Nitrat <sup>(1,5)</sup>	NO(+30), K(+39) NO <sub>2</sub> ,NO <sub>3</sub> (-46,62), HSO <sub>4</sub> (-97)	6,9 (±10,3)	BioMin-BMV 4 <sup>(1,3,10,11,16)</sup>	K(+39), Na(+23), CN(-26), CNO(-42), NO <sub>2</sub> (-46), HSO <sub>4</sub> (-97)	0,9 (±0,6)
ECOC-Sulfat <sup>(1,2)</sup>	C <sub>1-3</sub> (+12,24,36), C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (+27), C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> /K(+39), CH <sub>3</sub> CO(+43), HSO <sub>4</sub> (-97)	2,7 (±1,5)	Mineralstaub <sup>(1,3,17,18,19)</sup>	Na(+23), Mg(+24,25,26), Al(+27), K(+39), Ca(+40), Fe(56), O(-16), Cl(-35/37), NO <sub>2</sub> (-46), SiO <sub>2</sub> ,SiO <sub>3</sub> (-60/-76)	0,5 (±0,6)
Gealtertes Seesalz <sup>(1,6,7,8)</sup>	Na(+23), Mg(+24,25,26), K(+39), Ca(+40), Na <sub>2</sub> (+46), Na <sub>2</sub> O,Na <sub>2</sub> OH(+62,63), O(-16), CN(-26), NO <sub>2</sub> ,NO <sub>3</sub> (-46,62)	2 (±2,3)	Dieselabgas <sup>(1,3,20,21)</sup>	C <sub>1-3</sub> (+12,24,36), Si(+28), Ca(+40), C <sub>2</sub> (-24)	0,3 (±2,1)

**Tabelle 4.3:** Die 16 am Aerosoleinlass gefundenen Partikelgruppen, die dominierenden Ionen ihrer Mittelwertspektren, dem  $m/z$ -Verhältnis, ihre Partikelanzahlfraktion und Standardabweichung (atmosphärische Variation) und einem Farbcode für die weitere Analyse. Bezogen auf den Zeitraum konstanter Einstellungen, vom 10.02. bis zum 22.02.17 (siehe Kap. 4.5.1), ohne Berücksichtigung des Restclusters ( $\sim 12\%$  aller gemessenen Partikel). Die Referenzen dienen zur Bestimmung der Partikelgruppenbezeichnung und potenzieller Quellen. Partikelgruppen für die keine eindeutige Zuordnung zu potenziellen Quellen möglich war besitzen mehrere Bezeichnungen. Referenzen: 1) Tomasi und Lupi (2016), 2) Gunsch et al. (2018), 3) Schmidt (2016), 4) Gunsch et al. (2017), 5) Dall'Osto et al. (2009), 6) Giorio et al. (2012), 7) Sierau et al. (2014), 8) Murphy et al. (2019), 9) Kolaitis et al. (1989), 10) Zauscher et al. (2013), 11) Silva et al. (1999), 12) Murphy et al. (2014), 13) Schneider et al. (2021), 14) Healy et al. (2010), 15) Dall'Osto et al. (2016), 16) Corbin et al. (2012), 17) Dall'Osto et al. (2010), 18) Dall'Osto et al. (2013), 19) Gallavardin et al. (2008), 20) Dall'Osto und Harrison (2012), 21) Roth (2014). Abkürzungen: BMV – Biomasseverbrennung, OC-Organischer Kohlenstoff, EC-Elementarer Kohlenstoff, BioMin – Biologisch/Mineralisch.

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Bezeichnung der Partikelgruppen auf den dominierenden Ionensignalen der Massenspektren basiert und somit keine absolute Zuordnung zu einem reinen Partikeltypen darstellt

(vergleichbares gilt auch für die IPR-Analysen in Kapitel 4.7, für die ebenfalls das Fuzzy-c-Means-Clusterings angewandt wurde).

Die 16 Partikelgruppen sind für die weiteren Analysen von Kapitel 4.5 als intervallbezogene Partikelanzahlfraktionen gegen die auf Basis der Messwerte bestimmten Intervalle eines Referenzparameters aufgetragen, wobei die Anzahl und Breite der Intervalle in Abhängigkeit der maximalen und minimalen Messwerte des Referenzparameters variieren. Die Partikelanzahlfraktion ergibt sich aus dem Verhältnis der pro Intervall vorhandenen Partikelanzahl einer Partikelgruppe zu der im selben Intervall vorhandenen Gesamtanzahl aller Partikel, so dass die Summe der Fraktionen aller Partikelgruppen pro Intervall eins ergibt. Die Unsicherheit der Partikelanzahlfraktion wird auf Basis der Binomialstatistik bestimmt (siehe Anhang Kap. A.14.3 und Köllner (2020)). Die Zuordnung eines mit dem ALABAMA analysierten Partikels zu einem Intervall eines Referenzparameters erfolgte mittels des ALABAMA-Zeitstempels der Partikel und des zeitlich am nächsten liegenden Referenzmesswertes. Zeitliche Auflösung der Referenzparameter pro:

- 1 h: O<sub>3</sub>- und Radon-Konzentration.
- 10 min: Temperatur, Windrichtung, langwellige Einstrahlung, CO-Konzentration.
- 1 min: Aerosolmassenkonzentration von Organik, Nitrat und Sulfat (AMS), Rußkonzentration (MAAP).
- 1 sec: Partikelanzahlkonzentration (CPC).

#### 4.5.2 *Partikelgruppencharakteristik und Identifizierung potenzieller Quellen in der planetaren Grenzschicht und der freien Troposphäre*

Im Nachfolgenden werden die Charakteristiken der einzelnen Partikelgruppen beschrieben und ihre potenziellen Partikelquellen diskutiert. Die in diesem Kapitel beschriebenen Partikelgruppen (13 von insgesamt 16) sind durch Ferntransport oder sekundäre Bildungsprozesse in der freien Troposphäre charakterisiert und konnten nicht auf lokale Quellen zurückgeführt werden:

##### Partikelgruppe BMV 1 (gealtert)

Die Partikelgruppe BMV Typ 1 stellt mit ca. 32 % die größte Partikelanzahlfraktion der analysierten Partikel während der INUIT-JFJ-Kampagne dar. Die Mittelwertspektren dieser Gruppe werden im Wesentlichen durch zwei Ionensignale dominiert, dem von Kalium bei  $m/z +39$  und dem von Sulfat bei  $m/z -97$

(siehe Tab. 4.3). Neben diesen beiden Ionen gibt es noch andere Ionensignale, die zwar weniger intensiv sind, aber ähnlich häufig in den Massenspektren dieser Partikelgruppe vorlagen. So konnten vermehrt Ionen beobachtet werden, die auf  $\text{KO}(+55)$ ,  $\text{KOH}(+56)$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4(+99)$ ,  $\text{K}_2\text{HSO}_4(+175)$ ,  $\text{HSO}_3(-81)$ ,  $\text{HSO}_4\text{SO}_3(-177)$  und  $\text{H}(\text{HSO}_4)_2/\text{NH}_4\text{HSO}_4\text{SO}_3(-195)$  schließen lassen. Des Weiteren besitzen die Massenspektren aus dieser Partikelgruppe Anzeichen von Kohlenwasserstoffen bzw. oxidierten Kohlenwasserstoffen, wie  $\text{CH}_3(+15)$ ,  $\text{H}_3\text{O}(+19)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3(+27)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5(+29)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6(+30)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_7(+31)$ ,  $\text{C}_3\text{H}(+37)$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}(+43)$ , die im Nachfolgenden unter der Abkürzung OC zusammengefasst sind, sowie Spuren von  $\text{NH}_4(+18)$  und  $\text{CN}(-26)$ . Insbesondere das dominierende Kaliumsignal in den Spektren ist ein Indiz für Biomasseverbrennung als Quelle dieser Partikelgruppe (Silva et al., 1999; Hudson et al., 2004; Pratt et al., 2010; Köllner, 2020). Bei Biomasseverbrennungen werden neben Ruß u.a. Kaliumsalze (wie z.B.  $\text{KCl}$ ) emittiert, die mit zunehmender atmosphärischer Prozessierung (chemische Alterung) in  $\text{K}_2\text{SO}_4$  umgewandelt werden (Tomasi und Lupi, 2016). Die an der Prozessierung beteiligte Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) besitzt einen sehr niedrigen Dampfdruck und kann daher zur Partikelneubildung beitragen oder auf Partikeloberflächen wie bspw. aus Biomasseverbrennungen kondensieren (siehe Kap. 1.2.1). Mit Schwefeldioxid wird auch ein Vorläufergas von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  direkt bei der Biomasseverbrennung in die Atmosphäre ausgestoßen (Tomasi und Lupi, 2016). Studien von Pratt et al. (2010) beschreiben, dass  $\sim 95\%$  der von ihnen aus Biomasseverbrennung analysierten Partikel ein Sulfatsignal bei  $m/z$  -97 aufwiesen. Dieselben Studien zeigen, dass in etwa  $58\%$  bzw.  $60\%$  der Partikelspektren Signale von  $\text{NH}_4(+18)$  bzw.  $\text{H}(\text{HSO}_4)_2(-195)$  identifiziert werden konnten, sowie dass das Ion  $\text{K}_2\text{HSO}_4(+175)$  ein typischer Marker für diesen Partikeltyp ist (Pratt et al., 2010). Auch die OC-Signale sind gemäß Silva et al. (1999) typisch für Partikel aus Biomasseverbrennungen. Die Partikelanzahlfraktion dieser Partikelgruppe war im Gegensatz zu einigen anderen Partikelgruppen in der zweiten Kampagnen-Hälfte weniger variabel, wohingegen in der ersten Hälfte der Kampagne der Anteil dieser Partikelgruppe deutlich überschätzt worden sein dürfte (siehe Kap. 4.5.4). Eine relativ konstante Partikelanzahlfraktion deutet darauf hin, dass aus Biomasseverbrennungen emittierte Partikel während dieser Jahreszeit und unter den vorherrschenden Bedingungen einen recht konstanten Anteil der atmosphärischen Partikel in der unteren freien Troposphäre ausmachen, was durch Messungen von Hudson et al. (2004) und Schill et al. (2020) gestützt wird, die etwa ein Drittel aller Partikel in der freien Troposphäre über Nordamerika und  $40\%$  –  $60\%$  über dem Atlantik in einer Höhe zwischen  $3000\text{ m}$  und  $4000\text{ m}$  auf Biomasseverbrennungen zurückführen. Insbesondere die Ergebnisse von Schill et al. (2020) sind in diesem Zusammenhang bemerkenswert, da deren Messungen im Januar bzw. Februar 2017 und somit parallel zu denen der INUIT-JFJ-Kampagne 2017 durchgeführt

wurden. Die Annahme einer recht konstanten Partikelgruppe BMV 1 während der INUIT-JFJ-Kampagne wird ebenso durch die Trajektorienanalysen in Kap. 4.5.5.3 gestützt, die weder positive noch negative Zusammenhänge mit Luftmassenferntransporten ergaben.

#### Ammoniumsulfat / sekundäre Aerosolpartikel

Diese Partikelgruppe stellte mit etwa 22 % die zweitgrößte Partikelanzahlfraktion während des INUIT-JFJ-Kampagnenzeitraums dar. Die Massenspektren dieser Partikelgruppe besitzen hohe Signale, die vor allem auf Ammonium- und Sulfationen schließen lassen (siehe Tab. 4.3). Zudem traten in den Massenspektren häufig potenzielle Spuren von OC, EC, sowie von verschiedenen Stickstoff- und Schwefelverbindungen auf, wie z.B.  $\text{NH}_3(+17)$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}(+58)$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(+59)$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4(+99)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{SO}_4(-155)$ ,  $\text{HSO}_4\text{SO}_3(-177)$ ,  $\text{H}(\text{HSO}_4)_2/\text{NH}_4\text{HSO}_4\text{SO}_3(-195)$ . Partikel dieser Gruppe dürften, aufgrund der dominierenden und überwiegend auf Stickstoff- und Schwefelverbindungen deutenden Ionensignale, vor allem auf sekundäre Bildungsprozesse (gas-to-particle conversion) zurückzuführen sein, die zum Teil als Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  vorliegen. Das für die Bildung von Ammoniumsulfat bedeutsame Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) stammt, wie in Kapitel 1.2.1 beschrieben, vor allem aus dem Düngemiteleinsatz auf landwirtschaftlichen Nutzflächen. Ein Vergleich mit Rückwärts-trajektorienberechnungen lässt keinen Zusammenhang zwischen dieser Partikelgruppe und der Aufenthaltsdauer der Luftmassen über landwirtschaftlichen Nutzflächen erkennen (siehe Abb. 4.16). Es scheint eher so, dass diese Partikelgruppe eine relativ konstante Anzahlfraktion über die Kampagnendauer hinweg am JFJ besaß. Unter der Annahme sekundärer Partikelbildung sind unterschiedliche atmosphärische Transportprozesse im Vergleich zu primär emittierten Partikeln zu erwarten, auch wenn die Ammoniak-Emissionen aus Düngemitteln unter anderem von den vorherrschenden Windgeschwindigkeiten über den Nutzflächen abhängig sind (Behera et al., 2013).

#### OC-Sulfat-Gruppe

Für diese Partikelgruppe charakteristisch sind neben den hohen Signalintensitäten von  $\text{CH}_3\text{CO}(+43)$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3/\text{K}(+39)$ ,  $\text{NH}_4(+18)$ ,  $\text{HSO}_4(-97)$  eine Reihe weiterer Signale, die auf oxidierte Kohlenwasserstoffe, wie  $\text{CH}_3\text{OCH}_2(+45)$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5(+53)$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}/\text{C}_4\text{H}_7(+55)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}(+57)$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(+59)$ , Sulfatverbindungen wie  $\text{HSO}_2(+65)$ ,  $\text{HSO}_3(+81)$ ,  $\text{H}_3\text{SO}_4(+99)$ ,  $\text{SO}_3(-80)$ ,  $\text{HSO}_3(-81)$ ,  $\text{HSO}_4\text{SO}_3/\text{CH}_3(\text{HSO}_3)_2(-177)$ ,  $\text{H}(\text{HSO}_4)_2/\text{NH}_4\text{HSO}_4\text{SO}_3(-195)$  und Organosulfate wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_4(-141)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{SO}_4(-155)$  hindeuten. Insbesondere die positiven Sulfationen sind ein im Vergleich zu den anderen Partikelgruppen cha-

rakteristisches Merkmal dieser Gruppe. Potenzielle Quellen dieser Partikelgruppe sind u.a. primäre Fahrzeugemissionen (Toner et al., 2008) oder sekundäre Bildungsprozesse, die in sekundären organischen Aerosolpartikeln resultieren (SOA; Pratt und Prather (2009), Gansch et al. (2018)). Die Vorläufergase die zur SOA-Bildung beitragen, wie flüchtige organische Verbindungen (VOCs), entstammen wiederum aus natürlichen (z.B. von Pflanzen) und anthropogenen Quellen (z.B. Motorenabgase; Tomasi und Lupi (2016)). Trajektorienimulationen für die INUIT-JFJ-Messungen lassen eher auf SOA schließen, da diese Partikelgruppe mit Luftmassen einherging (18.02.-20.02.17), die sich vorwiegend in der freien Troposphäre zwischen 3000 m und 6000 m Höhe aufhielten, bevor diese am Jungfrauoch ankamen (siehe Abb. 4.7). Tsigaridis und Kanakidou (2003) haben gezeigt, dass ein wesentlicher Anteil des SOA in der freien Troposphäre gebildet wird, da die niedrigen Temperaturen zu einer verstärkten Kondensation beitragen (Kanakidou et al., 2005). In Kanakidou et al. (2005) ist außerdem das druckabhängige Verhältnis der SOA-Konzentration zur Gesamtkonzentration organischer Aerosolpartikel aufgetragen, wobei der SOA-Anteil mit abnehmendem Druck innerhalb der Troposphäre ansteigt. Des Weiteren nimmt dieses Verhältnis und somit der SOA-Anteil von den mittleren Breiten bis hin zu den Polen tendenziell zu. Interessanterweise ist der Zeitraum vom 18.02.-20.02.17 auch derjenige mit dem höchsten Anteil an Trajektorienpunkten pro 3 Stunden, die nördlicher als 50°N lagen (siehe Abb. 4.7). Da sich dieser Zeitraum zudem mit dem vermehrten Auftreten der Partikelgruppe Meteoritenfragmente und erhöhten O<sub>3</sub>-Konzentrationen deckt (Schneider et al., 2021), ist davon auszugehen, dass die Luftmassen auf dem Weg zum JFJ troposphärische Regionen mit einer erhöhten stratosphärischen Einmischung passierten. Dabei dürfte insbesondere dem O<sub>3</sub> über die Ozonolyse ein wichtiger Beitrag zur Bildung von sekundären organischen Aerosolen (Kanakidou et al., 2005) und folglich auch für die Partikelbildung der OC-Sulfat-Gruppe zukommen. Ein weiterer Aspekt, der für Luftmassen aus höhergelegenen troposphärischen Regionen spricht, sind vorläufige Ergebnisse der Flugzeugkampagne CAFE-Africa (2018), bei der ebenfalls mit dem ALABAMA gemessen wurde. Während CAFE-Africa konnte ein der OC-Sulfat-Gruppe vergleichbarer Partikeltyp beobachtet werden, der zwischen 10°S und 30°N die Partikelanzahlfraktion der oberen Troposphäre (8000 m - 14000 m) mit 60 % - 80 % dominierte. Weiterhin zeigen flugzeugbasierte AMS-Messungen über dem Amazonasgebiet, dass für Luftmassen zwischen etwa 4000 m und 8000 m Höhe geringere Aerosolmassenkonzentrationen zu erwarten sind, als es für Luftmassen unterhalb von 4000 m der Fall ist (Schulz et al., 2018). Da die ALABAMA-Partikelgruppen OC-Sulfat und Meteoritisches Material ihre größte Partikelanzahlfraktion bei vergleichsweise niedrigen AMS-Massenkonzentrationen von Sulfat, Organik und Nitrat (siehe Abb. 4.14 a bis c) besaßen, wäre dies ein weiterer Anhaltspunkt für

die Herkunft der Luftmassen aus höheren Bereichen der Troposphäre. Einem erhöhten stratosphärischen Einfluss entgegen steht die Beobachtung, dass die Anzahlfraktion der OC-Sulfat-Gruppe mit zunehmender Radon-Konzentration ansteigt (siehe Abb. 4.15), was eher auf einen erhöhten Grenzschichteinfluss schließen lässt. Inwieweit das Anströmungsprofil der Luftmassen direkt vor dem Erreichen des JFJ während dieser Zeit zu einer erhöhten Radon-Konzentration beitrug, kann nicht abschließend beurteilt werden. Die Studien von Balzani Lööv et al. (2008) zeigen, dass während ihres Betrachtungszeitraums die Mehrheit der stratosphärisch beeinflussten Luftmassen vor dem Erreichen des JFJs durch eine Einmischung von europäischer Grenzschichtluft charakterisiert waren. Weiterhin kann anhand der Massenspektren dieser Partikelgruppe nicht beurteilt werden, inwiefern der organische Anteil in den Spektren aus natürlichen oder anthropogenen Quellen entstammt und ob die sekundären organischen Substanzen wie bei Pratt und Prather (2009) Partikel aus Biomasseverbrennung maskieren.

### EC-Gruppe

Partikelspektren dieser Gruppe sind von Signalen wie  $C_{1-4}(+12, \dots, 48)$ , die kennzeichnend sind für elementaren Kohlenstoff, sowie von  $K(+39)$ ,  $NH_4(+18)$  und  $HSO_4(-97)$  geprägt. Weitere häufige Signale geringerer Intensität werden als  $NH_3(+17)$ ,  $C_2H_3(+27)$ ,  $C_2H_5/CHO(+29)$ ,  $C_3H(+37)$ ,  $CH_3CO(+43)$ ,  $C_{2-4}(-24, 36, 48)$  gedeutet. Elementarer Kohlenstoff und seine typischen Kohlenstoffketten ( $C_n^+$ ,  $C_n^-$ ) in den Massenspektren dienen als ein Indikator für Ruß (Ferge et al., 2006; Buseck et al., 2012)<sup>9</sup>, welcher die primär emittierten Partikel aus Verbrennungsprozessen repräsentiert (Tomasi und Lupi, 2016). Dabei dürften Partikel aus der EC-Gruppe vor allem auf Ferntransporte zurückzuführen sein, da ihr zeitlicher Trend dem der Gruppe Mineralstaub ähnelt, welche anhand der Trajektorienanalysen auf Quellen in Nordwest Afrika zurückgeführt werden konnten. Afrika zählt zu den größten Quellregionen von OC und EC weltweit (Kanakidou et al., 2005). Dennoch erscheint es erstaunlich, dass sich bei Messungen in Zentraleuropa EC-haltige Partikel auf Luftmassentransporte aus Afrika zurückführen lassen, zumal Verbrennungsprozesse kein Merkmal eines einzigen Kontinents sind. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass die INUIT-JFJ-Messungen überwiegenden in der freien Troposphäre stattfanden (siehe Kap. 4.3), wodurch die europäischen Emissionen aus Verbrennungsprozessen nur bedingt Einfluss auf die Messungen am JFJ hatten. Des Weiteren können unterschiedliche Verbrennungsprozesse dafür verantwortlich sein, dass diese Partikel im Zusammenhang mit Luftmassen aus Afrika beobachtet wer-

<sup>9</sup> im Diskussionsteil von Buseck et al. (2012): [www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/C7311/2012/](http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/C7311/2012/)

den. Hier sind insbesondere die großflächigen Busch- und Waldbrände zu erwähnen, die im Januar und Februar 2017 in der Sahelzone wüteten<sup>10</sup>, wohingegen es im selben Zeitraum in Europa nahezu keine großflächigen Feuer gab. Vegetationsfeuer gelten als eine mögliche Quelle für Rußemissionen (Tomasi und Lupi, 2016), sind aber insbesondere für die Partikel der BMV-Gruppen bedeutsam. Ein Zusammenhang zwischen der EC-Gruppe und den Partikelgruppen BioMin-BMV 3 und BioMin-BMV 4 ergibt sich insofern, dass alle drei Partikelgruppen eine erhöhte Korrelation mit Luftmassen aus Nordafrika besaßen und mit den dort befindlichen Wüstengebieten (LBK „karge Vegetation“; siehe Kap. 4.5.5.3). Allerdings kann anhand der Trajektorienanalysen keine eindeutige Zuordnung der Luftmassen zu den Vegetationsfeuern hergestellt werden, da die Trajektorien deutlich nördlicher verliefen als die damaligen Vegetationsfeuer in der Sahelzone. Davon abgesehen ist bei einem Teil der am JFJ beobachteten Partikel aus der EC-Gruppe eine interne Mischung mit Kalium (m/z +39) und Sulfat (m/z -97) erkennbar (Abb. B.9), welche wiederum ein Zeichen von Biomasseverbrennung sind. Im Gegensatz dazu, ist kein Zusammenhang zwischen der Herkunft der Partikel aus der EC-Gruppe und denen aus den Partikelgruppen BMV 1 und Natrium + Ammoniumsulfat / BMV 2 erkennbar, was daran liegen kann, dass die Partikel aus den beiden zuletzt genannten BMV-Gruppen womöglich deutlich längere Aufenthaltszeiten besaßen haben als die der EC-Gruppe oder die Partikel aus anderen Quellen resultieren.

### Nitrat-Gruppe

Die Massenspektren dieser Gruppe sind im Wesentlichen von Nitratsignalen wie  $\text{NO} (+30)$ ,  $\text{NO}_2 (-46)$  und  $\text{NO}_3 (-62)$  und zusätzlich von  $\text{K} (+39)$  und  $\text{HSO}_4 (-97)$  dominiert. Zudem deuten die häufig in den Spektren vorhandenen Signale geringerer Intensitäten auf weitere Stickstoffverbindungen hin, wie  $\text{NO}_2 / (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 (+46)$ ,  $\text{K}_2\text{NO}_2 (+124)$ ,  $\text{K}_2\text{NO}_3 (+140)$  und  $\text{H}(\text{NO}_3)_2 (-125)$ . Außerdem sind die als  $\text{OC}$ ,  $\text{C}_{1-3} (+12, 24, 36)$ ,  $\text{NH}_3 (+17)$ ,  $\text{NH}_4 (+18)$ ,  $\text{O} (-16)$ ,  $\text{OH} (-17)$ ,  $\text{C}_2 (-24)$ ,  $\text{C}_2\text{H} (-25)$ ,  $\text{CN} (-26)$ ,  $\text{O}_2 (-32)$ ,  $\text{CNO} (-42)$ ,  $\text{CHO}_2 (-45)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 (-59)$ ,  $\text{C}_2\text{HO}_3 / \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 (-73)$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4 (-89)$  und  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3 (-111)$  interpretierten Ionen für Massenspektren dieser Gruppe charakteristisch. Mit etwa 7% gehörte die Nitrat-Gruppe zu den zahlenmäßig stärkeren Fraktionen während des Kampagnenzeitraums, allerdings mit einer erheblichen zeitlichen Variabilität. So stieg die Partikelanzahlfraktion der Nitrat-Gruppe beispielsweise am 19.02.17 innerhalb eines Tages von etwa 1% auf über 50% an, wobei die höchste Anzahlfraktion an diesem Tag während einer Wolkenphase am JFJ erreicht wurde. Studien haben gezeigt, dass Wolkentropfenresiduen einen erhöhten Ni-

<sup>10</sup> [https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MOD14A1\\_M\\_FIRE](https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MOD14A1_M_FIRE), zuletzt abgerufen am 03.12.2021

tratanteil besitzen, was auf eine verstärkte Aufnahme von Salpetersäure in den Wolkenröpfchen zurückgeführt wird (Hayden et al., 2008; Tomasi und Lupi, 2016; Roth et al., 2016). Weiterhin zeigen die INUIT-JFJ-Messungen für die Nitrat-Gruppe nur einen leichten tagesabhängigen Trend mit einem Maximum zwischen 23:00 und 24:00 an (siehe Abb. 4.9). Die Bildung von Nitrat hängt neben der verfügbaren Menge an Ammoniak und Salpetersäure, sowie der vorhandenen Wassermenge in der Partikelphase auch von der umgebenden Temperatur ab. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht aus Kondensation und Verdunstung, so dass der Nitratanteil in der Partikelphase zunimmt (Hock et al., 2008; Dall’Osto et al., 2009; Tomasi und Lupi, 2016). Die Messdaten der INUIT-JFJ-Kampagne bestätigen die Studien von Hock et al. (2008) und Dall’Osto et al. (2009), da mit abnehmender Temperatur die Partikelanzahlfraktion der Nitrat-Gruppe tendenziell zunahm (siehe Abb. 4.15). Gleichzeitig stieg mit der Zunahme des Nitratanteils in der Partikelanzahlfraktion die Nitrat-Massenkonzentration am AMS an (siehe Abb. 4.14 c). Was zur Variabilität in der Partikelanzahlfraktion der Nitrat-Gruppe während der INUIT-JFJ-Kampagne beigetragen haben dürfte ist, dass ein Großteil der Vorläufergase überwiegend in der bodennahen Grenzschicht emittiert wird und dort bereits weiterreagieren kann, weshalb erhöhte Nitrat-Massenkonzentrationen im Zusammenhang mit vertikalen Transportprozessen von Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht stehen (Fröhlich et al., 2015). So zeigen die Trajektorienanalysen, dass die höchste Partikelanzahlfraktion der Nitrat-Gruppe in den Zeiträumen auftrat, in denen die Luftmassen möglichst lange in niedriger Höhe über die Erdoberfläche hinweg strömten (siehe Abb. 4.16). Dies zeigt sich für die LBK „Wald“, „Ackerland“ und „urbane Siedlungen“, die in diesem Fall allesamt überströmt wurden. Lange Aufenthaltsdauern über natürlichen Quellen wie Wüsten und Ozeanen zeigen keinen vergleichbaren Anstieg des Nitratanteils, auch wenn weitere Bildungswege von Nitrat über die Reaktion von  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NaCl}$  (z.B. von Seesalzpartikeln) bzw. mit  $\text{CaCO}_3$  (z.B. von Mineralstaubpartikeln) existieren (Laskin et al., 2005; Dall’Osto et al., 2009).

### ECOC-Sulfat-Gruppe

Wie die Gruppenbezeichnung bereits erahnen lässt, sind die Massenspektren dieser Gruppe von EC- und OC-Signalen dominiert, im Folgenden als  $\text{C}_{1-3}(+12,24,36)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3(+27)$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3/\text{K}(+39)$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}(+43)$ ,  $\text{HSO}_4(-97)$  interpretiert. Hinzu kommen typische Signale geringer Intensitäten, wie OC,  $\text{C}_4(+48)$ ,  $\text{NH}_3(+17)$ ,  $\text{NH}_4(+18)$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2(+45)$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5(+53)$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}/\text{C}_4\text{H}_7$

(+55), CN(-26), NO<sub>2</sub>(-46). Eine potenzielle Quelle von ECOC-Partikeln wurde in Verkehrsemissionen gefunden (Gunsch et al., 2018; Pratt und Prather, 2009). Ein Indiz, dass diese Partikelgruppe in einem Zusammenhang mit Verkehrsemissionen bringt, ist der gemeinsame Anstieg der Partikelanzahlfraktion der ECOC-Sulfat-Gruppe mit der Nitrat-Massenkonzentration während der INUIT-JFJ-Kampagne (siehe Abb. 4.14 c), da Nitrat auf einen verstärkten Einfluss von Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht und somit auch auf Verkehrsemissionen deutet. Anders als bei der Nitrat-Gruppe zeigen die Trajektorienanalysen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Partikelanzahlfraktion der ECOC-Sulfat-Gruppe und der Aufenthaltsdauer der Trajektorien über urbanen Gebieten, obgleich Verkehrsemissionen nicht nur auf urbane Gebiete beschränkt sind. Auch konnte kein Zusammenhang zwischen der ECOC-Sulfat-Gruppe und der als Dieselabgas klassifizierten Gruppe festgestellt werden, wobei die Partikelgruppe Dieselabgas nur während einer kurzen Periode und zudem in Wolken beobachtet werden konnte. Da die Gegenargumente der anfänglichen Zuordnung der Partikelgruppe ebenso wenig eindeutig sind, werden weiterhin Verkehrsemissionen als die potenzielle Quelle der ECOC-Sulfat-Gruppe betrachtet.

#### Gealtertes Seesalz

Massenspektren dieser Partikelgruppe sind dominiert von Ionensignalen die als Na(+23), Mg(+24,25,26), K(+39), Ca(+40), Na<sub>2</sub>(+46), Na<sub>2</sub>O(+62), Na<sub>2</sub>OH(+63), O(-16), CN(-26), NO<sub>2</sub>(-46), NO<sub>3</sub>(-62) interpretiert werden. Hinzu kommen häufig auftretende Ionen die auf CaO(+56), K<sub>2</sub>(+78), Sr(+88), Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>(+165), OH(-17), O<sub>2</sub>(-32), CNO(-42), SO(-48), SO<sub>3</sub>(-80), NaSO<sub>4</sub>(-119) deuten und somit auf atmosphärisch prozessiertes Seesalz. Atmosphärisch prozessierte Seesalzpartikel enthalten im Vergleich zu frisch gebildeten Seesalzpartikeln vor allem Natrium, Nitrat und Sulfat, anstelle von Natrium und Chlor (Sierau et al., 2014; Murphy et al., 2019). Hierfür verantwortlich ist u.a. die Reaktion von NaCl mit HNO<sub>3</sub>, bei der es zu einem Austausch von Chlor durch Nitrat kommt (Dall'Osto et al., 2006). Ein Partikeltyp, der auf frisches, unprozessiertes Seesalz schließen lässt, konnte am Aerosoleinlass nicht beobachtet werden und ist aufgrund der zentralen Lage des Jungfraujochs in Europa nicht unbedingt zu erwarten gewesen. Auch wenn die Ozean/Meere, aufgrund der vielfältigen Beobachtungen ähnlicher Massenspektren in marinen Regionen (z.B. Sierau et al., 2014; Köllner et al., 2017; Murphy et al., 2019), als wahrscheinliche Quelle für diese Partikelgruppe gelten, sind andere Quellen wie beispielsweise ausgetrocknete Salzseen in Wüsten als Ursprung dieser Gruppe nicht ausgeschlossen (Prospero, 2002). Das könnte für die parallele Zunahme der Anzahlfraktion der Seesalz-Gruppe und Mineralstaub-Gruppe im Zeitraum vom 14.02.17 bis zum

17.02.17 ursächlich sein und ebenso für die erhöhte Korrelation der Seesalz-Gruppe mit der Trajektorien-LBK „karge Vegetation“ (siehe Abb. 4.16). Eine eindeutige Zuordnung ist allerdings nicht möglich, da die Luftmassen vor der Detektion am Jungfraujoch das Mittelmeer passiert haben und somit Seesalzpartikel von dort hätten aufnehmen können. Unter der Annahme, dass die Ozeane als Hauptquelle dieser Partikelgruppe betrachtet werden können, erscheint die während der INUIT-JFJ-Kampagne beobachtete Partikelanzahlfraktion von etwa 2 % als vergleichsweise gering. Ursächlich hierfür könnten u.a. der größere Anteil an großen Partikeln in dieser Gruppe sein, die beim Transport zum JFJ stärkere Sedimentation erfahren. Dies würde zu den Beobachtungen von Murphy et al. (2019) passen, die mit flugzeuggestützten Messungen eine erhebliche Abnahme in der Massenkonzentration von Seesalz mit zunehmender Höhe beobachten konnten. So nahm die Massenkonzentration von Seesalz bei 50°N bis zu einer Höhe von etwa 3500 m auf etwa 1 % - 10 % ab, im Vergleich zur Seesalz-Massenkonzentration von etwa 1-2  $\mu\text{g m}^{-3}$  in Meeresoberflächennähe. Eine weitere Auffälligkeit die sich aus den Trajektorienanalysen ergibt ist, dass nach längeren erdbodennahen Aufenthalten der Luftmassen über marinen Oberflächen vermehrt Wolken am Jungfraujoch vorherrschten, was womöglich darauf zurückgeführt werden kann, dass Seesalzpartikel als gute Wolkenkondensationskeime (CCNs - Cloud Condensation Nuclei) fungieren. Des Weiteren könnten sekundäre Substanzen, die auf der Oberfläche der Seesalzpartikel kondensieren, zu einer Maskierung der primären Partikel beim Ablationsprozess in einem Massenspektrometer und somit zu einer Unterschätzung der Partikelanzahlfraktion der Seesalz-Gruppe führen (Hatch et al., 2014).

#### Partikelgruppe Natrium + Ammoniumsulfat / BMV 2

Ähnlich der Partikelgruppe BMV 1 werden die Massenspektren dieser Partikelgruppe von Kalium ( $m/z +39$ ) und Sulfat ( $m/z -97$ ) dominiert, aber im Gegensatz zur Partikelgruppe BMV 1 ist mit  $\text{Na}(+23)$  eine weitere Substanz charakteristisch für diese Partikelgruppe (siehe Tab. 4.3). Hinzukommen weitere Ionen, die als OC, EC,  $\text{H}_3(+17)$ ,  $\text{NH}_4(+18)$ ,  $\text{KO}(+55)$ ,  $\text{KOH}(+56)$ ,  $\text{O}(-16)$ ,  $\text{OH}(-17)$ ,  $\text{C}_2(-24)$ ,  $\text{C}_2\text{H}(25)$ ,  $\text{CN}(-26)$ ,  $\text{O}_2(-32)$ ,  $\text{CNO}(-42)$ ,  $\text{CHO}_2(-45)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2(-59)$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2(-71)$ ,  $\text{C}_2\text{HO}_3/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2(-73)$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4(-89)$ ,  $\text{HSO}_4(-97)$ ,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3(-111)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{SO}_4(-155)$ ,  $\text{HSO}_4\text{SO}_3(-177)$ ,  $\text{H}(\text{HSO}_4)_2/\text{NH}_4\text{HSO}_4\text{SO}_3(-195)$  angenommen werden können. Anhand der in den Spektren vorzufindenden  $m/z$ -Signale dürfte auch diese Partikelgruppe auf Biomasseverbrennungen zurückzuführen sein, auch wenn  $\text{Na}(+23)$  als weitere Substanz zu den charakteristischen Ionen der Spektren gehört. In Hudson et al. (2004) wird bereits über die Diskrepanz der Partikelzusammensetzung aus unterschiedlichen Biomasseverbrennungsquellen und der beobachteten Anwesen- bzw. Ab-

wesenheit von Natriumsignalen berichtet. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die variablen Natriumsignale mit der Art der verbrannten Biomasse und den Verbrennungsbedingungen im Zusammenhang stehen (Hudson et al., 2004). Interessanterweise zeigen gerade die Biomasseemissionen in unmittelbarer Nähe zum Pazifik erhöhte Natriumsignale (Silva et al., 1999; Hudson et al., 2004), wohingegen die Emissionen aus kontinentalen Regionen wie Utah keine Natriumsignale aufwiesen (Hudson et al., 2004). Ob es allerdings tatsächlich einen Zusammenhang zwischen der Nähe zu marinen Gebieten und den Natriumsignalen gibt, ist nicht bewiesen. Ein weiteres Indiz dafür, dass Biomasseverbrennung als Quelle dieser Partikelgruppe in Frage kommt, sind Übereinstimmungen mit den Beobachtungen von Pratt et al. (2010) und Silva et al. (1999) in Form von  $\text{CHO}_2$ (-45),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (-59),  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$ (-71),  $\text{HC}_2\text{O}_4$ (-89), welche auf Levoglucosan (-45,-59,-71) und Oxalsäure (-89) hindeuten. Beide Substanzen konnten in Verbindung mit Messungen gealterter Partikel aus Biomasseverbrennungen in Zusammenhang gebracht werden (Pratt et al., 2010). Wenngleich Levoglucosan mit zunehmender chemischer Alterung abgebaut wird und somit nur eine relativ kurze atmosphärische Lebensdauer von einigen Stunden bis zu wenigen Tagen besitzt (Hennigan et al., 2010), können frisch emittierte Partikel aus Biomasseverbrennung bis zu etwa 40 % Levoglucosan-Marker in Form von  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$ (-71) und etwa 60 % den Oxalsäure-Marker  $\text{HC}_2\text{O}_4$ (-89) besitzen (Pratt et al., 2011). Dass die zuvor genannten Ionen-Marker für Levoglucosan nicht einzig auf Biomasseverbrennungen zurückzuführen sind, konnte in eigenen Labormessungen bei der Ablation von Zellulose beobachtet werden (Hiranuma et al., 2019). Von daher sind die Ionen-Marker für Levoglucosan nur als ein weiteres, unterstützendes Kriterium bei der Interpretation dieser Partikelgruppe als BMV zu verstehen.

### Meteoritisches Material

Charakteristisch für Massenspektren dieser Partikelgruppe ist die Ionenkombination aus  $\text{Mg}$ (+24,25,26),  $\text{Fe}$ (+56),  $\text{FeO}$ (+72),  $\text{FeOH}$ (+73),  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (+90) und  $\text{HSO}_4$ (-97). Zusätzlich treten Signale auf, die als  $\text{OC}$ ,  $\text{C}_{1-4}$ (+12,...,48),  $\text{NH}_3$ (+17),  $\text{NH}_4$ (+18),  $\text{HSO}_2$ (+65),  $\text{HSO}_3$ (+81),  $\text{H}_3\text{SO}_4$ (+99),  $\text{SO}_3$ (-80),  $\text{HSO}_3$ (-81),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ (-155),  $\text{HSO}_4(\text{H}_2\text{O})$ (-115),  $\text{HSO}_4\text{SO}_3 / \text{CH}_3(\text{HSO}_3)_2$ (-177),  $\text{H}(\text{HSO}_4)_2 / \text{NH}_4\text{HSO}_4\text{SO}_3$ (-195) gedeutet werden. Messungen von Murphy et al. (1998), Cziczo et al. (2001), Murphy et al. (2014) und Schneider et al. (2021) haben gezeigt, dass Partikel mit vergleichbaren Massenspektren vor allem in der Stratosphäre beobachtet werden können und dort einen nicht unwesentlichen Anteil der Partikelanzahlfraktion ausmachen, von teilweise über 50 %. Die Autoren in den zuvor genannten Studien kamen nach intensiven Analysen zu dem Schluss, dass solche Partikel extraterrestrischen Ursprungs sind und

höchstwahrscheinlich auf Meteoriten zurückgeführt werden können. Somit ist das Auftreten der Partikelgruppe meteoritisches Material in der Troposphäre eher bei Luftmassenabsenkungen aus höheren Bereichen der Troposphäre zu erwarten. Und in der Tat, ein Vergleich mit HYSPLIT-Trajektorienberechnungen zeigt eine erhöhte Anzahl „meteoritischer“ Partikel für den Zeitraum vom 18.02.17 bis zum 20.02.17, als sich die Luftmassen überwiegend oberhalb von 3000 m aufhielten (siehe Abb. 4.7). Ebenso deuten die gleichzeitig erhöhten  $O_3$ -Konzentrationen auf Luftmassen hin, die unter stärkeren stratosphärischen Einfluss gestanden haben.

### Partikelgruppe BioMin-BMV 3

Diese Partikelgruppe enthält zwei Partikeltypen, die sich in ihren Mittelwertspektren dahingehend unterscheiden, dass der eine Partikeltyp durch hohe Signale von  $C_{1-3}(+12,24,36)$  und  $HSO_4(-97)$  charakterisiert ist und der andere Typ durch  $CN(-26)$  und  $NO_2(-46)$ . Beide Partikeltypen gemeinsam haben hohe Signale für  $K(+39)$  und  $Na(+23)$ . Außerdem besitzen beide Partikeltypen einen ähnlichen zeitlichen Verlauf, weshalb sie hier zu einer Gruppe zusammengeführt wurden. In ihren Massenspektren finden sich zusätzlich  $OC$ ,  $C_4(+48)$ ,  $NH_3(+17)$ ,  $NH_4(+18)$ ,  $KO(+55)$ ,  $KOH(+56)$ ,  $O(-16)$ ,  $OH(-17)$ ,  $C_2(-24)$ ,  $C_2H(-25)$ ,  $O_2(-32)$ ,  $CNO(-42)$ ,  $CHO_2(-45)$ ,  $C_2H_3O_2(-59)$ ,  $C_2HO_3/C_3H_5O_2(-73)$ ,  $PO_3(-79)$ ,  $HSO_3(-81)$ ,  $HC_2O_4(-89)$ ,  $CH_2(OH)SO_3(-111)$ ,  $HPO(PO_3)(-127)$ . Phosphor ist zwar ein typischer Bestandteil in Partikeln biologischen Ursprungs, was wiederum in der Kombination mit  $CN$  und  $CNO$  passt (Zawadowicz et al., 2017), allerdings finden sich ebenso Phosphorsignale in einigen Bodenstäuben (Silva et al., 1999; Schmidt, 2016) und in Flugasche wieder (Grawe et al., 2018). Schätzungen gehen von erhöhten Phosphoremissionen im Zusammenhang mit Mineralstaubpartikel (Mahowald et al., 2008) bzw. anthropogener Verbrennungsprozesse (Wang et al., 2015) aus. Da die Phosphorsignale in den Massenspektren dieser Gruppe eher von geringer Intensität sind und die meisten der in Schmidt (2016) und Zawadowicz et al. (2017) präsentierten Massenspektren biologischer Partikel einen ausgeprägten Peak bei  $PO_3(-79)$  zeigen, ist es unwahrscheinlich, dass die Partikel der Partikelgruppe BioMin-BMV 3 auf biologische Partikel zurückgeführt werden können. Ebenso könnten die charakteristischen Signale der Massenspektren auch auf Partikel aus Biomasseverbrennungen zurückgeführt werden, allerdings fehlen hier im Gegensatz zur Partikelgruppe BMV 1 typische Signale für Biomasseverbrennung in Form von  $H(HSO_4)_2(-195)$  und  $K_2HSO_4(+175)$  (Pratt et al., 2010). Auch wenn der letztgenannte Punkt kein Ausschlusskriterium für Biomasseverbrennung darstellt, deuten die Korrelationsanalysen aus den Trajektorien-LBK und dem zeitlichen Verlauf der Partikelanzahlfraktion der Partikelgruppe BioMin-BMV 3 darauf

hin (siehe Abb. 4.16), dass es sich bei dieser Gruppe eher um Boden- bzw. Mineralstaub handeln könnte.

#### Partikelgruppe Schiffsemissionen / Ölverbrennung

Charakteristisch für die Massenspektren dieser Partikelgruppe sind die dominierenden und auf Vanadium deutenden Signale  $V(+51)$  und  $VO(+67)$ , neben  $Na(+23)$ ,  $K(+39)$ ,  $Ca(+40)$ ,  $CaO/Fe(+56)$  und  $HSO_4(-97)$ . Dazu enthalten die Spektren weitere Signale, die als  $C_{1-4}(+12, \dots, 48)$ ,  $NH_3(+17)$ ,  $NH_4(+18)$ ,  $C_2H_3(+27)$ ,  $C_2H_6(+30)$ ,  $C_2H_7(+31)$ ,  $CH_3CO(+43)$ ,  $Ti(+48)$ ,  $Fe(+56)$ ,  $Ni(+58, 60)$ ,  $VO(+83)$ ,  $VOH(+84)$ ,  $O(-16)$ ,  $OH(-17)$ ,  $SO_3(-80)$ ,  $HSO_3(-81)$ ,  $HSO_4(-97)$ ,  $HSO_4(H_2O)(-115)$ ,  $HSO_4SO_3(-177)$  und  $H(HSO_4)_2/NH_4HSO_4SO_3(-195)$  interpretiert werden. Dall'Osto et al. (2016) und Healy et al. (2009) bringen den von ihnen beobachteten vanadiumhaltigen Partikeltypen in Verbindung mit der Verbrennung von Schiffstreibstoffen (einem Gemisch aus Diesel und Schweröl). Corbin et al. (2018) haben beobachtet, dass Vanadium bei Schiffsmotoren nur unter Anwendung von Schweröl emittiert wurde, wohingegen kein Vanadium unter Anwendung von destilliertem Treibstoff detektiert wurde. Abegglen et al. (2016) hingegen haben Vanadium auch in Flugzeugtreibstoffen (Kerosin) gefunden, was womöglich aus dem Abrieb von Stahl der laufenden Turbinen resultiert. Eine zusätzliche Bestätigung von Schiffsemissionen als Quelle dieser Partikelgruppe kann anhand unserer Daten nicht gegeben werden, zumal auch die Trajektorienanalysen keine weiteren Schlussfolgerungen erlauben. Dass die Korrelation dieser Partikelgruppe mit der Trajektorien-LBK „Meere/Ozeane“ sogar einen negativen Koeffizienten aufweist (siehe Kap. 4.5.5.3), könnte dadurch begründet sein, dass die Schiffsemissionen auf die Schiffsfahrtrouten bzw. Häfen beschränkt sind und diese im Vergleich zur globalen Ozean-/Meeresoberfläche eher klein sind.

#### Partikelgruppe BioMin-BMV 4

Massenspektren dieser Gruppe sind durch hohe Signale, die als  $K(+39)$ ,  $Na(+23)$ ,  $CN(-26)$ ,  $CNO(-42)$ ,  $NO_2(-46)$  und  $HSO_4(-97)$  interpretiert werden, charakterisiert. Weitere Ionensignale, die häufig mit niedrigerer Intensität auftraten sind,  $C_{1-3}(+12, 24, 36)$ ,  $NO(+30)$ ,  $O(-16)$ ,  $OH(-17)$ ,  $C_2(-24)$ ,  $C_2H(-25)$ ,  $O_2(-32)$ ,  $CHO_2(-45)$ ,  $C_2H_3O_2(-59)$ ,  $C_2HO_3/C_3H_5O_2(-73)$ ,  $PO_3(-79)$ ,  $HSO_3(-81)$ ,  $HC_2O_4(-89)$ ,  $CH_2(OH)SO_3(-111)$  und  $HPO(PO_3)(-127)$ . Von der Auflistung der Ionensignale her ähnelt die Partikelgruppe BioMin-BMV 4 der Partikelgruppe BioMin-BMV 3, allerdings deuten die höheren  $NO_2(-46)$  Signale in den Anionspektren, sowie  $NO(+30)$  in den Kationspektren der Partikelgruppe BioMin-BMV 4, auf einen stärkeren Nitratanteil hin, im Vergleich zur

Partikelgruppe BioMin-BMV 3. Weiterhin zeigt sich ein unterschiedlicher zeitlicher Verlauf für die beiden Partikelgruppen, weshalb entweder unterschiedliche räumliche Quellen oder unterschiedliche atmosphärische Prozessierungen der Partikel auf ihrem Transportweg zum JFJ in Betracht kommen. Da allerdings die Partikelgruppe BioMin-BMV 4, genauso wie die Partikelgruppe BioMin-BMV 3, aufgrund ihrer Ionensignale als potenzielle Biomasseverbrennungspartikel bzw. Bodenstaubpartikel eingestuft werden, könnten unterschiedliche atmosphärische Salpetersäure-, also  $\text{HNO}_3$ - bzw. Ammoniakkonzentrationen (Vorläufergase von Ammoniumnitrat) die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel auf ihren Weg zum JFJ beeinflusst und so die Unterschiede der beiden Gruppen hervorgerufen haben. Um diese Hypothese zu bestätigen, bedarf es allerdings weiterer Analysen. Die Korrelationsanalysen der Trajektorien-LBK mit den Partikelgruppen zeigen die höchsten Korrelationskoeffizienten der Partikelgruppe BioMin-BMV 4 in Verbindung mit der Kategorie „karge Vegetation“, also wie bei der Partikelgruppe BioMin-BMV 3, was eher für ähnliche Quellgebiete der beiden Gruppen spricht.

#### Mineralstaub-Gruppe

Partikel aus der Mineralstaub-Gruppe enthalten Signale hoher Intensitäten die als  $\text{Na}(+23)$ ,  $\text{Mg}(+24,25,26)$ ,  $\text{Al}(+27)$ ,  $\text{K}(+39)$ ,  $\text{Ca}(+40)$ ,  $\text{Fe}(+56)$ ,  $\text{O}(-16)$ ,  $\text{Cl}(-35,37)$ ,  $\text{NO}_2(-46)$ ,  $\text{SiO}_2(-60)$ ,  $\text{SiO}_3(-76)$  gewertet werden. Dazu treten in den Massenspektren typische Signale mit geringerer Intensität auf, welche als  $\text{Ti}(+48)$ ,  $\text{OH}(-17)$ ,  $\text{CN}(-26)$ ,  $\text{O}_2(-32)$ ,  $\text{CNO}(-42)$ ,  $\text{AlO}(-43)$ ,  $\text{CHO}_2(-45)$ ,  $\text{AlO}_2/\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2(-59)$ ,  $\text{NO}_3(-62)$ ,  $\text{FeO}(-72)$ ,  $\text{HSiO}_3(-77)$ ,  $\text{PO}_3(-79)$  angenommen werden. Aufgrund der in den Massenspektren vorhandenen Substanzen wie Silizium, Calcium, Magnesium und Aluminium wird diese Partikelgruppe als Mineralstaub klassifiziert. Global betrachtet stellen Wüsten die flächenmäßig größten Quellen für Mineralstaub dar. Wie in Kap. 4.6.3 zu sehen ist, können die am JFJ detektierten Mineralstaubpartikel vor allem auf Quellregionen im Nordwesten Afrikas zurückgeführt werden. Ein weiteres Indiz für Wüsten als Quelle ist, dass die Partikelgruppe Mineralstaub den höchsten Korrelationskoeffizient in Verbindung mit der Trajektorien-LBK „karge Vegetation“ aufwies (siehe Abb. 4.16). Erwähnenswert an den Trajektorienanalysen ist, dass für die Luftmassen vom 15.02. bis zum 16.02.17 trotz ihrer vom Erdboden klar abgehobenen Lage (siehe Abb. 4.7 c) vergleichsweise hohe Mineralstaubsignale mit dem ALABAMA und dem LAAPTOF gemessen werden konnten (siehe Kap. 4.6.3.2, Abb. 4.22). Das deutet darauf hin, dass die planetare Grenzschicht über den betroffenen Wüstengebieten mehr als zwei Kilometer hoch war, was wiederum zu den höhen aufgelösten Luftmassengeschwindigkeiten passen könnte (siehe Abb. 4.7 f), die vor allem für die Zeiträume mit erhöhtem Anteil an

„karger Vegetation“ geringere horizontale Luftmassengeschwindigkeiten in den unteren 4 km der Troposphäre aufwiesen. Obwohl die Mineralstaubemissionen weltweit den zweitgrößten auf die Masse-bezogenen atmosphärischen Eintrag nach den Seesalzemissionen bilden (Tomasi und Lupi, 2016), betrug der Anteil der Mineralstaub-Gruppe während der INUIT-JFJ-Kampagne gerade einmal 0,5 %. Hierfür dürften vor allem Partikelsedimentationen in der Atmosphäre und Partikelverluste im Aerosoleinlass bzw. dem damaligen Einlasssystem (mit der „Liu-Linse“) des ALABAMA verantwortlich sein, da die in die Atmosphäre emittierten Mineralstaubpartikel hauptsächlich größer als  $1 \mu\text{m}$  sind. Weiterhin dürfte davon auszugehen sein, dass auf den Mineralstaubpartikel kondensierete Substanzen den Partikelkern bei unserer Messmethode zum Teil maskieren und die Laserenergie nicht ausreicht, um sowohl das Kondensat als auch den Partikelkern zu verdampfen. Dies könnte dazu führen, dass die Signale des Kondensats das Massenspektrum des Partikels dominieren. Um diese Vermutung zu stützen bedarf es allerdings weitergehender Messungen.

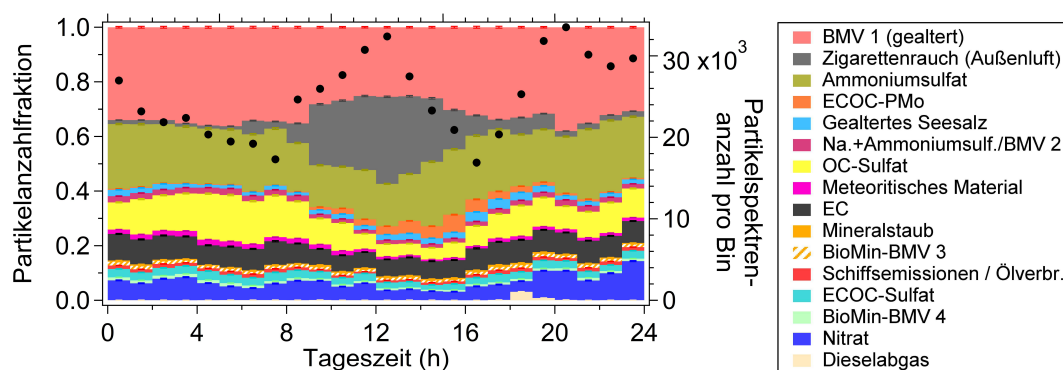
#### 4.5.3 *Partikelgruppencharakteristik lokaler Emissionen*

Während der INUIT-JFJ-Kampagne ergaben sich für die restlichen 3 der insgesamt 16 Partikelgruppen Anhaltspunkte, dass sich ihre Quellen in unmittelbarer Nähe zum Messstandort befinden:

##### Zigarettenrauch (Außenluft)

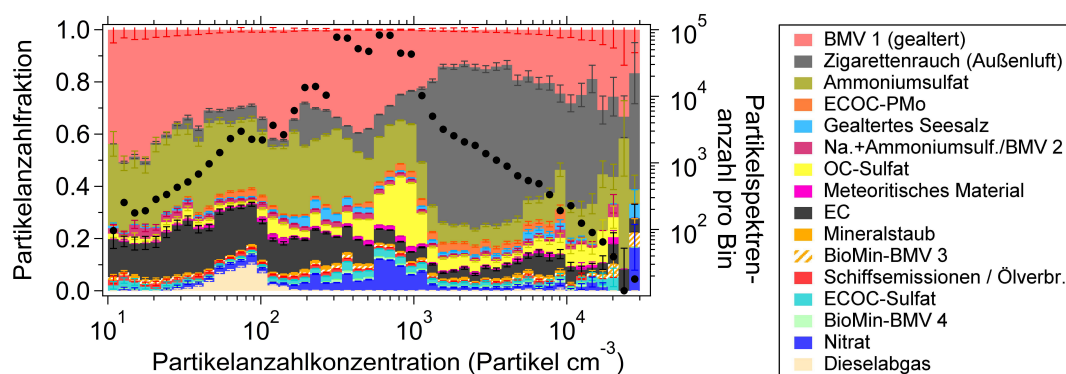
Diese Partikelgruppe enthält mehrere Partikeltypen, die sich alle lokalen Quellen zuordnen lassen, was sich u.a. an der Häufigkeit und Dauer des Auftretens dieser Partikelgruppe von zumeist nur einigen Minuten zeigt. Des Weiteren weist die Partikelanzahlfraktion dieser Gruppe einen eindeutigen tageszeitabhängigen Verlauf mit einem Maximum um die Mittagszeit auf (siehe Abb. 4.9).

Anhand der Charakteristik der Massenspektren mit hohen Ionensignalen für  $\text{K}(+39)$ ,  $\text{C}_{1-3}(+12,24,36)$  und  $\text{CN}(-26)$  lässt sich die Quelle der Partikel auf Zigarettenrauch zurückführen (Schmidt, 2016), wobei  $\text{CN}(-26)$  ein Indiz für Blausäure (CN) sein kann, was beim Verbrennen von Zigaretten emittiert wird (Mahernia et al., 2015). Die Annahme von Zigarettenrauch passt zu den Beobachtungen vor Ort, da hohe Partikelkonzentrationen im Zusammenhang mit Touristen auf der Aussichtsplattform auftraten. Da sich die Aussichtsplattform nur einige Meter unterhalb des Sphinx-Observatoriums befindet ist eine Beeinflussung der Messung durch Zigarettenrauch nahezu unvermeidbar. Während der INUIT-JFJ-Kampagne war die Besichtigung des JFJ für Touristen zwischen 08:35 und 17:00 möglich. Weitere Indizien die für Zigarettenrauch als Partikelquelle sprechen, ergeben sich aus Vergleichen der Partikelanzahlfraktionen mit

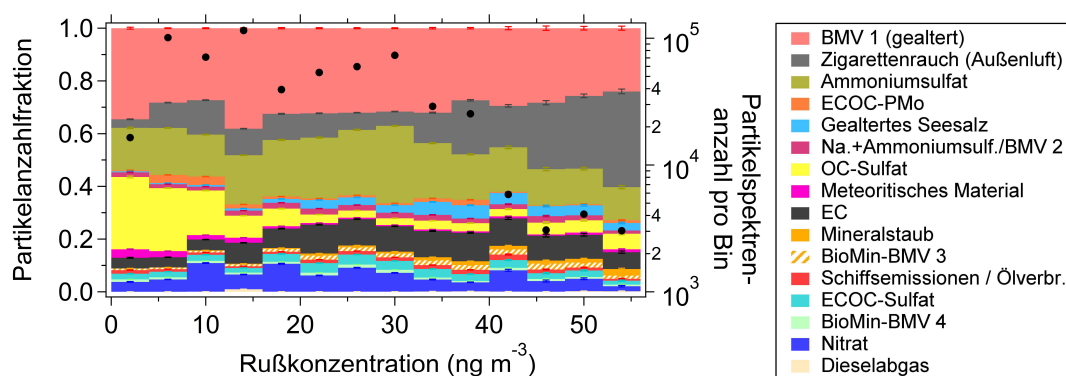


**Abbildung 4.9:** Die Partikelanzahlfraktionen der mit dem ALABAMA ermittelten Partikelgruppen (siehe Tab. 4.3) aufgetragen gegen die Tageszeit, im Zeitraum vom 10.02. bis 22.02.17. Schwarze Punkte: Anzahl der chemisch analysierten Partikel pro Größenkanal (rechte y-Achse).

dem am interstitiellen Aerosoleinlass gemessenen Partikelanzahlkonzentrationen (CPC-Messungen) und Rußkonzentrationen (MAAP-Messungen). So zeigt sich, dass diese Partikelgruppe sowohl bei hohen Partikelanzahlkonzentrationen die größte Fraktion stellt (siehe Abb. 4.10), was die These der örtlichen Nähe zur Partikelquelle stützt, als auch bei erhöhten Rußkonzentrationen, was auf den im Zigarettenrauch enthaltenen Ruß zurückgeführt werden kann (siehe Abb. 4.11). Auch der Vergleich mit den Parallel-Messungen vom AMS am Aerosoleinlass deuten auf lokale Quellen hin, da die Partikelgruppe Zigarettenrauch (Außenluft) die mit Abstand höchste Partikelanzahlfraktion bei hohen Organik-Massenkonzentrationen stellt (siehe Abb. 4.14 b) und dabei einen großen Anteil der Partikel unterhalb von 300 nm ( $d_{va}$ ) ausmacht (siehe Abb. 4.13).



**Abbildung 4.10:** Die Partikelanzahlfraktionen der mit dem ALABAMA ermittelten Partikelgruppen (siehe Tab. 4.3) aufgetragen gegen die mit dem CPC gemessene Partikelanzahlkonzentration am interstitiellen Einlass, im Zeitraum vom 10.02. bis 22.02.17. Schwarze Punkte: Anzahl der chemisch analysierten Partikel pro Größenkanal (rechte y-Achse).



**Abbildung 4.11:** Die Partikelanzahlfraktionen der mit dem ALABAMA ermittelten Partikelgruppen (siehe Tab. 4.3) aufgetragen gegen die mit dem MAAP gemessene Rußkonzentration am interstitiellen Einlass, im Zeitraum vom 10.02. bis 22.02.17. Schwarze Punkte: Anzahl der chemisch analysierten Partikel pro Größenkanal (rechte y-Achse).

### ECOC-PMo-Gruppe

Diese Partikelgruppe besteht lediglich aus einem Partikeltyp, der ein recht markantes Mittelwertspektrum aufweist (siehe Anhang Abb. B.4), dominiert durch Signale die auf Kohlenstoff (EC und OC), sowie auf Phosphat- und Molybdän schließen lassen (siehe Tab. 4.3). Trotz der besonderen Kombination aus Phosphor- und Molybdänionen fand sich in der Literatur keine offensichtliche Quelle für diesen Partikeltyp. Ein Vergleich mit den anderen Messparametern am JFJ zeigt allerdings, dass auch dieser Partikeltyp einen tageszeitabhängigen Verlauf aufweist, mit einer maximalen Partikelanzahlfraktion zwischen 12:00 und 17:00 (siehe Abb. 4.9). Die hohen Signalintensitäten der potenziellen EC-Ionen  $C_{2-4}$  im Anionenspektrum könnten ein Indiz für relativ frisch gebildete Partikel sein (Giorio et al., 2012). Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass dieser Partikeltyp bis zu 20% der Partikelanzahlfraktion bei Partikelanzahlkonzentrationen von unter  $30 \text{ Partikel cm}^{-3}$  während der Wolkenphasen am interstitiellen Einlass stellte (siehe Abb. 4.10). Da frisch emittierte Rußpartikel eher als schlechte CCNs gelten, sollten diese während Niederschlagsperioden entsprechend weniger stark aus der Atmosphäre ausgewaschen werden als gute CCNs (Dusek et al., 2006; Roth et al., 2016). Weiterhin ergibt sich eine erhöhte Partikelanzahlfraktion dieses Typs bei hohen AMS-Massenkonzentrationen von Organik, was wiederum ein Indiz für die räumliche Nähe zur Partikelquelle sein kann (siehe Abb. 4.14 b). Ein Vergleich mit den Rußkonzentrationen lässt vermuten, dass die Quelle dieses Partikeltyps nicht unbedingt mit Zigarettenemissionen in Verbindung steht (siehe Abb. 4.11). Weiterhin konnte dieser Partikeltyp, anders als die Partikelgruppe Zigarettenrauch, kontinuierlich über mehrere Stunden hinweg beobachtet werden. Somit scheint zwar ein Zusam-

menhang mit menschlichen Aktivitäten am Jungfraujoch wahrscheinlich, aber kein zwangsläufiger Zusammenhang mit Zigarettenemissionen. Abegglen et al. (2016) haben zum Beispiel einen erhöhten Anteil molybdänhaltiger Partikel in den Emissionen von unter Vollast laufender Flugzeugturbinen festgestellt, was aber aufgrund der Lage des JFJs als unwahrscheinlich gilt, zudem bleibt der Zusammenhang mit Phosphor weiterhin ungeklärt.

### Dieselabgas

Diese Partikelgruppe besteht nur aus einem einzigen Partikeltyp, welcher zudem nur während eines kurzen Zeitraums am Ende der Kampagne (am Abend des 21.02.17) beobachtet wurde. Charakteristisch für diesen Partikeltyp sind die hohen Kohlenstoffsignalintensitäten für  $C_{1-3}$ (+12,24,36) und  $C_2$ (-24), die zusammen mit hohen Signalintensitäten von Calcium Ca(+40) und Siliziumionen Si(+28) auftraten. Weiterhin sind häufig vorkommende Ionen mit geringeren Signalintensität für Na(+23), Ca(+44),  $CH_3OCH_2$ (+45),  $C_4$ (+48), CaO(+56),  $C_2H$ (-25), CN(-26), Cl(-35,37) feststellbar. Aufgrund der Struktur der positiven und negativen Mittelwertspektren lässt sich schlussfolgern, dass es sich um primär emittierte Partikel aus Dieselabgasen handeln könnte (Dall'Osto und Harrison, 2012; Roth, 2014; Schmidt, 2016; Tomasi und Lupi, 2016). Diese Annahme wird dadurch bestärkt, dass dieser Partikeltyp gemeinsam mit den höchsten Stickstoffmonoxid-Konzentrationen (bis zu 5,4 ppb) während der Kampagne auftrat. Da Dieselmotoren für einen großen Teil des anthropogen gebildeten Stickstoffmonoxids verantwortlich sind (He et al., 2015; DWD, 2021), erscheint dieser Zusammenhang begründet. Die vergleichsweise hohen Konzentrationen an Stickstoffmonoxid lassen zudem vermuten, dass es sich um lokale Quellen, wie z.B. Schneefräsen oder Dieselgeneratoren gehandelt haben könnte.

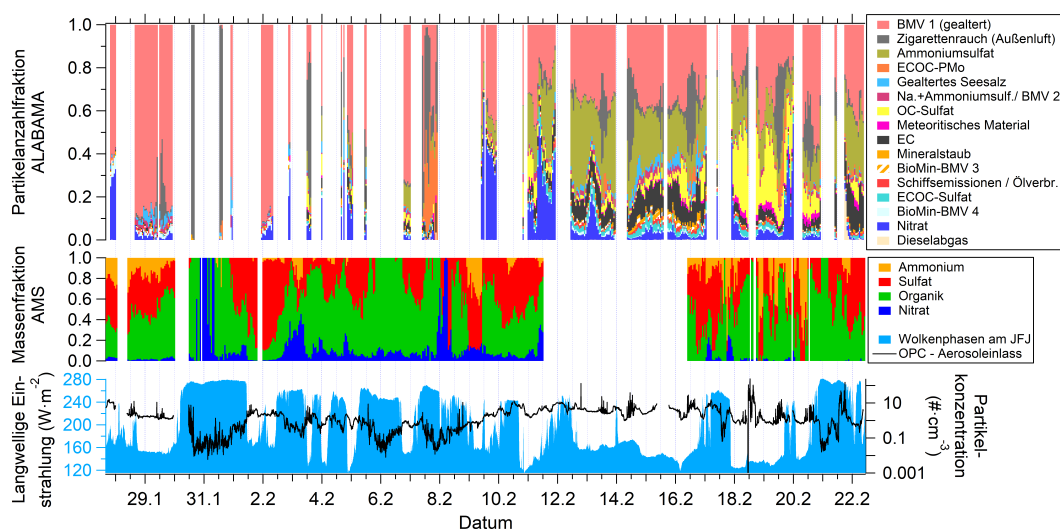
#### 4.5.4 *Zeitlicher Verlauf und Größenverteilung der Partikelanzahlfraktionen*

Die ALABAMA-Messungen am Aerosoleinlass zeigen, dass die Partikelzusammensetzung am JFJ während der Kampagne durch unterschiedliche Luftmassen bzw. menschliche Aktivitäten geprägt war (siehe Abb. 4.12). Insgesamt lässt sich der Kampagnenzeitraum anhand der ALABAMA-Messungen in zwei Phasen unterscheiden. Die erste Hälfte der Kampagne (vom 27.01. bis 10.02.17) war mehrheitlich durch Wolkenphasen am JFJ dominiert, wohingegen die zweite Hälfte (vom 10.02. bis 22.02.17) durch längere wolkenfreie Messphasen bestimmt war. Da die Analyse von IPRs eines der Hauptziele der Kampagne war, wurde während der Wolkenpräsenz bevorzugt am Ice-CVI gesammelt. Die beiden zuvor genannten Messphasen sind zudem durch unterschiedliche Einstellungen in den Hochspannungen des Massenspektrometers vom ALABAMA

bestimmt, da unmittelbar vor Kampagnenbeginn die in Kap. 3 vorgestellte zeitverzögerte Ionenextraktion implementiert wurde. Ab dem 10.02.17 wurde nach diversen Tests und einer Neujustierung der Gerätekonfiguration mit denen als optimal befundenen Einstellung kontinuierlich gemessen. Durch variierende Spannungswerte kann die Ionenextraktion beeinflusst werden, was sich auf die Signalverteilung in den Massenspektren auswirkt und somit auch auf die Zuordnung der Spektren zu den einzelnen Partikelgruppen. Entsprechend wird vermutet, dass die hohe Anzahlfraktion der Partikelgruppe BMV 1 in der ersten Hälfte der Kampagne (siehe Abb. 4.12, oberer Graph) durch eine nicht optimale Gerätekonfiguration beeinflusst war. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bevorzugt Massenspektren mit den zumeist recht intensiven Ionensignalen bei  $m/z +39$  und  $-97$  detektiert wurden, welche ebenfalls für die Partikelgruppe BMV 1 charakteristisch sind. Die anderen und in der Regel weniger intensiven Ionensignale waren hingegen kaum in den Massenspektren zu beobachten. Somit wurden prozentual betrachtet die Mehrheit der Massenspektren während der ersten Hälfte der Kampagne beim Clustering der Partikelgruppe BMV 1 zugeordnet. Aufgrund der vermuteten Abhängigkeit von der verwendeten Gerätekonfiguration beziehen sich daher alle weiteren ALABAMA-Resultate bezüglich der Partikelanzahlfraktion in Kap. 4.5 ausschließlich auf die zweite Kampagnenhälfte vom 10.02. bis 22.02.17. In der zweiten Hälfte ist auffällig, dass einige Partikelgruppen wie die BMV 1 und Ammoniumsulfat zeitlich vergleichsweise konstant waren, wohingegen vor allem die Partikelgruppen Zigarettenrauch (Außenluft) und Nitrat eine hohe Variabilität aufwiesen, was auf deren Quellen und Bildungsprozesse zurückgeführt wird (siehe Kap. 4.5.3). Ein Vergleich der zeitlichen Entwicklung der ALABAMA-Partikelanzahlfraktion mit der zeitlichen Entwicklung des relativen Anteils an Trajektorienpunkten über den einzelnen LBK (siehe Abb. 4.6) zeigt, dass das Auftreten der Partikelgruppen gealtertes Seesalz und Mineralstaub mit einer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit oberflächennaher Luftmassen über den Wüstengebieten (LBK „karge Vegetation“) Nordafrikas und mit Schnee und Eis bedeckten Gebieten zusammenfiel. Dass Seesalz in Zusammenhang mit Mineralstaubtransport aus Nordafrika gebracht wird, erscheint insofern nicht erstaunlich, als dass die Luftmassen auf ihren Weg nach Zentraleuropa auch das Mittelmeer oder den östlichen Atlantik passieren müssen. Eine Verbindung der Seesalz-Gruppe mit Luftmassen erhöhter Aufenthaltswahrscheinlichkeiten über marinen Oberflächen ist hingegen nicht feststellbar (weitere Diskussion siehe Kap. 4.5.2). Interessanterweise zeigt auch die Partikelgruppe EC eine erhöhte Partikelanzahlfraktion in Verbindungen mit Luftmassen aus Nordafrika. Eine weitere Auffälligkeit in den Partikelanzahlfraktionen in Verbindung mit den Trajektorienimulationen ergibt sich für den Zeitraum vom 18.02. bis 20.02.17, in dem einerseits die OC-Sulfat-Gruppe mit bis zu 40 % eine der größten Fraktionen stellte und an-

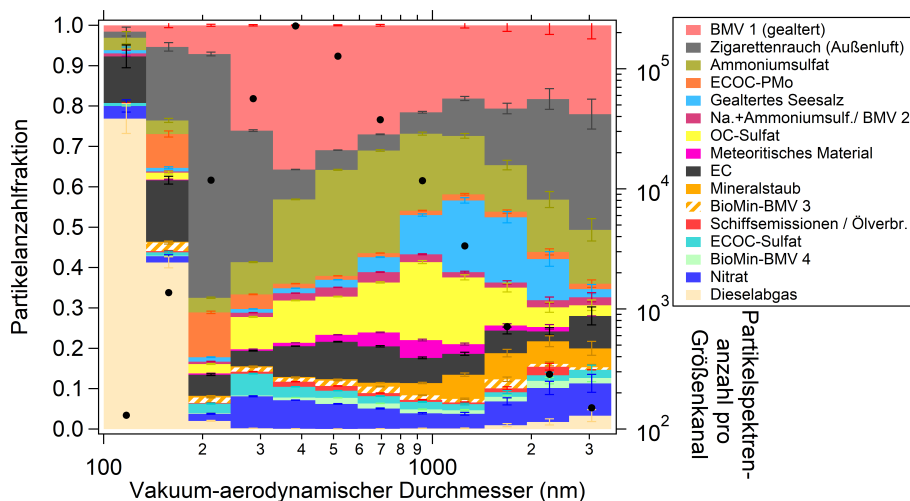
dererseits die Luftmassen vor dem Erreichen des JFJ vorwiegend aus höheren Bereichen der Troposphäre entstammten (siehe Abb. 4.7 c).

Das AMS wurde bis auf einige kurze Phasen zu Beginn der Kampagne und während einer gerätetechnischen Unterbrechung vom 11.02. bis zum 16.02.17 nahezu dauerhaft am Aerosoleinlass betrieben. Die AMS-Messungen zeigen, dass die Massenkonzentration hauptsächlich von Organik und Sulfat dominiert war, unterbrochen von einigen kurzen Episoden in denen ein hoher Nitrat- und Ammoniumanteil beobachtet werden konnte (siehe Abb. 4.12, mittlerer Graph). Massenfraktionen von Organik und Nitrat von bis zu 100 % konnten hingegen während Messungen innerhalb von Wolken beobachtet werden und meist in Verbindung mit vergleichsweise niedrigen OPC-Partikelanzahlkonzentrationen von unter  $1 \text{ Partikel cm}^{-3}$ . Eine erhöhte Massenfraktion von Sulfat konnte hingegen vor allem außerhalb von Wolken oder zu Beginn der Wolkenphasen beobachtet werden, wohingegen mit abnehmenden Partikelkonzentrationen innerhalb der Wolkenphasen der Sulfatanteil tendenziell abnahm. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass zu Beginn der Wolkenphase die Bildung von Sulfat in den Wolkentröpfchen begünstigt ist, die Tröpfchen mit zunehmendem Wachstum allmählich ausfallen und somit auch das darin enthaltene Sulfat. Übrig bleiben insbesondere hydrophobe Partikel als Teil des interstitiellen Aerosols. Ein Vergleich zwischen den ALABAMA- und AMS-Messungen erfolgt in Kap. 4.5.5.1.



**Abbildung 4.12:** Zeitaufgelöster Verlauf der ALABAMA-Partikelanzahlfraktion der einzelnen Partikelgruppen (Zeitaufösung:  $1 \text{ h} \times 620 \text{ h}$ ), oberer Graph, der AMS-Massenkonzentration, mittlerer Graph und der langwelliger Einstrahlung als Wolkenindikator bzw. Partikelanzahlkonzentration ( $> 0,25 \mu\text{m}$ ) am Aerosoleinlass, unterer Graph.

Die Größenverteilungen der chemisch analysierten Partikel (Abb. 4.13) lassen erkennen, dass die Partikelgruppen Zigarettenrauch Außenluft, ECOC-PM<sub>10</sub>, EC und Dieselabgas ihre größte Partikelanzahlfraktion unterhalb von 300 nm ( $d_{va}$ ) besitzen. Kleinere vakuum-aerodynamische Durchmesser können beispielsweise durch frisch emittierte Partikel verursacht sein, auf deren Oberfläche zunächst noch wenig sekundäre Substanzen aufkondensiert sind (Pratt und Prather, 2009; Moffet und Prather, 2009). In der Fallstudie von Moffet und Prather (2009) wurde gezeigt, dass eine signifikante atmosphärische Alterung frisch emittierter Rußpartikel in einem Zeitraum von 3 Stunden ablaufen kann. Frisch emittierte Rußpartikel können zudem fraktale Formen aufweisen, was wiederum über den sogenannten Formfaktor erhöhend in den vakuum-aerodynamischen Durchmesser einght (DeCarlo et al., 2004). Der letztgenannte Punkt könnte somit auch erklären, warum die Partikelanzahlfraktion der Partikelgruppe Zigarettenrauch über 1 µm ( $d_{va}$ ) wieder zunimmt. Über 1 µm ( $d_{va}$ ) ist weiterhin eine Zunahme in der Partikelanzahlfraktion für die Seesalz- und Mineralstaub-Gruppe zu erkennen, was auch in anderen Studien mit SPMS beobachtet wurde (z.B. Pratt und Prather, 2009; Shen et al., 2019).



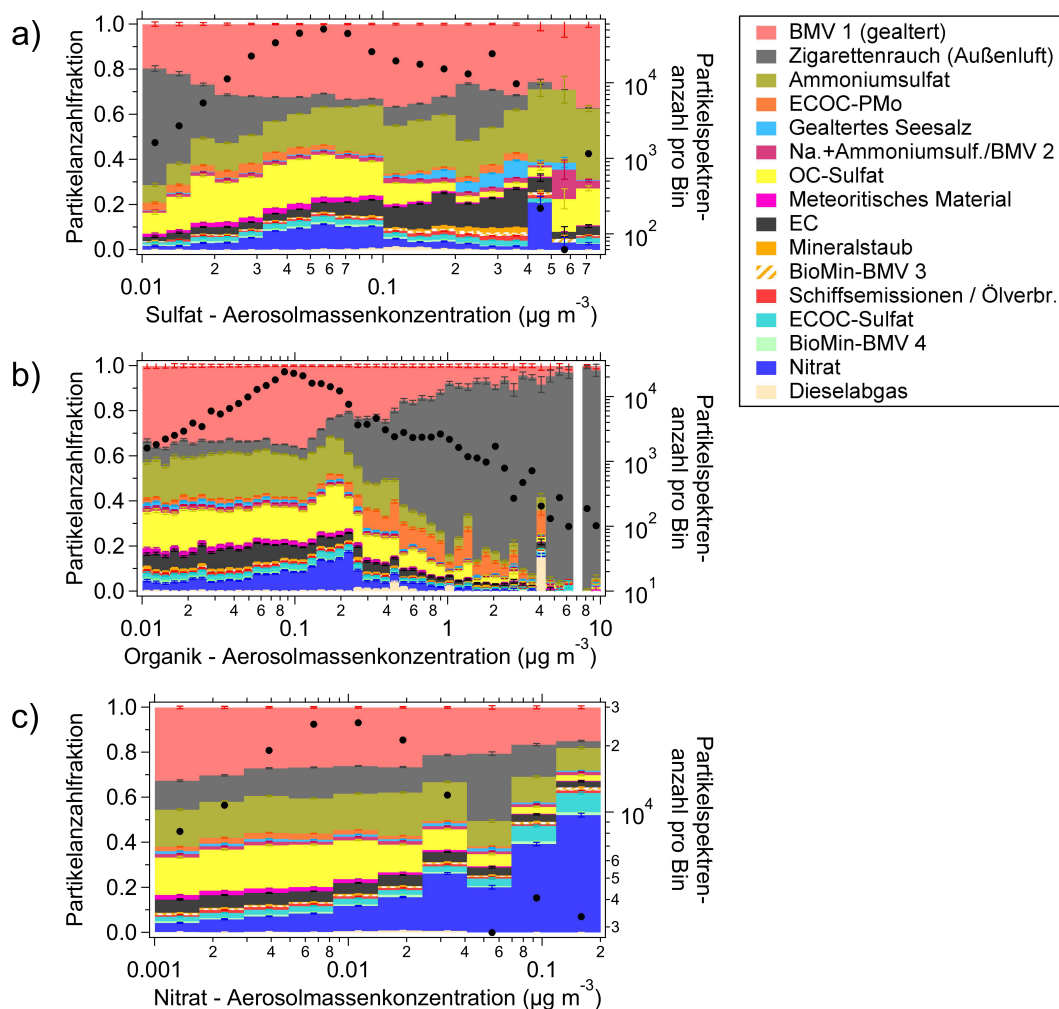
**Abbildung 4.13:** Größenaufgelöste Partikelanzahlfraktion der 16 mit dem ALA-BAMA identifizierten Partikelgruppen (siehe Tab. 4.3), für den Zeitraum vom 10.02. bis 22.02.17 (12 Größenkanäle zw. 0,1 µm und 3,5 µm). Schwarze Punkte: Anzahl der chemisch analysierten Partikel pro Größenkanal (rechte y-Achse).

#### 4.5.5 Partikelanzahlfraktionen in Abhängigkeit weiterer Parameter

Dieses Kapitel zeigt die Abhängigkeit der Partikelanzahlfraktionen der einzelnen Partikelgruppen gegenüber verschiedener Parameter, die entweder während der Kampagne am JFJ gemessen oder für den Kampagnenzeitraum simuliert worden sind.

#### 4.5.5.1 *Chemisch aufgelöste Aerosolmassenkonzentration*

Die während der INUIT-JFJ-Kampagne parallel durchgeführten Messungen mit dem ALABAMA und dem AMS ermöglichen einen Vergleich der beiden Messmethoden. Da es sich beim AMS um eine quantitative Messmethode der nicht hitzebeständigen Aerosolkomponenten handelt, im Gegensatz zu der qualitativen Messmethode der hitzebeständigen und nicht hitzebeständigen Aerosolkomponenten mit dem ALABAMA, liegt das Hauptaugenmerk auf vereinfachten Trendanalysen der nicht hitzebeständigen Komponenten. Im Nachfolgenden sind die mit dem ALABAMA gemessenen Partikelanzahlfraktionen der einzelnen Partikelgruppen gegen die mit dem AMS gemessene Massenkonzentrationen von Sulfat, Organik und Nitrat aufgetragen (siehe Abb. 4.14 a bis c). In Abhängigkeit der Sulfat-Aerosolmassenkonzentration zeigen einige der Partikelgruppen ein gegenläufiges Verhalten. So erreichten die Partikelgruppen Zigarettenrauch (Außenluft), ECOC-PM<sub>10</sub> und OC-Sulfat ihre höchsten Anzahlfraktionen bei Sulfat-Aerosolmassenkonzentrationen unterhalb von  $0,05 \mu\text{g m}^{-3}$ , wohingegen die Partikelgruppen Ammoniumsulfat, EC, Mineralstaub, Seesalz und Natrium + Ammoniumsulfat / BMV 2 ihre höchsten Anzahlfraktionen oberhalb von  $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$  besaßen. Die Partikelgruppe Nitrat zeigt eine breite Verteilung um etwa  $0,06 \mu\text{g m}^{-3}$  und eine zweite schmalere, dafür aber höhere Mode in der Partikelanzahlfraktion bei einer Sulfat-Aerosolmassenkonzentration zwischen  $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$  und  $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ . Letztere trat während einer kurzen Messperiode am Aerosoleinlass in der Wolkenphase am 17.02.17 auf. Die Partikelgruppe BMV 1 zeigt für den zweiten Teil der Kampagne keine ersichtliche Abhängigkeit von der Sulfat-Massenkonzentration. Im ersten Kampagnenteil hingegen gab es zwischen dem 01.02. und dem 03.02.17 eine Periode mit einem über 80 prozentigen Anteil der Partikelgruppe BMV 1 bei einer für den Kampagnenzeitraum vergleichsweise hohen Sulfat-Massenkonzentration von über  $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ . Nur während der Wolkenphase am 17.02.17 wurde eine noch höhere Sulfat-Massenkonzentration gemessen.



**Abbildung 4.14:** Die Partikelanzahlfraktionen der mit dem ALABAMA ermittelten Partikelgruppen (siehe Legende) aufgetragen gegen die mit dem AMS gemessene Aerosolmassenkonzentration von Sulfat a), Organik b) und Nitrat c) im Zeitraum vom 10.02. bis 22.02.17. Schwarze Punkte: Anzahl der chemisch analysierten Partikel pro Größenkanal (rechte y-Achse).

Bei dem Vergleich der ALABAMA Partikelanzahlfraktionen mit der Organik-Aerosolmassenkonzentration zeigen die Partikelgruppen Zigarettenrauch (Außenluft) und ECOC-PMo einen erkennbaren Zusammenhang mit der Organikmasse (Abb. 4.14 b), was vor allem durch die Nähe zu den Quellen dieser Partikelgruppen erklärt werden kann (siehe Kap. 4.5.3). So dominieren die beiden Partikelgruppen die Partikelanzahlfraktion in der Partikelzusammensetzung ab einer Organik-Aerosolmassenkonzentration von  $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ , womit lokale Emissionen für hohe Organik-Aerosolmassenkonzentrationen am JFJ verantwortlich sind. Auch die Nitrat-Partikelgruppe zeigt einen Anstieg in der Anzahlfraktion bis etwa  $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ , erreicht dort ein Maximum und nimmt mit weiterer Zunahme der Organik-Aerosolmassenkonzentration ab. Die anderen Partikelgruppen

zeigen hinsichtlich ihrer Abhängigkeit zur Organik keine besonderen Auffälligkeiten und finden sich über alle Massenkonzentrationen hinweg in ähnlichen Verhältnissen zueinander vor.

Des Weiteren fielen Zeiträume mit hohen Nitrat-Aerosolmassenkonzentrationen am AMS (Abb. 4.14 c) mit hohen Partikelanzahlfraktionen der Nitrat- und ECOC-Sulfat-Gruppe zusammen. Im Gegensatz zur Nitrat-Gruppe sind die Massenspektren der ECOC-Sulfat-Gruppe allerdings nicht von Nitratsignalen dominiert (siehe Tab. 4.3). Für die OC-Sulfat-Gruppe wiederum ist eine abnehmende Partikelanzahlfraktion mit zunehmenden Nitrat erkennbar, was vor allem auf die unterschiedlichen Quellen dieser Partikelgruppen zurückgeführt wird (siehe Kap. 4.5.2). Die Ammoniumsulfat-Gruppe bleibt als einzige Gruppe mit zunehmender Nitrat-Aerosolmassenkonzentration nahezu konstant und nimmt nicht wie die anderen Gruppen mit Zunahme der Nitrat- und der ECOC-Sulfat-Partikelanzahlfraktion ab. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass die Bildung von Ammoniumsulfat und -nitrat von der vorhandenen Menge an Ammoniak abhängt, welches bei ausreichenden atmosphärischen Konzentration für beide Bildungsvorgänge zur Verfügung steht (siehe Kap. 4.5.2).

#### 4.5.5.2 *Temperatur, Langwellige Einstrahlung, Windrichtung, Radon-, O<sub>3</sub>- und CO-Konzentration*

In diesem Kapitel wird gezeigt, inwiefern sich Zusammenhänge zwischen den ALABAMA-Partikelgruppen und den am Jungfraujoch kontinuierlich aufgezeichneten Parametern wie Temperatur, langwellige Einstrahlung, Windrichtung, CO-, O<sub>3</sub>- und Radon-Konzentration andeuten.

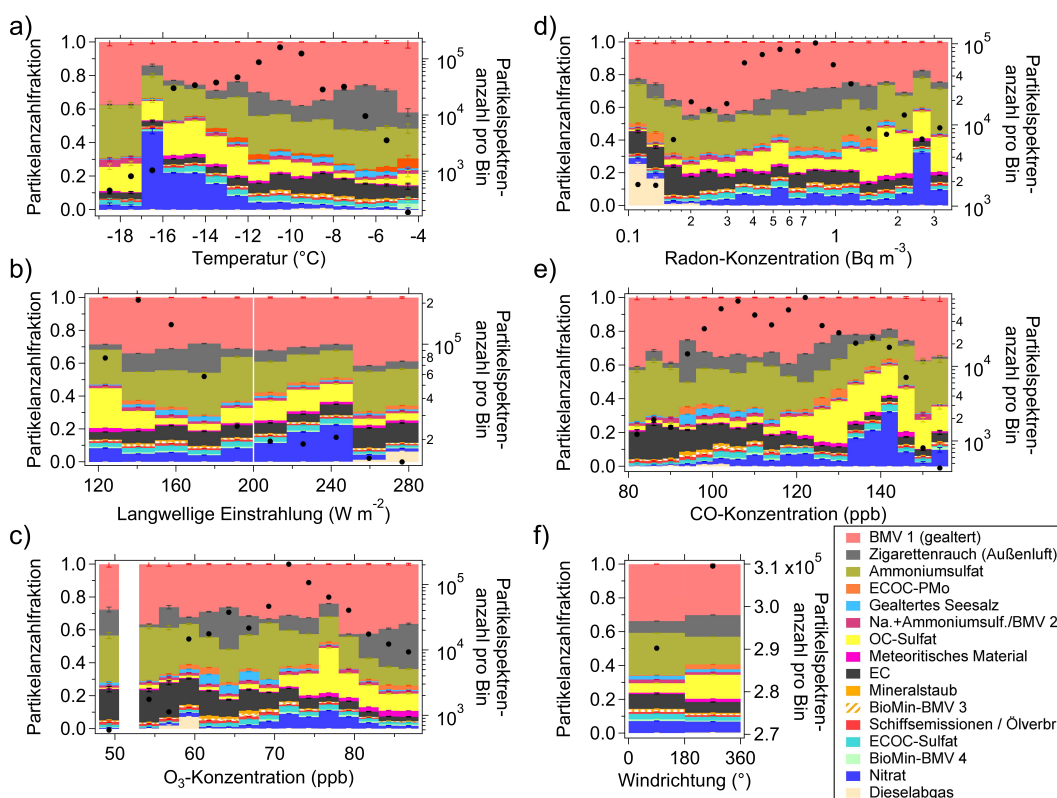
In Abbildung 4.15 a) ist die Abhängigkeit der Partikelfraktionen von der lokalen Lufttemperatur am JFJ dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Partikelfraktionen der Nitrat- und OC-Sulfat-Gruppe eine positive Korrelation mit der Lufttemperatur aufweisen, was auf die Bildungsprozesse bzw. die Herkunft der in den Partikelgruppen enthaltenen Substanzen zurückgeführt werden kann. So nimmt der Nitratanteil in der Partikelphase mit abnehmender Temperatur zu, aufgrund der Verschiebung des Gleichgewichts aus Kondensation und Verdunstung zu Gunsten der Kondensation (Dall'Osto et al., 2009; Tomasi und Lupi, 2016). Ebenso wurde bereits in Kap. 4.5.2 darüber diskutiert, dass sich niedrigere Temperaturen positiv auf die SOA-Produktion und somit auf die OC-Sulfat-Gruppe in der Troposphäre auswirken. Zudem trat die OC-Sulfat-Gruppe verstärkt auf, als die Luftmassen aus nördlicheren und kälteren Regionen in Richtung JFJ strömten. Eine negative Korrelation mit der Temperatur ergab sich hingegen für die EC-, die Mineralstaub- und die Seesalz-Gruppe, was darauf zurückzuführen ist, dass diese Partikelgruppen eine erhöhte Partikelanzahlfraktion einnahmen, als die Luftmassen aus eher südlicheren und wärmeren

Regionen das JFJ erreichten.

Wie bereits beschrieben, fungiert die langwellige Einstrahlung (Abb. 4.15 b) als Wolkenindikator am JFJ, wobei ab etwa  $200 \text{ W m}^{-2}$  von einer Wolkenpräsenz ausgegangen werden kann. Da mit dem ALABAMA während der Wolkenphasen hauptsächlich am Ice-CVI gemessen wurde, beschränkten sich die Wolkenmessungen am Aerosoleinlass auf vereinzelte kurze Perioden. Ein möglicher Zusammenhang mit der Wolkenpräsenz am JFJ deutet sich lediglich für die Nitrat-Gruppe an, die bis zu einem Wert von etwa  $250 \text{ W m}^{-2}$  eine ansteigende Tendenz mit zunehmender langwelliger Einstrahlung aufweist. Die Bildung partikulären Nitrats und die Wechselwirkung mit atmosphärischem flüssigem Wasser wurde bereits in Kap. 4.5.2 beschrieben. Warum es ab etwa  $250 \text{ W m}^{-2}$  zu einer erheblichen Abnahme in der Partikelanzahlfraktion der Nitrat-Gruppe kam, konnte nicht geklärt werden. Dass die Dieselabgas-Gruppe nahezu nur bei hohen Einstrahlungswerten von über  $250 \text{ W m}^{-2}$  existent war, muss als rein zufällig erachtet werden, da diese Partikelgruppe überhaupt nur an einem einzigen Tag während der Kampagne beobachtet wurde.

Abbildungen 4.15 c) bis e) zeigen die mögliche Abhängigkeit der Partikelanzahlfraktion der einzelnen Partikelgruppen von der  $\text{O}_3$ -, der CO- und der Radon-Konzentration. Wie in den Kapiteln 4.2 und 4.3 beschrieben, ist  $\text{O}_3$  ein Indikator für absteigende und aufsteigende Luftmassen, CO gibt mögliche Rückschlüsse auf anthropogen beeinflusste Luftmassen und Radon fungiert als Indikator für den Einfluss von Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht Europas. In den Zeiträumen als die drei zuvor genannten Gase ihre niedrigsten Konzentrationen besaßen, nahm die EC-Gruppe jeweils ihre größte Anzahlfraktion ein, was insofern erstaunlich ist, da Ruß als Ursprung der EC-Signale angesehen wird, Ruß aber wie CO bei Verbrennungsprozessen ausgestoßen wird (Kapitel 4.5.2). Im Gegensatz zur EC-Gruppe war die Anzahlfraktion der OC-Sulfat- und Nitrat-Gruppe tendenziell bei höheren Konzentrationen der genannten Gase größer. Es ist denkbar, dass das Zusammentreffen von anthropogen beeinflussten Luftmassen mit Luftmassen aus kalten Regionen der Troposphäre die erhöhte Anzahlfraktion der beiden Partikelgruppen erklären kann, wobei insbesondere der hohe Anteil der Nitrat-Gruppe bei erhöhten CO- und Radon-Konzentrationen plausibel erscheint, da Nitrat bedeutsame anthropogene Quellen besitzt (siehe Kapitel 4.5.2). Allerdings muss berücksichtigt werden, dass insbesondere die zeitliche Auflösung der  $\text{O}_3$ - und der Radon-Konzentrationsmessungen mit einer Stunde vergleichsweise gering ist, was die Unsicherheit der Zuordnung der mit dem ALABAMA analysierten Partikel erhöht.

Die Windrichtung am JFJ (Abb. 4.15 f) lässt sich wie bereits erwähnt, aufgrund der örtlichen Begebenheiten in zwei Hauptanströmung unterscheiden, zum einen die aus nordwestlicher Richtung und zum anderen die aus südöstli-

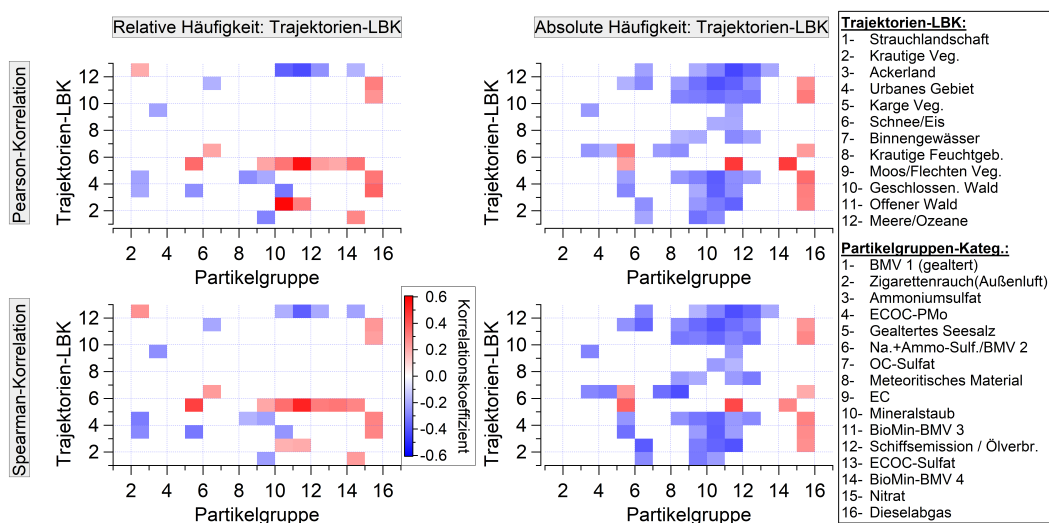


**Abbildung 4.15:** Die Partikelanzahlfraktionen der mit dem ALABAMA ermittelten Partikelgruppen (siehe Legende) aufgetragen gegen a) Temperatur, b) langwellige Einstrahlung (weiße Linie: Grenzwert für Wolkenpräsenz am JFJ), c) O<sub>3</sub>-Konzentration, d) Radon-Konzentration, e) CO-Konzentration und f) Windrichtung, im Zeitraum vom 10.02. bis 22.02.17. Schwarze Punkte: Anzahl der chemisch analysierten Partikel pro Größenkanal (rechte y-Achse).

cher Richtung kommenden Luftmassen. Vor allem die Partikelgruppen ECOC-PMo, Zigarettenrauch (Außenluft) und OC-Sulfat besaßen bei nordwestlicher Anströmung eine größere Partikelanzahlfraktion (siehe Abb. 4.15 f), wohingegen die Fraktion der Ammoniumsulfat-Gruppe bei südwestlicher Luftmassenanströmung höher war. Die Quellen der Partikelgruppen ECOC-PMo und Zigarettenrauch (Außenluft) sind womöglich neben den touristischen Aktivitäten im Außenbereich des JFJ auch im nördlich direkt unterhalb vom JFJ gelegenen Skigebiet zu finden. Das die OC-Sulfat-Gruppe in Verbindung mit der nordwestlichen Anströmung steht, konnte bereits auf die Luftmassenhistorie zurückgeführt werden (siehe Kapitel 4.5.2). Die erhöhte Fraktion der Ammoniumsulfat-Gruppe bei südwestlicher Luftmassenanströmung könnte zwar ein Indiz für die unterschiedlichen Emissionen der Vorläufersubstanzen zwischen Süd- und Zentraleuropa sein, da die Ammoniumsulfat-Gruppe aber ansonsten keine weiteren Abhängigkeiten offenbart, kann diese Aussage nicht gestützt werden.

#### 4.5.5.3 Ferntransport und potenzielle Quellregionen

Um potenzielle Partikelquellregionen ausfindig zu machen, wurde der zeitliche Zusammenhang zwischen den detektierten ALABAMA-Partikelgruppen (siehe Kap. 4.5.1) und den Aufenthaltszeiten der HYSPLIT-Trajektorien über den einzelnen Landbedeckungskategorien (LBK) analysiert. Dazu wurde einerseits der relative Anteil an Trajektorienpunkten über den einzelnen LBK (entspricht Abb. 4.6) und andererseits die absolute Häufigkeit der Trajektorienpunkte pro Landbedeckungskategorie zeitlich aufgelöst. Für die weiteren Analysen wurden die Partikelanzahlfraktionen der ALABAMA-Partikelgruppen über die selben dreistündigen Zeitintervalle wie die der Trajektorien ermittelt. Anschließend wurden die zeitlichen Verläufe der Partikelanzahlfraktionen mit denen der Trajektorien/Landbedeckungen korreliert (Ergebnisse dargestellt in Abb. 4.16). Verwendet wurden die lineare Korrelation nach Pearson und die lineare Korrelation rang-sortierter Werte nach Spearman. Insgesamt ergaben sich aus den Analysen schwache bis moderate Korrelationen bzw. Antikorrelationen, die für die weitere Interpretation der am JFJ beobachteten Partikelgruppen verwendet werden (siehe Kap. 4.5.2).



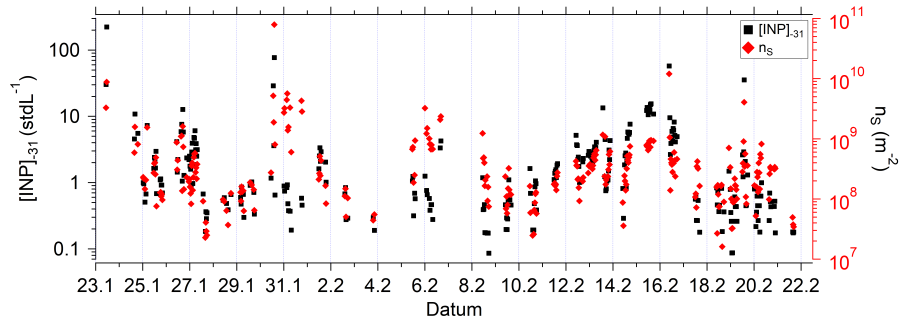
**Abbildung 4.16:** Ergebnisse der Korrelationsanalyse, basierend auf den Zeitreihen 1) der Partikelanzahlfraktion der am JFJ detektierten Aerosolpartikelgruppen und 2) der zur gleichen Zeit vorherrschenden Luftmassenhistorie, als Kombination aus HYSPLIT-Trajektorien und LBK (gemäß Kap. 4.4.1.2). Oben: Pearson, unten: Spearman. Links: anteilig, rechts: absolut. Bedingung: nur Trajektorienpunkte unterhalb von 1000 m berücksichtigt, als grobe Abschätzung der planetaren Grenzschichthöhe (Kraus, 2004). Gezeigt sind nur die Korrelationskoeffizienten die in allen vier Fällen signifikant ( $p$ -Wert < dem Signifikanzniveau von 0,05) sind, also für Pearson und Spearman mit der jeweils relativen und absoluten Häufigkeit. Die Abbildung enthält modifizierte Copernicus Service Informationen (2021).

Wie aus Abbildung 4.16 ersichtlich wird, ergeben sich in allen vier Fällen die höchsten Korrelationskoeffizienten für die Korrelation aus „karger Vegetation“ (interpretiert als Wüstengebiete) und der Partikelgruppe BioMin-BMV 3. Neben der BioMin-BMV 3 weisen auch die Partikelgruppen gealtertes Seesalz und BioMin-BMV 4 erhöhte Korrelationskoeffizienten mit der Trajektorien-LBK „karge Vegetation“ auf. Im Falle der relativen Häufigkeit (Abb. 4.16, linke Seite) ergeben sich unter anderem auch für die Partikelgruppen Mineralstaub und EC erhöhte Korrelationskoeffizienten bezogen auf die Kategorie „karge Vegetation“, allerdings sind diese geringer als die der BioMin-BMV 3. Einzig die Partikelgruppe Nitrat zeigt in allen vier Fällen positive Korrelationskoeffizienten mit mehr als nur einer Trajektorien-LBK, so dass erhöhte Korrelationen jeweils für die Kategorien „Ackerland“, „urbane Gebiete“, „geschlossener-“ und „offener Wald“ beobachtet werden können. Negative Korrelationskoeffizienten sind insbesondere in Kombination der Trajektorien-LBK „Meere/Ozeane“ und den Partikelgruppen Mineralstaub, BioMin-BMV 3 und Schiffsemissionen/Ölverbrennung zu beobachten. Des Weiteren ergeben sich in allen vier Fällen negative Korrelationskoeffizienten aus der Korrelation der EC-Gruppe mit den Kategorien „Strauchlandschaft“ und „urbane Gebiete“, sowie für die Partikelgruppen gealtertes Seesalz und Mineralstaub mit der Trajektorien-LBK „Ackerland“.

#### 4.6 EISKEIMANALYSEN AM AEROSOLEINLASS

Dieses Kapitel zeigt, wie die chemische Analyse von Aerosolpartikeln Rückschlüsse auf die potenziellen chemischen Komponenten von INPs am Jungfraujoch gibt. Im Gegensatz zum vorhergehenden Kapitel werden für die folgenden Analysen sowohl die mit den Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA und als auch die mit dem LAAPTOF ermittelten Partikelkomponenten, sowie die dazu parallel mit der Eiskammer HINC gemessene INP-Konzentration ( $[INP]_{-31}$ ) bzw. die Dichte eisaktiver Stellen ( $n_s$ ) verwendet. Die INP-Konzentration und Dichte eisaktiver Stellen die während der INUIT-JFJ-Kampagne aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4.17 gezeigt. Es ist zu sehen, dass die  $[INP]_{-31}$  und  $n_s$  vor dem 28.01., vom 30.01. bis zum 01.02., um den 06.02. herum und zwischen etwa dem 12.02. und dem 17.02.17 ihre höchsten Werte erreichten. Zudem zeigte sich eine kurzfristige Erhöhung der Messwerte am 19.02.17.

Bei dieser indirekten Bestimmung der INP-Zusammensetzung wurden nur Zeiträume betrachtet, in denen die HINC gemeinsam mit dem ALABAMA und/oder mit dem LAAPTOF am Aerosoleinlass gemessen hat. Somit lässt sich die zeitliche Variation der INP-Parameter mit den chemischen Komponenten



**Abbildung 4.17:** Zeitreihen von  $[\text{INP}]_{-31}$  und  $n_s$ , gemessen mit der Eiskammer HINC. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

der Aerosolpartikel vergleichen. Alternativ lassen sich die INP-Komponenten auch direkt bestimmen, wie es bspw. mit der Gerätekopplung eines SPMS mit einem INP-Zähler und einem PCVI in Kapitel 3 beschrieben wurde. Eine solche Gerätekopplung ermöglicht es, dass nur die in der Eiskammer tatsächlich zu Eispartikeln nukleierten INPs chemisch analysiert werden. Da für die INUIT-JFJ-Kampagne kein PCVI zur Verfügung stand, war eine Kopplung von HINC und ALABAMA auf diese Weise nicht möglich.

#### 4.6.1 Analysemethode

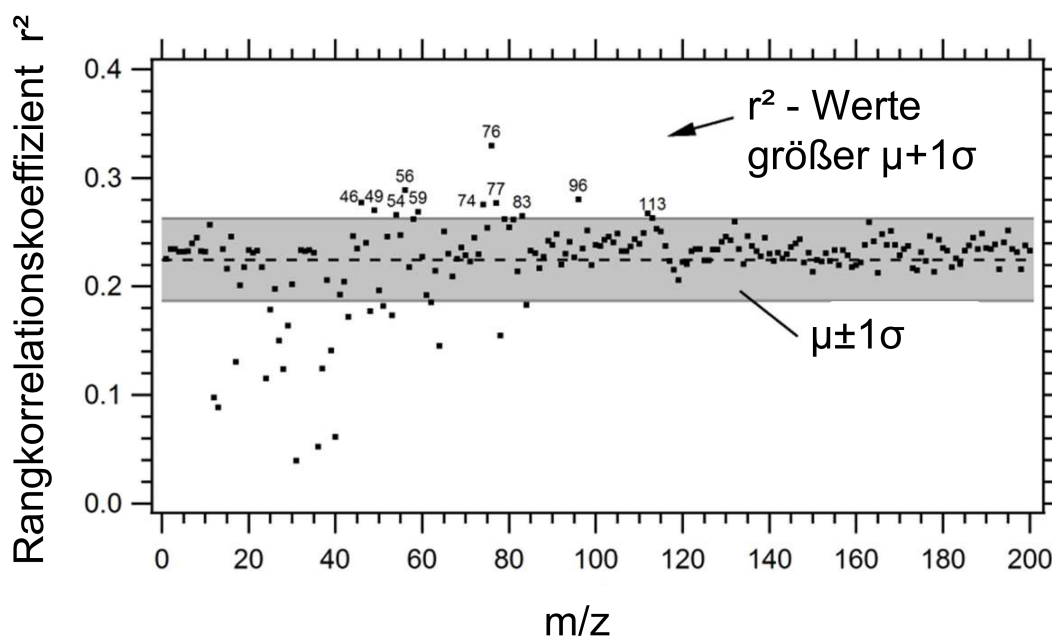
Um für den Vergleich der Parallelmessungen von Aerosolpartikel-Zusammensetzung und INP-Parametern möglichst wenige Annahmen treffen zu müssen und um eine partikeltypübergreifende Auswertung zu erreichen, wurde eine Methode auf Einzelionenbasis zur Analyse der Massenspektren entwickelt. Dadurch kann auf ein Clustern der Massenspektren unter Anwendung einer Linearkorrelation (Pearson), wie im vorigen Kapitel (4.5) beschrieben, verzichtet werden, da bei der Pearson-Korrelation insbesondere die großen Ionensignale eine größere Gewichtung besitzen und das Clustern dominieren können. Des Weiteren wird berücksichtigt, dass spezifische Substanzen in den INPs, wie z.B. Makromoleküle (Pummer et al., 2012; Augustin et al., 2013), für die Eisnukleation verantwortlich sein können, aber nicht ausschließlich ein bestimmter Partikeltyp. Da allerdings nicht genau abgeschätzt werden kann, inwiefern die Eisnukleation von der vorhandenen Menge dieser spezifischen Substanz in einem Partikel abhängig ist, wurden zwei verschiedene Analysemethoden durchgeführt. Die erste Methode berücksichtigt ausschließlich das Vorhandensein der Ionensignale in den Massenspektren<sup>11</sup>, wohingegen die zweite Methode die einzelnen Ionensignale der Kationen- und Anionenspektren jeweils auf das Gesamtionensignal eines Partikels normiert und somit eine Art Mengenabhängigkeit der im Parti-

<sup>11</sup> Ionensignale größer als der Grenzwert fürs Hintergrundrauschen, siehe Kap. 3.2.5.5

kel vorhandenen Substanz berücksichtigt. Für den Vergleich der Ionensignale mit den INP-Konzentrationen wurden jeweils nur die Massenspektren in den 20-minütigen Messintervallen vom HINC betrachtet. Bei der ersten Methode wird der Anteil an Partikeln, die ein Ionensignal über dem Hintergrundrauschen haben, ins Verhältnis zur Gesamtanzahl der aufgenommenen Partikelspektren pro Messintervall gesetzt, wobei die Ionensignale immer nur auf ein einzelnes Masse-zu-Ladungs-Verhältnis bezogen sind. Somit besagt beispielsweise ein Verhältnis von 0,2, dass zwanzig Prozent der Partikel in diesem Messintervall ein bestimmtes  $m/z$ -Signal enthielten. Dieser Vorgang wird für alle  $m/z$  (von 1 bis 250) und beide Polaritäten (Kationen und Anionen) durchgeführt. Bei der zweiten Methode werden die normierten Ionensignale über alle innerhalb des Messintervalls aufgenommenen Massenspektren gemittelt, für jedes  $m/z$  separat. In diesem Fall bedeutet ein Verhältnis von 0,2, dass ein Ion ein relatives Signal von zwanzig Prozent in Bezug auf das Gesamtionensignal des über 20 Minuten gemittelten Massenspektrums hat.

Insgesamt ergibt sich so pro  $m/z$ , pro Polarität und pro Methode jeweils eine Zeitreihe mit 135 Datenpunkten<sup>12</sup>. Die daraus resultierenden 1000 Zeitreihen wurden anschließend mit der  $[INP]_{-31}$  und  $n_s$  vom HINC korreliert. Als Resultat ergibt sich für jedes  $m/z$ , für beide Polaritäten und beide Methoden ein entsprechender positiver oder negativer Korrelationskoeffizient ( $r$  = Spearman-Rangkorrelationskoeffizient), der angibt inwieweit die Ionensignale ein ähnliches monotones zeitliches Verhalten aufweisen wie die  $[INP]_{-31}$  oder die  $n_s$ . Dies stellt zwar keine Kausalität dar, hilft aber die potenziell für die Eisknukleationen notwendigen bzw. daran beteiligten Ionen einzugrenzen, so dass zukünftige Studien auf diesen Ergebnissen aufbauen können. Da die  $[INP]_{-31}$ , anders als Methode 1 und 2, von der Gesamtpartikelanzahl in der Probenluft abhängig ist, wurden alle durchgeführten Korrelationen zusätzlich mit dem Zeitverlauf der  $n_s$  durchgeführt. Für die weitere Betrachtung wurden nur signifikante Korrelationskoeffizienten ausgewählt ( $p > 0,05$ ). Diese wurden, wie in Abbildung 4.18 gezeigt, quadriert ( $r^2$ ), anschließend gemittelt ( $\mu$ ) und ihre Standardabweichung bestimmt ( $\sigma$ ). All diejenigen  $m/z$ -Ionensignale deren quadrierte Korrelationskoeffizienten größer als  $\mu + 1\sigma$  waren, werden im Weiteren als potenziell relevante Ionen in Bezug auf INPs betrachtet und dienen zudem als Indikatoren für die Partikeltypenbestimmung von INPs und deren Quellen. Die quadrierten Korrelationskoeffizienten wurden nur für die Bestimmung der potenziell relevanten Ionen verwendet, wohingegen die restliche Auswertung unter Anwendung des Korrelationskoeffizienten  $r$  erfolgte, um so auch antikorrelierte Ionen zu berücksichtigen.

<sup>12</sup> ein Datenpunkt entspricht einem 20-minütigem-Messintervall

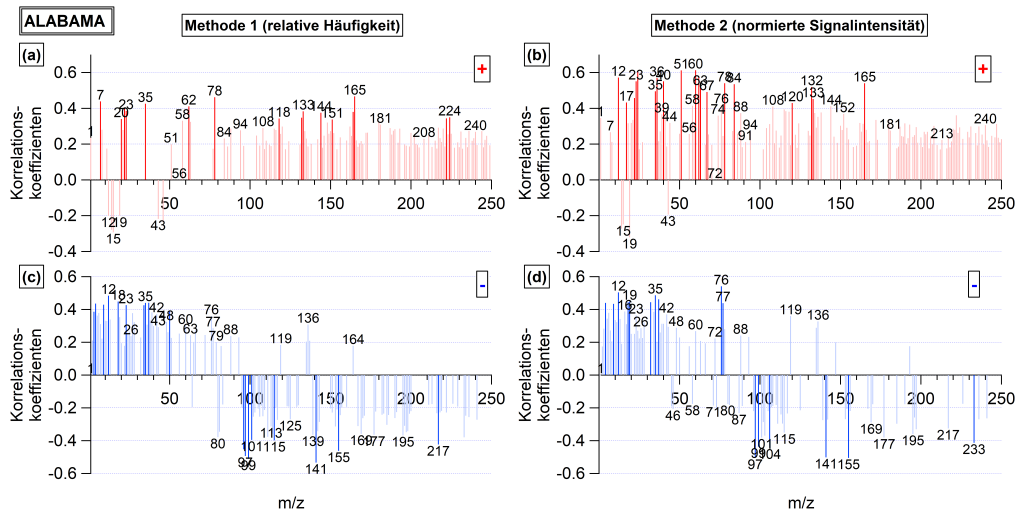


**Abbildung 4.18:** Exemplarische Darstellung der pro  $m/z$ -Wert mit der  $[INP]_{-31}$  resultierenden und quadrierten Spearman-Rangkorrelationskoeffizienten, sowie deren Mittelwert als gestrichelte Linie und deren Standardabweichung als grau schraffierter Bereich. Als potenziell relevante Korrelationskoeffizienten werden nur  $r^2$ -Werte angesehen, die größer als der Mittelwert ( $\mu$ ) plus einmal die Standardabweichung ( $1\sigma$ ) sind, also oberhalb des grau markierten Bereichs liegen. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

#### 4.6.2 Ergebnisse der Eiskeimanalysen

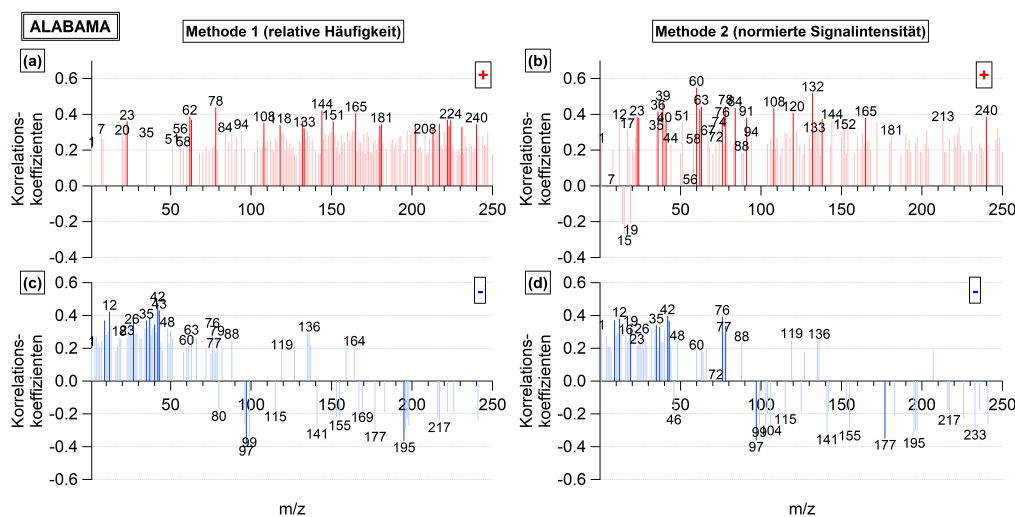
##### 4.6.2.1 Anwendung der Korrelationsmethode auf die Eiskeim-Variablen $n_s$ und $[INP]_{-31}$

Die aus den Korrelationsmethoden für  $m/z$  resultierenden Korrelationskoeffizienten zeigen über alle Methoden (Methode 1: relative Häufigkeit und Methode 2: normierte Signalintensität) und Variablen ( $[INP]_{-31}$  oder  $n_s$ ) hinweg ein bekanntes Ionenmuster an potenziell relevanten Ionen. Bei den Kationen vom ALABAMA liegen beispielsweise die Korrelationskoeffizienten für die  $m/z$ -Werte 23, 62, 78 und 165 in allen vier Fällen über dem in Kap. 4.6.1 definierten Grenzwert für potenziell relevante Ionen. Auch bei den Anionen überschreiten die Korrelationskoeffizienten für  $m/z$  12 und 35 (positiv korreliert) und  $m/z$  97 und 99 (negativ korreliert) in allen vier Fällen den Grenzwert. Die chemische Bedeutung der einzelnen  $m/z$ -Werte wird in Kapitel 4.6.2.2 diskutiert. Die ALABAMA-Ergebnisse zu  $[INP]_{-31}$  sind in Abb. 4.19 und zu  $n_s$  in Abb. 4.20 dargestellt.



**Abbildung 4.19:** Nach  $m/z$  aufgelöste Korrelationskoeffizienten (Spearman), die aus der Korrelation der normierten Ionensignale (ALABAMA) mit der  $[INP]_{-31}$  (HINC) resultierten. (a) und (c) zeigen die Korrelationskoeffizienten der nach Methode 1 und (b) und (d) der nach Methode 2 normierten Ionensignale an. Die in kräftigen Farbtönen dargestellten Balken entsprechen den potenziell INP-relevanten  $m/z$ -Werten, die den Grenzwert aus  $\mu + 1\sigma$  aller quadrierten Korrelationskoeffizienten pro Methode und Polarität ((a),(b):Kationen; (c),(d):Anionen) überragen. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

Wie in Kapitel 4.6.2.2 beschrieben wird, zeigt sich auch anhand der LAAP-TOF-Analysen (siehe Anhang Abb. B.17 und B.18) ein sich über die Methoden und Variablen hinweg wiederkehrendes Muster potenziell relevanter Ionen. Anders als beim ALABAMA sind die höchsten Korrelationskoeffizienten fürs LAAPTOF bei anderen  $m/z$ -Werten zu finden. Allerdings sind die Ergebnisse zwischen den beiden Instrumenten nur bedingt miteinander vergleichbar. Dies ist u.a. darin begründet, dass aufgrund technisch bedingter Unterbrechungen nur ein kleiner Teil der LAAPTOF-Messungen parallel zu den ALABAMA-Messungen stattfand, während die HINC-Messungen gleichmäßig über den Kampagnenzeitraum verteilt durchgeführt werden konnten. Aus diesem Grund wurden die Korrelationsanalysen vom ALABAMA und HINC nicht auf die Messzeiträume vom LAAPTOF beschränkt, genauso wenig wie die LAAPTOF/HINC-Analysen auf die Messzeiträume vom ALABAMA beschränkt wurden. Somit soll für jedes Instrument eine möglichst große Stichprobe zur Verfügung stehen. Ein weiterer möglicher Grund für die Unterschiede zwischen den ALABAMA- und LAAPTOF-Ergebnissen sind die unterschiedlichen Wellenlängen der Ablationslaser beider Instrumente, sowie die damit verbundenen Leistungsdichten der Laser (siehe Kap.4.2.6). Dies hat zur Folge, dass die Partikelsubstanzen einerseits unterschiedlich effizient ablatiert und ionisiert werden



**Abbildung 4.20:** Wie Abbildung 4.19, nur für  $n_s$  gezeigt. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

können und andererseits eine unterschiedlich starke Fragmentierung der Moleküle zu erwarten ist. Somit können sich die mit den beiden Einzelpartikel-Massenspektrometern erzeugten Massenspektren für ein und denselben Partikeltyp voneinander unterscheiden. Aus diesem Grund können bei der Auswertung verschiedene Ionen zu demselben Partikeltypen führen (wie in Kap. 4.6.2.2 zu sehen). Weiterhin werden beide Instrumente mit unterschiedlichen Einlasssystemen und Instrumentenkonfigurationen betrieben (siehe Kap. 3.2.3.4), wodurch sich verschiedene Transmissions- bzw. Detektionseffizienzen für die Instrumente ergeben können (z.B. Kamphus et al., 2010; Clemen et al., 2020). Daher war das Maximum der detektierten Partikelgrößenverteilung beim LAAPTOF (zwischen 500 nm und 1000 nm) zu größeren Partikelgrößen hin verschoben als beim ALABAMA (zwischen 300 nm und 500 nm), wenngleich auch der detektierbare Partikelgrößenbereich beider Instrumente während dieser Kampagne vergleichbar war (Lacher et al., 2021). Trotz der zuvor genannten Unterschiede zeigt ein Vergleich der Mittelwertspektren vom LAAPTOF und vom ALABAMA über einen parallelen gemessenen Zeitraum am Aerosoleinlass eine recht gute Übereinstimmung (siehe Anhang Abb. B.19 und B.20). So ergibt die Korrelation der beiden Kationenspektren einen Korrelationskoeffizienten (Spearman) von 0,81 und die der beiden Anionenspektren einen Korrelationskoeffizienten von 0,59. Insbesondere bei den Anionen zeigt sich, dass die Ionen für höhere  $m/z$ -Werte beim ALABAMA deutlich stärker präsent sind als beim LAAPTOF, was auf die stärkere Fragmentierung der Moleküle im LAAPTOF zurückgeführt werden kann. Davon abgesehen, ergibt sich beim ALABAMA ein offensichtlicher Unterschied zwischen den beiden Methoden in der Höhe der Korrelationskoeffizienten. So weisen die Kationensignale in Verbindung mit der  $[\text{INP}]_{-31}$  oder

$n_s$  bei Methode 2 die höheren positiven Korrelationskoeffizienten auf (Abb. 4.19). Daraus folgt die Annahme, dass die Menge der in den Partikeln enthaltenen eiskeimfähigen Substanzen einen Einfluss auf die Eisaktivierung der INPs hat. Bei den Anionen sind in Methode 2 vor allem die Signale bei  $m/z$  -76, -77 und -119 gegenüber Methode 1 erhöht, was aufgrund der Interpretation dieser Ionen als Mineralstaubindikatoren sinnvoll erscheint. Da bei den LAAPTOF-Resultaten kein erkennbarer Unterschied zwischen den beiden Methoden existiert, gilt diese Annahme als nicht gesichert. Ein weiterer Aspekt, der in Abb. 4.19 und Abb. 4.20 auffällt, ist die Tatsache, dass die Korrelationskoeffizienten mit  $[\text{INP}]_{-31}$  für beide Methoden höher sind als mit  $n_s$ . Eine mögliche Erklärung ist, dass  $[\text{INP}]_{-31}$  mit steigenden atmosphärischen Partikelkonzentrationen zunimmt, aber nicht notwendigerweise im gleichen Maße wie die im Probevolumen vorhandene Partikeloberfläche, da sich besonders größere Partikel ( $> 500$  nm) als gute INPs erweisen (DeMott et al., 2010) und zudem  $n_s$  von der vorhandenen Partikelgrößenverteilung abhängt. Außerdem könnten Wolkenphasen mit Niederschlag zu einer erheblichen Abnahme der zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche führen, was wiederum in einem Anstieg der  $n_s$  während solcher Phasen resultieren kann und phasenweise während der INUIT-JFJ-Kampagne beobachtet wurde. Dadurch kann sich die Korrelation zwischen den Ionensignalen und der  $[\text{INP}]_{-31}$  von denen der Ionensignalen und der  $n_s$  unterscheiden. Die höheren Korrelationskoeffizienten im Falle der  $[\text{INP}]_{-31}$  sprechen zwar nicht gegen eine oberflächengesteuerte Eisaktivierung (Lacher et al., 2021), könnten aber ein Hinweis darauf sein, dass die chemische Zusammensetzung für die Eisaktivierung von Bedeutung ist.

#### 4.6.2.2 *Potenziell Eiskeim-relevante Ionen*

Aus den Analysen der in Kapitel 4.6.1 beschriebenen Korrelationsmethode ergaben sich insbesondere für natrium-, calcium-, silizium-, chlor- und kohlenstoffhaltige Ionen eine erhöhte Korrelation mit den INP-Variablen  $[\text{INP}]_{-31}$  und  $n_s$ . Anhand der Ionenmuster von Referenzspektren lassen sich drei potenzielle INP-Typen erkennen. Die potenziellen INP-Typen und deren potenziell relevante Ionen bzw. die dazugehörigen  $m/z$ -Werte sind in Tabelle 4.4 gezeigt, jeweils für das ALABAMA und das LAAPTOF.

Partikel- typ	Methode 1 (rel. Häufigkeit)				Methode 2 (normierte Intensität)				m/z - m/z Korrelation r (m/z)				
	m/z – Kationen	INP		INP		m/z – Kationen	INP						
<i>positive Korrelationskoeffizienten</i>													
Seesalz	ALABAMA	20/22 (Ca <sup>2+</sup> ),	x	23 (Na <sup>+</sup> ),	x	12 (Mg <sup>2+</sup> ),	x	35/37 (Cl <sup>-</sup> ),	x	0.8(35,37)			
		23 (Na <sup>+</sup> ),	x	x	35/37 (Cl <sup>-</sup> )	x	x	20/22 (Ca <sup>2+</sup> ),	x	0.7(62,63)			
		62 (Na <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ),	x	x				23 (Na <sup>+</sup> ),	x	0.5(62,63,			
		63 (Na <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> ),	x					24 (Mg <sup>+</sup> ),	x	78,165)			
		78 (K <sub>2</sub> <sup>+</sup> ),	x	x				62 (Na <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ),	x				
		108 (Na <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ),	x					63 (Na <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> ),	x				
		165 (Na <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> ),	x	x				78 (K <sub>2</sub> <sup>+</sup> ),	x				
		181 (KNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	x					108 (Na <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ),	x				
	LAAPTOF	46 (Na <sub>2</sub> <sup>+</sup> ),	x	x	35/37 (Cl <sup>-</sup> ),	x	x	46 (Na <sub>2</sub> <sup>+</sup> ),	x	x	35/37 (Cl <sup>-</sup> ),	x	x
		81/83 (Na <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> )	x	x	120 (NaClNO <sub>3</sub> )	x	x	81/83 (Na <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> )	x	x	120 (NaClNO <sub>3</sub> )	x	x
		7 (Li <sup>+</sup> ),	x		43 (AlO <sup>-</sup> )	x		12 (Mg <sup>2+</sup> ),	x		43 (AlO <sup>-</sup> ),	x	0.8(60,76)
		20/22 (Ca <sup>2+</sup> ),	x					20/22 (Ca <sup>2+</sup> ),	x		76 (SiO <sub>3</sub> ),	x	0.7(6,7)
		23 (Na <sup>+</sup> ),	x	x				23 (Na <sup>+</sup> ),	x	x	77 (HSiO <sub>3</sub> )	x	0.6(60,76,77)
		133 (Cs <sup>+</sup> )	x	x				24 (Mg <sup>+</sup> ),	x				
Mineral- staub	ALABAMA	40/44 (Ca <sup>+</sup> ),	x	x	43 (AlO <sup>-</sup> ),	x		40/44 (Ca <sup>+</sup> ),	x	x	43 (AlO <sup>-</sup> ),	x	
		56 (CaO <sup>+</sup> ),	x	x	60 (SiO <sub>2</sub> ),	x	x	56 (CaO <sup>+</sup> ),	x	x	60 (SiO <sub>2</sub> ),	x	x
		57 (CaOH <sup>+</sup> ),	x	x	76 (SiO <sub>3</sub> ),	x	x	57 (CaOH <sup>+</sup> ),	x	x	76 (SiO <sub>3</sub> ),	x	x
		75 (CaCl <sup>+</sup> ),	x	x	77 (HSiO <sub>3</sub> )	x	x	75 (CaCl <sup>+</sup> ),	x	x	77 (HSiO <sub>3</sub> )	x	x
	LAAPTOF	96 (Ca <sub>2</sub> O <sup>+</sup> )	x	x				96 (Ca <sub>2</sub> O <sup>+</sup> )	x	x			
		108 (C <sub>9</sub> <sup>+</sup> ),	x		12 (C <sup>-</sup> )	x	x	12 (C <sup>-</sup> ),	x		12 (C <sup>-</sup> )	x	x
		132 (C <sub>11</sub> <sup>+</sup> ),	x	x				24 (C <sub>2</sub> <sup>+</sup> ),	x	x			
		144 (C <sub>12</sub> <sup>+</sup> )	x	x				36 (C <sub>3</sub> <sup>+</sup> ),	x	x			
EC	ALABAMA	180 (C <sub>15</sub> <sup>+</sup> )	x				60 (C <sub>5</sub> <sup>+</sup> ),	x	x				
							84 (C <sub>7</sub> <sup>+</sup> ),	x	x				
							108 (C <sub>9</sub> <sup>+</sup> ),	x					
							120 (C <sub>10</sub> <sup>+</sup> ),	x	x				
	LAAPTOF	36 (C <sub>3</sub> )				x		36 (C <sub>3</sub> )				x	
		72 (C <sub>6</sub> )				x	x	72 (C <sub>6</sub> )				x	
Schiffs- emis- sionen	ALABAMA						51 (V <sup>+</sup> ),	x				0.8(51,67)	
							67 (VO <sup>+</sup> ),	x				0.7(51,67,	
							84 (VHO <sub>2</sub> <sup>+</sup> )	x				83,84)	
<i>negative Korrelationskoeffizienten</i>													
Schwe- fel- bin- dungen / Organo- sulfate	ALABAMA			96 (SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	x		97/99 (HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	x	x	0.8(177,195)			
				97/99 (HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	x	x				141 (CHO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	x	0.6(155,177,	
				141 (CHO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	x					155 (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	x	195)	
				155(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	x					177 (HSO <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	x	0.5(155,177,	
				195(HSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	x	x				195 (HSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	x	195,217)	
				217 (Na(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	x					233(KSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	x		

**Tabelle 4.4:** Potenzielle INP-Typen, anhand der aus der Korrelation mit  $n_s$  (a) und  $[INP]_{-31}$  (b) resultierenden potenziell relevanten Ionen bzw. deren m/z-Werte, unterschieden nach ALABAMA und LAAPTOF (gemäß Kap. 4.6.1). Das „x“ markiert das Vorhandensein (Überschreiten des Grenzwertes) potenziell relevanter Ionen in Abhängigkeit der verwendeten INP-Variable. Die Zuordnung der Ionen zu den INP-Typen erfolgte anhand von Referenzspektren (siehe Anhang Abb. B.22, B.23, B.24, B.25 und B.26), der m/z-m/z-Korrelationsanalyse (rechte Spalte) und auf Grundlage der folgenden Referenzen. Mineralstaub: Formenti (z.B. 2003), Gallavardin et al. (2008), Marsden et al. (2019), Schmidt et al. (2017), Shen et al. (2018) und Lacher et al. (2021); Seesalz: Sierau et al. (z.B. 2014), Köllner et al. (2017), Schmidt et al. (2017), Sultana et al. (2017), Formenti (2003) und Neubauer et al. (1998); EC: Köllner et al. (z.B. 2017), Schmidt et al. (2017), Schmidt (2016) und Shen et al. (2018); Schiffsemissionen: Spada et al. (z.B. 2018) und Agrawal et al. (2008); Organosulfate: Froyd et al. (z.B. 2010). Eigene Darstellung nach Lacher et al. (2021).

Als potenziell relevante Ionen in Bezug auf INPs gelten all diejenigen Ionensignale deren Korrelationskoeffizienten größer sind als der in Kap. 4.6.1 definierte Grenzwert. Eine Gesamtübersicht über alle potenziell relevanten Ionensignale inkl. derer, die keinem der in Tabelle 4.4 aufgeführten Partikeltypen zugeordnet wurden, sowie die dazugehörigen Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle B.1 (Anhang) gezeigt. Bei der Zuordnung von Ionen zu  $m/z$ -Werten muss berücksichtigt werden, dass mehrere Ionen einem ganzzahligen  $m/z$ -Wert zugeordnet sein können, wodurch ein  $m/z$ -Wert wiederum mehreren Partikeltypen zugeordnet werden kann. Dies kann dazu führen, dass ein Ion trotz guter Korrelation nicht als solches identifiziert wird, wenn gleichzeitig ein schlecht korreliertes Ion demselben  $m/z$ -Wert zugehörig ist. Andersherum können zwei unterschiedliche Ionen desselben  $m/z$ -Wertes beide erhöhte Korrelationen mit den INP-Variablen aufweisen und so bei verschiedenen Partikeltypen für die selbe Polarität und denselben  $m/z$ -Wert auftauchen. Genauso ist es möglich, dass ein Element oder Substanz Bestandteil mehrerer Partikeltypen ist, ebenso wie mehrere Partikeltypen in einem Partikel intern gemischt sein können.

Aus Tabelle 4.4 wird ersichtlich, dass sich lediglich für drei Partikeltypen in nahezu allen Kombinationen von Instrumenten, Methoden und Variablen erhöhte Ionenkorrelationen ergaben. Diese drei Partikeltypen werden als potenzielle INP-Typen betrachtet (exemplarische Mittelwertspektren siehe Anhang Abb. B.22, B.23, B.24 und B.25).

### Seesalz

Von den potenziell relevanten Ionen gelten mehrere als Indiz für Seesalzpartikel. So ergaben sich beim LAAPTOF erhöhte Korrelationskoeffizienten für die potenziellen Natrium-/Chloridionen  $\text{Cl}(-35)$ ,  $\text{Cl}(-37)$ ,  $\text{Na}_2(+46)$ ,  $\text{Na}_2^{35}\text{Cl}(+81)$  und  $\text{Na}_2^{37}\text{Cl}(+83)$ . Beim ALABAMA wurden  $\text{Cl}(-35)$ ,  $\text{Cl}(-37)$ ,  $\text{Na}(+23)$ ,  $\text{Na}_2\text{O}(+62)$ ,  $\text{Na}_2\text{OH}(+63)$ ,  $\text{K}_2(+78)$  und  $\text{Na}_3\text{SO}_4(+165)$  als potenziell relevante Ionen in Bezug auf Seesalzpartikel ermittelt. Für beide Instrumente zusammen lagen die positiven Korrelationskoeffizienten der zuvor genannten Ionen über alle Methoden und Variablen hinweg betrachtet zwischen 0,31 und 0,57 (siehe Anhang Tabelle B.1). In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, dass mit Organik besetzte Seesalzpartikel aus der Mikrogrenzschicht der Meeresoberfläche eine erhöhte Eiskeimfähigkeit besitzen (Wilson et al., 2015; DeMott et al., 2016). Allerdings zeigen die am JFJ detektierten Massenspektren des Seesalztyps eher kleinere Signale für die organiktypische Ionen. Von daher sind die als Seesalz identifizierten Partikel nicht zwangsläufig gute INPs, sondern entstammen womöglich nur aus demselben Quellgebiet wie die guten INPs.

### Mineralstaub

Mineralstaub ist der zweite potenzielle INP-Typ der aus den Korrelationsmethoden abgeleitet werden kann. Dass dieser Partikeltyp als ein potenzieller INP-Typ resultiert, ist insofern nicht verwunderlich, da viele Mineralstaubpartikeltypen als vergleichsweise gute INPs gelten (Atkinson et al., 2013; Augustin-Bauditz et al., 2014; Kanji et al., 2017). Davon abgesehen ist die Identifizierung von Mineralstaub ein sehr positives Ergebnis, spricht es doch dafür, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Analysemethode sinnvolle Ergebnisse liefert. Als Indiz für den Mineralstaub-Typ sprechen die potenziellen Kationen  $\text{SiO} (+44)$ ,  $\text{CaO} (+56)$ ,  $\text{CaOH} (+57)$ ,  $\text{CaCl} (+75)$  und die Anionen  $\text{SiO}_2 (-60)$ ,  $\text{SiO}_3 (-76)$ ,  $\text{HSiO}_3 (-77)$  beim LAAPTOF, sowie die Kationen  $\text{Li} (+7)$ ,  $\text{Ca} (+40)$ ,  $\text{Cs} (+133)$ ,  $\text{Ba} (+138)$  und Anionen  $\text{AlO} (-43)$ ,  $\text{SiO}_3 (-76)$  und  $\text{HSiO}_3 (-77)$  beim ALABAMA. Für beide Instrumente zusammen lagen die positiven Korrelationskoeffizienten der zuvor genannten Ionen über alle Methoden hinweg betrachtet zwischen 0,32 und 0,6 (siehe Anhang Tabelle B.1). Generell ergaben sich aber beim LAAPTOF mehr Ionen in Bezug auf Mineralstaub, verbunden mit höheren Korrelationskoeffizienten als beim ALABAMA, welches augenscheinlich weniger empfindlich gegenüber mineralischen Substanzen erscheint (so zu sehen auch in Abb. 4.22).

### Elementarer Kohlenstoff (EC)

Vor allem bei der Betrachtung der ALABAMA Resultate fällt ein dritter potenzieller INP-Typ auf, der mit den Kationen  $\text{C}_1 (+12)$ ,  $\text{C}_2 (+24)$ ,  $\text{C}_3 (+36)$ , ...,  $\text{C}_{12} (+144)$  und dem Anion  $\text{C}_1 (-12)$  als elementarer Kohlenstoff interpretiert wird. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass insbesondere  $\text{C}_1 (-12)$  kein Alleinstellungsmerkmal für elementaren Kohlenstoff ist, sondern ebenso in den Massenspektren anderer Partikeltypen beobachtet wird. Bei den LAAPTOF Ergebnisse weisen lediglich die Anionen  $\text{C}_3 (-36)$  und  $\text{C}_6 (-72)$  auf elementaren Kohlenstoff hin. Für beide Instrumente zusammen lagen die positiven Korrelationskoeffizienten der zuvor genannten Ionen über alle Methoden hinweg betrachtet zwischen 0,32 und 0,62 (siehe Anhang Tabelle B.1), mit deutlich niedrigeren Koeffizienten beim LAAPTOF. Die dem EC-Typen zugeordneten Massenspektren enthalten neben den dominierenden Kohlenstoffketten zumeist auch Signale die auf organischen Kohlenstoff (OC) hinweisen. Allerdings sind die OC-Signalintensitäten im Vergleich zu den EC-Signalen verhältnismäßig klein, weshalb die Kohlenstoffkette des EC-Typen nicht auf OC Fragmentierungen zurückgeführt wird. Des Weiteren weisen OC-dominierte Partikel im Gegensatz zu dem EC-dominierten Typ eine andere zeitliche Variation auf, weniger passend zu dem der  $[\text{INP}]_{-31}$ . Elementarer Kohlenstoff ist ein typisches

Anzeichen für Partikel aus Verbrennungsprozessen, wie etwa Ruß. Über die Eiskeimfähigkeit von Ruß wird kontrovers diskutiert, so gehen z.B. Cozic et al. (2008) und Gorbunov et al. (2001) von einer erhöhten Eiskeimfähigkeit aus, wohingegen aus den Analysen von z.B. Mahrt et al. (2018) und Kanji et al. (2020) keine erhöhte Eiskeimfähigkeit von Ruß im Temperaturbereich von Mischphasenwolken hervorgeht. Allerdings wurde erst kürzlich eine Studie veröffentlicht, in der Ruß in Zusammenhang mit der mineralischen Phasen der Biomasse-Verbrennungspartikel gebracht wird (Jahn et al., 2020). Zudem konnte in einer Studie von Paramonov et al. (2020) eine deutliche Korrelation zwischen Ruß und der INP-Konzentration während Wintermessungen im borealen Wald von Hyytiälä beobachtet werden. Anhand der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen und der daraus resultierenden Identifizierung des EC-Typs als potenziell relevanter INP-Typ lässt sich schlussfolgern, dass der EC-Typ (bzw. die enthaltenen Substanzen) entweder unter den gemessenen Bedingungen eisaktiv ist oder ähnliche Quellregionen wie der Mineralstaubtyp besitzt.

#### Antikorrelierter Partikeltyp

Ein den INP-Variablen gegenüber antikorreliertes Verhalten weisen die als  $\text{SO}_4(-96)$ ,  $\text{HSO}_4(-97)$ ,  $\text{H}^{34}\text{SO}_4(-99)$ ,  $\text{CHO}_2\text{SO}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_4(-141)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{SO}_4/\text{C}_3\text{H}_7\text{OSO}_4(-155)$ ,  $\text{HSO}_4\text{SO}_3/\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}_2\text{SO}_3(-177)$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{HSO}_4(-195)$ ,  $\text{MgH}(\text{SO}_4)_2/\text{Na}(\text{HSO}_4)_2/\text{NH}_4\text{NaSO}_4\text{SO}_3(-217)$  und  $\text{KSO}_4\text{H}_2\text{SO}_4(-233)$  interpretierten Anionen auf, die allesamt auf Schwefelverbindung bzw. Organosulfat deuten (Froyd et al., 2010). Hierbei handelt es sich ausschließlich um Anionen die mit dem ALABAMA detektiert wurden. Bei den Kationen sind Antikorrelationen eher von untergeordneter Bedeutung. Dass beim LAAPTOF keine erhöhte Antikorrelation mit Sulfatsignalen gefunden wurde, dürfte mit der stärkeren Fragmentierung der Molekülfragmente beim Ablationsprozess im LAAPTOF zusammenhängen, weshalb schwefelhaltige Ionen höherer Massen in den LAAPTOF-Massenspektren unterrepräsentiert sind im Vergleich zu denen vom ALABAMA (siehe Abb. B.19 Anhang).

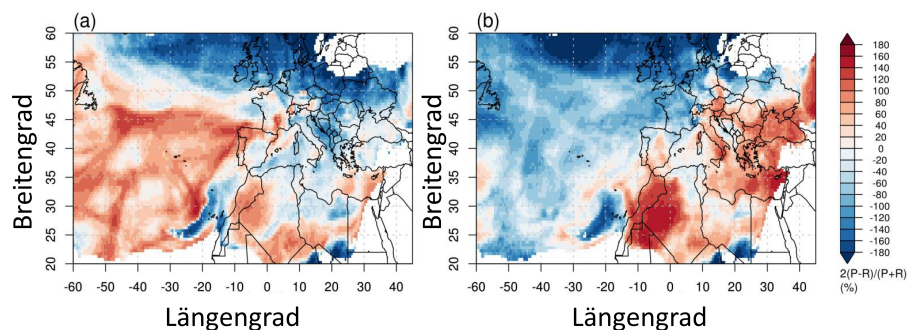
Zusammenfassend lässt sich anhand von Tabelle 4.4 sagen, dass beim LAAPTOF hauptsächlich die dem Mineralstaub- und Seesalztyp zugeordneten Ionen erhöhte Korrelationen mit den INP-Variablen aufwiesen, wohingegen beim ALABAMA vor allem die dem Seesalz und elementaren Kohlenstoff zugeordneten Ionen verstärkt mit den INP-Variablen korrelierten. Einerseits werden die in Kap. 4.2.6 erläuterten gerätespezifischen Unterschiede als verantwortlich betrachtet und andererseits die teilweise voneinander abweichenden Messzeiträume der beiden Einzelpartikel-Massenspektrometer. Werden die nach Methode 2 normierten Signale aller potenziell relevanten Ionen aus Tabelle 4.4 im Falle von  $[\text{INP}]_{-31}$  aufsummiert und mit dieser korreliert, dann ergibt sich fürs

ALABAMA ein Rangkorrelationskoeffizient (Spearman) von 0,62 für den Seesalztyp, von 0,57 für den Mineralstaubtyp und von 0,61 für den EC-Typ. Um einen besseren Eindruck davon zu bekommen, inwieweit die Ionensignale ein ähnliches zeitliches Verhalten aufweisen wie die  $[INP]_{-31}$  sind in Abb. B.21 (Anhang) die dazugehörigen Streudiagramme gezeigt, wobei Mineralstaub den größten linearen Zusammenhang aufweist.

#### 4.6.3 Ferntransportanalysen von Eiskeimen unter Anwendung von FLEXPART

##### 4.6.3.1 Einfluss von Wüsten und marinen Regionen auf $[INP]_{-31}$ und $n_s$ am JFJ

Bei der chemischen Analyse der Aerosolpartikel haben sich mit Ionensignaturen von Mineralstaub, Seesalz und EC drei potenzielle INP-Typen herauskristallisiert. In einem weiteren Schritt soll überprüft werden, ob sich die chemische Identifizierung der Partikeltypen auch anhand von Luftmassenanalysen und Quellortbestimmungen der Aerosolpartikel bestätigen lässt. Für Luftmassenanalysen sind vor allem großräumige Quellregionen wie Meeres- bzw. Wüstenoberflächen von Vorteil, da so die Aussagekraft über die Herkunft bestimmter Partikeltypen weniger stark durch die Unsicherheiten der Trajektorienimulationen beeinflusst ist.



**Abbildung 4.21:** Vergleich der FLEXPART Oberflächenemissionssensitivität für Zeiträume in denen  $n_s$  (a) und  $[INP]_{-31}$  (b) über ihren jeweiligen mehrjährigen Median lagen ( $n_s > 8,19E+08 \text{ m}^{-2}$  und  $[INP]_{-31} > 2,1 \text{ stdL}^{-1}$  (Lacher et al., 2018a). In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

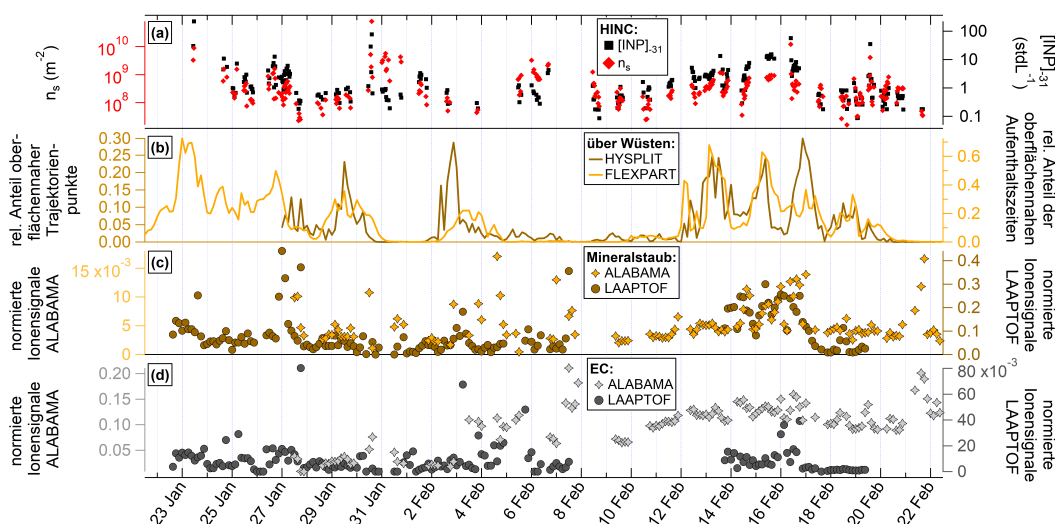
Abbildung 4.21 a) zeigt, dass Zeiträume mit erhöhten  $n_s$  überwiegend unter marinem Einfluss und zu einem geringeren Teil auch unter Wüsteneinfluss standen, wohingegen für Zeiträume mit erhöhter  $[INP]_{-31}$  die Wüstengebieten Nordwestafrikas, des Nahen Ostens und Zentralasiens als mögliche Partikelquellregionen angenommen werden können. Die letztgenannten Perioden mit

erhöhter  $[\text{INP}]_{-31}$  zeigen zudem einen potenziellen Zusammenhang zu Quellgebieten über dem östlichen Mittelmeer und dem Schwarzen Meer. Daraus ergibt sich, dass sowohl bei der chemischen Analyse als auch bei den Rückwärtstrajektorienanalysen Mineralstaub und Partikel marinen Ursprungs als potenzielle INP-Typen in Frage kommen.

#### 4.6.3.2 *Vergleich von Partikelferntransporten und Partikelzusammensetzung am JFJ*

In diesem Kapitel wird gezeigt, inwiefern Luftmassen- bzw. Partikelferntransporte, mit dem Hauptaugenmerk auf marinen und Wüstenregionen, das Auftreten der drei potenziellen INP-Typen am JFJ erklären können. Dafür wurden die Zeitverläufe der potenziellen INP-Typen vom ALABAMA und vom LAAP-TOF mit denen aus den Trajektorienanalysen berechneten Aufenthaltszeiten von Luftmassen über den ausgewählten Quellregionen verglichen. Zur Bestimmung der Zeitreihen der drei potenziellen INP-Typen wurden die nach Methode 2 normierten Signale aller potenziell relevanten Ionen aus Tabelle 4.4 für  $[\text{INP}]_{-31}$  aufsummiert und über die dreistündigen Zeitintervalle der HYSPLIT-Trajektorien (Kap. 4.4) gemittelt. Weitere häufig in den Referenzspektren vorkommende Ionensignale wie bspw.  $m/z$  +12, +24, +39 und +41 (siehe Anhang Abb. B.22, B.23, B.24, B.25 und B.26) wurden für die Zeitreihen der Seesalzpartikel und des Mineralstaubs nicht berücksichtigt, da diese Signale über alle Partikeltypen hinweg häufig auftraten. Abbildung 4.22 zeigt den zeitlichen Verlauf der mittels FLEXPART und HYSPLIT ermittelten anteiligen oberflächennahen Aufenthaltszeiten bzw. Trajektorienpunkte über Gebieten mit Wüsten- oder wüstenähnlichem Charakter (siehe Kap. 4.4.1), zusammen mit den zeitlichen Verläufen der INP-Parameter und der vom ALABAMA und LAAPTOF ermittelten Mineralstaub- und EC-Indikatoren.

Insgesamt kann für den in Abb. 4.22 gezeigten Fall der Mineralstaubquellen ein ähnlicher zeitlicher Verlauf zwischen den beiden Trajektorienmodellen beobachtet werden, mit lediglich einer größeren Diskrepanz am 02.02. und am 12.02.17. Dazu passend spiegeln auch die Messergebnisse der Einzelpartikel-Massenspektrometer die Verläufe der Trajektorienanalysen phasenweise recht gut wieder, was ebenso zu den Ergebnissen der Trajektorien-Korrelationsanalyse passt (Kap. 4.5.5.3). Insbesondere für die Zeiträume vom 26.01. bis zum 28.01.17, vom 03.02. bis zum 04.02.17 und vom 13.02. bis zum 17.02.17 konnte erhöhter Staubeinfluss am Jungfraujoch gemessen werden, sowohl mit dem ALABAMA als auch mit dem LAAPTOF. Ebenso gibt es Zeiträume, die durch hohe Mineralstaubsignale in der Aerosolpartikelpopulation gekennzeichnet sind, wie z.B. fürs ALABAMA am 30.01.17, am 31.01.17, am 04.02.17, am 07.02.17 oder am 21.02.17, aber nicht mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit von Wüstenstaubein-



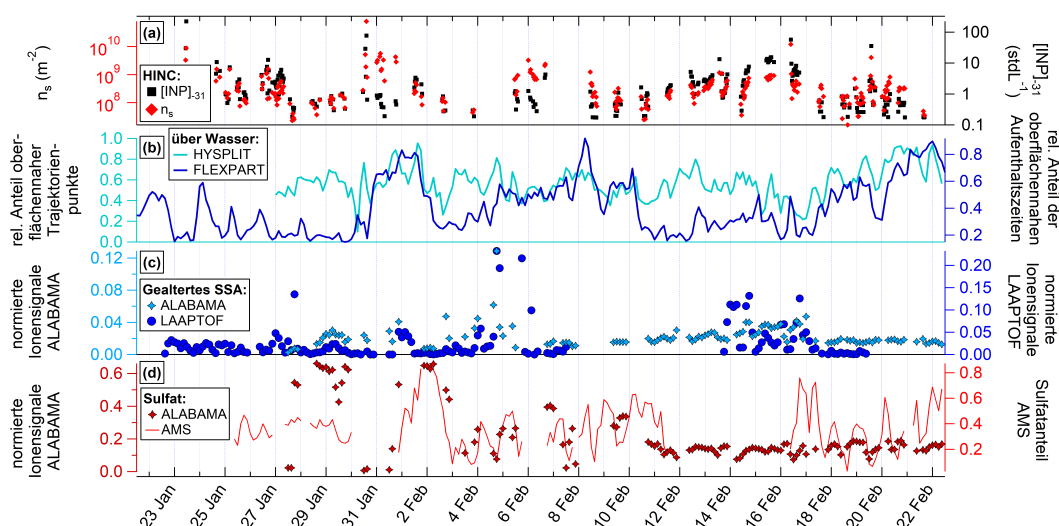
**Abbildung 4.22:** Anteilige oberflächennahe Aufenthaltszeiten bzw. Trajektorienpunkte über Gebieten mit Wüsten- oder wüstenähnlichem Charakter, ermittelt mit HYSPLIT (b) und FLEXPART (b), und der zeitlichen Verläufe der INP-Parameter (a), der potenziellen INP-Typen Mineralstaub (c) und EC (d), die letzten beiden jeweils fürs ALABAMA (linke y-Achse) und fürs LAAPTOF (rechte y-Achse). Zur besseren Vergleichbarkeit der Trajektorienmodelle mit den am JFJ gemessenen Partikelkomponenten wurden die über den gesamten Kampagnenzeitraum aufgezeichneten Daten der beiden Einzelpartikel-Massenspektrometer dargestellt und nicht nur die auf die HINC-Messzeiträume beschränkten Datenpunkte. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

fluss einhergehen. Interessanterweise umfassen diese Zeiträume zumeist genau diejenigen Messungen, die innerhalb von Wolken am Aerosoleinlass durchgeführt wurden (siehe Abb. 4.12). Die Signalerhöhung in den Wolkenperioden ist hauptsächlich auf das Signal für  $m/z +40$  zurückzuführen, was als Calcium interpretiert werden kann (Gallavardin et al., 2008). Eine mögliche Erklärung für diesen Zusammenhang ergibt sich aus der Studie von Grawe et al. (2018), worin diskutiert wird, dass sich Calcium aus der Partikelphase von Flugasche in Wasser lösen kann und sich anschließend aufgrund elektrostatischer Anziehung wieder auf der Partikeloberfläche anreichert. Unter der Annahme, dass die Partikel während des Ablationsprozesses nicht vollständig verdampft werden (Schoolcraft et al., 2000), könnte eine Akkumulation von Ca auf der Oberfläche der Partikel zu einer Erhöhung des normierten Ca-Signals in Methode 2 führen. Eine andere Erklärung wäre, dass Partikel, die als gute CCNs fungieren und während der Wolkenphasen eine erhöhte Depositionswahrscheinlichkeit besitzen, tendenziell kleinere oder überhaupt keine Mineralstaubsignale in den Massenspektren aufweisen. Dazu passend zeigen Tang et al. (2015), dass reine Mineralstaubpartikel aus  $\text{CaCO}_3$  nur eine geringe CCN-Aktivierbarkeit besitzen, ebenso wie  $\text{CaSO}_4$ . Auch wenn die CCN-Aktivierbarkeit mit zunehmender

atmosphärischer Prozessierung zunimmt, wäre dies eine mögliche Erklärung. Bemerkenswert ist, dass die Ionen, die dem EC-Partikeltypen zugeordnet sind (Abb. 4.22 d), ähnliche zeitliche Trends besitzen wie die Mineralstaubionen (Abb. 4.22 c). So nimmt das Signal der EC-Ionen mit zunehmendem Staubeinfluss ebenfalls zu. Davon abgesehen sind für die EC-Ionen, ähnlich wie bei den Mineralstaubionen, deutlich erhöhte Signale (insbesondere beim ALABAMA) während der Wolkenphasen zu beobachten. Analog zu den Mineralstaubionen könnte die geringe CCN-Aktivierbarkeit elementaren Kohlenstoffs (Dusek et al., 2006) eine mögliche Erklärung für den erhöhten Anteil des EC-Typen innerhalb der Wolken sein. Wieso der zeitliche Verlauf der EC-Ionen so gut zu dem der Mineralstaubionen passt, ist nicht geklärt und kann womöglich auf einen gemeinsamen Transportweg der Partikel oder u.a. auf interne Mischung der beiden Partikeltypen zurückgeführt werden.

Im Gegensatz zu den Mineralstaubindikatoren kann für die Partikel mit marinen Ursprung (Seesalz, Tab. 4.4) kein eindeutiger Zusammenhang zwischen marinen Regionen und dem Verlauf des Seesalztyps am Jungfraujoch hergestellt werden (siehe Abb. 4.23). So zeigen schon die beiden Modellsimulationen in Abb. 4.23 b) nur geringfügige Übereinstimmungen in ihren Verläufen. Die mit dem ALABAMA und dem LAAPTOF identifizierten Seesalzpartikel passen in ihrem Signalverlauf wiederum zu keinem der beiden Trajektorienmodelle. Im Gegenteil, die dem Seesalztyp zugeordneten Ionen zeigen einen Zeitverlauf, der dem der Mineralstaubindikatoren in Abb. 4.22 ähnlich ist. Das Mittelwertspektrum des Seesalztyps zeigt allerdings keine interne Mischung mit Mineralstaub (siehe Abb. B.25). Wie die beiden Partikeltypen zusammenhängen, kann daher aus diesen Daten nicht bestimmt werden. Es gibt jedoch Studien, die auf großflächige Salzseen und ausgetrocknete Flussbetten in Wüstengebieten hinweisen, die somit als Quelle von Staub- und Salzpartikel fungieren können (Prospero, 2002; Formenti, 2003). Es muss jedoch bedacht werden, dass die Gesamtbetrachtung mariner Oberflächen als homogene Partikelquelle für den hier gewählten Ansatz ungenügend sein kann, da insbesondere bei hohen bodennahen Windgeschwindigkeiten und hohem Wellengang ein Großteil mariner Aerosolpartikel im Bereich der Küstengebieten emittiert wird (Tedeschi et al., 2017; Vergara-Temprado et al., 2017).

In Abbildung 4.23 d) ist zudem der Signalverlauf der schwefelhaltigen Ionen (siehe Tab. 4.4) dargestellt, für die sich ein antikorreliertes Verhalten zu den INP-Variablen ergab, was anhand des zeitlichen Verlaufs ersichtlich wird. Ein Vergleich der mit dem ALABAMA bestimmten schwefelhaltigen Ionen mit dem vom AMS gemessenen Sulfatanteil zeigt zwar einen ähnlichen Verlauf in ihrer zeitlichen Variation, aber nicht in ihren Intensitäten. Ein Hauptgrund dafür sind die während der Kampagne vorgenommenen Änderungen an den Hochspannungen vom ALABAMA, was dazu beigetragen hat, dass deutlich mehr



**Abbildung 4.23:** Anteilige oberflächennahe Aufenthaltszeiten bzw. Trajektorienpunkte über marinen Gebieten, ermittelt mit HYSPLIT (b) und FLEXPART (b), und der zeitlichen Verläufe der INP-Parameter (a), des potenziellen INP-Typs Seesalz (c) und des antikorrelierten Typs Schwefelverbindung/Organosulfate bzw. Sulfat (d). Der Seesalztyp ist jeweils fürs ALABAMA (linke y-Achse) und fürs LAAPTOF (rechte y-Achse) dargestellt. Der Typ Schwefelverbindung/Organosulfate ist nur fürs ALABAMA (linke y-Achse) dargestellt, wohingegen als Vergleich die mit dem AMS ermittelte Massenfraktion von Sulfat gezeigt ist (recht y-Achse). Zur besseren Vergleichbarkeit der Trajektorienmodelle mit den am JFJ gemessenen Partikelkomponenten wurden die über den gesamten Kampagnenzeitraum aufgezeichneten Daten der beiden Einzelpartikel-Massenspektrometer dargestellt und nicht nur die auf die HINC-Messzeiträume beschränkten Datenpunkte. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

Ionen aus dem Ablationsprozess extrahiert werden konnten und damit das Gesamtsignal der Massenspektren deutlich zugenommen hat. Zu sehen ist das daran, dass ab etwa der Hälfte der Kampagne die normierten ALABAMA-Signale aufgrund der größeren Gesamtsignale der Spektren kleiner waren. Davon abgesehen, spiegeln auch die Sulfatsignale den zeitlichen Verlauf des marinen Einflusses der Trajektorienmodelle nicht wieder. Somit dürften die beobachteten Sulfatsignale vor allem auf nicht marin induzierte Bildungsprozesse zurückzuführen sein.

Da sich die in diesem Kapitel (4.6) verwendete Analyse der Massenspektren auf Einzelionenbasis von der im vorherigen Kapitel 4.5 verwendeten clusterbasierten Analyse (Fuzzy-c-Means) unterscheidet, wird zum Abschluss der INP-Analysen ein Vergleich zwischen beiden Methoden anhand ihrer Korrelation mit den INP-Parametern gezeigt. Dafür wurde entsprechend der Vorgehensweise auf Einzelionenbasis (Kap. 4.6.1), nur Partikel innerhalb der HINC-Messzeiträume

betrachtet, für jeden der Messzeiträume die Partikelanzahlfraktion der Partikelgruppen gebildet und die resultierenden Zeitreihen der Partikelanzahlfraktionen mit den INP-Parametern  $[\text{INP}]_{-31}$  und  $n_s$  korreliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 als Rangkorrelationskoeffizienten und in Abbildung B.27 (Anhang) in Form von Zeitreihen gezeigt, wobei für den Vergleich der beiden Methoden nur die ALABAMA-Messungen verwendet wurden.

a) Partikelgruppen- bezeichnung	$n_s$	$[\text{INP}]_{-31}$	b) INP-Typen	$n_s$	$[\text{INP}]_{-31}$
	(Korrelationskoeffizient)			(Korrelationskoeffizient)	
Mineralstaub	0.43	0.63	Mineralstaub	0.36	0.57
EC	0.51	0.63	EC	0.4	0.61
BioMin-BMV 3	0.46	0.62			
Gealtertes Seesalz	0.36	0.53	Gealtertes Seesalz	0.47	0.62
Dieselabgas	0.29	0.44			
Zigarettenrauch (Außenluft)	0.33	0.37			
ECOC-Sulfat	0.29	0.37			
Schiffsemissionen / Ölverbrennung	0.00	0.35			
Ammoniumsulfat / sekundäres Aerosol	0.00	0.27			
OC-Sulfat	0.00	0.00			
Nitrat	0.00	0.00			
Natrium + Ammoniumsulfat / BMV 2	0.20	0.00			
ECOC-PMo	0.00	0.00			
Meteoritisches Material	0.00	0.00			
BioMin-BMV 4	0.00	0.00			
BMV 1 (gealtert)	0.00	-0.18			

**Tabelle 4.5:** Spearman-Korrelation der INP-Parameter  $n_s$  und  $[\text{INP}]_{-31}$  mit a) den Zeitreihen der Partikelanzahlfraktionen der Partikelgruppen aus Kapitel 4.5.1 und b) den Zeitreihen der potenziellen INP-Typen (Summe der nach Methode 2 normierten Signale aller potenziell relevanten Ionen aus Tabelle 4.4), jeweils mit dem ALABAMA ermittelt.

Anhand von Tabelle 4.5 ist zu erkennen, dass sich die Korrelationskoeffizienten der Partikelgruppen Mineralstaub, EC und gealtertes Seesalz (a) nur geringfügig von denen der gleichnamigen INP-Typen (b) unterscheiden und allesamt mit über 0,5 ( $[\text{INP}]_{-31}$ ) zu den am besten korrelierten Gruppen/Typen gehören (zum Unterschied zwischen  $n_s$  und  $[\text{INP}]_{-31}$  siehe Diskussion in Kapitel 4.6.2.1). Somit gelangen beide Methoden für die drei Gruppen/Typen zu vergleichbaren Ergebnissen. Allerdings wird aus Tabelle 4.5 ebenso ersichtlich, dass bis zu neun Partikelgruppen eine positive Korrelation mit  $[\text{INP}]_{-31}$  aufweisen und für BioMin-BVM 3 sogar ein ähnlich hoher Korrelationskoeffizient (0,62 für  $[\text{INP}]_{-31}$ ) erreicht wird wie für die Partikelgruppen Mineralstaub und EC, wohingegen drei potenziellen INP-Typen mittels der Analyse auf Einzelionenbasis identifiziert werden konnten. Dies ist dadurch zu erklären, dass die aus der Analyse auf Einzelionenbasis resultierenden potenziell INP-relevanten Ionen in

unterschiedlicher Intensität auch in den Massenspektren dieser Partikelgruppen vorkommen. So enthalten bspw. die Massenspektren der Partikelgruppen EC, BioMin-BMV 3, Dieselabgas, Zigarettenrauch (Außenluft) und ECOC-Sulfat allesamt eine dominierende Kohlenstoffkette  $C_{1-3}(+12,24,36)$  bei den Kationen. Da neben der chemischen Zusammensetzung der INPs auch deren Größe als ein wichtiger Faktor für ihre Eiskeimfähigkeit gilt, aufgrund der mit der Partikeloberfläche skalierbaren Anzahl eisaktiver Stellen (DeMott et al., 2010), können Partikelgrößenverteilungen mit einem erhöhten Anteil großer Partikel zu einer besseren Korrelation einiger Partikelgruppen (wie z.B. Mineralstaub, gealtertes Seesalz und Zigarettenrauch (Außenluft)) mit den INP-Parametern  $n_s$  und  $[INP]_{-31}$  beitragen.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass sich die Analyse der Massenspektren auf Einzelionenbasis und die der clusterbasierten-Analyse in ihren Aussagen gegenseitig ergänzen können und es letztendlich von der Fragestellung abhängt, ob potenziell INP-relevante Partikelgruppen oder partikeltypübergreifende potenziell eisaktive Substanzen untersucht werden sollen.

#### 4.7 EISPARTIKELRESIDUEN-ANALYSEN AM ICE-CVI

In diesem Kapitel wird beschrieben, inwiefern die chemischen Analysen von IPRs und ihre Partikelgrößenverteilungen zu einem besseren Verständnis über die atmosphärischen Eisbildungsprozesse im Temperaturbereich von Mischphasenwolken führen. Bei der hier vorgestellten Analyse zu den IPRs handelt es sich, im Gegensatz zu den Parallel-Messungen mit dem HINC (Kap. 4.6), um eine direkte Analysemethode unter Anwendung des ALABAMA. Direkt deswegen, da ausschließlich die Residuen von aus der Atmosphäre gesammelten Eispartikeln chemisch analysiert wurden. Die Selektion der Eispartikel mittels des Ice-CVI ist in Kapitel 4.2.4 beschrieben.

##### 4.7.1 *Charakterisierung von Mischphasenwolken anhand Anzahl und Größenverteilung von Eispartikelresiduen*

Insgesamt konnten während der INUIT-JFJ-Kampagne 16 Wolkenphasen mit Hilfe des Ice-CVI und der CDP beobachtet werden, wobei eine Wolkenphase eine bis zu mehrere Stunden oder auch Tage andauernde Wolkenpräsenz am JFJ beschreibt. Um die Eisbildungsprozesse in Abhängigkeit der IPR-Charakteristik zu untersuchen, wurden die Wolkenphasen mittels der Ice-CVI Messungen zusätzlich in 43 Wolkenperioden untergliedert (siehe Anhang Tabelle B.3). Zur Unterscheidung der einzelnen Wolkenperioden wurden die IPR-Konzentration im Größenbereich von 300 nm bis 600 nm und die im Größenbereich von 80 nm bis 100 nm zueinander ins Verhältnis gesetzt:

$$R = \frac{N_{300-600}}{N_{80-100}} \quad (4.3)$$

Aus dem beobachteten Konzentrationsverhältnis  $R$  wurden drei Wolkencharakteristiken bestimmt.

1)  $R < 1$ : die IPR-Größenverteilung weist einen hohen Anteil an kleineren Partikeln ( $d_p < 100$  nm) auf (siehe Abb. 4.28 b), was vor allem auf sekundär gebildete Eispartikel zurückgeführt wird, da die Eisnukleationseffizienz für INPs unterhalb von 100 nm Partikeldurchmesser stark abnimmt (z.B. Pruppacher und Klett, 2010). Die Annahme, dass eine solche Charakteristik mit einem verstärkten Auftreten sekundär gebildeter Eispartikel einhergeht, wird dadurch gestützt, dass die INP-Konzentration in solchen Wolkenperioden deutlich erhöht war, im Vergleich zu Zeiträumen mit einer anderen vorherrschenden Wolkencharakteristik. Einen ähnlichen Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein kleiner IPRs ( $d_p < 200$  nm) und erhöhter IPR-Konzentrationen unter sekundären Eisbildungsprozessen wurden u.a. von Karlsson et al. (2021) für tiefe arktische Wolken berichtet. Deren Messungen zeigte zudem, dass sich die Größenverteilung der sekundär gebildeten Eispartikel mit Größen von über 300 nm bis hinein in den Größenbereich der primär gebildeten Eispartikel erstreckt.

2)  $R > 3$ : die IPR-Größenverteilung besitzt ein klar erkennbares Maximum in der Partikelanzahlkonzentration im Größenbereich von etwa 300 nm bis 600 nm, mit abnehmender Partikelanzahlkonzentration zu kleineren und größeren Partikelgrößen hin (siehe Abb. 4.28 a). Eine solche Größenverteilung deutet eher auf primär gebildete Eispartikel hin.

3)  $1 < R < 3$ : In diesem Fall lässt sich die Wolkencharakteristik nicht eindeutig von den beiden zuvor genannten Fällen abgrenzen, weshalb diese Wolkenperioden in den weiteren Analysen nicht berücksichtigt sind.

Letztendlich ergaben sich, auch aufgrund der mitunter geringen Anzahl an IPR-Spektren und der teilweise sehr geringen IPR-Konzentrationen während einzelner Wolkenperioden, 16 Wolkenperioden (verteilt über 12 Wolkenphasen) die die Bedingungen  $R < 1$  und  $R > 3$  erfüllten (siehe Anhang Tabelle B.4 und B.5) und für die Analyse in Kapitel 4.7.3.3 und 4.7.3.4 verwendet wurden. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass das ALABAMA während der INUIT-JFJ-Kampagne noch nicht mit allen in dieser Arbeit beschriebenen Modifikationen (Kapitel 3.1) betrieben werden konnte und die Trefferquote während der IPR-Messungen am Ice-CVI ( $< 10\%$ ) deutlich geringer waren als bei den Aerosolpartikelmessungen am Aerosoleinlass.

#### 4.7.2 *Methode der Eispartikelresiduen-Analyse*

Insgesamt 640 IPR-Massenspektren wurden während der INUIT-JFJ-Kampagne in den 43 Wolkenperioden aufgezeichnet. Diese 640 Massenspektren wurden zunächst mit dem Fuzzy-c-Means-Algorithmus (siehe Kap. 2.3) geclustert und die resultierenden Cluster auf Grundlage von Marker-Ionen und Referenzspektren zu bestimmten Partikeltypen zusammengefasst. Von den zwanzig aus dem Clustering resultierenden Partikeltypen blieben nach manueller Betrachtung acht IPR-Typen übrig (siehe Tabelle 4.6). Eine zusätzliche manuelle Betrachtung wurde notwendig, da es bei einigen IPR-Massenspektren zu einem starken Übersteuern einzelner Ionensignale kam (vor allem der leicht ionisierbaren Elemente wie z.B. Kalium und Natrium), wodurch der Signalverstärker in eine Sättigung lief und sich die Signale über mehrere  $m/z$ -Werte erstreckten (Beispiel, siehe Abb. B.28). Bei einer zu geringen Anzahl unterschiedlicher Ionen pro Massenspektrum erhalten die übersteuerten Signale eine zu große Gewichtung in der Massenkalibrierung, was durch die undefinierte Lage der Ionensignale („Plateaubildung“ über mehrere  $m/z$ -Werte hinweg) dazu führen kann, dass den Ionensignalen nicht die richtigen  $m/z$ -Werte zugeordnet werden. Eine manuelle Betrachtung bzw. Korrektur ermöglichte eine entsprechende Zuordnung zu den acht IPR-Typen. Die Ursache der übersteuerten Signale im Zusammenhang mit den Ice-CVI-Messungen vermute ich aktuell darin, dass zumindest ein Teil der an der Partikeloberfläche gelösten Substanzen (wie z.B. verschiedene organische Verbindungen oder Schwefeldioxid) durch die Eisnukleation und anschließende Sublimation des Eises aus der Partikelphase herausgetrieben wird (Jost et al., 2017; Weigel et al., 2021). Unter der zuvor getroffenen Annahme dürfte sich das Coating der Partikel reduzieren, womit ein größerer Teil der Laserenergie zur Ionisierung der „freigelegten“ Substanzen des verbleibenden Partikelkernes zur Verfügung steht. Eine weiterführende Diskussion über die Separierung von Substanzen aufgrund der wachsenden Eisphase wird in Kapitel 4.7.3.4 geführt.

#### 4.7.3 *Ergebnisse der Eispartikelresiduen-Analysen*

##### 4.7.3.1 *Chemische Komponenten der Eispartikelresiduen*

In diesem Kapitel ist gezeigt, wie sich die IPR-Population während der INUIT-JFJ-Kampagne zusammensetzte. Die acht IPR-Typen die sich aus der Analyse der 640 am JFJ aufgezeichneten IPR-Massenspektren ergaben, sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Die Zusammensetzung der IPR-Population ist im Wesentlichen von drei Partikeltypen (Mineralstaub, Aluminiumdominiert und unprozessiertes NaCl) dominiert.

1) Der Mineralstaub-IPR-Typ konnte während fast aller Wolkenphasen beobachtet werden und nimmt mit rund 33% die stärkste Fraktion ein. Dies ist insofern erstaunlich, da die Eisaktivierung von Mineralstaubpartikeln vor allem bei Temperaturen unterhalb von  $-15^{\circ}\text{C}$  beobachtet werden kann (siehe Kap. 1.2.3), wohingegen die Temperaturen während der INUIT-JFJ-Kampagne nur selten  $-15^{\circ}\text{C}$  unterschritten. Eine mögliche Erklärung für das Vorhandensein von Mineralstaub in den IPRs bei höheren Temperaturen ist, dass es sich bei den beobachteten IPR-Mineralstaub überwiegend um feldspathhaltige Partikel handelte, von denen einige bereits bei Temperaturen von  $-2^{\circ}\text{C}$  eisaktiv sein können (Harrison et al., 2016; Peckhaus et al., 2016; Kanji et al., 2017).

IPR-Typen-bezeichnung	IPR-Typen dominierende Ionen (m/z)	%
Mineralstaub	Al(+27), Na(+23), K(+39), CaO/Fe(56), Mg(+24/+25/+26), Ca(+40), Cl(-35/-37), O(-16), CN(-26), C <sub>2</sub> (-24), CNO(-42), NO <sub>2</sub> (-46)	33,3
Aluminiumdominiert	Al(+27), Na(+23), Al <sub>2</sub> O(+70), OH(-17), Cl(-35/-37), O(-16), AlO(-43), NO <sub>2</sub> (-46), AlO <sub>2</sub> (-59)	19,1
NaCl unprozessiert	Na(+23), Na <sub>2</sub> Cl(+81/+83), Na <sub>2</sub> (+46), K(+39), Na <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (+139/+141/+143), Cl(-35/-37), NaCl <sub>2</sub> (-93/-95/-97), Na <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (-151/-153/-155)	17,7
Kalium-, sulfat- und natriumdominierte Partikel und andere	Na(+23), Al(+27), K(+39), HSO <sub>4</sub> (-97)	6,9
Biologisches Material	K(+39), Na(+23), C <sub>1</sub> (+12), Fe(+56), CN(-26), C <sub>2</sub> (-24), HSO <sub>4</sub> (-97), NO <sub>2</sub> (-46), CNOH(-43), CNO(-42)	6,7
EC	C <sub>1-4</sub> (+12,...,+48), K(+39), Na(+23), C <sub>2-6</sub> (-24,...,-72), HSO <sub>4</sub> (-97)	5,9
NaCl atmosphärisch gealtert (gealtertes Seesalz)	Na(+23), K(+39), Cl(-35/-37), O(-16), CN(-26), C <sub>2</sub> (-24), CNO(-42), NO <sub>2</sub> (-46)	5,6
Metalle	Fe(+56), Cr(+52), TiO/Zn(+64), Ti(+48), K(+39), Na(+23), NO <sub>2</sub> (-46), Cl(-35/-37), CN(-26), O(-16), CNOH(-43),	4,8

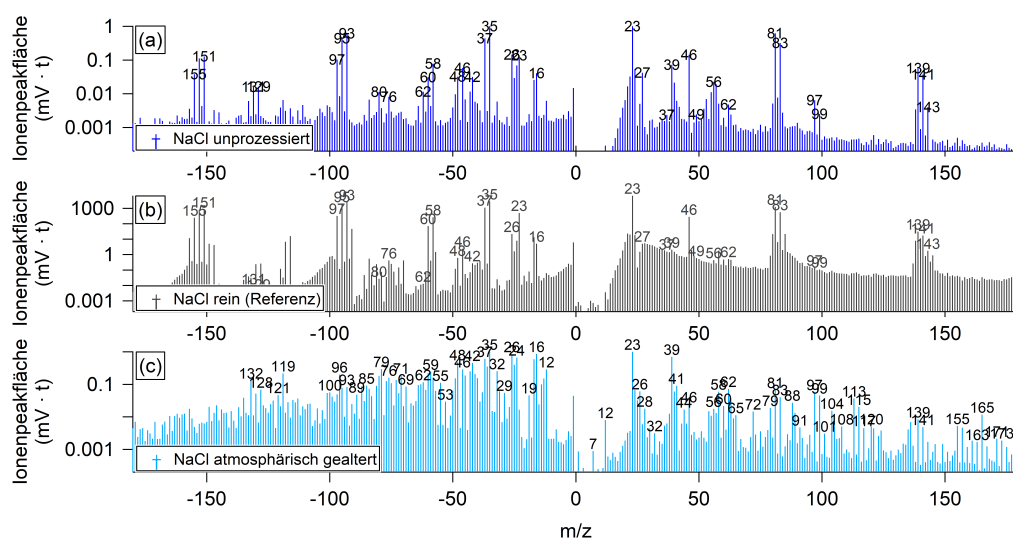
**Tabelle 4.6:** Die acht am Ice-CVI gefundenen IPR-Typen, mit den dazugehörigen dominierenden Ionen der Mittelwertspektren (siehe Abbildung B.29 bis B.36), dem m/z-Verhältnis (in Klammern) und einem Farbcode für die weitere Analyse. Außerdem ist die Partikelanzahlfraktion pro Partikeltyp gegeben (in %). Die Zusammensetzung der IPRs ergibt sich aus 640 Massenspektren, aufgenommen während 43 Wolkenperioden (siehe Anhang Tabelle B.3).

Ein Vergleich mit den in Schmidt (2016) gezeigten Mittelwertspektren industriell gefertigter Feldspatpartikel (Na-reich), zeigt das gleiche Muster do-

minierender Kationen in Form von Na(+23), Al(+27), K(+39), Fe(+56) und u.a. Mg(+24,25,26) und Ca(+40). Ebenso finden sich die in den Anionenspektren der industriell gefertigten Feldspatpartikel vorhandenen Ionen SiO<sub>2</sub>(-60) und SiO<sub>3</sub>(-76) in den Massenspektren des IPR-Typs Mineralstaub wieder, allerdings in untergeordneter Form, da die Anionenspektren des Mineralstaub-IPR-Typs vor allem von nicht mineralischen Ionen dominiert sind, wie z.B. die als O(-16), Cl(-35,-37) und NO<sub>2</sub>(-46) interpretierten Signale. Dass die Massenspektren der industriell gefertigten Partikel nicht mit denen der IPR am JFJ identisch sind, ist schon aufgrund der Prozessierung der Partikel während ihres Aufenthalts in der Atmosphäre nicht zu erwarten. Zudem können die Chlorionen Cl(-35,-37) ein Indiz für eine interne Mischung mit z.B. NaCl-Salz sein. Ungeachtet dessen besteht aufgrund der Ähnlichkeit der Kationenspektren die Annahme, dass der IPR-Typ Mineralstaub tatsächlich feldspathaltige Partikel enthält und diese für die Eiskeimaktivität bei höheren Temperaturen verantwortlich sind. Eine andere Möglichkeit für das Vorhandensein von Mineralstaub in den IPRs bei höheren Temperaturen könnte eine interne Mischung mit biologischen Materialien sein (siehe Kap. 1.2.3). Inwiefern eine interne Mischung der Partikel mit biologischen Materialien vorlag, wird in Kap. 4.7.3.6 diskutiert.

2) Der aluminiumdominierte IPR-Typ bildet mit knapp 19 % die zweitstärkste Fraktion. Da Aluminium ein häufiger Bestandteil von Mineralstaub und deren Massenspektren ist, ist es denkbar, dass auch dieser Partikeltyp zumindest teilweise auf Mineralstaub zurückzuführen ist. Dennoch muss der aluminiumdominierte IPR-Typ differenziert betrachtet werden, da nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte, ob dieser Partikeltyp aus IPRs resultiert. Die während INUIT-JFJ parallel stattgefundenen IPR-Messungen mittels eines Sammelimpaktors und der anschließenden Analysen unter einem Rasterelektronenmikroskop konnten am Ice-CVI ebenfalls einen aluminiumhaltigen Partikeltypen identifizieren, der bei Messungen am Aerosoleinlass nicht nachweisbar war (Eriksen Hammer et al., 2018). Die Autoren folgerten daraufhin, analog zu früheren Messungen (Worringen et al., 2015), dass der Ice-CVI selbst die Quelle dieses Partikeltyps sei, obgleich vor der INUIT-JFJ-Kampagne 2017 alle Oberflächen des Ice-CVI mit einer Nickellegierung beschichtet worden sind um diese möglichen Artefakte zu verhindern. Da somit nicht eindeutig belegt werden kann, dass die aluminiumdominierten Partikel ein Artefakt des Ice-CVI sind und in den ALABAMA-Massenspektren dieses Partikeltyps neben den Aluminiumsignalen auch noch Ionensignale von Natrium (m/z +23), Chlor (-35 und -37), CN(-26) und CNO(-42) vorhanden sind, werden diese Partikel im Weiteren als reale atmosphärische Partikel betrachtet.

3) Der unprozessierte NaCl-IPR-Typ stellt mit etwa 18% die drittgrößte IPR-Fraktion dar, die während INUIT-JFJ beobachtet werden konnte. Die Massenspektren dieses Typs sind fast ausschließlich von Natrium, Chlor und Natriumchlorverbindungen (z.B. Ionen bei  $m/z$  +23, +81, +83, +139, +141, -35, -37, -93 und -95) dominiert (siehe Abb. 4.24 a), weshalb der Ursprung dieses Partikeltyps insbesondere auf Seesalz zurückgeführt wird (z.B. Sierau et al., 2014). Ein Vergleich mit Sierau et al. (2014) zeigt, dass die Massenspektren dieses Typs eine erhebliche Ähnlichkeit mit frisch gebildeten und unprozessierten Seesalzpartikeln aufweisen. Um zu beurteilen, inwiefern dieser als unprozessiert bezeichnete NaCl-IPR-Typ auch tatsächlich mit reinen NaCl-Partikeln vergleichbar ist, wurden dessen Massenspektren mit denen von Referenz-NaCl-Partikeln, die im Labor aus einer NaCl-Lösung (Reinheitsgrad  $\geq 99,5\%$ ; Firma Carl Roth GmbH + Co. KG) erzeugt wurden, verglichen (siehe Abb. 4.24 b). Der Vergleich der gemittelten Massenspektren von Anionen und Kationen ergab mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,96 für die Anionenspektren und von 0,91 für die Kationenspektren eine sehr hohe Übereinstimmung zwischen dem unprozessierten NaCl-IPR-Typ und dem Referenz-NaCl-Partikeln. Warum ein womöglich frisch gebildeter Seesalztyp am JFJ beobachtet werden kann, ist Bestandteil der Diskussion von Kapitel 4.7.3.3 und 4.7.3.4.



**Abbildung 4.24:** Mittelwertspektren des (a) unprozessierten NaCl-IPR-Typs, (b) reinen NaCl-Partikeltyps (Referenz) und (c) gealterten Seesalz IPR-Typs.

Mit dem gealterten Seesalz IPR-Typ konnte neben dem unprozessierten NaCl-IPR-Typ ein weiterer Partikeltyp identifiziert werden, dessen Ursprung auf Seesalz zurückgeführt wird. Wie bereits aus der Typenbezeichnung entnommen werden kann, weisen die Massenspektren des gealterten Seesalztyps mit denen als  $\text{Na}_2\text{O}(+62)$ ,  $\text{Na}_2\text{OH}(+63)$ ,  $\text{Na}_2\text{NO}_3(+108)$ ,  $\text{Na}_3\text{SO}_4(+165)$  und  $\text{NaSO}_4$

(-119) interpretierten Ionen Signale auf (siehe Abb. 4.24 c), die ein Indiz für atmosphärisch prozessierte Partikel sind (Gard et al., 1998; Sierau et al., 2014). Ein Vergleich der im Labor erzeugten Referenz-NaCl-Spektren mit denen des gealterten NaCl-IPR-Typs ergab Korrelationskoeffizienten von 0,34 für die Anionenspektren und von 0,80 für die Kationenspektren, womit sich die Massenspektren des gealterten NaCl-Typs auch deutlich von denen des unprozessierten NaCl-IPR-Typs unterscheiden. Der Anteil des gealterten Seesalzes an der Gesamtzusammensetzung der IPRs ist mit etwa 6 % deutlich geringer als der des unprozessierten NaCl-IPR-Typs, was im Nachfolgenden noch weiter diskutiert wird.

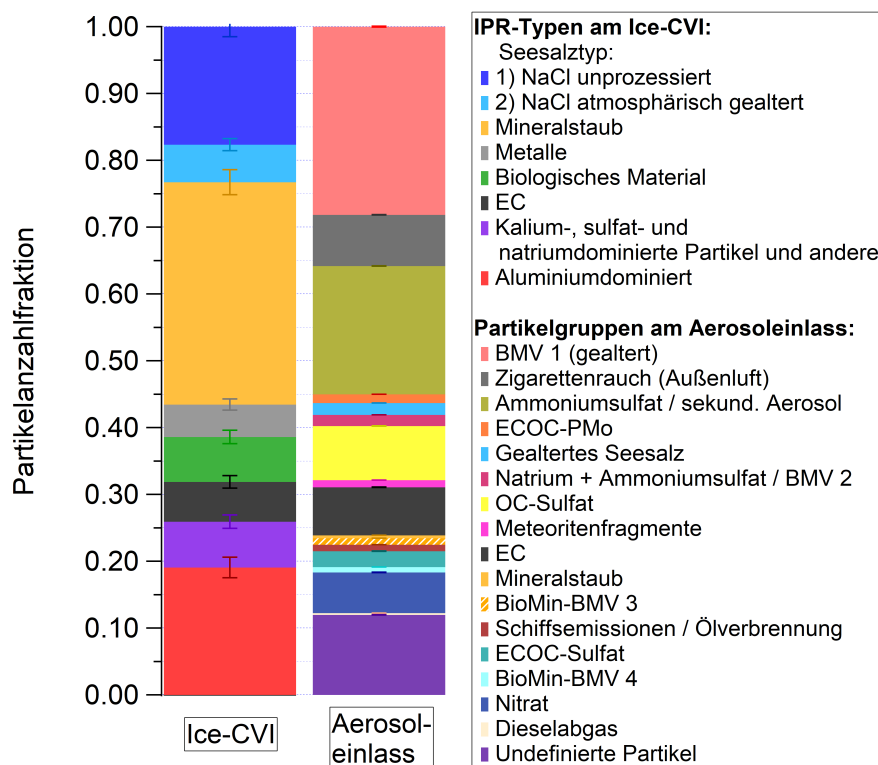
Neben den zuvor genannten Partikeltypen wurde die IPR-Zusammensetzung noch von den Typen Metalle mit etwa 5 %, biologisches Material mit 6-7 %, elementarer Kohlenstoff (EC) mit etwa 6 % und dem gemischten Typ mit etwa 7 % bestimmt. Dem gemischten IPR-Typ sind Massenspektren zugeordnet, die im Wesentlichen nur von Kalium, Natrium oder Sulfat dominiert sind, zudem sind in diesem Typ auch alle undefinierten Partikelspektren enthalten.

#### 4.7.3.2 *Vergleich der chemischen Komponenten von Eispartikelresiduen und Aerosolpartikeln*

Ein Vergleich der IPR-Zusammensetzung mit der am Aerosoleinlass ermittelten Aerosolpartikel-Zusammensetzung (Abb. 4.25) zeigt einen erheblichen Unterschied zwischen diesen beiden Partikel-Populationen.

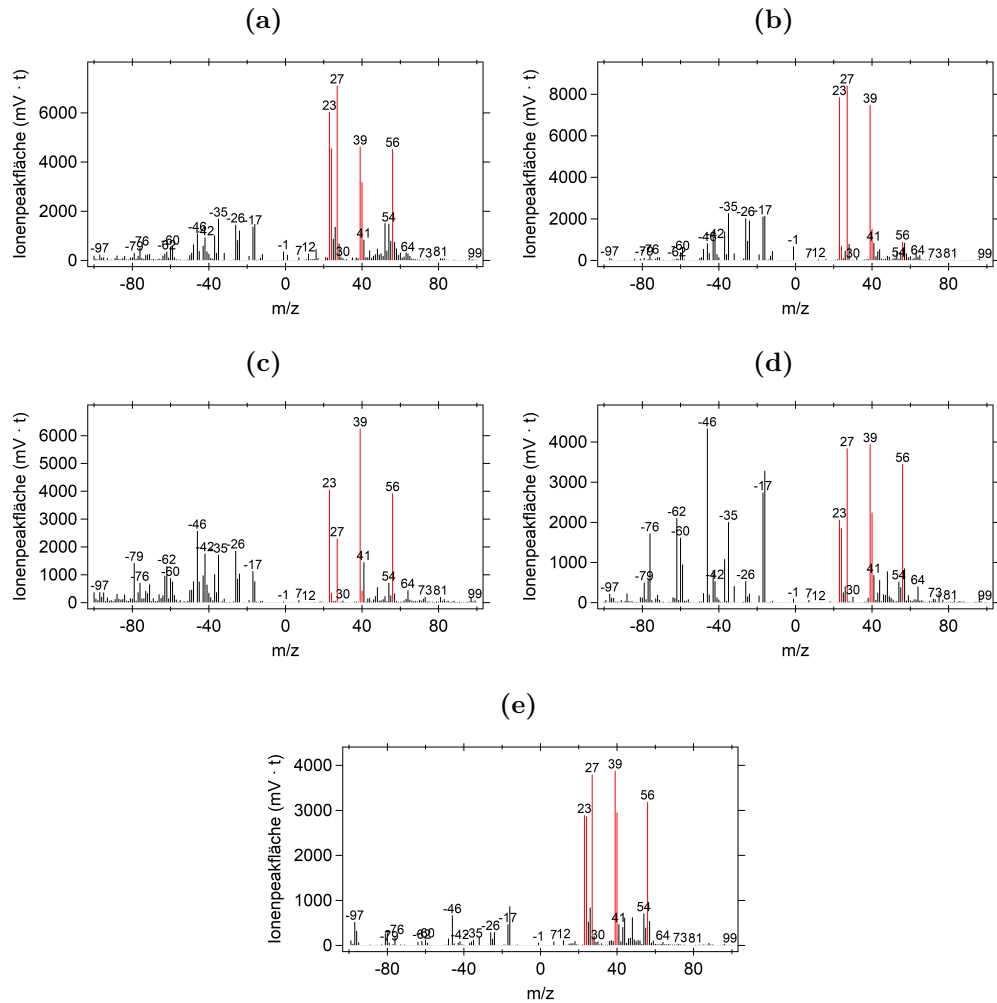
So resultierten zwar mit den IPR-Typen Mineralstaub, NaCl atmosphärisch gealtert (gealtertes Seesalz) und EC insgesamt drei Typen, die anhand der Fuzzy-c-Means-Analyse auch als eigenständige Partikelgruppen am Aerosoleinlass identifiziert wurden. Allerdings nehmen die drei IPR-Typen zusammen etwa 57 % der am Ice-CVI beobachteten IPR-Population ein und ihre äquivalenten Partikelgruppen etwa 10,5 % der am Aerosoleinlass gemessenen Aerosolpartikel-Population. Ein Vergleich der Mittelwertspektren zwischen IPR-Typen und Partikelgruppen, am Beispiel vom Mineralstaub, zeigt eine grundsätzliche Übereinstimmung im Vorhandensein der dominierenden Kationen, die als Na(+23), Al(+27) und K(+39) interpretiert werden und somit ein Indiz für Mineralstaub sind (siehe Abb. 4.26). Darüber hinaus sind die Kationenionenspektren mitunter von weiteren hohen Signalen geprägt, die auf Mg(+24), Ca(+40) und Fe(+56) zurückgeführt werden. Zudem sind mit SiO<sub>2</sub>(-60) und SiO<sub>3</sub>(-76) auch in den Anionenspektren Ionen vorhanden, die als mineralische Komponenten interpretiert werden.

Ein Vergleich der Massenspektren untereinander zeigt aber auch die Unterschiede zwischen den einzelnen Mittelwertspektren, was mitunter auf die un-



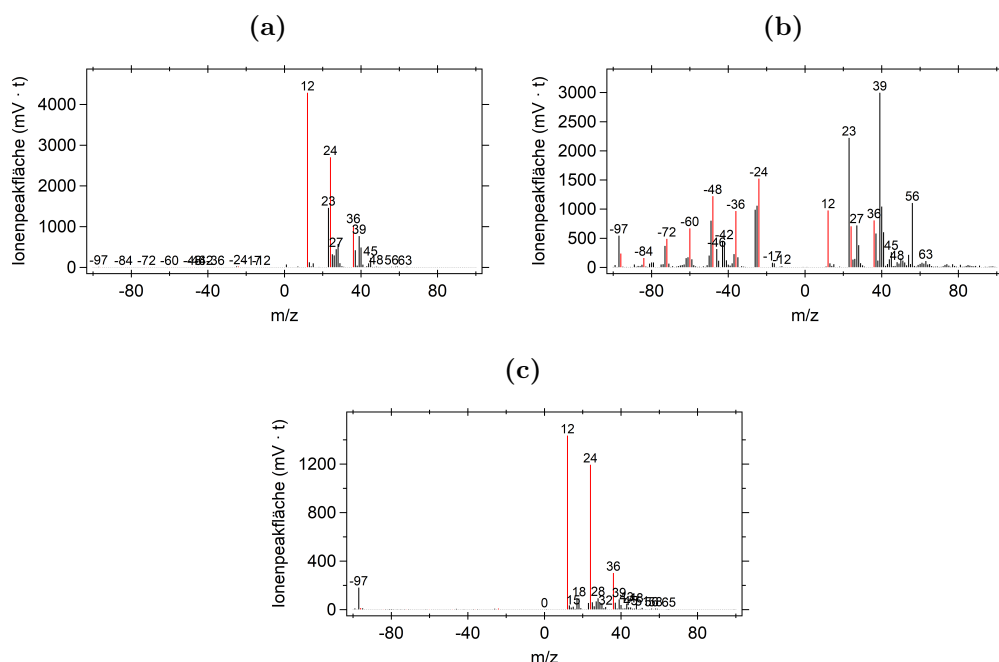
**Abbildung 4.25:** Vergleich der IPR-Zusammensetzung, gemessen am Ice-CVI, und der Aerosolpartikel-Zusammensetzung der am Aerosoleinlass detektierten Partikel. Die Zusammensetzung der IPRs ergibt sich aus 640 Massenspektren, verteilt über 43 Wolkenperioden (Tabelle B.3). Die Zusammensetzung der Aerosolpartikel ergibt sich aus 756.717 Massenspektren, detektiert zwischen dem 27.01. und dem 22.02.2017.

terschiedlichen Mineralstaubtypen und deren chemischen Zusammensetzungen zurückgeführt werden kann, bzw. auf die erhöhte Eiskeimfähigkeit bestimmter Mineralstaubtypen. Auch wenn die EC-Typen einen ähnlich großen Anteil in der Aerosolpartikel-Zusammensetzung und in der IPR-Zusammensetzung besitzen, ergeben sich Unterschiede in ihren Mittelwertspektren (siehe Abbildung 4.27). So sind dem EC-IPR-Typ zwei Arten von Massenspektren zugeordnet, die beide deutliche Anzeichen von EC-Ionensignalen aufweisen. Allerdings weisen nur 29 % der Massenspektren des EC-IPR-Typs (Abb. 4.27 (a)) ein Ionennmuster auf, das mit denen am Aerosoleinlass gemessener EC-Partikel vergleichbar ist. Die restlichen 71 % der Massenspektren des EC-IPR-Typs (Abb. 4.27 (b)) sind durch eine ausgewogene interne Mischung, aus Ionen die auf EC-Komponenten und Mineralstaub-Komponenten deuten, gekennzeichnet. Die in Abbildung 4.27 (b) zusammengefassten Massenspektren wurden aufgrund der Vielzahl der auf EC deutenden Ionen und ihrer Signalintensität dem EC-IPR-Typ zugeordnet und nicht dem Mineralstaub-IPR-Typ.



**Abbildung 4.26:** Die Mittelwertspektren (a) bis (c) umfassen die zum IPR-Typ Mineralstaub (am Ice-CVI) und (d) und (e) die zur Partikelgruppe Mineralstaub (am Aerosoleinlass) zusammengefassten Massenspektren. In rot hervorgehoben sind die dominierenden Ionensignale die ein Indiz für Mineralstaub sind.

Von den Partikeltypen/-gruppen Mineralstaub, NaCl atmosphärisch gealtert (gealtertes Seesalz) und EC abgesehen, war die Aerosolpartikel-Zusammensetzung am JFJ vor allem von den Partikelgruppen BMV 1 und Ammoniumsulfat dominiert, mit zusammen annähernd 50%. Keine der beiden Gruppen nimmt einen wesentlichen Anteil in den IPRs ein. So umfassen die IPR-Massenspektren die von  $K(+39)$  und  $HSO_4(-97)$  dominiert sind (siehe Abb. B.35) gerade einmal 2,3% der IPR-Population. Generell finden sich die meisten der am Aerosoleinlass beobachteten Partikeltypen nicht in der Zusammensetzung der IPRs. Bei dem Vergleich der beiden Partikel-Populationen sollte allerdings berücksichtigt werden, dass der Fuzzy-c-Means-Algorithmus auf beide Datensätze getrennt voneinander angewandt wurde, wodurch das Clustern



**Abbildung 4.27:** Dem IPR-Typ **EC** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren in (a) und (b). Anteil an diesem IPR-Typ: 29 % und 71 %. Ein exemplarischer Partikeltyp mit Mittelwertspektrum der der Partikelgruppe EC zugeordnet ist.

auf unterschiedlichen initialen Clusterzentren (zu Beginn ausgewählte Massenspektren) basierte. Da die 640 IPR-Massenspektren nur einen sehr geringen Anteil im Vergleich zu den 756.717 gemessenen Massenspektren am Aerosoleinlass darstellen, wurde auf eine gemeinsame Auswertung beider Datensätze mit der vorhandenen Auswerteprozedur verzichtet. Das liegt u.a. darin begründet, dass bei einer vertretbaren Anzahl an Startclustern (bis zu etwa 100) die Wahrscheinlichkeit alle kleineren Cluster (bestehen aus wenigen Massenspektren) in einem großen Datensatz zu finden gering ist. Des Weiteren bedurfte es aufgrund der erwähnten übersteuerten Ionensignale in einigen der IPR-Massenspektren einer manuellen Sichtung und Zuordnung dieser Massenspektren.

Ein weiterer wichtiger Aspekt beim Vergleich beider Partikel-Populationen ist, dass die Messungen am Ice-CVI und dem Aerosoleinlass nicht parallel stattgefunden haben, sondern in abwechselnder Folge, da keine zwei identischen Einzelpartikel-Massenspektrometer während dieser Kampagne für Parallelmessungen vorhanden waren. Das bedeutet aber auch, dass die Aerosolmessungen quasi nur unter wolkenfreien Bedingungen stattgefunden haben.

Auf ein Vergleich der IPR-Analyse mit den LAAPTOF-Messungen am Aerosoleinlass wurde verzichtet, da sich die parallel durchgeführten Messungen auf-

grund technischer Probleme und der mitunter geringen Anzahl an detektierten IPR-Massenspektren auf nur einen kurzen Wolkenabschnitt beschränkten. Die geringe IPR-Sammelstatistik vom ALABAMA ist auch ein Grund, warum im Nachfolgenden keine Fallunterscheidung zwischen den einzelnen Wolkenphasen gezeigt ist, sondern sich die Analysen im Wesentlichen auf den Gesamtkampagnenzeitraum beziehen.

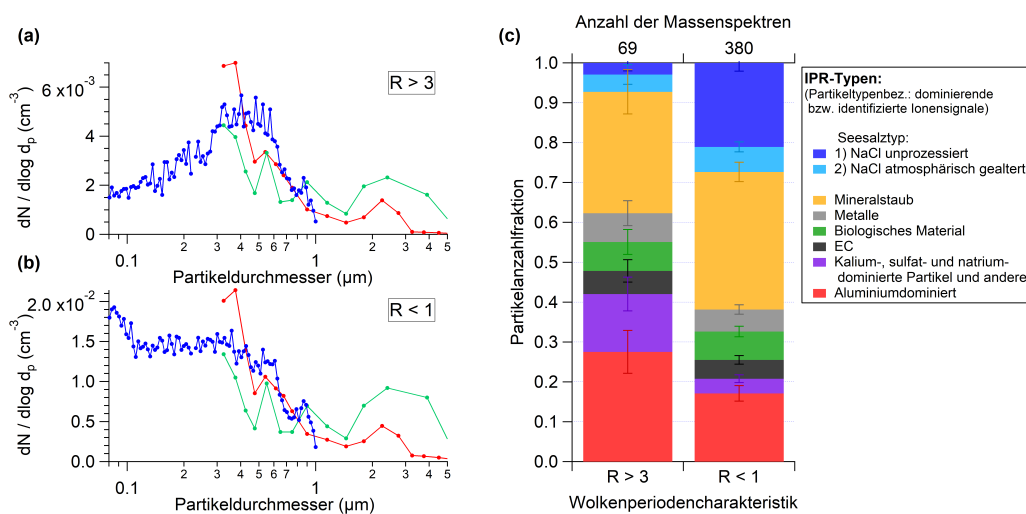
Ungeachtet dessen, dass die ALABAMA-Messzeiträume am Ice-CVI und am Aerosoleinlass nicht identisch sind, erscheint der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Partikel-Populationen bezogen auf den Kampagnenzeitraum als so erheblich, dass dieser nur schwerlich allein auf die zeitlich differenzierten Messungen zurückzuführen ist. Ebenso wenig lassen sich die Unterschiede anhand der Größenverteilung der Partikelgruppen am Aerosoleinlass (Abb. 4.13) und der IPRs am Ice-CVI erklären, auch nicht unter Berücksichtigung, dass sich besonders größere Partikel ( $> 500$  nm) als gute INPs erweisen (DeMott et al., 2010). Es ist daher zu vermuten, dass der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Partikel-Populationen auf eine selektive Eisbildung durch bestimmte als heterogene INPs wirkende Partikeltypen zurückzuführen ist.

Ein Vergleich mit den Studien von Schmidt et al. (2017) und Kamphus et al. (2010), die ebenfalls die IPR-Zusammensetzung am JFJ untersucht haben, stützt die zuvor getroffene These. So wurden auch deren IPR-Messungen jeweils mit einem Einzelpartikelmassenspektrometer und dem Ice-CVI durchgeführt. Besonders der Vergleich mit den Messergebnissen von Schmidt et al. (2017) erscheint geeignet, da während dieser Messungen (Jan.-Feb. 2013) ebenfalls das ALABAMA zum Einsatz kam und somit die Messbedingungen am ehesten zu denen während der INUIT-JFJ-Kampagne 2017 passten. So ist in Schmidt et al. (2017) gezeigt, dass die Partikeltypen „Bodenstaub“, „Metalle“ und „Seesalz“ in der IPR-Zusammensetzung um mindestens das Fünffache gegenüber der Zusammensetzung der atmosphärischen Aerosolpartikel am JFJ angereichert sind und „Mineralstaub“ sogar um das Dreißigfache. Dazu passend sind die von Schmidt et al. (2017) am Aerosoleinlass bestimmten Partikeltypen „Biomasseverbrennung“, „gealtertes Material“ und „Kalium-dominiert“ in der IPR-Zusammensetzung nahezu überhaupt nicht vorhanden. Die drei zuletzt genannten Partikeltypen dürften aufgrund ihrer Massenspektren in etwa mit den hier in dieser Arbeit vorgestellten Partikelgruppen BMV 1 (gealtert) und Ammoniumsulfat/sekundäres Aerosol übereinstimmen, womit analog zu Schmidt et al. (2017) eine ähnliche Verringerung des Anteils dieser Typen/Gruppen in den IPRs beobachtet wurde. Des Weiteren weist bei Schmidt et al. (2017) mit jeweils 12 % lediglich der EC-Typ („PAH/soot“) einen ähnlichen Anteil sowohl in der IPR- als auch der Aerosolpartikel-Zusammensetzung auf, passend zu

den INUIT-JFJ-Messungen von 2017. Die in Schmidt et al. (2017) aufgrund ihrer hohen Anreicherung in den IPRs besonders hervorzuhebenden Partikeltypen Motorenabgase und bleihaltige Partikel konnten entweder nicht von den anderen Partikeltypen differenziert werden oder aber waren aufgrund der unterschiedlichen Analysemethodik nicht zu separieren. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Studie von Schmidt et al. (2017) und der hier vorgestellten Arbeit, ist die in der Zwischenzeit im ALABAMA installierte zeitverzögerte Ionenextraktion, die zu einer signifikanten Erhöhung der Ionenausbeute aus dem Ionenextraktionsprozess führt (siehe Kap. 3.2.5). Ein weiterer wichtiger Unterschied ist, dass während der Messungen von Schmidt et al. (2017) aufgrund eines technischen Defekts des ALABAMA nur Kationen detektiert werden konnten, was bei der Partikeltypenbestimmung von Relevanz ist und sich von dieser Arbeit hier unterscheidet. Auch die Messungen von Kamphus et al. (2010), bei denen die Einzelpartikel-Massenspektrometer ATOFMS und SPLAT im Februar und März 2007 zum Einsatz kamen, zeigen einen erheblichen Unterschied zwischen der Zusammensetzung von IPRs und Hintergrundaerosolpartikeln am JFJ. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus der hier vorgestellten Arbeit nehmen die mineralstaubhaltigen Typen bei Kamphus et al. (2010) mit 57% (SPLAT) und 80% (ATOFMS) einen noch größeren Anteil der IPR-Zusammensetzung ein. Davon abgesehen ergaben die ATOFMS-Messungen einen erhöhten Anteil des Metalltyps und Seesalztyps, wohingegen die SPLAT-Messungen neben den Mineralstaubtypen nur noch den kaliumhaltigen Partikeltypen in den IPRs angereichert vorfanden. Die unterschiedlichen Ergebnisse vom ATOFMS und SPLAT sind vor allem auf die unterschiedliche Wellenlänge des Ablationslasers zurückzuführen. So zeigen die Ergebnisse vom ATOFMS, welches wie das ALABAMA mit einem 266 nm Ablationslaser betrieben wird, eine größere Übereinstimmung mit den ALABAMA-Messungen als mit den SPLAT-Messungen bei denen eine Wellenlänge von 193 nm verwendet wurde. Interessanterweise sind es auch beim ATOFMS wieder die Partikeltypen, die von Sulfat, Kalium, Organik und Nitrat dominiert werden, die zwar die Zusammensetzung der Aerosolpartikel am Aerosoleinlass dominieren, aber in den IPRs nahezu komplett abwesend sind. Im Gegensatz dazu macht der Mineralstaubanteil am Hintergrundaerosol gerade einmal 1% bei den ATOFMS-Messungen aus, also vergleichbar mit dem Mineralstaubanteil, der während INUIT-JFJ-2017 am Aerosoleinlass beobachtet wurde. Insgesamt ergibt der Vergleich der hier in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse mit unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten IPR-Analysen ein recht konsistentes Bild und bestätigt die selektive Eisbildung in Mischphasenwolken, die durch bestimmte als heterogene INPs agierende Partikeltypen ausgelöst wird.

#### 4.7.3.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Eispartikelresiduen in Abhängigkeit der Wolkencharakteristik

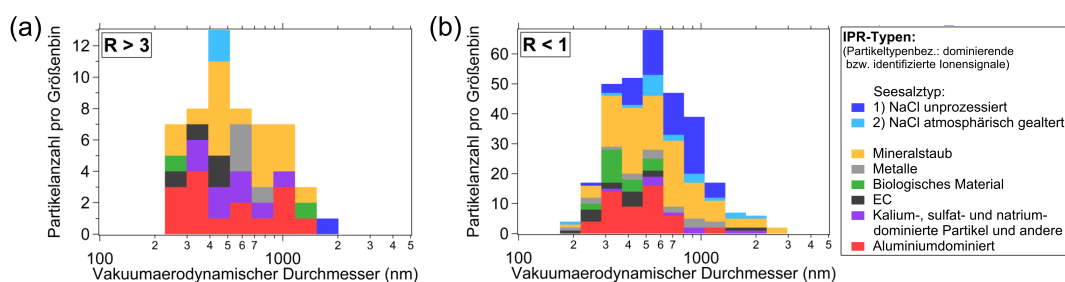
Wie im Nachfolgenden gezeigt ist, kann die IPR-Zusammensetzung in Abhängigkeit der Wolkencharakteristik variieren. Entsprechend der in Kapitel 4.7.1 definierten Kriterien wurde die chemische Analyse der IPRs jeweils nach Wolkenperioden mit einem geringeren ( $R > 3$ ), sowie diejenigen mit einem erhöhten Anteil an kleineren IPRs ( $R < 1$ ) unterschieden (siehe Anhang Tabelle B.4 und B.5). Abbildung 4.28 zeigt den entsprechenden Vergleich der Partikeltypenfraktionen für Wolkenperioden mit den beiden unterschiedlichen Wolkencharakteristiken.



**Abbildung 4.28:** Vergleich der IPR-Größenverteilung für Wolkenperioden mit einem niedrigen Anteil ( $R > 3$ , Graph a) und einem erhöhten Anteil kleinerer IPR ( $R < 1$ , Graph b) und der dazugehörigen IPR-Zusammensetzung (Graph c). Die in den Graphen a und b dargestellte Größenverteilung wurde mit einem UHSAS (blau), einem OPS (grün) und einem Sky-OPC (rot) gemessen. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

Die in Abb. 4.28 a und 4.28 b gezeigten IPR-Größenverteilungen unterscheiden sich vor allem in der Anzahlkonzentration der Partikel mit einem Durchmesser unterhalb von 300 nm. Interessanterweise lässt sich auch in der IPR-Zusammensetzung ein Unterschied für die beiden Wolkencharakteristiken beobachten (Abb. 4.28 c). So besteht die IPR-Zusammensetzung in Wolkenperioden mit einem geringeren Anteil an kleineren IPRs zu etwa 50 % aus dem Mineralstaub- und aluminiumdominierten Partikeltyp. Die restlichen 50 % unterteilen sich in Partikelspektren mit Signaturen von reinem oder gealtertem Natriumchlorid, Metallen, biologischen Materialien, elementarem Kohlenstoff oder in einem gemischten Cluster. Im Gegensatz dazu lassen sich für die Wol-

kenperioden mit einem erhöhten Anteil an kleinen IPRs ein siebenfach höherer Anteil des unprozessierten NaCl-IPR-Typs (21 %) an der IPR-Gesamtanzahl beobachten. Inwieweit sich aus dem Vorhandensein sekundärer Eiskristalle und dem Auftreten des unprozessierten NaCl-IPR-Typs ein Zusammenhang herleiten lässt, wird im nächsten Kapitel diskutiert. Auch für Wolkenperioden mit einem erhöhten Anteil an kleinen IPRs machen der Mineralstaub- und der aluminiumdominierte Typ etwa 50 % der IPR-Gesamtanzahl aus, womit diese offensichtlich unabhängig von der Wolkencharakteristik auftreten. Die restlichen fünf Partikeltypen nehmen mit zusammen etwa 29 % eine eher untergeordnete Rolle ein, ebenso kann für diese Partikeltypen keine Abhängigkeit von der Wolkencharakteristik beobachtet werden.

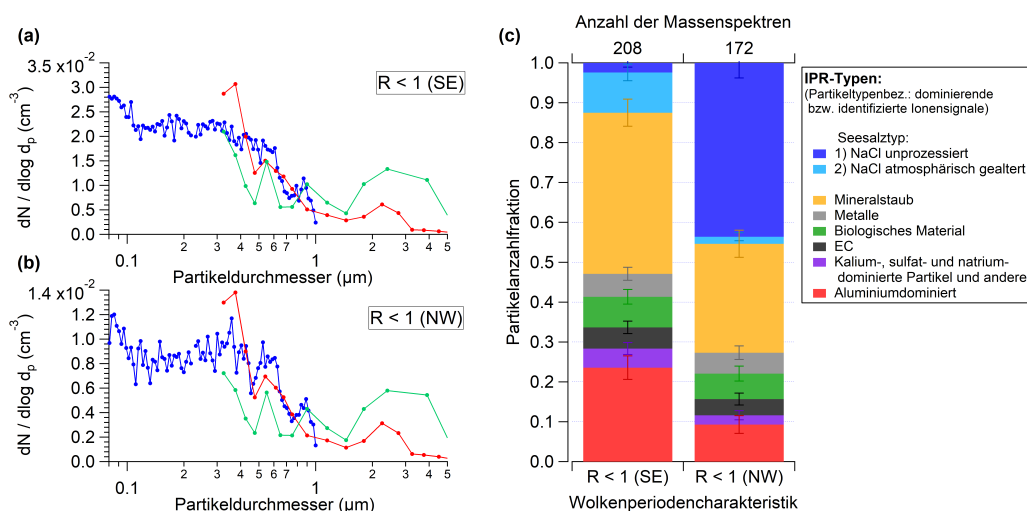


**Abbildung 4.29:** Ein Vergleich der größen aufgelösten Verteilung der Partikeltypen für Wolkenperioden mit einem niedrigen Anteil ( $R > 3$ , Graph a) und einem erhöhten Anteil kleiner IPRs ( $R < 1$ , Graph b). In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

Die größen aufgelöste Partikelanzahl der IPR-Typen (siehe Abb. 4.29 a und b) zeigt, dass mineralstaubhaltige IPRs über fast den gesamten Detektionsbereich vom ALABAMA nachgewiesen werden konnten. Die Größenverteilung des reinen NaCl-Typs ist im Vergleich zum aluminiumdominierten Typ eher in Richtung größerer Durchmesser verschoben, konnte aber ebenfalls über einen weiten Größenbereich beobachtet werden (zwischen 300 nm und 2000 nm). Die IPRs mit den dominierenden biologischen und elementaren Kohlenstoffionensignalen waren hauptsächlich im unteren Größenbereich zwischen etwa 150 nm und 600 nm vorzufinden. Für die restliche Partikeltypen ergaben sich keine offensichtlichen Auffälligkeiten in Bezug auf die Partikelgröße. Grundsätzlich lässt sich anhand der mit dem UHSAS, dem OPC und dem OPS bestimmten IPR-Größenverteilungen sagen, dass die während der INUIT-JFJ-Kampagne dominierende Größenmode der IPRs unterhalb von 1  $\mu\text{m}$  lag. Da die während der INUIT-JFJ-Kampagne im ALABAMA verwendete „Liu-Linse“ (Liu et al., 2007) eine deutlich reduzierte Transmissionseffizienz für Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  besitzt, konnte letztendlich nur eine geringe Anzahl an IPRs in diesem Größenbereich überhaupt chemisch analysiert werden.

#### 4.7.3.4 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Eispartikelresiduen in Abhängigkeit der Windrichtung

In Kapitel 4.1 und 4.3 wurde bereits erwähnt, dass die unterschiedlichen Geländeprofile nördlich und südlich der Messstation einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Wolkenbildungsprozesse im Bereich des JFJ haben. So begünstigt der steile Anstieg auf der Nordseite der Messstation und die damit verbundene stärkere vertikale Luftmassenbewegung ein deutlich erhöhtes Auftreten von Mischphasenwolken am JFJ, im Vergleich zum flacheren Geländeanstieg südlich der Messstation (Lohmann et al., 2016). Um zu überprüfen, ob es in Abhängigkeit der Anströmungsrichtung und der unterschiedlichen Wolkenbildungsprozesse auch zu einer auffallenden Veränderung in der Zusammensetzung der IPR-Population kommt, wurde eine auf der Windrichtung am JFJ basierende Analyse durchgeführt. Dementsprechend wurden Wolkenperioden unterschieden, die entweder aus einer südöstlichen bzw. nordwestlichen Luftmassenanströmung resultieren (siehe Anhang Tabelle B.3). Abbildung 4.30 (a) und (b) zeigt den Vergleich der IPR-Größenverteilungen und (c) zeigt den der IPR-Zusammensetzung in Abhängigkeit der Anströmungsrichtung.



**Abbildung 4.30:** Vergleich der IPR-Größenverteilung für Wolkenperioden mit ausschließlich erhöhten Anteil kleiner IPRs ( $R < 1$ ) als Funktion der Anströmungsrichtung der Luftmassen am JFJ, für eine südöstliche (SE, Graph a) und eine nordwestliche (NW, Graph b) Anströmung. In Graph c ist zudem die IPR-Zusammensetzung in Abhängigkeit der Anströmungsrichtung gezeigt. Die in den Graphen a und b dargestellte Größenverteilung wurde mit einem UHSAS (blau), einem OPS (grün) und einem Sky-OPC (rot) gemessen. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

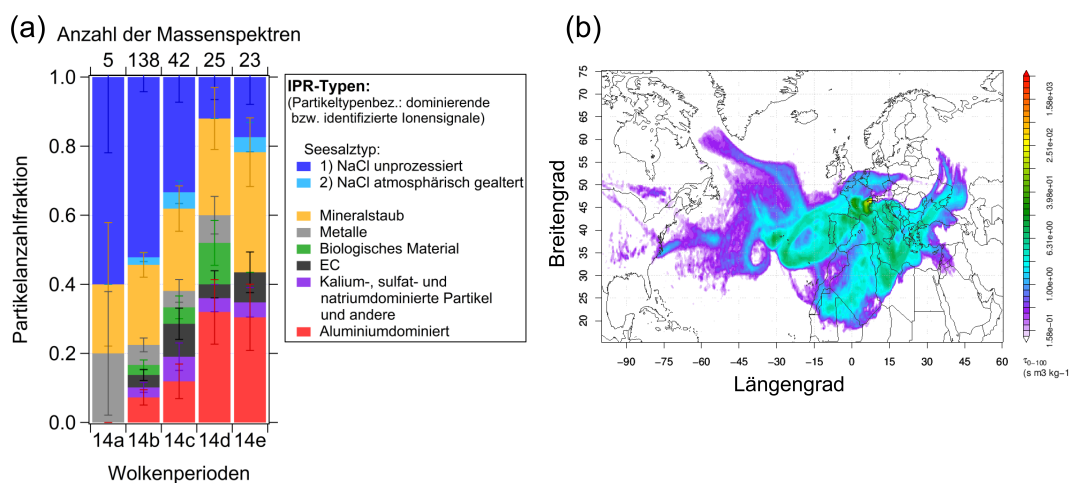
Die in Abb. 4.30 gezeigte Gegenüberstellung als Funktion der Windrichtung erfolgte ausschließlich für Wolkenperioden mit einem erhöhten Anteil an kleine-

ren IPRs, da deren Auftreten und Anzahlkonzentration nur durch sekundäres Eis erklärt werden kann und darin die Begründung für die nachfolgende Diskussion vermutet wird. Wie in Abb. 4.30 c zu sehen ist, unterscheidet sich insbesondere der Anteil des unprozessierten NaCl-IPR-Typs in Abhängigkeit von der Anströmungsrichtung der Luftmassen. So wird vor allem bei nordwestlichen Anströmungen ein deutlich erhöhter Anteil des reinen NaCl-Partikeltyps beobachtet, während die anderen IPR-Typen nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Windrichtungen aufweisen. Reine NaCl-Partikel gefrieren erst bei Temperaturen unterhalb von etwa  $-38^{\circ}\text{C}$  homogen oder heterogen (Kanji et al., 2017, und darin enthaltene Referenzen), so dass sie keine guten INPs sind und somit das Vorhandensein dieses Partikeltyps in den primären IPRs nicht erwartet wird. Homogenes Gefrieren als Quelle des unprozessierten NaCl-IPR-Typs ist unwahrscheinlich, da die Temperaturen während der Kampagne deutlich über  $-38^{\circ}\text{C}$  lagen. Auch ein Absinken homogen nukleierter Eispartikel aus größeren und kälteren Regionen kann ausgeschlossen werden, da diese zu groß wären, um sie mit dem Ice-CVI zu sammeln, der mit einem oberen Cut-Off von  $20\ \mu\text{m}$  auf das Sammeln frisch gebildeter Eiskristalle ausgelegt ist. Weiterhin ist nicht davon auszugehen, dass die Beobachtung von unprozessierten NaCl-Partikeln in der IPR-Population auf gesammelte Wolkentröpfchen zurückzuführen ist. Falls auch flüssige Wolkentröpfchen in der Lage sein sollten den Ice-CVI zu passieren, dann wäre neben NaCl auch ein erhöhter Sulfat- und Nitratanteil in der IPR-Population zu erwarten, wie es generell bei Messungen von Wolkentropfenresiduen beobachtet wird (Kamphus et al., 2010; Roth et al., 2016). Wie bereits in Abb. 4.25 gezeigt wurde, nehmen die sulfat-, nitrat- und organikdominierten Partikel einen großen Teil der Aerosolzusammensetzung am JFJ ein, waren aber in den IPRs nahezu nicht existent. Auch das Aufsammeln von Aerosolpartikeln durch Eiskristalle (Scavenging) kann ausgeschlossen werden, da der Ice-CVI einerseits nur kleine, frisch gebildete Eiskristalle selektiert, die durch Diffusion angewachsen sind (Mertes et al., 2007), und zweitens Scavenging wiederum Sulfat-, Nitrat- und Organik-Partikel beinhalten würde. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der unprozessierte NaCl-IPR-Typ mit sekundären Eisprozessen verbunden ist. Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, begünstigen die durch das steile Geländeprofil verursachten stärkeren Aufwinde im Falle der nordwestlichen Anströmung eine höhere Übersättigungen im Vergleich zur südöstlichen Anströmung (Hammer et al., 2014). Gleichzeitig können die Aufwinde größere Tröpfchen in höhere Regionen mit niedrigeren Temperaturen transportieren, was sich positiv auf die sekundären Eisbildungsprozesse auswirkt (Korolev und Leisner, 2020). Eine zunehmende Tröpfchengröße begünstigt auch eine Verringerung der in den Tropfen gelösten Salzkonzentration (z.B. Seesalz), wodurch die sekundäre Eisbildung weniger stark gehemmt wird (Lauber et al., 2018; Korolev und Leisner, 2020). Somit ist eine Eisfragmentie-

rung durch das Aufplatzen von Blasen an der Partikeloberfläche bzw. durch das Ausstoßen und Gefrieren von Wasser aus dem gefrierenden Tropfen zu Eisspitzen (Spicules) während des thermischen Schocks, sowie während einer Eis-Eis-Kollision oder während des Hallett-Mossop-Prozesses möglich. Allerdings findet die maximale sekundäre Eisproduktionsrate beim Hallett-Mossop-Prozess bei etwa  $-5^{\circ}\text{C}$  statt (Hallett und Mossop, 1974; Korolev und Leisner, 2020), wohingegen die Temperatur während der INUIT-JFJ-Messkampagne meist niedriger lag (zwischen  $-4^{\circ}\text{C}$  und  $-18^{\circ}\text{C}$ ). Davon abgesehen können auch von der Erdoberfläche aufgewirbelte Fragmente von Schnee- oder Reifkristallen als mögliches Sekundäreis fungieren (Vali et al., 2012; Lloyd et al., 2015; Farrington et al., 2016). Allerdings konnte kein Zusammenhang zwischen den am JFJ vorherrschenden horizontalen Windgeschwindigkeiten und der IPR-Zusammensetzung festgestellt werden. Warum die unprozessierten NaCl-IPRs allerdings ohne interne Mischungen mit anderen Substanzen auftraten, ist nach wie vor nicht geklärt und bedarf weiterer Untersuchungen. Eine Vermutung wäre, dass das in den Wolkentröpfchen gelöste NaCl beim Gefriervorgang aus der wachsenden Eisphase ausgetrieben und in der flüssigen Phase konzentriert wird (Korolev und Leisner, 2020; de Almeida Ribeiro et al., 2021), wohingegen andere im Tropfen gelöste Stoffe wie bspw. Sulfat komplett aus der Partikelphase ausgetrieben werden und in die Gasphase übergehen. Messungen von Jost et al. (2017) und von Mari et al. (2000) haben beispielsweise gezeigt, dass während des Gefrierens von Tröpfchen zwischen  $-7^{\circ}\text{C}$  und  $-16^{\circ}\text{C}$ , ein Teil der im Tröpfchen gelösten Substanzen entweichen kann, wohingegen andere Substanzen nahezu unverändert in der Partikelphase enthalten bleiben. Der noch hinzukommende Verdunstungs-/Sublimationsvorgang der Eispartikel im Ice-CVI könnte dann zu einer weiteren Separierung der Substanzen führen. Eine andere Erklärung wäre, dass sich die ursprünglichen CCNs nach dem Gefrieren und der Fragmentierung der Tröpfchen über viele Eiskristalle verteilen, so dass die resultierenden IPRs deutlich kleiner sind als die ursprünglichen CCNs. Das könnte womöglich zur Folge haben, dass die sulfathaltigen IPRs letztendlich zu klein sind, um sie mit dem ALABAMA noch messen zu können. Wie in Abb. 4.13 zu sehen ist, sind die am Aerosoleinlass detektierten NaCl-Partikel tendenziell größer als die sulfathaltigen Partikel, aber eben auch größer als die NaCl-Partikel in den IPRs (siehe Abb. 4.29). Erschwerend kommt hinzu, dass der unprozessierte NaCl-IPR-Typ bei nordwestlicher Anströmung nicht immer gemeinsam mit einem erhöhten Anteil kleiner IPRs auftrat. Welcher Prozess letztlich für die sekundäre Eisbildung bei gleichzeitigem Auftreten des unprozessierten NaCl-IPR-Typs verantwortlich ist, lässt sich aus unseren Messungen nicht ermitteln.

#### 4.7.3.5 Zeitliche Entwicklung der Eispartikelresiduen- und Aerosolpartikelcharakteristik während einer Wolkenphase

Dieses Kapitel zeigt anhand eines Fallbeispiels (Wolkenphase 14, am 17.02.17), wie sich die IPR- und Aerosolcharakteristik im Verlaufe einer Wolkenphase verändert und welche möglichen Einflussfaktoren dies begünstigen. Wolkenphase 14 wurde ausgewählt, da dies die einzige Wolkenphase während INUIT-JFJ war, bei der zeitgleich das ALABAMA die IPR-Zusammensetzung am Ice-CVI und das LAAPTOF und das AMS die Aerosolpartikel-Zusammensetzung am Aerosoleinlass gemessen haben, wobei das LAAPTOF nicht durchgängig in Betrieb war. Die IPR-Zusammensetzung innerhalb dieser Wolkenphase wurde gemäß der Vorgehensweise in Kapitel 4.7.1 in fünf Wolkenperioden unterteilt (Abbildung 4.31 (a) und Tabelle B.6).



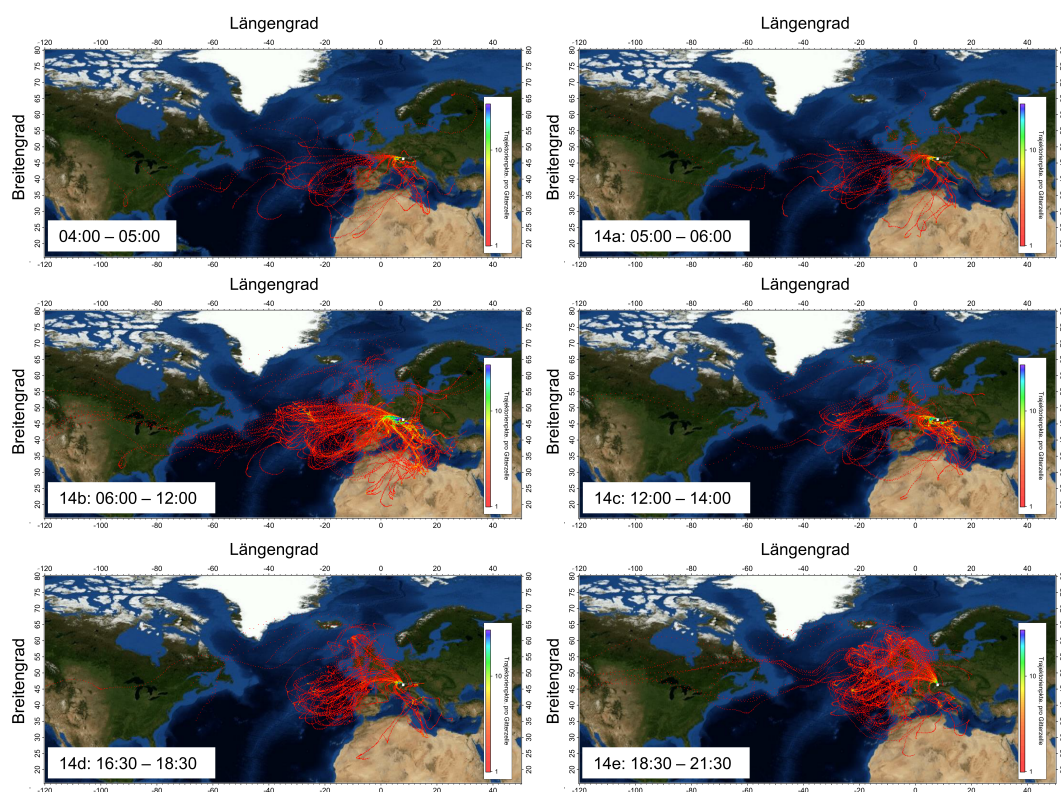
**Abbildung 4.31:** (a) Zeitliche Entwicklung der IPR-Zusammensetzung während Wolkenphase 14 am 17.02.2017 (zwischen 04:30 und 21:20), unterteilt in fünf Wolkenperioden. (b) Die mit FLEXPART ermittelten Oberflächenemissionssensitivitäten, als Footprint-Graph dargestellt, für eine am JFJ angenommene Ankunftszeit der Partikel am 17.02.2017, 09:00 - 12:00. Die Partikeltransporte wurden ab der Ankunftszeit am JFJ über die letzten 240 Stunden berechnet. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

In Abbildung 4.31 (a) ist zu sehen, dass der unprozessierte NaCl-IPR-Typ mit einem Anteil von etwa 60 % die IPR-Population zu Beginn der Wolkenphase (14a) dominierte und sein Anteil danach allmählich abnahm, bis in Wolkenperiode 14d mit 12 % ein Minimum erreicht wurde (siehe Abb. 4.31 a). In genau der entgegengesetzten zeitlichen Abfolge nahm der Anteil des aluminiumdominierten IPR-Typs zu, was durch unterschiedliche Quellgebiete dieser beiden Partikeltypen erklärbar ist. Der Anteil des IPR-Typs Mineralstaub wies hingegen nur geringfügige Veränderungen im Lauf der Wolkenphase auf, was

womöglich auf unterschiedliche Quellgebiete im Vergleich zum aluminiumdominierten IPR-Typ hinweist. Das vor allem der unprozessierte NaCl-IPR-Typ die Wolkenphase zu Beginn dominierte, lässt sich anhand der mit FLEXPART berechneten Oberflächenemissionssensitivitäten (Abb. 4.31 b) dadurch begründen, dass die Luftmassen während dieser Wolkenphase unter einem verstärkten marinen Einfluss vom Atlantik und dem Mittelmeer gestanden haben. Die sich verändernde IPR-Zusammensetzung im Laufe von Wolkenphase 14 könnte u.a. durch eine sich damals verlagernde Luftmassenhistorie beeinflusst gewesen sein, wie die HYSPLIT-Analysen zeigen (siehe Abb. 4.32). So zeigt Abbildung 4.32, dass sich die Trajektorien bis zu Wolkenperiode 14c vor allem auf westlich und südlich vom JFJ gelegene Regionen beschränkten, wohingegen sich die Trajektorien ab Wolkenperiode 14d im Wesentlichen westlich und nördlich des JFJ befanden.

Neben einem marinen Einfluss deuten die beide Modelle auch auf einen erhöhten Wüsteneinfluss für Wolkenphase 14 hin, was grundsätzlich zum Vorhandensein der Mineralstaubpartikel passt, auch wenn sich für die Partikelanzahlfraktion des Mineralstaub-IPR-Typs keine Abhängigkeit von der sich verlagernde Luftmassenhistorie ergab. Die Anzahlfraktion des aluminiumdominierten-IPR-Typs nimmt hingegen mit einer zunehmenden nördlicheren Anströmung (Abb. 4.32 d und e) zu, was ein mögliches Indiz für deren Quellen in Nordwesteuropa ist und somit einer stark industrialisierten Region.

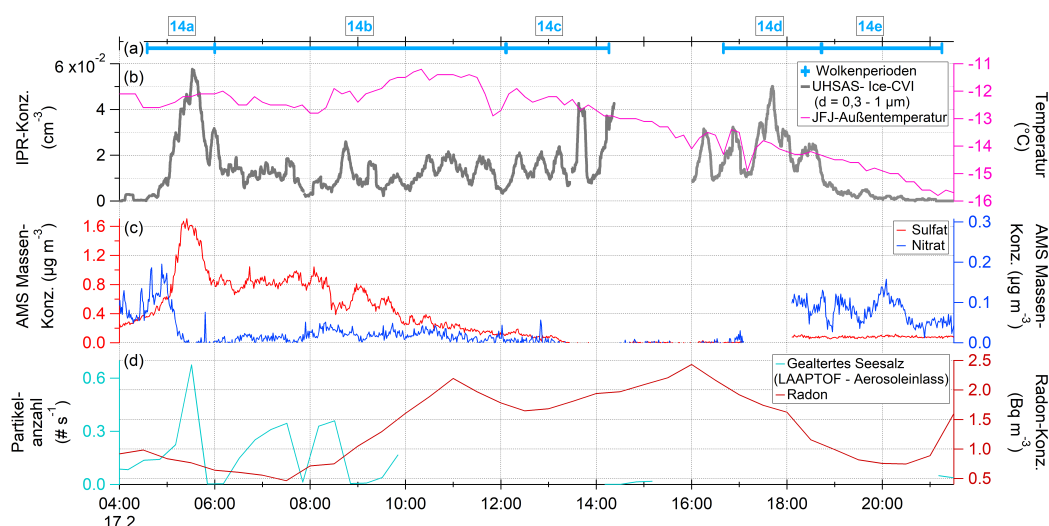
Als nächstes wird überprüft, inwieweit sich die Variabilität der IPR-Zusammensetzung und IPR-Konzentration am Ice-CVI in den AMS- und LAAPTOF-Messungen am Aerosoleinlass, sowie der Außentemperatur am JFJ widerspiegeln. Zudem wird der während dieser Wolkenphase beobachtete Grenzschicht-einfluss diskutiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.33 gezeigt. Wie bereits aus Kapitel 4.7.3.4 bekannt ist, wird der unprozessierte NaCl-IPR-Typ mit sekundärer Eisbildung in Verbindung gebracht, was wiederum erklären würde, dass in Wolkenperiode 14a das Maximum der IPR-Konzentration am Ice-CVI (im Größenbereich:  $0,3 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$ ) mit der höchsten Partikelanzahlfraktion des unprozessierten NaCl-IPR-Typs während dieser Wolkenphase zusammenfiel. Auch wenn die IPR-Größenverteilung von 14a nicht der Wolkencharakteristik ( $R < 1$ ) entspricht, für die ein erhöhter Einfluss sekundär gebildeter Partikel angenommen wird, sondern ein  $R$  zwischen 1 und 3 (siehe Kap. 4.7.1) besitzt, wird aufgrund der über dem Kampagnendurchschnitt liegenden IPR-Konzentration im Größenbereich von 80 nm bis 300 nm auf sekundäre Eisbildung geschlossen. Die gleiche Annahme wurde auch für die Wolkenperioden 14c und 14d getroffen, für die ebenfalls ein  $R$  zwischen 1 und 3 bestimmt wurde, allerdings auch bei vergleichsweise hohen IPR-Konzentrationen im Kampagnenzeitraum (siehe Tabelle B.6, B.5 und B.4). Für Wolkenperiode 14b wurde hingegen ein  $R < 1$



**Abbildung 4.32:** Gitteraufgelöste Häufigkeitsverteilung der mit dem HYSPLIT-Trajektorienmodell (Stein et al., 2015), unter Anwendung des Ensemble-Trajektorientyps, berechneten Trajektorienpunkte für die Wolkenperioden 14a - 14e. Der Zeitraum von 04:00 - 05:00 entspricht der Trajektoriensituation eine Stunde vor dem Beginn des Wolkenevents. Der weiße Punkt markiert die Lage des JFJ. Zur besseren visuellen Betrachtung der Trajektorienpfade sind diese auf fünf Tage begrenzt und zudem auf eine Weltkarte (Esri, 2009) projiziert. (Weltkarte: ESRI World Imagery [Grundkarte] - Bildquelle: Esri, DigitalGlobe, GeoEye, i-cubed, USDA FSA, USGS, AEX, Getmapping, Aerogrid, IGN, IGP, swisstopo und die GIS User Community.)

ermittelt und für 14e war aufgrund der geringen IPR-Konzentration während dieser Wolkenperiode keine ausgeprägte IPR-Größenverteilung detektierbar.

Interessanterweise konnte auch mit dem AMS ein Maximum in der Sulfat-Massenkonzentration während Wolkenperiode 14a gemessen werden, obwohl die sulfatdominierten Partikel in den IPRs nahezu abwesend sind. Es wird daher vermutet, dass auch die hohe Sulfat-Massenkonzentration im Zusammenhang mit einer verstärkten sekundären Eisbildung steht. Dementsprechend würde die anschließende Abnahme in der Sulfat-Massenkonzentration zu der parallelen Abnahme der Partikelanzahlfraktion des unprozessierten NaCl-IPR-Typs während Wolkenphase 14 passen. Dass es zu Beginn von Wolkenperiode 14a zu einem solch starken Anstieg in der Sulfat-Massenkonzentration kam, bei



**Abbildung 4.33:** Zeitliche Entwicklung von Aerosolpartikel- und Gasmessparameter während Wolkenphase 14 am 17.02.2017 (zwischen 04:30 und 21:20). (a) Unterteilung der fünf Wolkenperioden, (b) IPR-Konzentration am Ice-CVI und Außentemperatur am JFJ, (c) AMS-Massenkonzentration von Nitrat und Sulfat am Aerosoleinlass, (d) Partikelanzahl des LAAPTOF-Seesalztyps am Aerosoleinlass und Radon-Konzentration. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

gleichzeitiger Abnahme der Nitrat-Massenkonzentration, lässt sich womöglich dadurch erklären, dass die erhöhten Nitrat-Massenkonzentrationen zu Beginn von 14a mit Luftmassen zusammenfielen, die zuvor eine leicht erhöhte bodennahe Aufenthaltsdauer über Ackerland und urbanen Gebieten besaßen (Abb. 4.8). Im Gegensatz dazu fiel die erhöhte Sulfat-Massenkonzentration in einen Zeitraum, als die Luftmassen eine etwas erhöhte bodennahe Aufenthaltsdauer über marinen Gebieten besaßen. Des Weiteren zeigt Abb. 4.33d dass das LAAPTOF ein Anstieg in der Detektion von Seesalzpartikeln in Wolkenperiode 14a detektiert hat. Da marine Regionen als Quellgebiete der Seesalzpartikel wahrscheinlich sind, wäre es denkbar, dass auch die hohe Sulfat-Massenkonzentration darauf zurückzuführen ist, zumal die Weltmeere eine großflächige natürliche Quelle von Schwefeldioxid, Dimethylsulfid und Carbonylsulfid sind, den Vorläufergasen von Schwefelsäure (Montzka et al., 2007; Lana et al., 2011; Tomasi und Lupi, 2016). Schwefelsäure wiederum kondensiert auf der Oberfläche der vorhandenen Partikel und kann sich somit in einer erhöhten Sulfat-Massenkonzentration äußern. Weiterhin könnte die hohe Sulfat-Massenkonzentration durch die Aufnahme von  $\text{SO}_2$  in den Wolkentröpfchen und der damit verbundenen Bildung von Sulfat erklärbar sein (Harris et al., 2013), ebenso wie die Bildung von Sulfat in Folge katalytischer Reaktionen mit  $\text{SO}_2$  auf den Oberflächen von Staubpartikeln (Turšič et al., 2003; Wang et al., 2021).

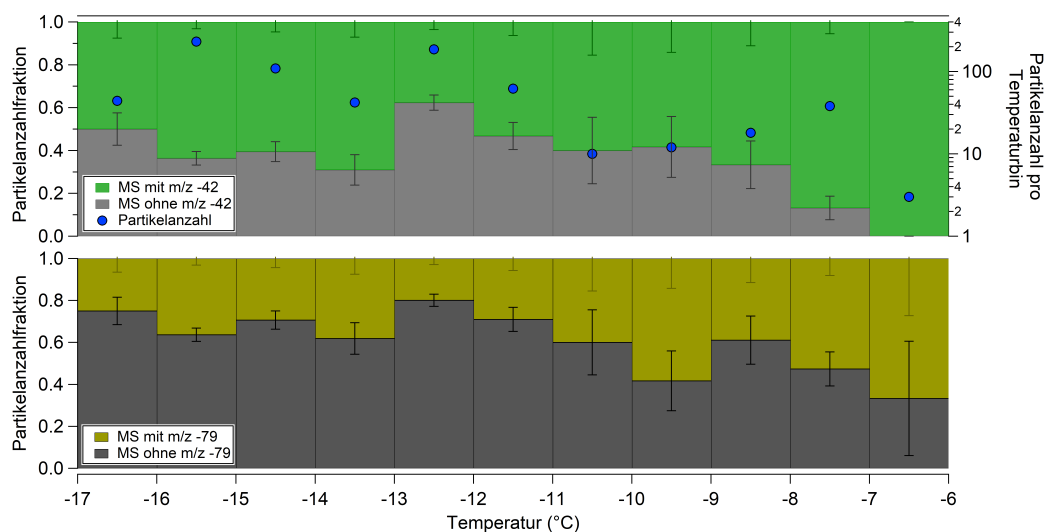
Während 14c und 14d, also zur gleichen Zeit als die Massenkonzentration von

Sulfat und Nitrat ein Minimum erreichte, wurde die höchste Radon-Konzentration in dieser Wolkenphase gemessen, was darauf deutet, dass zu diesem Zeitpunkt ein erhöhter Einfluss aus der planetaren Grenzschicht vorgeherrscht hat, was durch die Trajektorienimulationen bestätigt wird (Abb. 4.8). Da es beim Luftmassenaufstieg zum JFJ und insbesondere bei nordwestlicher Anströmung zu hohen Übersättigungen kommen kann, wäre es möglich, dass die Abnahme in der Sulfat- und Nitrat-Massenkonzentration während dieser Perioden durch Niederschlag verursacht war. Dieser Effekt sollte vor allem die löslichen Substanzen betreffen, da sich diese in den Wolkenröpfchen lösen bzw. Partikel die aus solchen Substanzen bestehen effektiv als CCNs fungieren können. Da die IPRs überwiegend aus nicht löslichen Materialien bestehen, könnte es erklären warum in der IPR-Konzentration keine vergleichbare Abnahme beobachtet werden konnte. Im Gegenteil, die IPR-Konzentration stieg in diesem Zeitraum sogar auf vergleichsweise hohe Werte an. Dies könnte einerseits mit der zunehmenden Abnahme der Temperatur im Laufe der Wolkenphase zusammenhängen, aber andererseits durch den erhöhten Grenzschichteinfluss bedingt sein, wodurch eine erhöhte Anzahl an INPs aus der Grenzschicht bis zum JFJ transportiert werden kann (Lacher et al., 2018b). So fällt der erhöhte Grenzschicht-Einfluss mit der höchsten Partikelanzahlfraktion der IPR-Typen Biologisches Material und Aluminiumdominiert zusammen (Wolkenperiode 14d). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Variabilität in der IPR-Zusammensetzung und IPR-Konzentration während Wolkenphase 14 zum Teil durch unterschiedliche Luftmasseneinflüsse und sekundäre Eisbildung erklären lassen.

#### 4.7.3.6 *Temperaturabhängigkeit der Eisnukleation von biologischen Materialien*

Wie bereits in Kapitel 4.7.3.1 erwähnt wurde, besteht aufgrund der hohen Temperaturen während INUIT-JFJ die Annahme, dass die Eisaktivierung überwiegend durch biologisches Material ausgelöst wurde. Das wiederum setzt voraus, dass in allen Partikeltypen auch biologisches Material vorhanden war. Es wurde beobachtet, dass Oberflächenstaub häufig biologisches Material enthält (Conen et al., 2011; Fröhlich-Nowoisky et al., 2015; O'Sullivan et al., 2015; Zawadowicz et al., 2017), was die Eisaktivierung von mineralstaubhaltigen Partikeln auch bei Temperaturen von über  $-15^{\circ}\text{C}$  erklären würde. Um zu überprüfen, ob die IPRs während der INUIT-JFJ-Kampagne biologisches Material enthielten, wurden die IPR-Massenspektren auf das Vorhandensein der Anionensignale bei  $m/z$  -42 und  $m/z$  -79 hin untersucht. Die zuvor genannten Ionensignale wurden verwendet, da sie häufig in den Massenspektren biologischer Partikel nachgewiesen werden können und als  $\text{CNO}(-42)$  und  $\text{PO}_3(-79)$  interpretiert werden, (z.B. Pratt et al., 2009; Zawadowicz et al., 2017; Schmidt et al., 2017; Mars-

den et al., 2019; Cornwell et al., 2019). Allerdings muss berücksichtigt werden, dass diese Ionen auch in Massenspektren von Partikeln mit nicht-biologischem Ursprung nachgewiesen werden können. So konnten Signale für  $m/z$  -79 in Mineralien wie Apatit und Monazit oder auch in Flugaschepartikeln nachgewiesen werden (Zawadowicz et al., 2017; Grawe et al., 2018). Ebenso wurde  $m/z$  -42 in Flugaschepartikeln beobachtet (Tan et al., 2002; Grawe et al., 2018). Um eine mögliche Temperaturabhängigkeit dieser potenziell auf biologische Substanzen hinweisenden Ionen zu untersuchen, wurde jeweils der Anteil der Massenspektren mit bzw. ohne dieser Ionen gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 4.34).



**Abbildung 4.34:** Anteil der mit dem ALABAMA detektierten IPRs in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur, betrachtet über alle Wolkenperioden. Massenspektren (MS) mit bzw. ohne ein Signal bei  $m/z$  -42 (oben) und mit bzw. ohne  $m/z$  -79 (unten). In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

Die Analyse ergab, dass der Anteil an Partikelspektren mit einem Signal bei  $m/z$  -42 mit steigender Temperatur zunimmt, wohingegen kein ähnlich ausgeprägter Trend für  $m/z$  -79 beobachtet werden kann. So lässt sich auch anhand der  $m/z$ - $m/z$ -Korrelationsanalyse keine erhöhte Korrelation zwischen diesen beiden Ionen feststellen, was auf deren unterschiedliches Auftreten in den Partikel-Massenspektren zurückzuführen ist. Dass  $m/z$  -42 und somit womöglich  $\text{CNO}^-$  im Zusammenhang mit der Eisaktivität steht, wird durch die Ionenkorrelationsanalyse der  $n_s$ -Zeitreihe mit den  $m/z$ -Ionensignalen gestützt. So ergaben sich fürs ALABAMA sowohl bei Methode 1 als auch bei Methode 2 die höchsten Korrelationskoeffizienten der Anionen für  $m/z$  -42 (siehe Tabelle B.1). Somit ist es möglich, dass die Eisaktivierung über  $-7^\circ\text{C}$  im Wesentlichen durch biologisches Material ausgelöst wurde.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

---

Die zentralen Themen, mit der sich diese Arbeit befasst hat, sind 1) die Rolle der chemischen Zusammensetzung von Eiskeimen (INPs) und Eispartikelresiduen (IPRs) in Bezug auf die Eisaktivierung in Mischphasenwolken und 2) das Optimieren des Einzelpartikel-Massenspektrometers ALABAMA zur Steigerung der Messeffizienz von INPs und IPRs. Für die Untersuchung der chemischen Komponenten atmosphärischer INPs und IPRs wurde eine Messkampagne im Winter 2017 auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch (JFJ) durchgeführt. Die JFJ-Messungen untergliederten sich in Abhängigkeit der Wolkenpräsenz am JFJ in Wolkenmessphasen, in denen das ALABAMA die IPR-Zusammensetzung am eisselektiven Einlass Ice-CVI bestimmt hat, und in wolkenlose Messphasen, in denen die Aerosolpartikel-Zusammensetzung am Aerosoleinlass analysiert wurde. Die ALABAMA-Messungen am Aerosoleinlass fanden parallel zu Messungen des Einzelpartikel-Massenspektrometers LAAP-TOF und des INP-Zählers HINC statt, wodurch die Relevanz der chemischen Zusammensetzung der Aerosolpartikel in Bezug auf deren Eiskeimfähigkeit untersucht werden konnte. Dies geschah durch Korrelation der gemessenen massenspektrometrischen Ionensignale mit der von HINC (bei  $-31^{\circ}\text{C}$  und 104 % relativer Feuchte) ermittelten INP-Anzahlkonzentration. Aus der Anzahl der aktivierten INP wurde zudem die Dichte eisaktiver Stellen berechnet, welche ebenso für die Korrelationsanalysen verwendet wurde. Wesentliche Limitierungen für die chemische Analyse von atmosphärischen INPs und IPRs ergeben sich durch ihre geringen atmosphärischen Anzahlkonzentrationen und durch die häufig niedrigen Messeffizienzen von SPMSs. Insbesondere die Messeffizienz die sich mit dem ALABAMA während früherer Feldmesskampagnen beobachten ließ, zeigte die Notwendigkeit von Instrumentenmodifizierungen für den Einsatz unter Bedingungen mit geringen Partikelanzahlkonzentrationen. Da die Instrumentenmodifizierung parallel zu den Labor- und Feldmesskampagnen stattfand und durch die daraus gewonnenen Erkenntnisse weiter vorangetrieben wurde, stand nur ein Teil der Modifizierungen für die Messungen auf dem Jungfraujoch zur Verfügung. Im Folgenden sind die wichtigsten Erkenntnisse aus dieser Studie zusammengefasst.

*Optimierte Detektionseffizienz durch neues aerodynamisches Linsensystem*

In Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues aerodynamisches Linsensystem (ALS) für das ALABAMA entworfen und angefertigt, welches zu einer erheblichen Verbesserung der Detektionseffizienz sphärischer und nicht-sphärischer Partikel führt. Für sphärische PSL-Partikel konnten mit dem neuen ALS für eine feste ALS-Position und bei einem Linsendruck von 2,1 hPa Detektionseffizienzen von 90 % - 100 % im Partikelgrößenbereich von 350 nm bis 1800 nm erzielt werden. Bestätigt werden konnten die hohen Detektionseffizienzen durch zusätzliche Messungen der Partikelstrahlbreite und der effektiven Breite der Detektionslaser. So war die ermittelte Partikelstrahlbreite (95 % aller Partikel) im Größenbereich von 350 nm bis 1800 nm kleiner als 200  $\mu\text{m}$ , wohingegen die effektive Breite der Detektionslaser größer als 200  $\mu\text{m}$  war. Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Modifizierung ist, dass gleichzeitig auch der detektierbare Partikelgrößenbereich des ALABAMA mit dem neuen ALS vergrößert werden konnte, im Vergleich zum vorher verwendeten ALABAMA-ALS mit der aerodynamischen Linse des „Liu-Typs“. So wird mit der neuen ALS ein um mehr als 1300 nm größerer oberer 50 %-Abscheidendurchmesser in der Detektionseffizienz ( $d_{50DE(koinz)}$ ) erzielt, womit sich ein detektierbarer Partikelgrößenbereich innerhalb des unteren und oberen  $d_{50DE(koinz)}$  von 230 nm - 3000 nm ergibt (für PSL-Partikel bei einem Linsendruck von 2,1 hPa). Für nicht-sphärische (annähernd kubische) NaCl-Partikel erzielten die Modifikationen eine bis zu 2-mal höhere Detektionseffizienz als mit der zuvor genutzten „Liu-Typ Linse“. Allerdings zeigten die Messungen mit NaCl-Partikeln einen deutlich breiteren Partikelstrahl und kleinere effektive Detektionslaserbreiten, im Vergleich zu den sphärischen PSL-Partikeln, was in einer maximalen Detektionseffizienz von etwa 25 % resultiert. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Detektionseffizienz vom ALABAMA mit dem neuen ALS für nahezu alle Partikelgrößen und verschiedene Partikelformen im Vergleich zum vorherigen ALS mit der „Liu-Linse“ verbessert werden konnte. Inwiefern die Erweiterung des detektierbaren Partikelgrößenbereichs auf geringere Impaktionsverluste der Partikel in der neuen ALS, eine effektivere Fokussierung größerer Partikel innerhalb der neuen ALS und/oder eine geringere größenabhängige Verschiebung des Partikelstrahls zurückzuführen ist, konnte nicht abschließend beurteilt werden.

*Optimierte Trefferquote durch zeitverzögerte Ionenextraktion und zusätzlicher elektrischer Feldabschirmung*

Mit der Implementierung einer zeitverzögerten Ionenextraktion (DIE) und der zusätzlichen elektrischen Abschirmung der ALABAMA-Ionenoptik konnte

dessen Trefferquote für Partikel unterschiedlicher Form und Zusammensetzung (z.B. PSL, NaCl, Mineralstaub, Birkenpollen-Waschwasser) deutlich verbessert und auf einen größeren Partikelgrößenbereich ausgedehnt werden. Einerseits verhindert die DIE und die elektrische Abschirmung die unerwünschte Ablenkung geladener Partikel im Ionenextraktionsfeld, was besonders für kleine, leichte und höhere geladene Partikel von Bedeutung ist. Andererseits erhöht die DIE die Ionenausbeute aus dem Ablations-, Ionisations- und Ionenextraktionsprozess, was zu mehr und höheren Massenspektralsignalen im Falle der gemessenen PSL-Partikel führte. Die erhöhte Ionenausbeute resultiert zudem in einer größeren effektiven Breite des Ablationslaserstrahls, wodurch sich eine PSL-Partikel-Trefferquote von mehr als 80 % im Größenbereich von 150 nm bis 3000 nm ergibt. Die Trefferquote von NaCl-Partikeln konnte im Vergleich zu früheren ALABAMA-Messungen aufgrund der Instrumentenmodifikationen etwa vervierfacht werden. Außerdem wurde eine verbesserte Reproduzierbarkeit der Kationenmassenspektren bei Verwendung der DIE festgestellt.

#### *Aerosolpartikel-Zusammensetzung am Jungfraujoch*

Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, waren die Aerosolpartikel, die am JFJ in der freien Troposphäre gemessen wurden, von Partikeln aus Biomasseverbrennung und sekundären Bildungsprozessen dominiert. Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht gingen häufig mit Wolkenphasen am JFJ einher, was einerseits auf den Aufstieg und der damit verbundenen Abkühlung der Luftmassen und andererseits auf den Transport feuchter und mit Wolkenkondensations- und INPs beladener Luftmassen zurückzuführen ist. Trajektorienanalysen ergaben, dass vor allem nitrathaltige Partikel im Zusammenhang mit längeren erdoberflächennahen Aufenthaltszeiten der Luftmassen vor dem Aufstieg zum JFJ einhergingen. Neben aufsteigenden Luftmassen gab es auch Perioden, die durch absinkende Luftmassen aus der mittleren bzw. oberen Troposphäre gekennzeichnet waren, was anhand von Trajektorienanalysen herausgefunden und durch Partikeltypenanalysen und Ozonmessungen am JFJ bestätigt werden konnte. Die absinkenden Luftmassen waren durch einen erhöhten Anteil an Partikeln aus der Gruppe Meteoritenfragmente und OC-Sulfat gekennzeichnet. Vor allem die zuerst genannte Partikelgruppe mit ihren extraterrestrischen Quellen (Schneider et al., 2021) ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass die beprobten Luftmassen aus höheren Regionen der Troposphäre entstammten. Aber auch die als OC-Sulfat interpretierte Partikelgruppe besitzt eine erhöhte Anzahlfraktion in der oberen Troposphäre, wie es bei Flugzeugmessungen während der Kampagne CAFE-AFRICA beobachtet werden konnte, aber auch schon früher in der Literatur beschrieben wurde (Kanakidou et al., 2005). Weitere am JFJ de-

tektierte Partikel konnten als Mineralstaub-, Bodenstaub- und Seesalzpartikel identifiziert werden, was ein klares Anzeichen für Ferntransport ist. Zusammen nehmen die Partikelgruppen Mineralstaub, BioMin-BMV 3 (als Bodenstaub angenommen) und gealtertes Seesalz aber nur weniger als 4% der Gesamtanzahl aller gemessenen Aerosolpartikelgruppen ein. Neben den Partikeln, die auf Ferntransport zurückgeführt werden, konnten auch Partikel aus lokalen Quellen identifiziert werden. Solche lokal emittierten Partikel konnten vor allem mit dem am JFJ vorhandenen Tourismus in Verbindung gebracht werden. Eine der stärksten lokalen Beeinflussungen erfolgte durch Zigarettenrauch, da die Besucherplattform nur wenige Meter unterhalb des Aerosoleinlasses liegt. Da ein touristischer Aufenthalt am JFJ nur zeitlich begrenzt möglich ist, besaßen diese lokalen Emissionen eine klare Abhängigkeit von der Tageszeit.

#### *Mineralstaub und Seesalzpartikel und deren Eiskeimfähigkeit*

Für die INP-Analyse wurde mit der ionenbasierten Korrelation eine Methode entwickelt, deren Vorteil darin besteht, dass sie die Korrelation von chemischen Substanzen und nicht von ganzen Partikeltypen untersucht, womit zu Beginn weniger Annahmen getroffen werden müssen und ein partikeltypübergreifender Ansatz gewählt wird. Eine solche Korrelationsanalyse ermöglicht es, auch kleine Ionensignale in den Massenspektren zu berücksichtigen, welche chemisch relevante Komponenten für die Eisaktivierung darstellen könnten. Aus den Analysen ergaben sich insbesondere für natrium-, calcium-, silizium-, chlor- und kohlenstoffhaltige Ionen eine erhöhte Korrelation mit den INP-Variablen  $[\text{INP}]_{-31}$  und  $n_s$ , was bedeutet, dass diese Substanzen womöglich einen wichtigen Bestandteil von INPs darstellen. Ob diese Substanzen die Eisnukleation direkt auslösen, kann jedoch anhand der vorliegenden Daten nicht beurteilt werden. Anhand der Ionenmuster von Referenzspektren wurden die potenziell INP-relevanten Ionen im Wesentlichen auf Mineralstaub und Seesalzpartikel zurückgeführt. Somit ergibt sich ein möglicher Einfluss von Mineralstaub und Seesalzpartikeln auf die Eisnukleation am JFJ, was insbesondere für den Mineralstaub anhand von Partikeltransportsimulationen bestätigt werden konnte. Die Trajektorienanalysen zeigen den potenziellen Mineralstaubtransport aus den ariden/semiariden Gebieten Nordafrikas bis nach Zentraleuropa. Ein Zusammenhang zwischen den Seesalzpartikeln und marinen Regionen konnte mittels der Trajektorienanalyse nicht festgestellt werden. Ungeachtet dessen weisen die Massenspektren der Seesalzpartikel am Aerosoleinlass Signale von atmosphärischer Prozessierung auf, was ein Anzeichen für eine längere Aufenthaltsdauer in der Atmosphäre ist und damit im Zusammenhang mit Ferntransport stehen dürfte. Lokale Emissionen wie bspw. Kochemissionen können somit als

Quelle der Partikelgruppe Seesalz ausgeschlossen werden, abgesehen davon ist keine Tageszeitabhängigkeit dieser Partikelgruppe zu beobachten. Anhand der Trajektorienanalysen kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die Seesalzpartikel ihren Ursprung womöglich in ausgetrockneten Salzseen haben, welche in Wüsten vorkommen (Prospero, 2002). Mit dem Partikeltyp elementarer Kohlenstoff (EC) als Indikator für Ruß besaß ein dritter Partikeltyp erhöhte Korrelationskoeffizienten mit den INP-Parametern  $[INP]_{-31}$  und  $n_s$ . Die Eiskeimfähigkeit von Ruß wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Aus unseren Messungen lässt sich nicht ableiten, ob Ruß direkt als INP wirkt oder die Nähe der Partikelquellen des EC-Typs und des Mineralstaubtyps zueinander verantwortlich ist, letzteres erscheint aufgrund des zeitlich ähnlichen Verlaufs beider Typen als wahrscheinlicher.

### *Mineralstaub und Seesalzpartikel dominieren IPRs*

Die Analyse der IPRs ergab, dass Mineralstaub-/Bodenstaubpartikel zu einem erheblichen Maße die Zusammensetzung der IPRs am JFJ bestimmten. So stellten diese Partikel (einschließlich des aluminiumdominierten IPR-Typs) mit 58 % ( $\pm 32$  % absolut) die größte Partikelfraktion der IPRs dar. Die als Seesalz identifizierten Partikel stellten mit einem IPR-Anteil von etwa 17 % ( $\pm 20$  % absolut) die nächstgrößere Fraktion. Die Bedeutung von Mineralstaub und Seesalzpartikel für die IPR-Zusammensetzung steht im Einklang mit den Schlussfolgerungen aus den INP-Analysen, auch wenn die Eiskondensation in den Wolken am JFJ bei deutlichen höheren Temperaturen stattfand als die Eiskeimaktivierung im HINC. Im Gegensatz zu den Messungen am Aerosoleinlass wurden bei den Messungen am Ice-CVI neben den gealterten Seesalzpartikeln auch Partikel beobachtet, die auf unprozessiertes NaCl und somit frisch gebildetes Seesalz schließen lassen. Der unprozessierte NaCl-IPR-Typ war es auch, der phasenweise sogar den Anteil des Mineralstaubs an den IPRs überragte. Des Weiteren konnten am Ice-CVI auch biologische, metallische und EC-haltige Partikel in den IPRs gefunden werden, allerdings machte deren Anteil zusammen weniger als 20 % aus. Ein Großteil der detektierten Partikelspektren wies Signale von interner Mischung auf, was angesichts der typischen atmosphärischen Partikelaufenthaltsdauern von mehreren Tagen und der in dieser Zeit stattfindenden Alterungsprozesse nicht überrascht. Eine weitere interessante Erkenntnis aus den Analysen der IPRs ergibt sich hinsichtlich des potenziellen Einflusses sekundär gebildeter Eispartikel auf die Messungen. So variierten die IPR-Größenverteilungen zwischen den einzelnen Wolkenperioden zum Teil erheblich, was vor allem an der Anzahlkonzentration im Partikelgrößenbereich zwischen 80 nm - 100 nm lag. Zeiträume mit einem erhöhten Anteil an kleine-

ren IPRs ( $< 100$  nm) waren zumeist auch von einer hohen IPR-Konzentration geprägt. Da die hohen IPR-Konzentrationen aufgrund der vorherrschenden Temperaturen am JFJ nicht auf primäre INPs zurückgeführt werden können, werden sekundäre Eisbildungsprozesse als ursächlich für die erhöhte Anzahl kleiner IPRs angenommen, was sich mit anderen Studien deckt (Karlsson et al., 2021). Die Untersuchungen zeigten zudem, dass insbesondere der unprozessierte NaCl-IPR-Typ einen erhöhten IPR-Anteil während Wolkenperioden mit einem erhöhten Anteil an kleinen IPRs besaß. Allerdings konnte der unprozessierte NaCl-IPR-Typ nahezu nur bei nordwestlicher Luftmassenanstömung beobachtet werden, was auf das unterschiedliche Geländeprofil am JFJ und den damit verbundenen unterschiedlich starken Luftmassenhebungen und Wolkenbildungsbedingungen zurückgeführt wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das bisherige Design des ALABAMA erfolgreich modifiziert wurde, da sowohl Trefferquoten von bis zu 100 % als auch Detektionseffizienzen von bis zu 100 % in einem Größenbereich von 350 nm bis 2000 nm erreicht wurden. So resultieren die Modifikationen des ALABAMA in einer deutlich verbesserten Partikelanalyse und Probenstatistik. Dies ist besonders wichtig für Messungen von Partikeln mit geringer Anzahlkonzentration, wie z.B. bei direkten INP-Messungen, aber auch für flugzeuggestützte Messungen in großen Höhen oder wenn eine hohe zeitliche und räumliche Auflösung erforderlich ist. Für zukünftige Messungen in Umgebungen mit geringen Partikelanzahlkonzentrationen wäre es denkbar, die Probenstatistik noch weiter zu erhöhen, indem der Probenfluss vom ALABAMA erhöht wird. Dies könnte durch eine Verkleinerung der Skimmeröffnung erreicht werden, so dass auch bei steigendem Probenfluss der maximal mögliche Kammerdruck für die Anwendung der Hochspannungen im Massenspektrometer nicht überschritten wird. Aufgrund der verbesserten Massenauflösung durch den Einbau der DIE ist es denkbar, dass die Ionensignale nicht nur auf ganzzahlige  $m/z$ -Werte beschränkt werden müssen. Um die Ionen hinsichtlich ihrer  $m/z$ -Werte (isotopischen Massen) auch im Nachkommabereich voneinander unterscheiden zu können (z.B., dem ganzzahligen  $m/z$ -Wert +27 sind  $^{27}\text{Al}^+ = 26,982$  und  $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_3^+ = 27,003$  zugeordnet), müsste die Aufbereitung der Daten allerdings geändert werden, wodurch wiederum die Rechenzeit des Computers zunimmt. Weitere Tests und Überlegungen sind für Abwägung zwischen der Machbarkeit und dem Nutzen der zusätzlichen Informationen notwendig.

Dass Mineralstaub eine wichtige Rolle bei der Eisnukleation einnimmt, ist in diversen Studien beschrieben (z.B. Hoose und Möhler, 2012; Murray et al., 2012; Kanji et al., 2017), ebenso dass Partikel marinen Ursprungs als INPs fungieren können (Wilson et al., 2015; Vergara-Temprado et al., 2017; McCluskey et al., 2019). Allerdings zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass Mineralstaub und

Seesalzpartikel auch weit entfernt von ihren Quellgebieten einen wesentlichen Beitrag zur INP-Population leisten können. Insgesamt zeigte sich sowohl bei den INP-Analysen als auch bei den IPR-Analysen, dass insbesondere primäre Aerosolpartikel als potenzielle INPs fungieren können. Zudem deuten die IPR-Typen Metalle und EC einen möglichen anthropogenen Einfluss auf die IPR-Zusammensetzung an, den es lohnt auch in Zukunft weiterhin zu beobachten.

Für zukünftige Projekte wäre es empfehlenswert, eine dauerhaft betriebene Gerätekonfiguration aus einem Ice-CVI und einem SPMS auf dem Jungfraujoch zu betreiben. Gleichzeitig sollte ein idealerweise baugleiches SPMS am Aerosoleinlass betrieben werden und ein weiteres in Kombination mit einem PCVI, einem INP-Zähler und einem davor befindlichen Instrument zur Partikelanreicherung, ebenfalls am Aerosoleinlass. Somit wäre es möglich, den Zusammenhang zwischen den chemischen Komponenten der Hintergrundaerosolpartikel, der INPs und der IPRs (Mischphasenwolken) zu analysieren. Ergänzend zu diesem Messaufbau wäre der Einsatz von Wolkensonden sinnvoll, um so die Anzahlkonzentrationen und Größenverteilungen von Eiskristallen und Wolkentröpfchen zu messen. Mittels solcher Langzeitmessungen könnten einerseits einige der in dieser Arbeit beschriebenen Unsicherheiten bzw. Limitierungen überwunden werden und andererseits weitere bedeutsame Erkenntnisse gewonnen werden, wie z.B. saisonale Schwankungen in der Zusammensetzung von INPs und IPRs.



## A.1 PARTIKELGRÖSSEN-KALIBRIERUNG

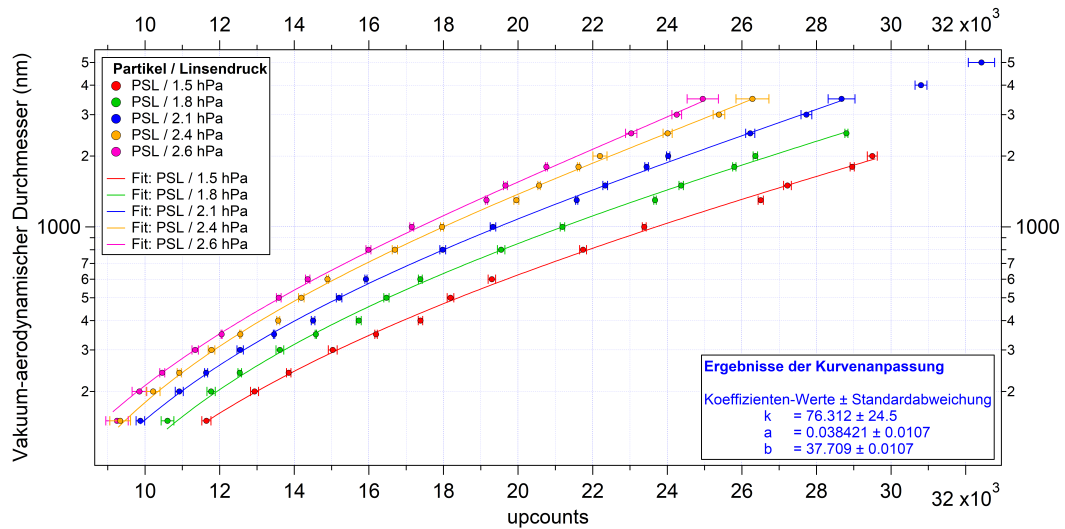
Mit PSL-Partikeln bekannter Größe können für den jeweiligen Linsendruck die gemessenen Partikelflugzeiten zwischen den beiden Detektionslasern in vakuum-aerodynamische Durchmesser umgerechnet werden. Zu diesem Zweck wurde für jede verwendete Partikelgröße eine entsprechende gemittelte Flugzeit zwischen dem ersten und dem zweiten Detektionslaser ermittelt, die aus einem Zeitzähler der Elektronik resultiert und als „upcounts“ bezeichnet wird. Die Upcount-Werte multipliziert mit den 40 ns Zeitschritten des Zeitzählers entsprechen der Flugzeit der Partikel in Nanosekunden. Anschließend erfolgt mit Gl. A.1 eine Kurvenanpassung an die größenabhängigen Upcount-Werte (siehe Abb. A.1). Dies wurde für verschiedene Linsendrucke durchgeführt, da die Partikelgeschwindigkeit vom Druckgradienten am Ausgang des ALS abhängt. Die hier verwendeten PSL-Partikel werden aufgrund ihrer Kugelform und einer Partikeldichte von  $1,05 \text{ g cm}^{-3}$  als nahezu perfekte Standard-Kalibrierpartikel angesehen. Mittels Gl. A.1 und den daraus resultierenden druckspezifischen Fitparametern können die Partikelflugzeiten unter Berücksichtigung der Partikeldichte in vakuum-aerodynamische Durchmesser umgerechnet werden. Die Korrelation zwischen den Partikeldurchmessern und den ermittelten Flugzeiten als Upcount-Werte ist in Abb. A.1 dargestellt.

Die nach Klimach (2012) modifizierte Gleichung für die Größenkalibrierung lautet:

$$d_{va} = \frac{k}{\ln \left( \frac{a \cdot \text{upcounts} - b}{a \cdot \text{upcounts} - \frac{L}{\text{upcounts} \cdot 40 \cdot 10^{-9}}} \right)}, \quad (\text{A.1})$$

mit den dimensionslosen Fitparametern  $k$ ,  $a$  und  $b$ .  $L$  als die Entfernung zwischen den beiden Detektionslasern beträgt konstant 0,07 m. Aufgrund der Modifikation ist die physikalische Beziehung der Gleichung, wie in Klimach (2012) und Köllner (2020) beschrieben, nicht mehr gegeben und muss als rein empirisch betrachtet werden. Die Modifikation der Gleichung war aufgrund des größeren zu untersuchenden Partikelgrößenbereichs notwendig geworden.

Die Gleichung A.1 wurde an die Messpunkte im Partikelgrößenbereich zwischen 150 nm und 3500 nm angepasst. Die Messungen mit PSL-Partikelgrößen



**Abbildung A.1:** Größenkalibrierungskurven unter Anwendung von PSL-Partikeln bei Linsendrücken zwischen 1,5 hPa und 2,6 hPa. Die abgebildeten Resultate entsprechen denen der Kurvenanpassung für einen Linsendruck von 2,1 hPa. Die Partikelflugzeiten wurden mit dem ALABAMA einschließlich des neuen ALS bestimmt. Die x-Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der mit dem ALABAMA gemessenen Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, Partikeltyp und Linsendruck, umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

über 3500 nm wurden nicht berücksichtigt, da der Fit überbewertet worden wäre und dieser somit die Messpunkte der kleineren Partikelgrößen nicht mehr gut genug hätte repräsentieren können. Daher wurden die Flugzeiten für die PSL-Partikel bei 4170 nm und 4900 nm (laut Hersteller) nicht zur Bestimmung der Größenkalibrierungsparameter bei 2,1 hPa verwendet. Aufgrund der Tatsache, dass Größen über 3500 nm nicht berücksichtigt wurden, ergibt die Extrapolation der Kalibrierkurve für diese Partikel letztlich deutlich größere vakuumaerodynamische Durchmesser, als sich aus den Berechnungen (DeCarlo et al., 2004) ergeben würden.

## A.2 BERECHNUNGEN MIT DEM AEROSOL LENS CALCULATOR

Im Nachfolgenden werden die mit dem *Aerosol Lens Calculator* (Wang und McMurry, 2006a,b) berechneten Partikelstrahlbreiten für die „Liu-Linse“ mit denen der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten neuen aerodynamischen Linse verglichen (Tabelle A.1). Für Partikelgrößen unterhalb von 500 nm ergeben die Berechnungen des *Aerosol Lens Calculator* eine etwas bessere Fokussierungscharakteristik für die „Liu-Linse“ im Vergleich zu der neu entwickelten aerodynamischen Linse. Oberhalb von 500 nm nimmt die Fokussierfähigkeit mit der „Liu-Linse“ jedoch rasch ab, während die neu entwickelte Linsengeometrie

Eingabe (ALC): Tests aerodynamischer Linsengeometrien										
<b>Gas Eigenschaften</b> (@ 1013hPa, 296.15K)			<b>Bedingungen im ALS</b>				<b>Partikel Eigenschaften</b>			
Masse	28.964	g/mol	n (Fokussierblende)	5	p	1000	kg/m <sup>3</sup>	dp1	5000	nm
Isentropenexponent	1.4		Druck vor dem Einlass	101325	Pa			dpn	100	nm
Viskosität	1.8E-05	Pa s	Druck vor Linse#1							
Sutherland Konst.	110.4	K	Druck nach der Düse	2	Pa					
Mittlere freie Wegl.	67.4	nm	Volumenstrom	1,00E-01	slm					
			Umgebungstemperatur	300	K					
			Abstand zum Detektor	138.1	mm					
<b>Linsengeometrie: Diese Studie</b>										
Linse#	0	1	2	3	4	5	6			
Durchmesser(mm)		7.8	7	6.2	5.4	4	2.8			
Distanzstk. L(mm)	199.5	43.5	34	34	34	42.9				
ALS ID(mm)	39	31.2	31.2	31.2	31.2	31.2				
<b>Linsengeometrie: Liu Linse</b>										
Linse#	0	1	2	3	4	5	6			
Durchmesser(mm)		5	4.8	4.5	4.3	4	3			
Distanzstk. L(mm)	30	29	29	29	29	29				
ALS ID(mm)	6.4	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5				

Ausgabe (ALC):			Experimentell:	
Strahlenbreite (1 $\sigma$ ) am Detektor ( $\mu$ m)	Liu Linse	Linse dieser Studie	Linse dieser Studie	
dp(nm)	2. Detektor	2. Detektor	2. Detektor	
100	103	357	-	
150	70	106	133	
200	54	131	102	
300	40	70	67	
400	36	58	51	
500	73	62	33	
600	264	53	41	
800	2947	69	25	
1000	3025	70	25	
1325	3017	73	-	
1500	3012	276	23	
2000	3011	2072	34	
2550	3010	6855	81	
3000	3010	13561	140	
3775	3010	19523	-	
5000	3009	19523	-	

**Tabelle A.1:** Ein Vergleich der Ergebnisse aus den Berechnungen des *Aerosol Lens Calculator* zwischen der „Liu-Linse“ und der aerodynamischen Linse aus dieser Studie. Die linke Tabelle zeigt die Eingabeparameter und die rechte Tabelle zeigt die resultierenden größen aufgelösten Partikelstrahlbreiten (in  $\mu$ m) für das jeweilige Linsendesign. Die grün markierten Partikelgrößen zeigen den Partikelgrößenbereich, in dem die neue Linsengeometrie zu einer theoretisch verbesserten Partikelstrahlfokussierung führt. In der äußerst rechten Spalte sind die in dieser Studie experimentell ermittelten Partikelstrahlbreiten zum Vergleich dargestellt. Um die mit dem *Aerosol Lens Calculator* berechneten Partikelstrahlbreiten mit den experimentell ermittelten Partikelstrahlbreiten zu vergleichen, wurden die theoretischen Werte in Breiten von einem Sigma umgerechnet. Für die Umrechnung der theoretischen Werte wurde angenommen, dass die ursprünglich aus dem *Aerosol Lens Calculator* resultierenden Partikelstrahldurchmesser, die 90% aller Partikel umfassen (Wang und McMurry, 2006a), eine 2-dimensionale kreisförmige Gauß-Verteilung beschreiben. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

schmale Partikelstrahlen über einen viel größeren Partikelgrößenbereich zulässt, womit der detektierbare Partikelgrößenbereich des ALABAMA wesentlich besser ausgenutzt werden kann. Die experimentell ermittelten Partikelstrahlbreiten in Kombination mit dem neuen Linsendesign ergeben sogar noch bessere Fokussierfähigkeiten. Eine erhebliche Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentell ermittelten Partikelstrahlbreiten ergibt sich bei Partikelgrößen größer als 1500 nm. Hier dürften die konisch geformten Fokussierblenden im aerodynamischen Linsensystem ein wesentlicher Grund für die deutlich schmalere Partikelstrahlbreiten in den Experimenten sein. Wie bereits in Kapitel 3.1.1.2 erwähnt, geht die Berechnung mit dem *Aerosol Lens Calculator* davon aus, dass die einzelnen Fokussierblenden dünnen zylindrischen Scheiben entsprechen.

## A.3 ABLENKUNG GELADENER PARTIKEL IM ELEKTRISCHEN FELD

Um den Einfluss eines elektrischen Feldes auf geladene Partikel abzuschätzen, wird deren Ablenkung in  $y$ -Richtung theoretisch bestimmt (siehe Gl. (A.2 - A.3)).

Die Kraft die in einem elektrischen Feld auf ein geladenes Partikel wirkt, ist durch die Partikelladung  $q$  und die elektrische Feldstärke  $E$  bestimmt:

$$m_p \cdot a_y = q \cdot E, \quad (\text{A.2a})$$

wobei  $m_p$  die Masse des geladenen Partikels und  $a_y$  die Beschleunigung in  $y$ -Richtung ist. Die elektrische Feldstärke entspricht dem Verhältnis der Spannungsdifferenz zwischen positiver und negativer Elektrode  $U_y$  zur Entfernung zwischen diesen beiden Elektroden  $d_{Ex}$ :

$$m_p \cdot a_y = q \cdot \frac{U_y}{d_{Ex}} \quad (\text{A.2b})$$

Das Integral wird über die Zeit gebildet, die das Partikel vom Eintritt in das elektrische Feld  $t_0$  bis zum Ablationsort  $t$  benötigt:

$$\int_{t_0}^t a_y dt = \frac{q}{m_p} \cdot \frac{U_y}{d_{Ex}} \cdot \int_{t_0}^t dt = v_y(t) \quad (\text{A.2c})$$

Unter der Annahme  $t(0) = 0$  und  $v_y(t_0) = 0$ , resultiert die Partikelgeschwindigkeit  $v$  in  $y$ -Richtung zum Zeitpunkt  $t$ :

$$v_y(t) = \frac{q}{m_p} \cdot \frac{U_y}{d_{Ex}} \cdot t \quad (\text{A.2d})$$

Um die Partikelablenkung ( $y$ ) in  $y$ -Richtung zum Zeitpunkt  $t$  zu erhalten, wird das Integral über die Zeit gebildet:

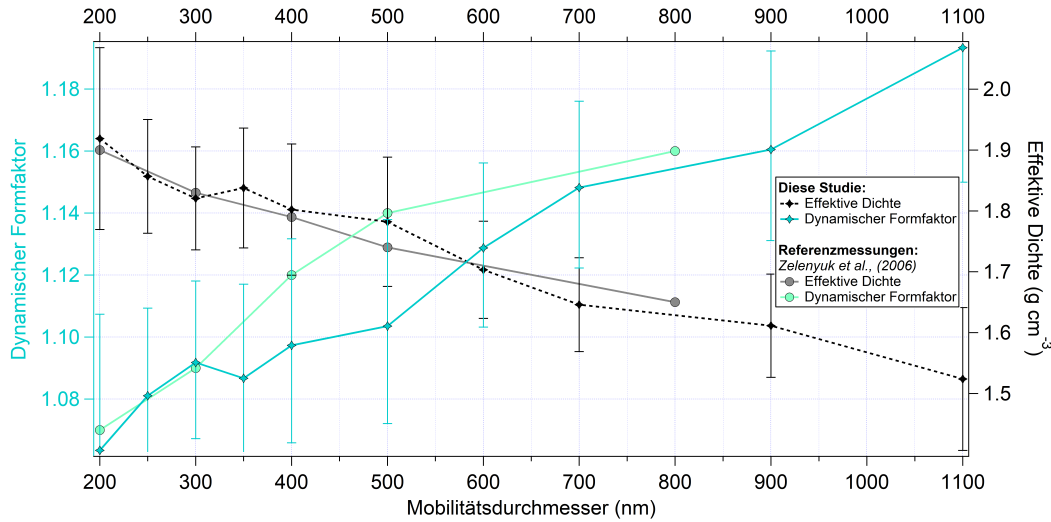
$$\int_{t_0}^t v_y dt = \frac{q}{m_p} \cdot \frac{U_y}{d_{Ex}} \cdot \int_{t_0}^t t dt \quad (\text{A.2e})$$

$$y(t) = \frac{1}{2} \cdot \frac{q}{m_p} \cdot \frac{U_y}{d_{Ex}} \cdot t^2 \quad (\text{A.2f})$$

Unter der Annahme einer sphärischen Partikelform kann die Partikelmasse als Funktion der Partikeldichte  $\rho_p$  und des Partikelradius  $r_p$  ausgedrückt werden:

$$m_p = \rho_p \cdot V_p = \rho_p \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3\right) \quad (\text{A.2g})$$

Wird die Flugzeit  $t$  durch das Verhältnis der Flugstrecke  $L$  im elektrischen Feld (in  $x$ -Richtung) zur Partikelgeschwindigkeit  $v$  in  $x$ -Richtung ersetzt und



**Abbildung A.2:** Bestimmung der größenabhängigen dynamischen Formfaktoren und effektiven Dichten für die untersuchten NaCl-Partikel. Die Werte der Referenzmessung wurden aus Zelenyuk et al. (2006) entnommen. Die y-Unsicherheitsbalken ergeben sich aus den Standardabweichungen der mit dem ALABAMA ermittelten vakuum-aerodynamischen Durchmesser. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

die elektrische Ladung  $q$  durch das Produkt aus der Elementarladung  $e$  und der Ladungszahl  $z$  ersetzt, so ergibt sich die Ablenkung der Partikel am Ablationsort als:

$$y(t) = \frac{1}{2} \cdot \frac{z \cdot e \cdot U_y \cdot L^2}{\rho_p \cdot \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_p^3\right) \cdot d_{Ex} \cdot v^2} \quad (\text{A.3})$$

Beispiele für die Stärke der Ablenkung sind in Kapitel 3.1.2.1 gezeigt.

#### A.4 BESTIMMUNG DER NATRIUMCHLORID-PARTIKELFORM

Mit der Methode und den Annahmen von DeCarlo et al. (2004) und Zelenyuk et al. (2006) wurden größen aufgelöst sowohl ein dynamischer Formfaktor als auch eine effektive Dichte für die NaCl-Partikel bestimmt, wie in Abb. A.2 unter Verwendung des neuen ALABAMA-Setups gezeigt.

Zur Bestimmung des dynamischen Formfaktors  $\chi$  und der effektiven Dichte  $\rho_{eff}$  werden der Mobilitätsdurchmesser und der vakuum-aerodynamische Durchmesser der untersuchten Partikel in folgende Gleichungen eingesetzt (NaCl:  $\rho_p = 2,17 \text{ g cm}^{-3}$ ):

$$\chi = \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0} \cdot \frac{d_{mob}}{d_{va}}} \quad (\text{A.4})$$

$$\rho_{eff} = \frac{d_{va}}{d_{mob}} \quad (\text{A.5})$$

Die in Abb. A.2 aufgetragenen Werte für den dynamischen Formfaktor und die effektive Dichte sind vergleichbar mit den in Zelenyuk et al. (2006) präsentierten Werten für würfelförmige NaCl-Partikel, weshalb gefolgert wurde, dass die in dieser Studie untersuchten NaCl-Partikel ebenfalls von kubischer Form waren.

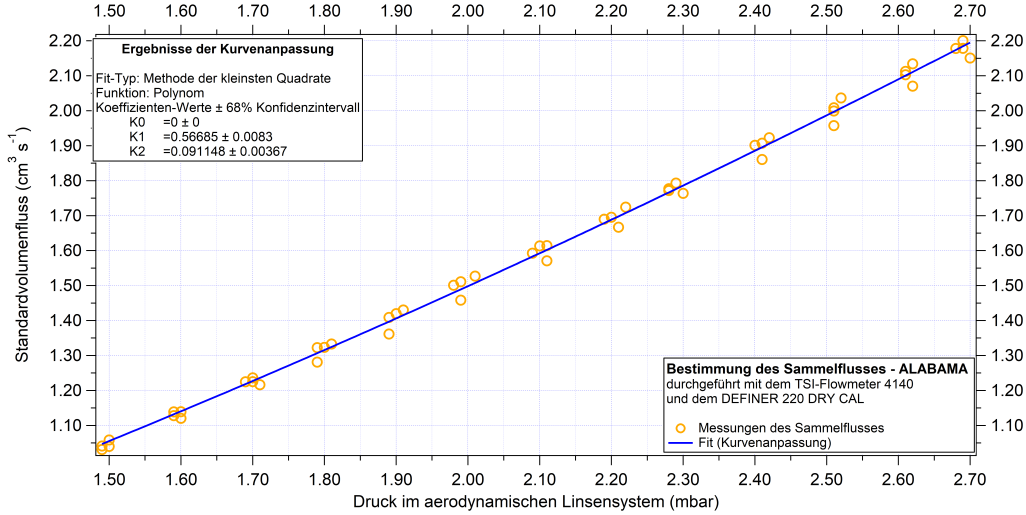
#### A.5 BESTIMMUNG DER PARTIKELDETEKTIONSEFFIZIENZ

Für eine Umrechnung der pro Sekunde detektierten Partikel in eine Partikelkonzentration ist der vom Linsendruck abhängige Sammelfluss in das Instrument erforderlich. Die Bestimmung des Standardvolumenflusses ins ALABAMA wurde mit dem TSI-Durchflussmesser Modell 4140 oder mit dem DEFINER 220 Dry Cal (Mesa Laboratories, Inc USA) bei Linsendrücken zwischen 1,5 hPa und 2,7 hPa durchgeführt. Anschließend wurde eine Polynomfunktion an die Kurve der linsendruckabhängigen Messpunkte angepasst (siehe Abb. A.3). Die vom Hersteller angegebenen Unsicherheiten ( $\pm 0.083 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , TSI) wurden als zusätzliche Gewichtung bei der Kurvenanpassung berücksichtigt. Weiterhin wird angenommen, dass bei einem im Linsensystem vorherrschenden Druck von 0 hPa der Sammelfluss in das Instrument ebenfalls Null sein muss. Dementsprechend wurde K0 auf Null gesetzt, um die Parameter der Fitfunktion zu bestimmen.

Zur Berechnung der Detektionseffizienz muss der gemessene Standardfluss in einen Volumenfluss bei Umgebungsbedingungen umgerechnet werden, da sich die Referenzgeräte OPC und CPC auf den Fluss bei Umgebungsbedingungen beziehen. Dazu wurden die im Messsystem vorherrschende Temperatur sowie Druck verwendet. Die Temperatur wurde von dem in der partikelfreien Bypass-Leitung installierten Durchflussmesser aufgezeichnet und der Druck von einem im Sky-OPC 1.129 (Firma Grimm) eingebauten Drucksensor (siehe Kapitel 3.2.1.2 und Abb. 3.7). Damit war es möglich, den Standardvolumenfluss ( $flow_{Std}$ ) in einen Volumenfluss ( $flow_V$ , in  $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) umzurechnen, der für einen Vergleich mit dem OPC und dem CPC benötigt wird, weil beide Referenzgeräte bei einem konstanten Volumenfluss messen (kritische Düse).

$$flow_V = \frac{flow_{Std} \cdot p_{Std} \cdot \bar{T}}{\bar{p} \cdot T_{Std}} \quad (\text{A.6})$$

Die Terme  $p_{Std}$  und  $T_{Std}$  entsprechen dem Standarddruck und der Standardtem-



**Abbildung A.3:** Bestimmung des linsendruckabhängigen Sammelflusses ins ALABAMA (für weitere Details siehe Text). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

peratur. Die von den Herstellern angenommenen Standardbedingungen sind  $21,1^\circ\text{C}$  und  $1013\text{hPa}$  (TSI, 2016; Laboratories, 2018). Die Terme  $\bar{T}$  und  $\bar{p}$  entsprechen der über den Messzeitraum gemittelten Temperatur und dem gemittelten Druck. Mit Hilfe des Volumenflusses kann die gemittelte Anzahl der pro Sekunde detektierten Partikel in eine Partikelkonzentration umgerechnet werden. Damit kann sowohl die Detektionseffizienz der einzelnen Detektionseinheiten als auch die der koinzidenten Partikel bestimmt werden:

$$DE_{koinz} = \frac{\left(\frac{N_{koinz}}{flow_V}\right)}{C_{Ref}} \quad (\text{A.7})$$

$C_{Ref}$  entspricht der gemittelten Partikelkonzentration, die zur gleichen Zeit mit den Referenzgeräten gemessen wurde.  $N_{koinz}$  ist die Anzahl der koinzidenten Partikel pro Sekunde.

## A.6 „CROSS-TALKING“

„Cross-Talking“ (Übersprechen) bedeutet, wenn an einer der beiden Detektionseinheiten eine hohe Partikelsignalintensität detektiert wird, kann dies zu einer „geisterhaften Partikelzählung“ an der anderen Detektionseinheit führen (die Ursache ist noch nicht abschließend geklärt), was in einer falschen Partikelkonzentration resultieren würde. Dieser Effekt ist im normalen Messmodus hauptsächlich an der ersten und manchmal an der zweiten Detektionseinheit zu beobachten. Ein Heraufsetzen des Detektionsgrenzwertes würde zu einem Verlust an kleinen Signalen in den Randbereichen des Lasers und damit zu einer Verringerung ihrer effektiven Laserbreiten führen. Die Detektionsgrenzwerte

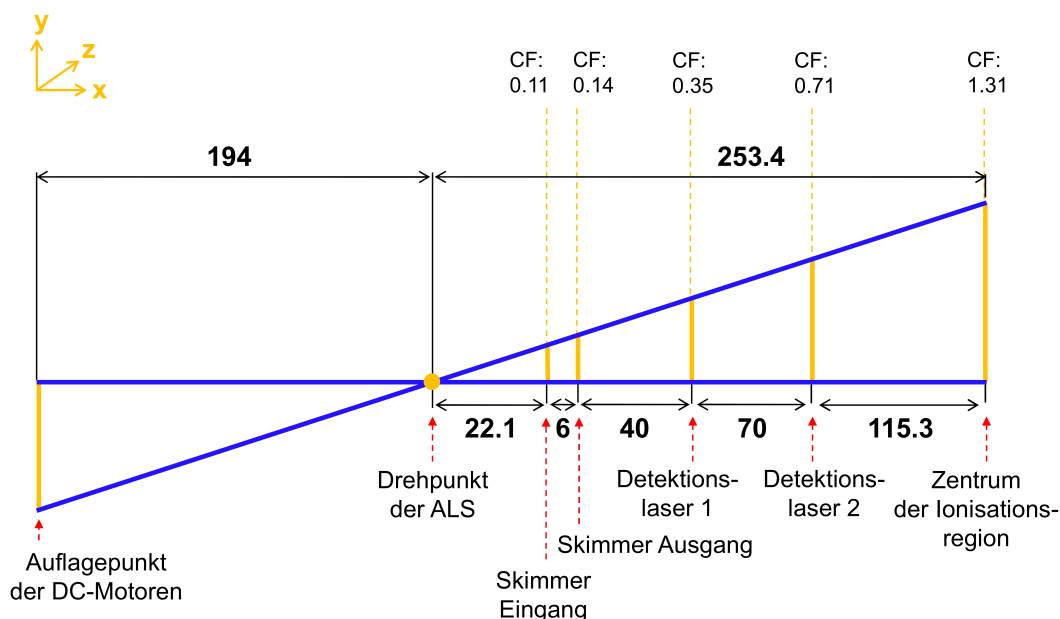
wurden bei partikelfreier Luft so eingestellt, dass das durch den cw-Laser verursachte Hintergrundrauschen zu möglichst keiner fehlerhaften Partikelzählung führte. Bei den eingestellten Grenzwerten wurden mit der ersten Detektionseinheit durchschnittlich alle 14 Sekunden und mit der zweiten alle 18 Sekunden Hintergrundsignale fälschlicherweise als Partikelsignale gezählt. Aus dem Hintergrundrauschen resultierende Zählungen koinzidenter Partikel ergaben sich im Durchschnitt nur alle 912 Sekunden. Um Ergebnisse ohne „Cross-Talking“-Effekte zu erhalten, wurde die Messungen möglichst für jede Detektionseinheit separat durchgeführt, währenddessen war die jeweils andere Detektionseinheit ausgeschaltet. Um jedoch die Partikelgröße und die Trefferquote zu bestimmen, mussten beide Detektionseinheiten gleichzeitig eingeschaltet sein. Aufgrund der Tatsache, dass für koinzidente Partikel zwei detektierbare Streulichtsignale innerhalb eines Zeitintervalls von  $\sim 0.3$ - $1.3$  ms erforderlich sind und aufgrund der geringen Partikelkonzentrationen während der Charakterisierungsmessungen konnte kein Einfluss auf die Anzahl der gemessenen koinzidenten Partikel beobachtet werden.

#### A.7 UMRECHNUNG DER MOTORSCHRITTWEITE BEI VERKIPPUNG DES ALS

Bei Anwendung der Linsenscan-Methode mit den dazugehörigen Fitfunktionen werden die resultierenden Koeffizienten zunächst nur als Motoren-Schrittpositionen ausgegeben. Mit dem Strahlensatz und der entsprechenden Geometrien des ALABAMA kann ein Umrechnungsfaktor für die Schrittweite an der jeweiligen Messposition in x-Richtung ermittelt werden. Dazu müssen sowohl die geometrischen Abstände der Gleichstrommotoren als auch die Abstände der einzelnen Laser zum Drehpunkt des aerodynamischen Linsensystems bekannt sein. Mit den jeweiligen Umrechnungsfaktoren und der Kenntnis über die Schrittweiten der Gleichstrommotoren können die Ergebnisse in metrischen Einheiten angegeben werden. Eine Übersicht über die Geometrien und Umrechnungsfaktoren (CF) ist in Abb. A.4 dargestellt.

#### A.8 PARTIKELDETEKTIONSRATE

Abbildung A.5 stellt die Partikeldetektionsrate (also detektierte Partikel pro Zeiteinheit) dar, die sich aus dem Produkt aus Partikeldetektionseffizienz (Kapitel 3.2.3.1, Abb. 3.11) und Volumenstrom (Kapitel A.5) ergibt, bei einer angenommenen Partikelkonzentration von  $1 \text{ Partikel cm}^{-3}$ . Die bei steigendem Linsendruck zunehmende Flussrate kompensiert die geringere Detektionseffizienz kleinerer Partikel (unter 250 nm) nur teilweise, aber im Allgemeinen wird deutlich, dass eine höhere Flussrate die Partikeldetektionsrate erhöht. Die ak-

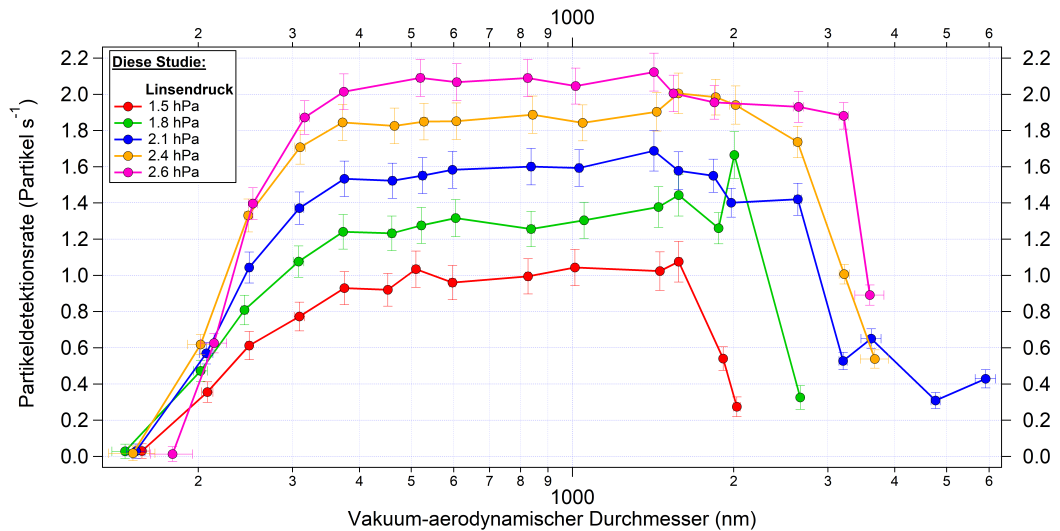


**Abbildung A.4:** Distanzen zwischen den einzelnen ALABAMA-Komponenten (in mm) und die entsprechenden Umrechnungsfaktoren für die Linsenscan-Methode. Abkürzungen: DC-Motoren = Gleichstrommotoren, CF = Umrechnungsfaktoren; (nicht skaliert). In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

tuelle ALABAMA-Konfiguration begrenzt den Linsendruck allerdings auf maximal 2,6 hPa aufgrund der Vakuumanforderungen für die Hochspannungen. In Zukunft könnte der Linsendruck (und damit die Durchflussrate) durch eine reduzierte Skimmeröffnung zusätzlich erhöht werden, ohne dass sich der Druck im Hochspannungsbereich der Vakuumkammer erhöht. Eine Erhöhung der Detektionsrate durch eine zusätzliche Erhöhung der Durchflussrate ist aber nur bei Partikeldetektionsraten unterhalb von 20 Partikeln pro Sekunde hilfreich, da dies der maximalen Pulsfrequenz des Ablationslasers im ALABAMA entspricht.

#### A.9 VERGLEICH DER PARTIKELSTRAHLEIGENSCHAFTEN ZWEIER AERODYNAMISCHER LINSEN AN EINER FESTEN ALS-POSITION

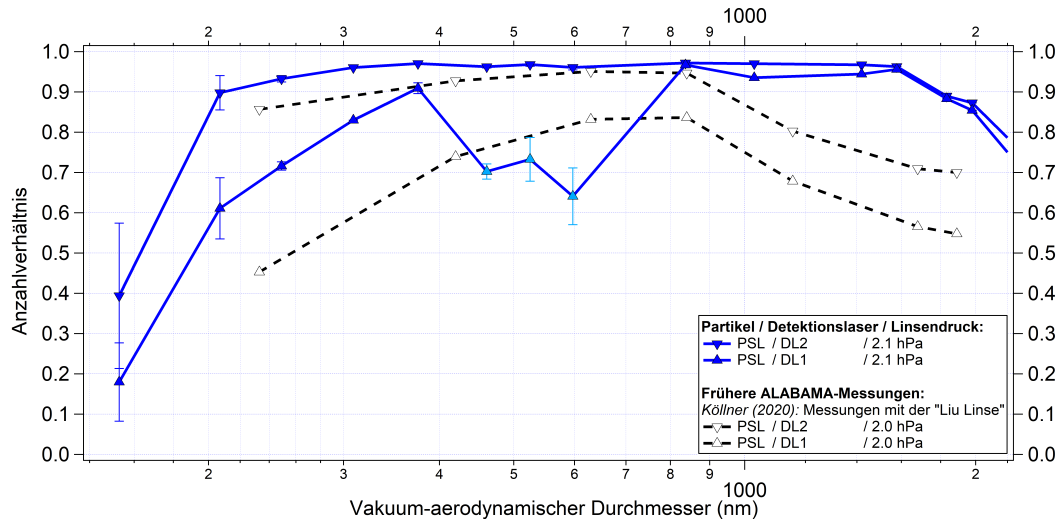
Da mit der zuvor im ALABAMA verwendeten „Liu-Linse“ kein automatisierter Linsenscan möglich war, wird im Folgenden ein qualitativer Vergleich, der mit dem zuvor verwendeten Linsensystem (Köllner, 2020) und der mit dem neuen Linsensystem erzielten Partikelstrahleigenschaften, vorgestellt. Dazu wird die Anzahl der koinzidenten Partikel durch die Partikelanzahl geteilt, die gleichzeitig an der ersten und der zweiten Detektionseinheit detektiert wurden. Somit hängen die Ergebnisse im Grunde genommen nur von dem verwendeten ALS (+ ALS-Halter) und den Detektionseinheiten ab. Dadurch sind Unsicherheiten,



**Abbildung A.5:** Größenaufgelöste und linsendruckabhängige Partikeldetektionsrate unter Anwendung von PSL-Partikeln. Die y-Unsicherheitsbalken sind durch die Gaußsche Fehlerfortpflanzung der Detektionseffizienz und des Volumenstroms gegeben. Die x-Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, -typ und Linsendruck, gemessen mit dem ALABAMA und umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

die mit den externen Referenzgeräten verbunden sind, für diese Betrachtung irrelevant.

Abbildung A.6 zeigt, dass bei den Messungen mit dem zuvor verwendeten ALS, ein ähnlicher Trend für das Zahlenverhältnis der koinzidenten Partikeln ( $koinz$ ) zu den an den beiden Detektionseinheiten (DL1 und DL2) gezählten Partikeln  $c1$  bzw.  $c2$  an beiden Detektionseinheiten. Die  $koinz / c1$ -Kurve (DL1) lässt sich dadurch erklären, dass die Partikel mit zunehmender Breite des Partikelstrahls den zweiten Detektionslaser eher verfehlen als den ersten Detektionslaser. Allerdings könnte hier auch eine größenabhängige Verschiebung des Partikelstrahls, die Qualität der Ausrichtung des ALS oder „Cross-Talking“-Effekte von Bedeutung sein. Für  $koinz / c2$  (DL2) lässt sich ein abnehmendes Verhältnis dadurch erklären, dass der zweite Detektionslaser senkrecht zum ersten Detektionslaser ausgerichtet ist und bei einem genügend breiten Partikelstrahl ein Teil der Partikel den ersten Detektionslaser verfehlt, hingegen den zweiten Detektionslaser noch passieren und dabei genügend Streulicht produzieren kann um detektiert werden zu können. Dies wiederum würde bedeuten, dass der Partikelstrahl für Partikel größer als etwa 900 nm breiter ist als die effektive Breite des ersten Detektionslasers. Alternativ könnte der Partikelstrahl auch entlang des Strahlenganges des zweiten Lasers verschoben sein und sich so gleichzeitig aus dem ersten Laser herausbewegen. Dasselbe gilt für  $koinz / c2$  für kleinere Partikelgrößen. Die unterschiedlichen Verhältnisse von  $c1 / c2$  weisen



**Abbildung A.6:** Qualitativer Vergleich der Partikelstrahldivergenzen unter Verwendung des neuen ALS und des zuvor im ALABAMA verwendeten ALS mit der „Liu-Linse“ (Köllner, 2020). Die Anzahl der koinzidenten Partikel wird durch die Anzahl der mit den beiden Detektionseinheiten (DL1 und DL2) gezählten Partikel geteilt. Es wird angenommen, dass das Verhältnis abnimmt, wenn der Partikelstrahl breiter als die effektive Breite der Detektionslaser ist. Die hellblau dargestellten Messpunkte wurden durch „Cross-Talking“-Effekte beeinträchtigt. Die y-Unsicherheitsbalken entsprechen der Standardabweichung der Verhältnisse. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

jedoch auf unterschiedliche Ursachen für die abnehmenden Verhältnisse zwischen kleineren und größeren Partikeln hin. Im Gegensatz dazu zeigen Messungen mit dem neuen ALS einen ähnlicheren Verlauf für  $koinz / c1$  und  $koinz / c2$  über den gleichen Größenbereich. Darüber hinaus liegen die Verhältnisse über einen weiten Größenbereich über 0,8. Somit ist die Wahrscheinlichkeit mit dem neuen ALS, dass ein Partikel (PSL) an beiden Detektionslasern ein Signal auslöst, höher als mit dem zuvor verwendeten ALS. Dies gilt sowohl für kleinere als auch für größere Partikel. Einerseits könnte dies durch einen schmaleren Partikelstrahl über alle Partikelgrößen hinweg oder durch eine kleinere größenabhängige Verschiebung des Partikelstrahls erklärt werden. Die Ausreißer zwischen etwa 400 nm und 600 nm, an der ersten Detektionseinheit sind auf „Cross-Talking“-Effekte zurückzuführen, deren Ursache nicht endgültig geklärt werden konnte. Unabhängig davon, ob die Unterschiede zwischen dem zuvor verwendeten und dem neuen ALS durch größenabhängige Verschiebungen des Partikelstrahls verursacht wurden, zeigen die Ergebnisse, dass das neue ALS eine verbesserte Partikelfokussierung ermöglicht.

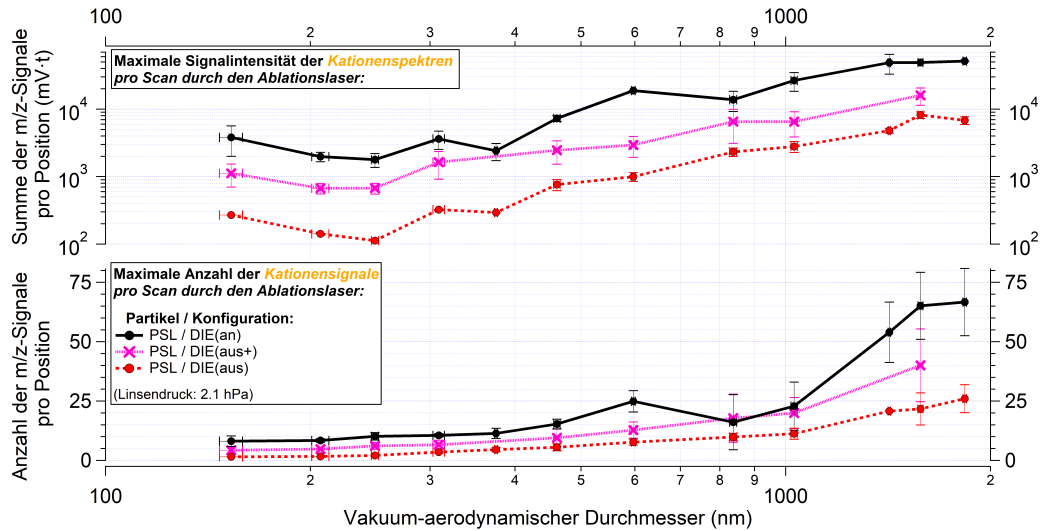
## A.10 KORREKTUR MEHRFACH GELADENER PARTIKEL

Bei Verwendung von NaCl-Partikeln kleiner als 600 nm ( $d_{va}$ ) wurden zusätzliche Korrekturen vorgenommen, um die Detektionseffizienz und Trefferquoten zu bestimmen. Der Hintergrund ist, dass unterhalb von 600 nm nicht nur einfach geladene, sondern auch mehrfach geladene Partikel den DMA passieren können, wenn auch aufgrund des verwendeten Impaktors nur in geringen Konzentrationen. Daher wurde eine zusätzliche größenabhängige Selektion in die Analyse mit aufgenommen. Hierfür wurden die größen aufgelösten UHSAS-Messungen verwendet. Durch die Selektion der entsprechenden Größenkanäle vom UHSAS und vom ALABAMA (nach Gl. A.1) kann die korrigierte Detektionseffizienz bestimmt werden, indem nur die Größenmode mit den einfach geladenen Partikeln verwendet wird. Mit dieser Korrektur wurde z.B. die Detektionseffizienz der NaCl-Partikel mit der Größe 464 nm ( $d_{va}$ ) von 3,8 % auf 2 % in Kapitel 3.2.3.1 angepasst, obgleich die Partikelanzahl der zweifach geladene Partikeln im UHSAS nur etwa 3 % der Partikelanzahl der einfach geladenen NaCl-Partikel beträgt.

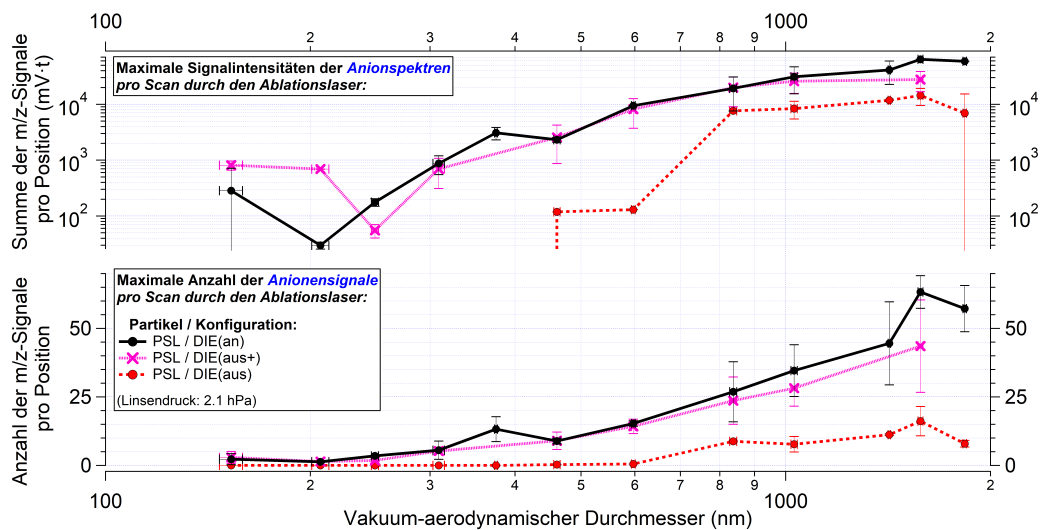
## A.11 GRÖSSENABHÄNGIGE CHARAKTERISIERUNG DER MASSENSPEKTREN

Um die Abhängigkeit der m/z-Signale von der Partikelgröße zu untersuchen, wurden von jedem Scan nur die höchsten Werte (kumulierte Signalintensitäten und Anzahl der m/z-Signale) ausgewählt (wie in Abb. 3.19 gezeigt). Die Maximalwerte für Messungen bei einer Partikelgröße, aber mit unterschiedlichen Ladungszahlen (von  $z = 1$  bis maximal  $z = 5$ ), wurden gemittelt, wobei die jeweiligen Scanpositionen der Maximalwerte nicht berücksichtigt wurden. Abbildung A.7 zeigt die partikelgrößen aufgelösten Unterschiede zwischen den drei Ionenextraktionsfeld-Konfigurationen für die Kationensignale.

Die Resultate zeigen eine deutliche Verbesserung in der Intensität (oberer Graph in Abb. A.7) und in der Anzahl (unterer Graph in Abb. A.7) der Kationensignale bei Verwendung der zeitverzögerten Ionenextraktion (DIE(an)) im Vergleich zu den Konfigurationen DIE(aus) und DIE(aus+). Ausgenommen davon sind die mit der DIE(aus+)-Konfiguration durchgeführten Messungen mit den Partikelgrößen 837 nm und 1029 nm, bei denen ähnliche Werte wie der DIE(an)-Konfiguration beobachtet werden konnten. Der Grund dafür ist nicht bekannt. Für alle anderen Partikelgrößen zeigt sich hingegen die verbesserten Resultate mit der DIE(an)-Konfiguration. Infolgedessen gibt es mehr m/z-Signale (Kationen) zusammen mit einer höheren Signalintensität, die aus der Verwendung der zeitverzögerten Ionenextraktion resultiert.



**Abbildung A.7:** Größenaufgelöste Information der positiven  $m/z$ -Signale in Abhängigkeit von der Konfiguration des Ionenextraktionsfeldes. Der obere Graph zeigt den Verlauf für die jeweiligen maximalen Signalintensitäten pro Linsenscan (entsprechend des in Abb. 3.19 gezeigten Ansatzes). Der untere Graph zeigt den Verlauf für die maximale Anzahl von  $m/z$ -Signalen pro Linsenscan. Die Messungen wurden mit Laserenergien zwischen 4.8 und 5.4 mJ und Partikelladungszahlen von  $1e^+$  bis zu  $5e^+$  durchgeführt. Die y-Unterschiedsbalken entsprechen der Standardabweichung der Anzahl und Summe der  $m/z$ -Signale der Massenspektren. Die x-Unterschiedsbalken entsprechen der Standardabweichung der mit dem ALABAMA gemessenen Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, Partikeltyp und Linsendruck, umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).



**Abbildung A.8:** Die Bildunterschrift ist dieselbe wie in Abb. A.7, allerdings in Bezug auf die  $m/z$ -Signale der Anionen. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Im Gegensatz zu den Kationensignalen ergeben sich, für die beiden Konfigurationen DIE(an) und DIE(au+) recht ähnliche Ergebnisse (Abb. A.8). Für die Summe der m/z-Signale bzw. deren Anzahl, lassen sich Unterschiede nur am unteren Ende bzw. am oberen Ende des Größenbereichs erkennen. Es besteht jedoch eine große Diskrepanz zur DIE(au)-Konfiguration. In diesem Fall können Anionensignale nur für Partikelgrößen über 460 nm ( $d_{va}$ ) detektiert werden. Die detektierten Signalintensitäten und die Anzahl der m/z-Signale liegen jedoch deutlich unter denen der beiden anderen Konfigurationen.

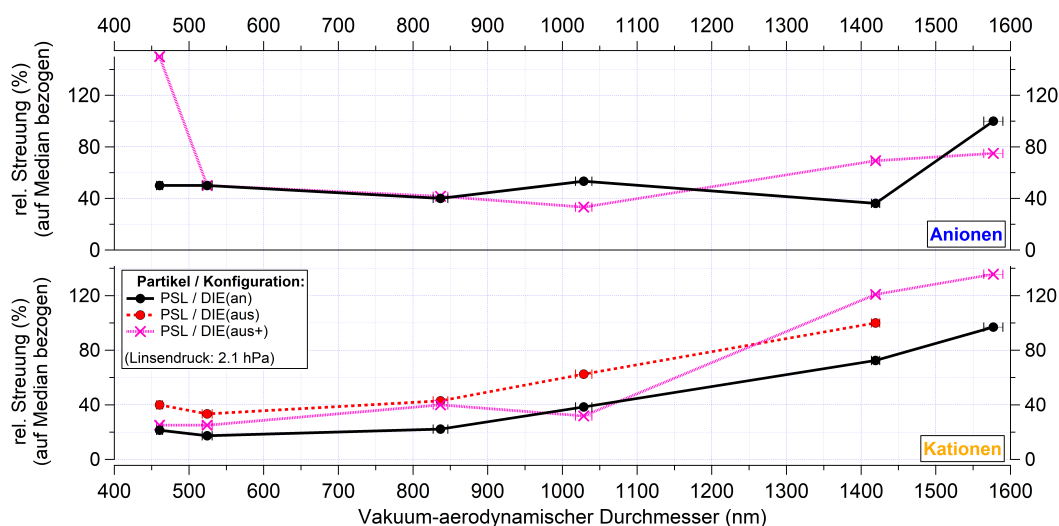
#### A.12 REPRODUZIERBARKEIT VON MASSENSPEKTREN UNTER VERWENDUNG EINER FESTEN ALS-POSITION

Um zu überprüfen, ob sich die DIE auch vorteilhaft auf die Reproduzierbarkeit von Massenspektren auswirkt, wurde die relative Streuung der Anzahl der m/z-Signale untersucht. Zu diesem Zweck wurden für 100 zufällig ausgewählte Einzelpartikel-Massenspektren jeweils die Anzahl der m/z-Signale von Kationen und Anionen gebildet. Das untere und obere Quartil der Anzahl der m/z-Signale wurden zur Messung der Streuung verwendet. Die Differenz zwischen dem oberen und unteren Quartil wurde durch den Median geteilt, was eine relative Streuung in Bezug auf den Median ergibt (die Methode wurde modifiziert nach Drownick, 2000). Um die Existenz eines Signals zu definieren, wurde der Grenzwert von  $\bar{A} \pm 3 \cdot \sigma$  auf die Stickspektren angewendet. Um den Effekt der ladungsabhängigen Partikelablenkung zu reduzieren, wurden nur Partikel größer als 400 nm und mit einer Ladungszahl von  $z = 1$  verwendet.

Abbildung A.9 zeigt, dass die Verwendung der DIE im Falle von Kationen tendenziell zu einer leichten Verbesserung der relativen Streuung der Anzahl der m/z-Signale führt. Die Zunahme der Streuung hin zu größeren Partikelgrößen kann auf eine Verschiebung des Partikelstrahls zurückgeführt werden. Wenn der Partikelstrahl in den Bereich der fallenden Flanken der Laserintensität des Ablationslaser verschoben wird, kann eine größere Variation der Fragmentierung auftreten (wie aus der Standardabweichung in Abb. 3.19 ersichtlich ist). Bei den Anionen sind dagegen keine klaren Tendenzen oder Verbesserungen erkennbar. Allerdings wird der Vorteil der zeitverzögerten Ionenextraktion aus der Analyse der Kationensignale deutlich.

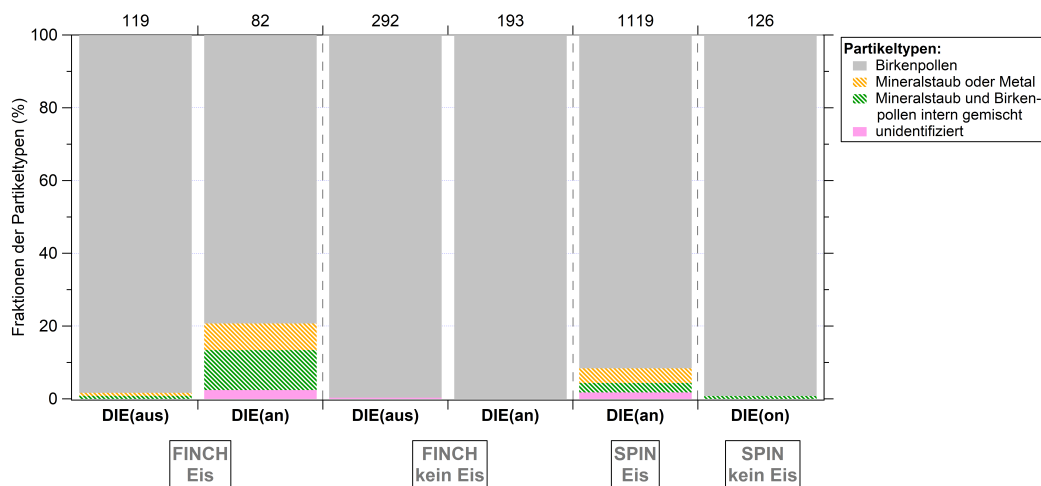
#### A.13 ANALYSE DER INP-MASSENSPEKTREN AM BEISPIEL DER POLLENPROBE

Die Auswertung der Massenspektren des Birkenpollenwaschwassers (im Nachfolgenden als Birkenpollen bezeichnet) deutet darauf hin, dass Kontaminationen zu den unterschiedlichen Trefferquoten mit und ohne vorheriger Eisakti-



**Abbildung A.9:** Reproduzierbarkeit von Massenspektren bezogen auf deren  $m/z$ -Signale (oberer Graph: Anionen und unterer Graph: Kationen) und in Abhängigkeit der Ionenextraktionsfeld-Konfiguration. Die x-Unterschiedsbalken entsprechen der mit ALABAMA gemessenen Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung pro Partikelgröße, Partikeltyp und Linsendruck, umgerechnet in  $d_{va}$  gemäß Gl. A.1. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

vierung beitragen könnten, wie in Abb. 3.21 dargestellt. Für die Auswertung wurde zunächst der Fuzzy-c-Means-Algorithmus (Bezdek et al., 1984; Hinz et al., 1999; Roth et al., 2016) auf die Massenspektren der Partikelproben angewandt, um so nach allen in der Probe enthaltenen Partikeltypen zu suchen. Die Partikeltypen entsprechen den mit dem Algorithmus gefundenen Clustern von Massenspektren. Die resultierenden Cluster-Mittelwertspektren der Birkenpollenprobe sind mit denen von Schmidt (2016) vergleichbar, obwohl sowohl die dort gezeigten Birkenpollen- als auch die dort gezeigten Sonnenblumenpollenspektren in dem hier analysierten Datensatz zu finden sind. Basierend auf den charakteristischen Signalen (Ionenmarker) der Cluster-Mittelwertspektren wurde mittels der Ionenmarkermethode (siehe Köllner, 2020, für weitere Details) eine weiterführende Analyse der Massenspektren durchgeführt. Bei dieser Methode müssen die Ionenmarker einen Grenzwert überschreiten, der wie in Kapitel 3.2.5.5 beschrieben, anhand von Leerspektren bei partikelfreier Luft bestimmt wurde. Aufgrund des teilweisen Fehlens von Anionen- oder Kationensignalen mussten für beide Polaritäten getrennte Kriterien festgelegt werden. Typische biologische Ionenmarker für diese Interpretation sind organischer Stickstoff und Phosphor:  $CN(-26)$ ,  $CNO(-42)$ ,  $C_3H_3O_2(-71)$ ,  $PO_3(-79)$ ,  $PO(+47)$  (Creamean et al., 2014; Zawadowicz et al., 2017, und Kapitel 4.7.3.6). Weitere Ionenmarker, die den Birkenpollen zugeordnet werden konnten, waren  $K(+39)$  und  $K_2CN(+104)$ .



**Abbildung A.10:** Die Anzahlfraktionen der für die Birkenpollenprobe ermittelten Partikeltypen bei Anwendung unterschiedlicher Geräte-Setups: FINCH oder SPIN zusammen mit dem PCVI im Eisaktivierungsmodus (als Eis gekennzeichnet); mit vorheriger Eisaktivierung und Eisseparation; FINCH oder SPIN zusammen mit dem PCVI im Nicht-Eisaktivierungsmodus (als kein Eis gekennzeichnet): ohne vorherige Eisaktivierung und Eisseparation, aber immer noch mit dem Partikelstrom durch FINCH bzw. SPIN und durch den PCVI. Die Birkenpollen-Messungen mit dem SPIN wurden nur mit der DIE(an)-Konfiguration durchgeführt. Der Partikeltyp „unidentifiziert“ enthält all jene Partikel, deren Signale keinem der drei anderen Partikeltypen zugeordnet werden konnten. Die Anzahl der erzeugten Massenspektren pro Experiment ist an der oberen Achse der Grafik angegeben. In Anlehnung an Clemen et al. (2020).

Abbildung A.10 zeigt die relative Häufigkeit der Partikeltypen, die in den sechs Pollenexperimenten mit der Ionenmarkermethode gefunden wurden. Die grau gefärbten Partikeltypen repräsentieren Partikel, die auf biologischen Ursprungs zurückgeführt werden können und als Birkenpollen betrachtet werden. Obwohl es nicht zu erwarten war, wurden neben den Birkenpollen auch Partikelzusammensetzungen mineralischen oder metallischen Ursprungs, mit Signalen von Lithium, Siliziumoxid, Aluminium, Aluminosilikat, Chrom und Eisen gefunden. Darüber hinaus wurden in einigen Massenspektren sowohl mineralische als auch biologische Signale in den Partikeln intern gemischt vorgefunden, die im Folgenden als BioMin-Partikel bezeichnet werden. Es zeigt sich, dass die mineralischen/metallischen und BioMin-Partikel bei Messungen mit Eisaktivierung und der DIE(an)-Konfiguration einen höheren Anteil der Gesamtfraction ausmachen als bei Messungen ohne Eisaktivierung oder mit der DIE(aus)-Konfiguration, unabhängig davon, ob FINCH oder SPIN verwendet wird. Der Unterschied zwischen den Messungen mit der DIE(an)-Konfiguration und der DIE(aus)-Konfiguration im Eisaktivierungsmodus ist auf die erhöhte Ionenaus-

beute und die größere effektive Breite des Ablationslasers bei Verwendung der DIE(an)-Konfiguration im Vergleich zur DIE(auS)-Konfiguration zurückzuführen, wie in Kapitel 3.2.5.4 beschrieben. Letztendlich war es im Rahmen dieser Arbeit aber nicht möglich, die Herkunft des Mineral/Metallpartikeltyps zu klären.

Wenn die Partikel tatsächlich auf eine Kontamination zurückzuführen wären, könnte dies einen Einfluss auf die Trefferquote haben, da mineralische oder metallhaltige Partikel andere Formen und chemische Zusammensetzungen haben als Birkenpollen, wobei Birkenpollen als nahezu sphärisch angenommen werden können (basierend auf Mikroskopie-Untersuchungen, Pummer et al., 2012; Augustin et al., 2013). Die Partikelform ist entscheidend für die Fokussierung der Partikel innerhalb des aerodynamischen Linsensystems. Weiterhin können die chemischen Bestandteile der Kontaminationen mit dem Ablationslaser unterschiedlich gut ionisiert werden, was einen Einfluss auf die Ionenausbeute und damit auch auf die Trefferquote hat. Die Annahme einer schlechteren Fokussierbarkeit/Ionisierung der mineralischen Staub- oder metallhaltigen Partikel im Vergleich zu den Birkenpollen würde daher bei Anwesenheit solcher Kontaminationspartikel zu einer Verringerung der Trefferquote führen. Dennoch legen die folgenden Berechnungen nahe, dass die Kontamination nicht die Hauptursache für die reduzierte Trefferquote sein kann:

$$TQ_{Eis} = TQ_{keinEis}(PB) \cdot nFrak(PB) + TQ(Kont) \cdot nFrak(Kont), \quad (A.8)$$

wobei  $nFrak$  die Anzahlfraktion der Partikelprobe ( $PB$ ) oder die der Kontaminationen ( $Kont$ ) ist,  $TQ_{Eis}$  ist die resultierende Trefferquote mit vorheriger Eisaktivierung,  $TQ_{keinEis}(PB)$  ist die Trefferquote der Partikelprobe ohne vorherige Eisaktivierung und  $TQ(Kont)$  ist die Trefferquote in Bezug auf die Kontaminationen. Den höchsten Anteil der gewünschten Partikelprobe, d.h.  $nFrak(PB)$ , und damit den niedrigsten Anteil an Kontaminationen, d.h.  $nFrak(Kont)$ , erhalten wir für die denkbar schlechteste Trefferquote der Kontaminationen. Da es keine negativen Trefferquoten geben kann, wäre dies somit  $TQ(kont) = 0$ . Unter diesen Annahmen und unter Verwendung der Ergebnisse aus Abb. 3.21

(Birkenpollen:

FINCH und DIE(auS):  $TQ_{keinEis}$  0,9 und  $TQ_{Eis}$  0,31;

FINCH und DIE(an):  $TQ_{keinEis}$  0,99 und  $TQ_{Eis}$  0,72;

SPIN und DIE(an):  $TQ_{keinEis}$  0,98 und  $TQ_{Eis}$  0,6;

Feldspat:

SPIN und DIE(an):  $TQ_{keinEis}$  0,83 und  $TQ_{Eis}$  0,5)

ergeben sich so folgende Ergebnisse für die Anzahlfraktionen:

Birkenpollen:

FINCH und DIE(aus): nFrak(PB) = 0,34 und nFrak(Kont) = 0,66

FINCH und DIE(an): nFrak(PB) = 0,73 und nFrak(Kont) = 0,27

SPIN und DIE(an): nFrak(PB) = 0,61 und nFrak(Kont) = 0,39

Feldspat:

SPIN und DIE(an): nFrak(PB) = 0,60 und nFrak(Kont) = 0,40

Diesen wären außerordentlich hohe Kontaminationsraten, die tatsächlich sogar noch höher wären, da zumindest für DIE(an)-Konfiguration die Trefferquote der Kontaminationen  $> 0$  ist, wie in Abb. A.10 anhand der beobachteten Kontaminationen zu sehen ist. Dies konnte allerdings bei den Messungen der Anzahlgrößenverteilung hinter dem PCVI nicht festgestellt werden, womit dies als Grund für die reduzierte Trefferquote im Eisaktivierungsmodus ausgeschlossen werden dürfte.

#### A.14 BESTIMMUNG DER UNSICHERHEITEN

##### A.14.1 Unsicherheiten der Detektionseffizienz

Die Messunsicherheiten der Detektionseffizienz ist wie folgt bestimmt,

$$\sigma_{DE} = \frac{C_{ALA}}{C_{Ref}} \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{N_{ALA}}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{N_{Ref}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{FlussStd}}{FlussStd}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_p}{p}\right)^2} + \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{C_{Ref}}}{C_{Ref}}\right)^2 \cdot 100 \quad (\text{A.9})$$

wobei  $C_{ALA}$  die mit dem ALABAMA berechnete Partikelkonzentration ist.  $C_{ALA}$  kann sowohl die berechnete Partikelkonzentration an der ersten oder an der zweiten Detektionseinheit als auch die der koinzidenten Partikel sein.  $C_{Ref}$  entspricht der mit den Referenzgeräten (OPC, CPC) gemessenen Partikelkonzentration.  $N_{ALA}$  und  $N_{Ref}$  sind die pro Gerät gemessene Partikelanzahl, die zur Bestimmung der relativen statistischen Unsicherheiten erforderlich ist. Der dritte Term gibt die relative Unsicherheit des Standardvolumenflusses ins ALABAMA an. Der vierte und fünfte Term stellen die relativen Unsicherheiten des gemessenen Drucks und der Temperatur dar, die von den Herstellern mit 2% und 1% angegeben werden. Der letzte Term gibt die Unsicherheiten der Referenzgeräte an (Grimm OPC 1.129: 3% und TSI CPC 3010: 10%).

### A.14.2 Unsicherheiten der Flussbestimmung

Die Fitfunktion  $f(x) = K0 + K1 \cdot x + K2 \cdot x^2$  (Parameter siehe Abb. A.3) und die Gaußsche Fehlerfortpflanzung werden verwendet, um die Unsicherheiten des ALABAMA-Sammelflusses  $\sigma_{FlussStd}$  (Gl. A.10) zu bestimmen. Dabei wird eine Unsicherheit des verwendeten Differenzdrucksensors (Analog Microelectronics) von 2,5% und ein Variationsbereich des Linsendrucks von 0,02 hPa angenommen.

$$\sigma_{FlussStd} = \sqrt{\sigma_{FlussStd}^2 a^2 + \sigma_{FlussStd}^2 b^2 + \sigma_{FlussStd}^2 c^2} \quad (\text{A.10})$$

Die einzelnen Terme aus Gl. A.10, z.B.  $\sigma_{FlussStd} a$ , sind in den folgenden drei Gleichungen nur mit  $\sigma a$ ,  $\sigma b$  und  $\sigma c$  abgekürzt.

$$\sigma a = \frac{\sqrt{((K1 \cdot p_L + K2 \cdot p_L^2) - (K1 \cdot (p_L + 0.02) + K2 \cdot (p_L + 0.02)^2))^2}}{(K1 \cdot p_L + K2 \cdot p_L^2)}$$

$$\sigma b = \frac{\sqrt{((K1 \cdot p_L + K2 \cdot p_L^2) - ((K1 + \sigma K1) \cdot p_L + (K2 + \sigma K2) \cdot p_L^2))^2}}{(K1 \cdot p_L + K2 \cdot p_L^2)}$$

$$\sigma c = \frac{\sqrt{((K1 \cdot p_L + K2 \cdot p_L^2) - (K1 \cdot (p_L + p_L \cdot 0.025) + K2 \cdot (p_L + p_L \cdot 0.025)^2))^2}}{(K1 \cdot p_L + K2 \cdot p_L^2)}$$

Zudem werden noch die Unsicherheiten ( $\sigma K1$  und  $\sigma K2$ ) der Fitfunktion berücksichtigt.

### A.14.3 Unsicherheiten der Trefferquote

Um die Unsicherheit der Trefferquote  $\sigma_{TQ}$  zu bestimmen, wird der in Köllner (2020) vorgestellte Ansatz verwendet.

$$\sigma_{TQ} = \frac{\sqrt{N_{Hits} \cdot (1 - TQ)}}{N_{Shots}} \quad (\text{A.11})$$

Die Unsicherheit der Trefferquote (TQ) wird auf Basis der Binomialstatistik bestimmt, die sich auf die Anzahl der vom Ablationslaser abgegebenen Laserpulse  $N_{Shots}$  und die Anzahl der aus diesen Laserpulsen resultierenden erfolgreich detektierten Massenspektren  $N_{Hits}$  bezieht.

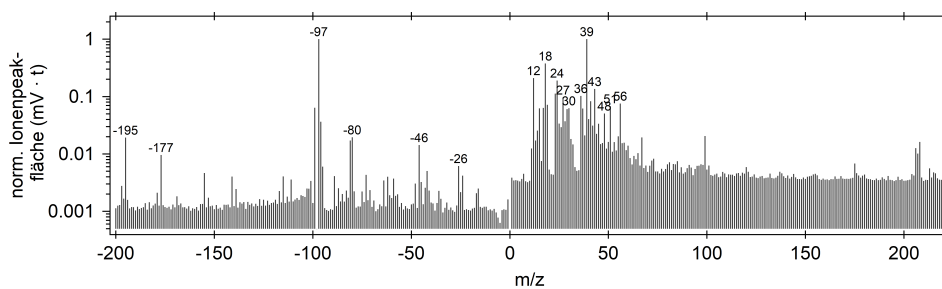
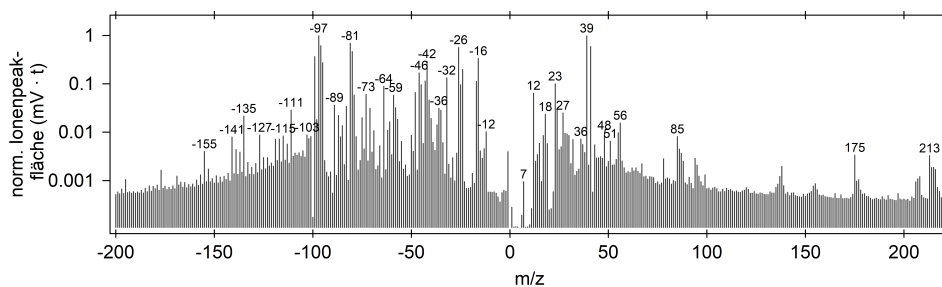
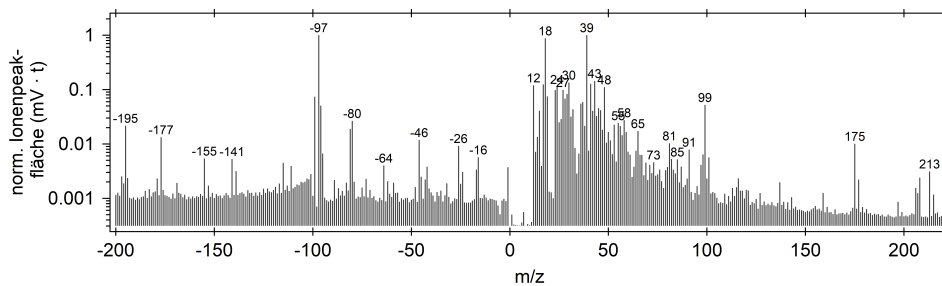
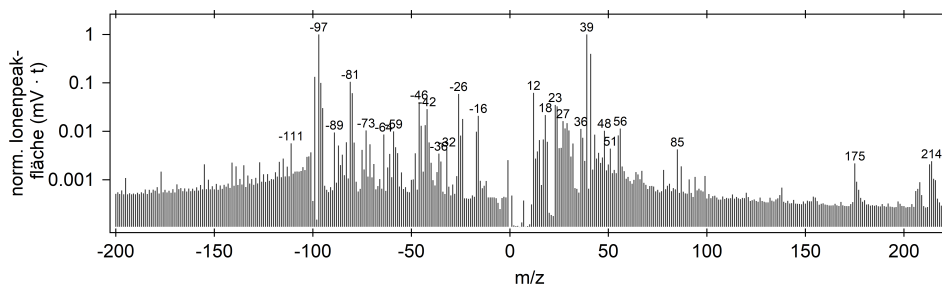
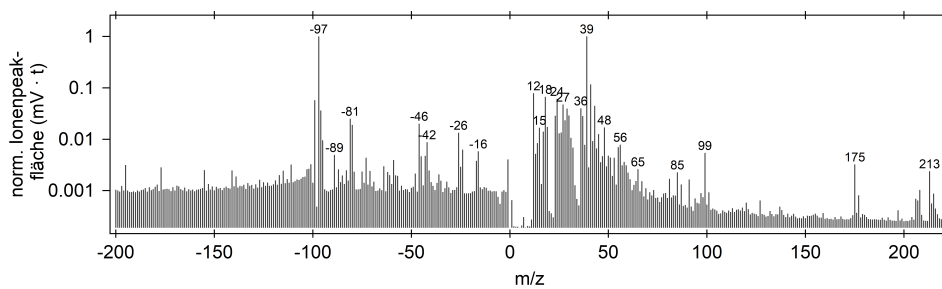
A.14.4 *Unsicherheiten der Partikelstrahldivergenz*

Zur Bestimmung der Unsicherheit der Partikelstrahldivergenz  $\sigma_{PSD}$  werden die Unsicherheiten der Partikelstrahlbreiten an der ersten  $\sigma_{\overline{PSB_{DL1}}}$  und zweiten  $\sigma_{\overline{PSB_{DL2}}}$  Detektionseinheit verwendet. Da Messungen bei einer Partikelgröße in der Regel mehrfach durchgeführt wurden, wurden für diese Messpunkte die Standardfehler des Mittelwertes der Partikelstrahlbreiten verwendet.

$$\sigma_{PSD} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\overline{PSB_{DL2}}}}{7}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\overline{PSB_{DL1}}}}{7}\right)^2} \quad (\text{A.12})$$

Der nominale Abstand von 7 cm zwischen den beiden Detektionslasern wurde zudem aus Brands et al. (2011) entnommen.

## ERGÄNZENDE INFORMATIONEN ZU KAPITEL 4



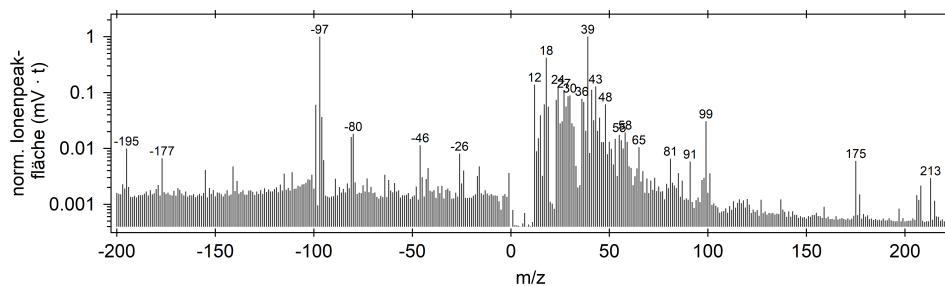
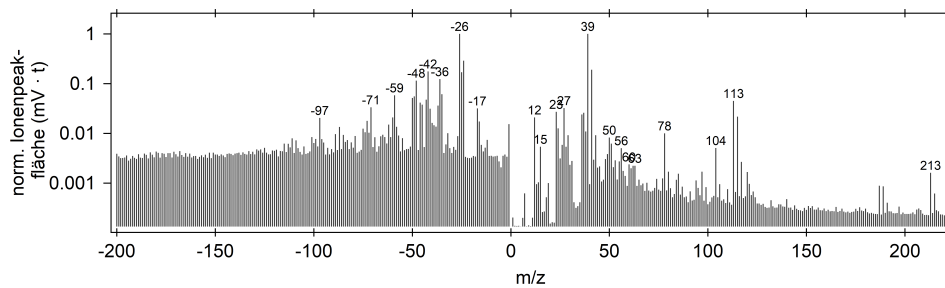
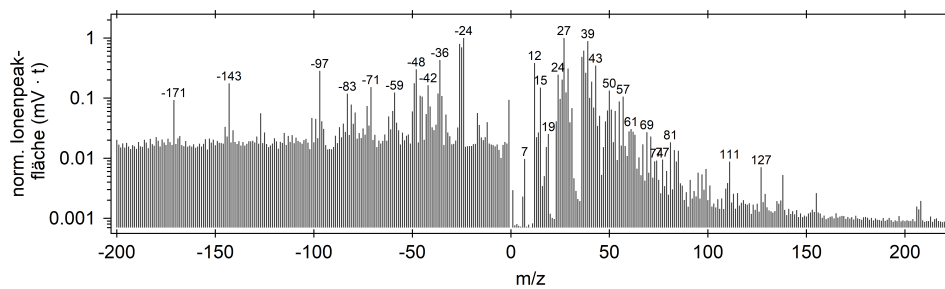
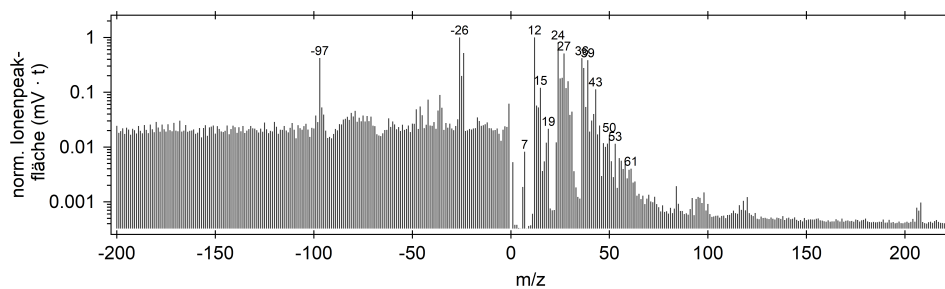
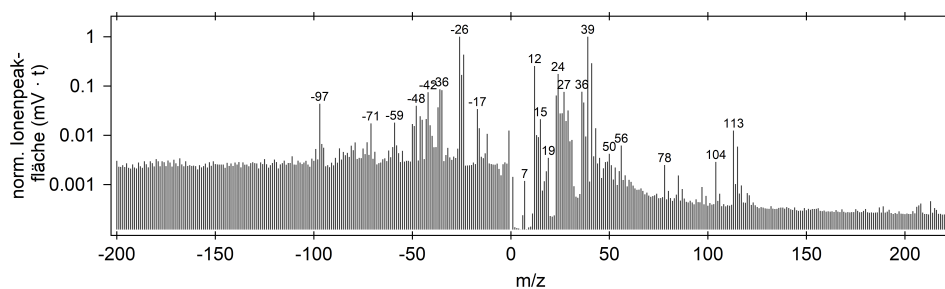
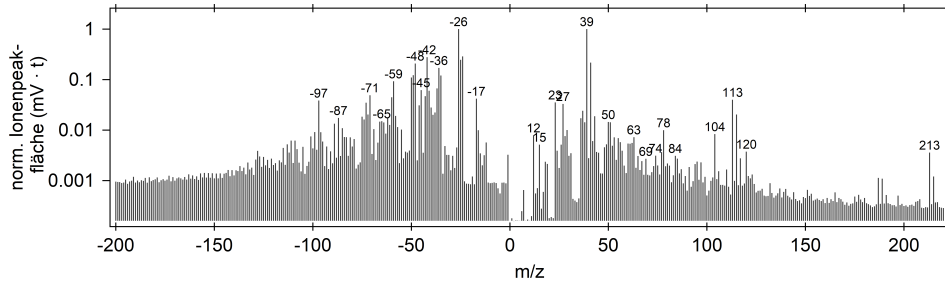
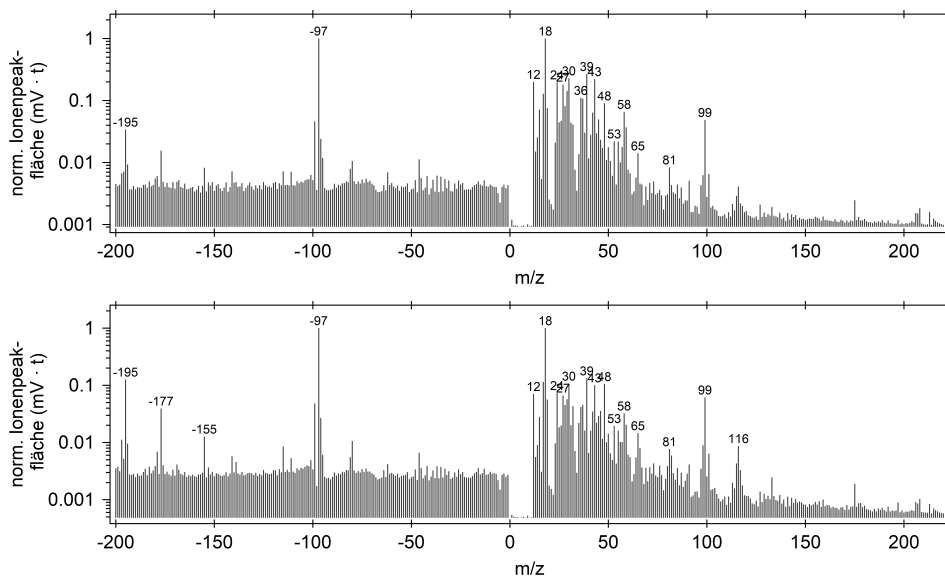


Abbildung B.1: Der Partikelgruppe **BMV 1 (gealtert)** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).

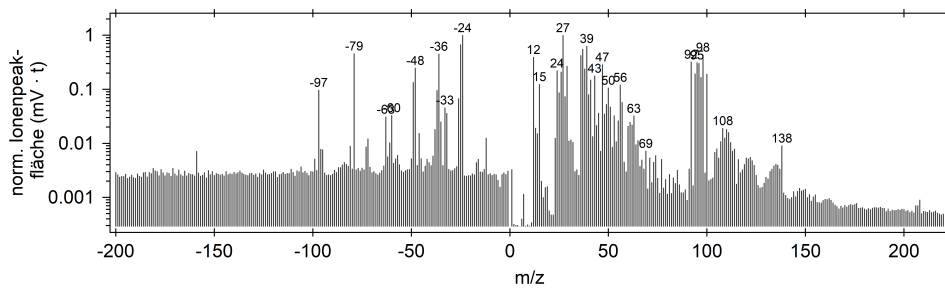




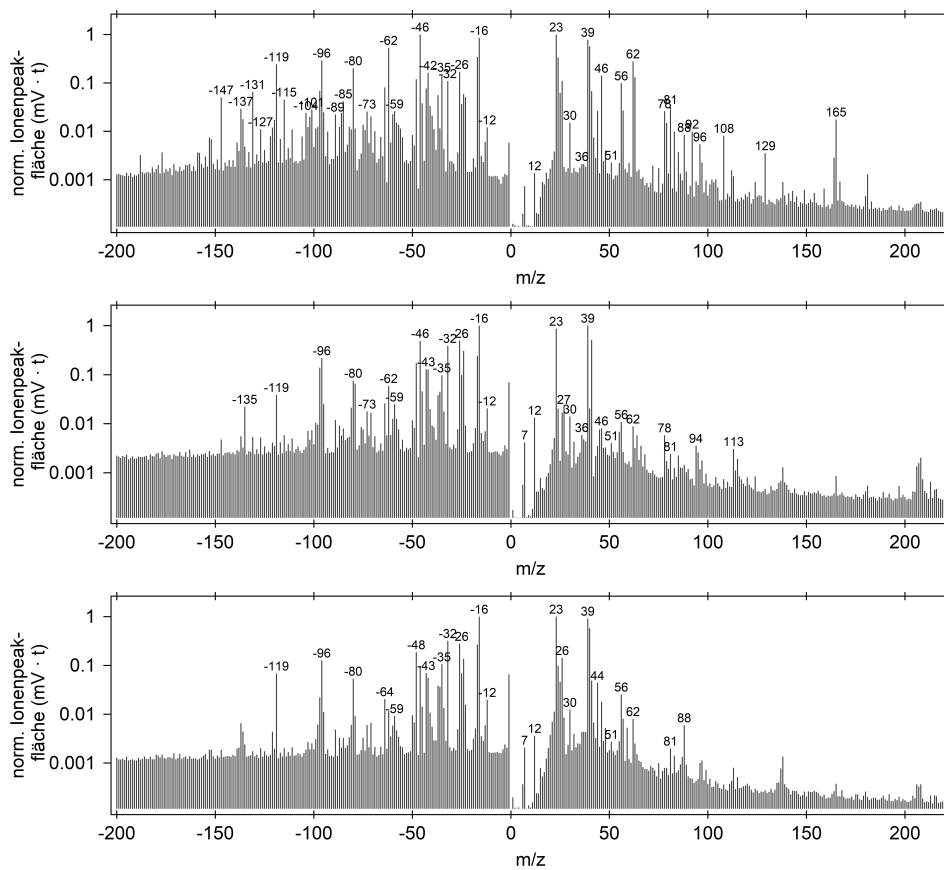
**Abbildung B.2:** Der Partikelgruppe **Zigarettenrauch (Außenluft)** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).



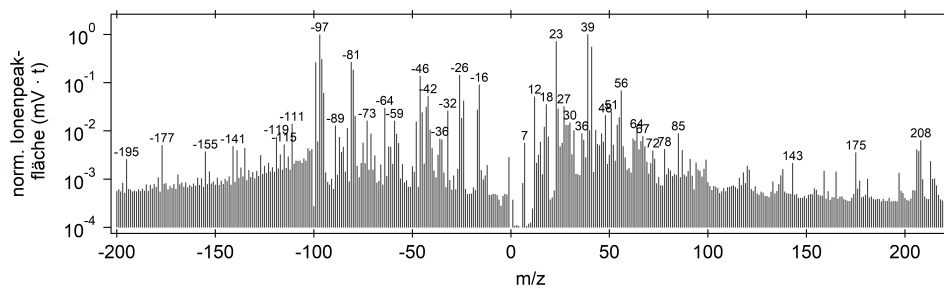
**Abbildung B.3:** Der Partikelgruppe **Ammoniumsulfat / sekundäres Aerosol** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).



**Abbildung B.4:** Der **ECOC-PMo-Gruppe** zugeordneter Partikeltyp und dessen Mittelwertspektrum (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).



**Abbildung B.5:** Der Partikelgruppe **gealtertes Seesalz** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).



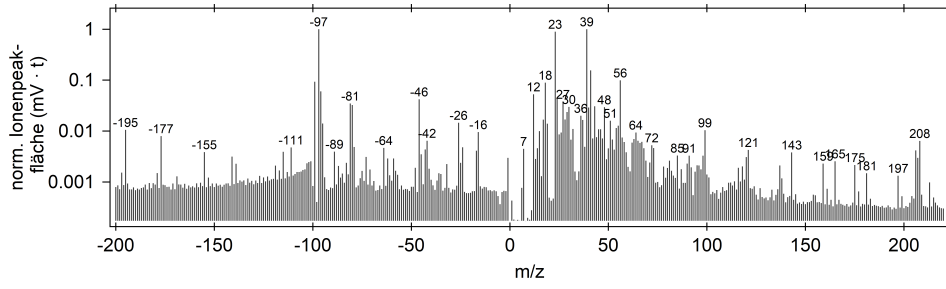
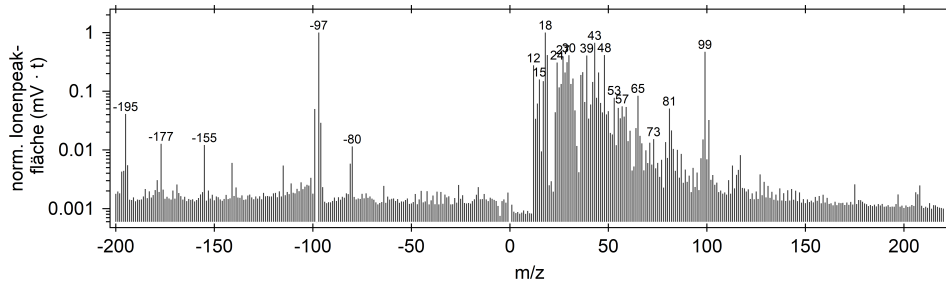
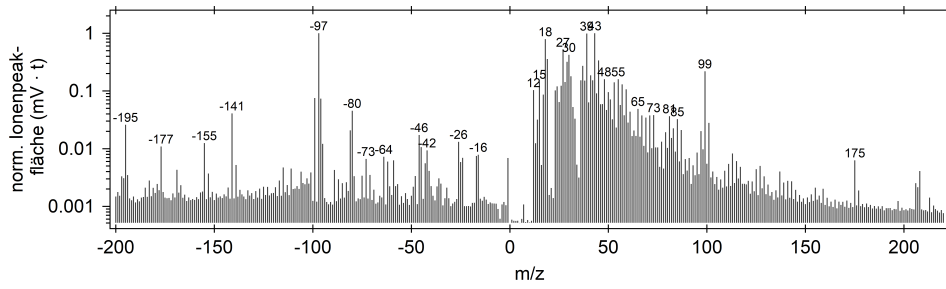
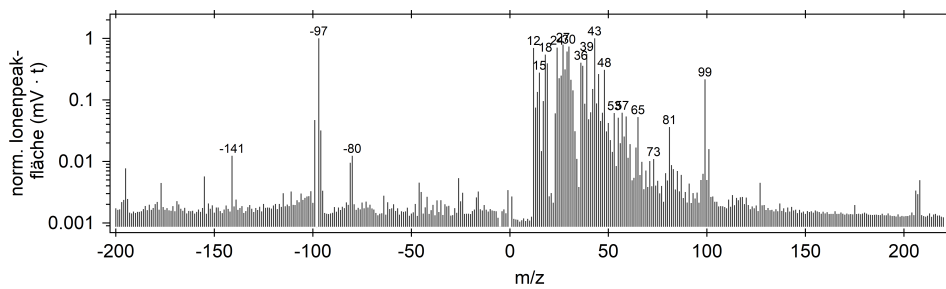
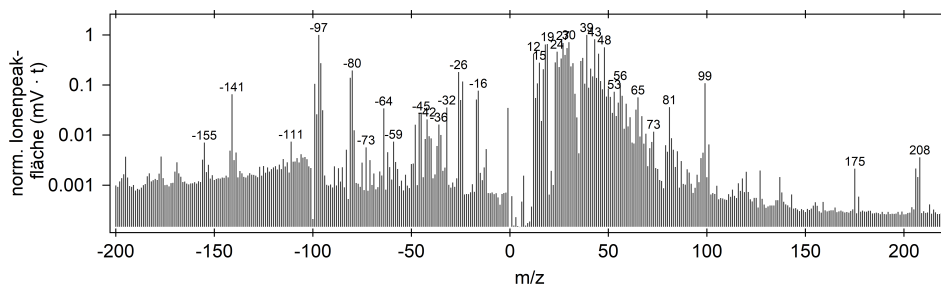
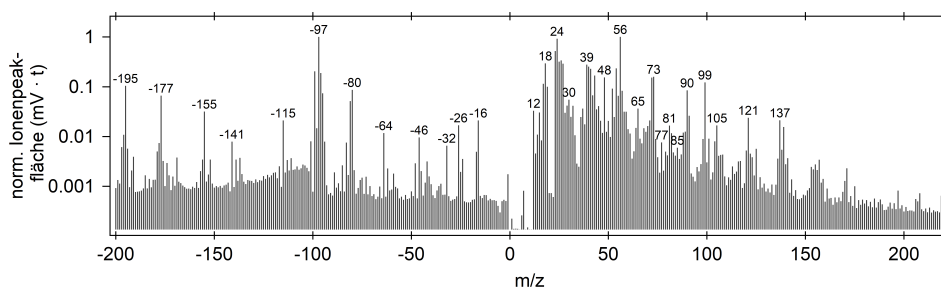


Abbildung B.6: Der Partikelgruppe Natrium + Ammoniumsulfat / BMV 2 zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).

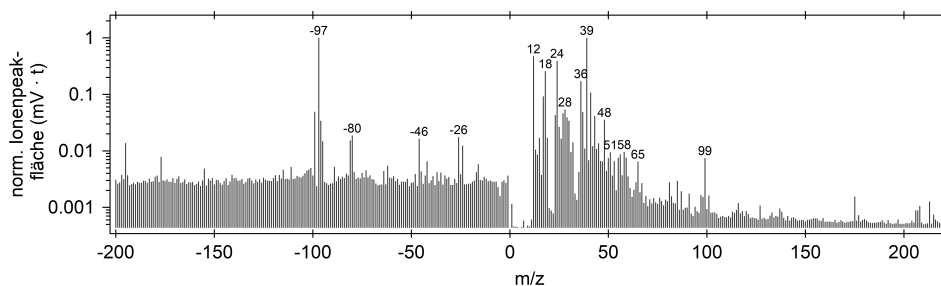
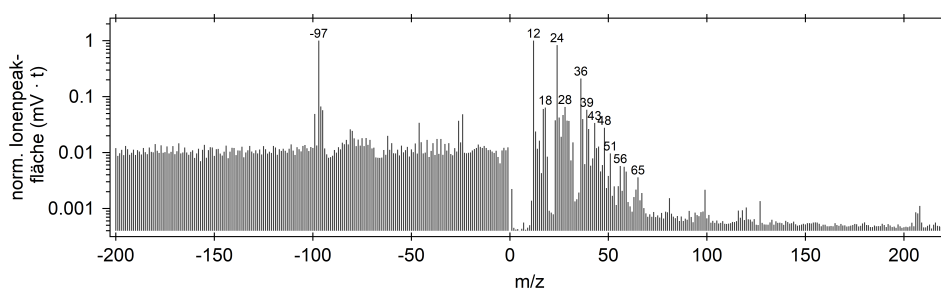


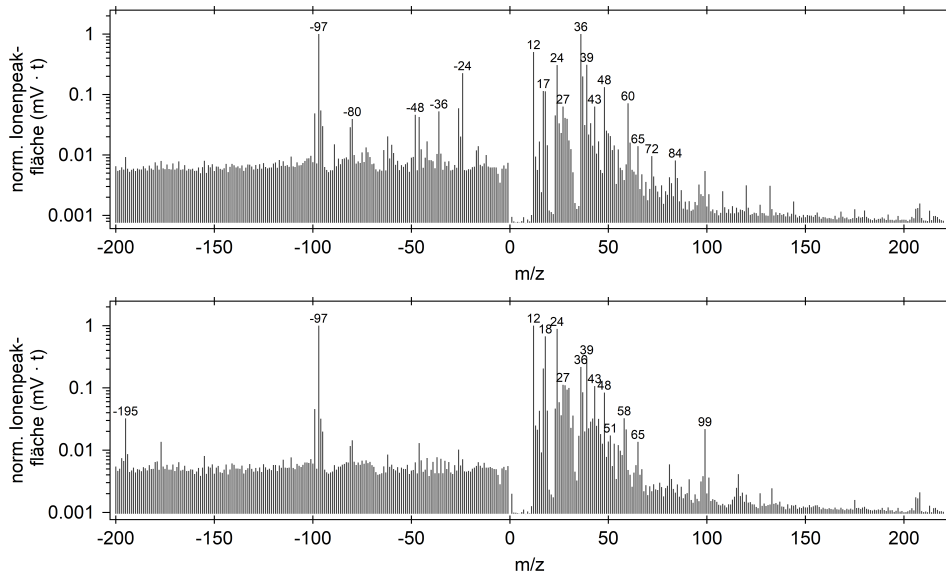


**Abbildung B.7:** Der **OC-Sulfat-Gruppe** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).

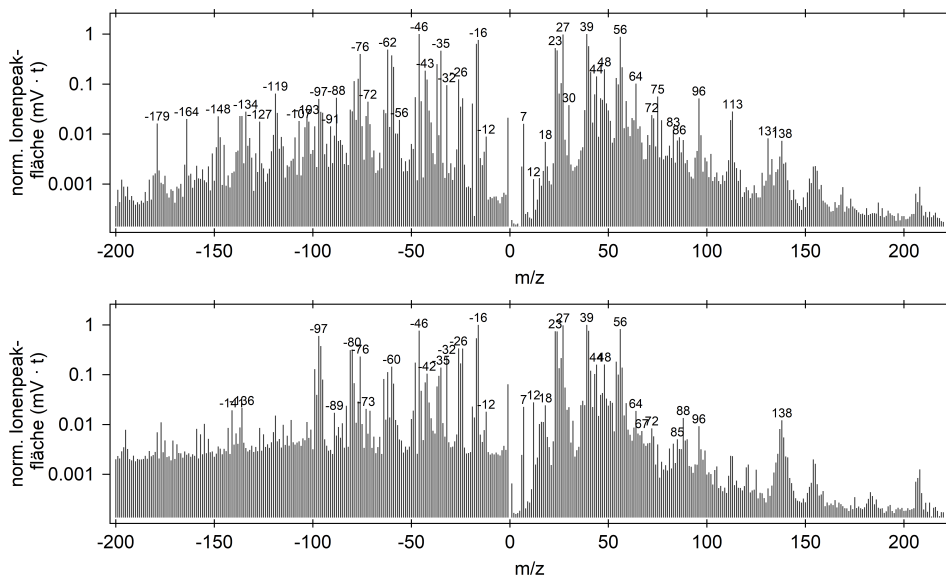


**Abbildung B.8:** Der Partikelgruppe **Meteoritisches Material** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).

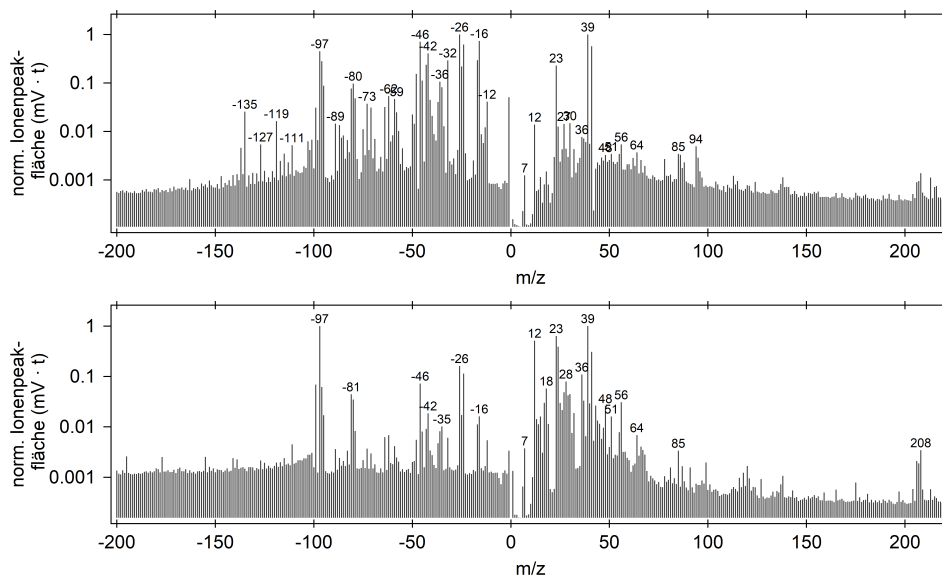




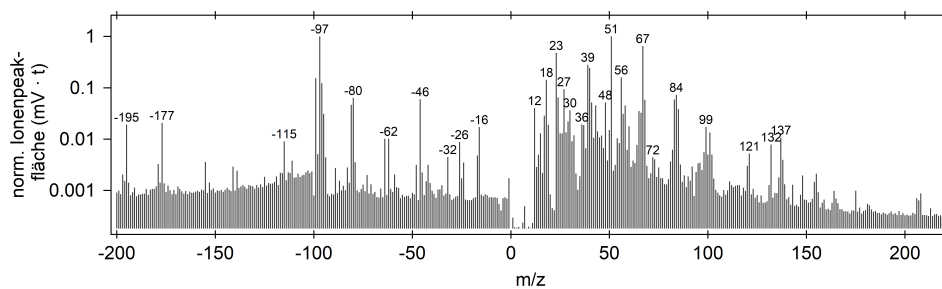
**Abbildung B.9:** Der **EC-Gruppe** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).



**Abbildung B.10:** Der **Mineralstaub-Gruppe** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).



**Abbildung B.11:** Der Partikelgruppe **BioMin-BMV 3** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).



**Abbildung B.12:** Der Partikelgruppe **Schiffsemissionen / Ölverbrennung** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).

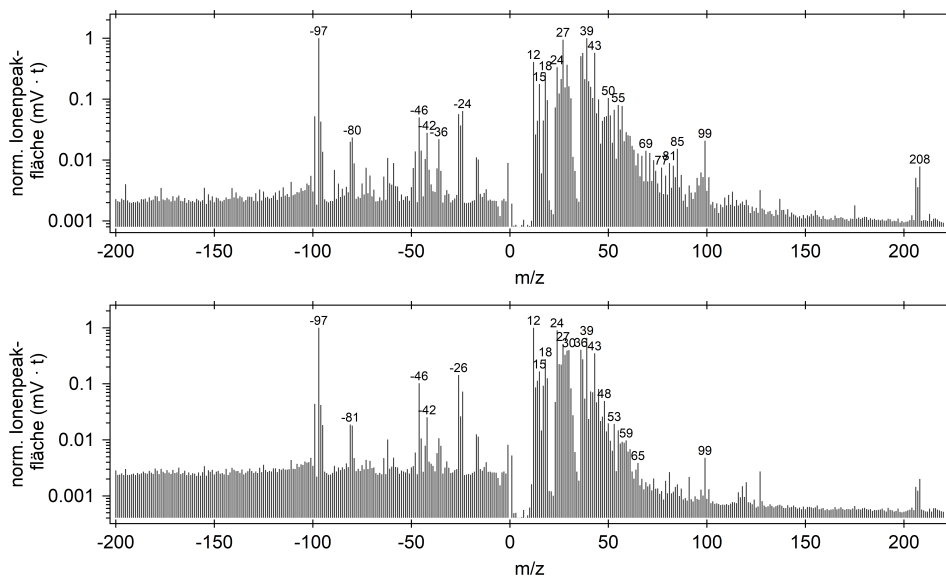


Abbildung B.13: Der **ECOC-Sulfat-Gruppe** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).

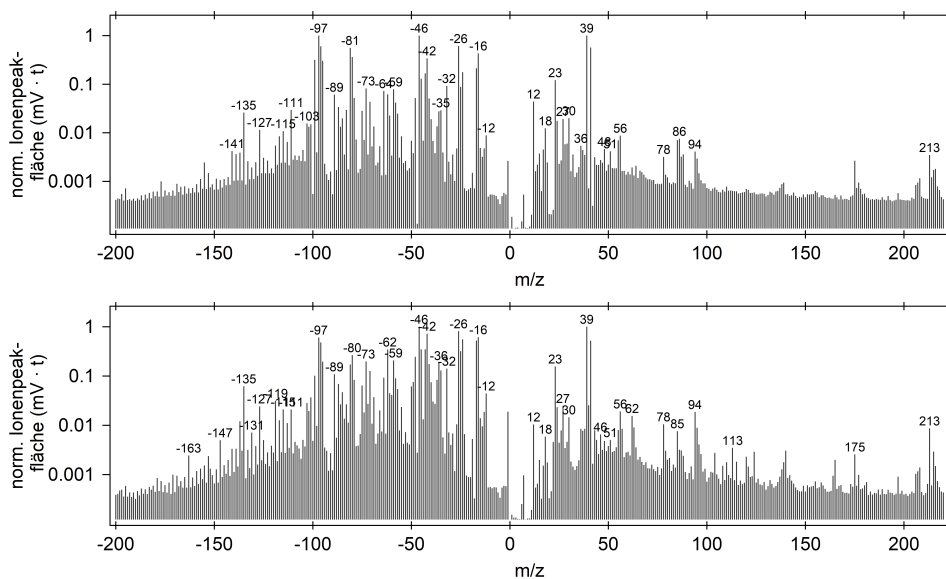
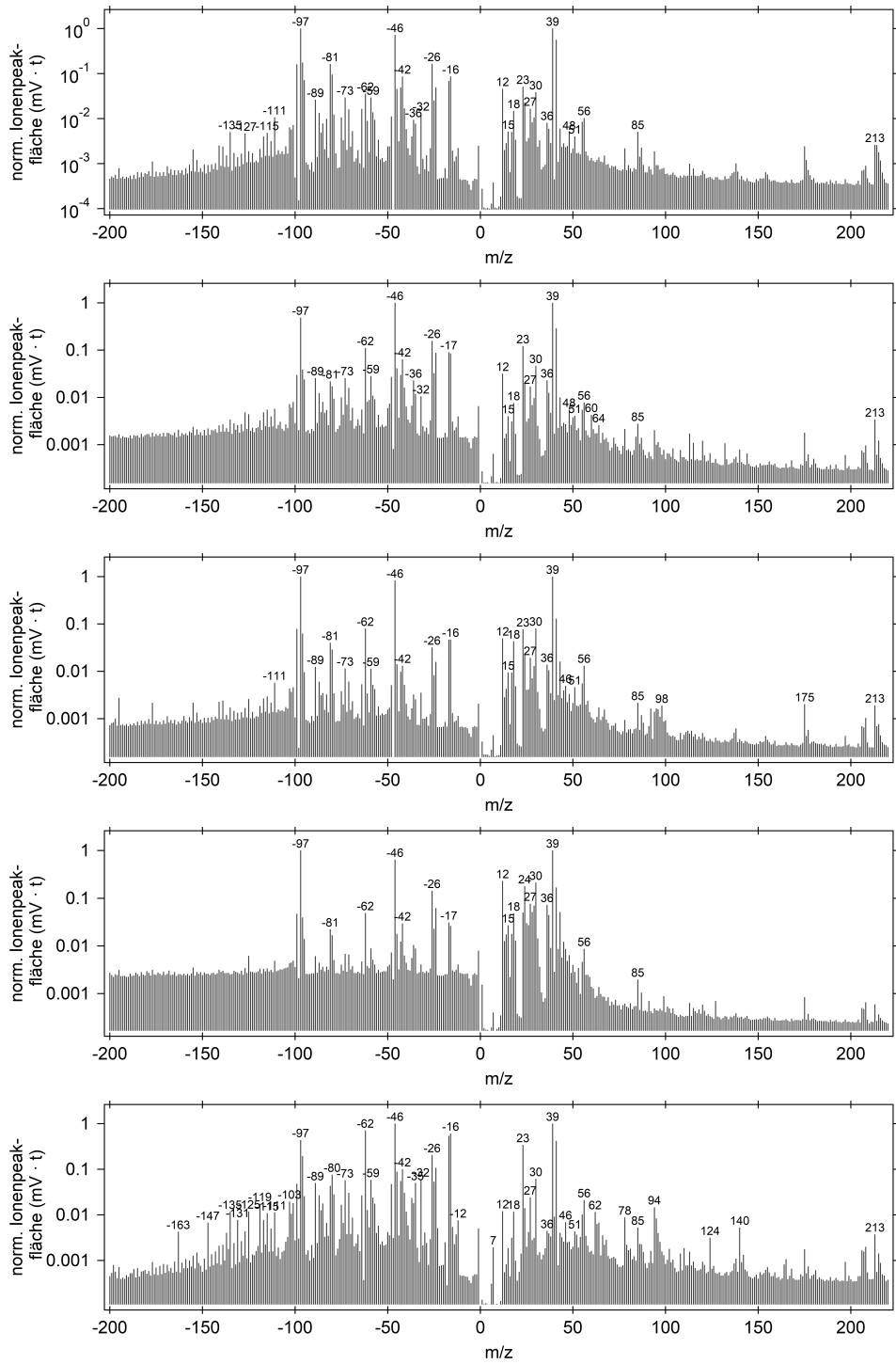
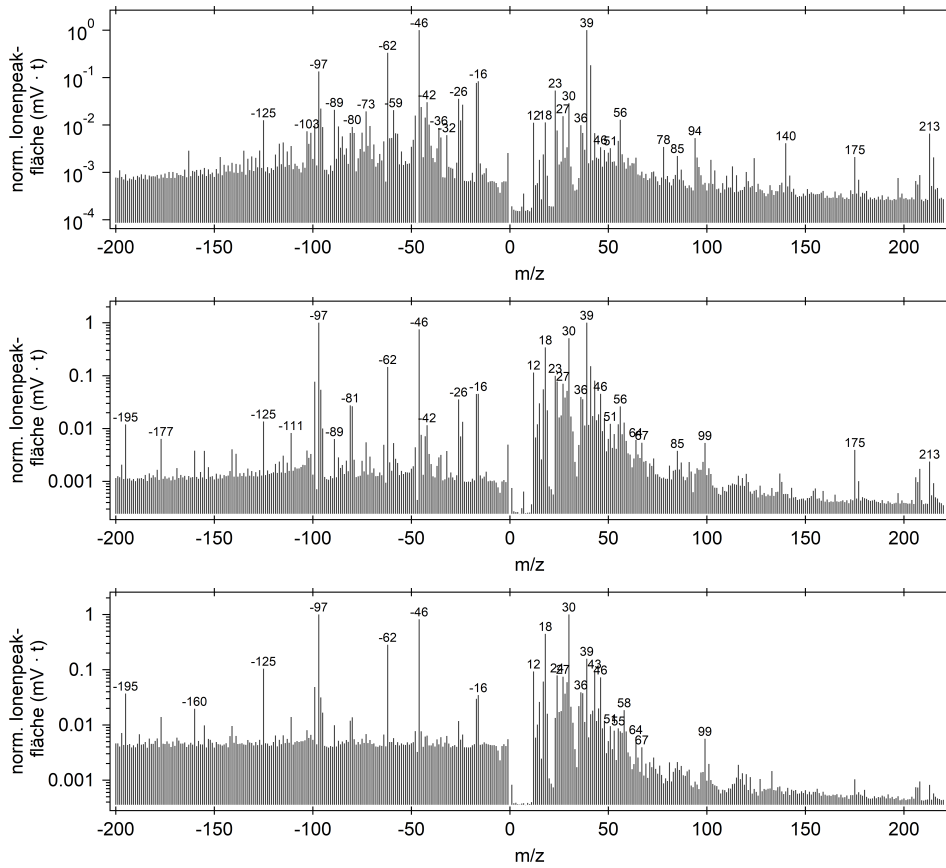
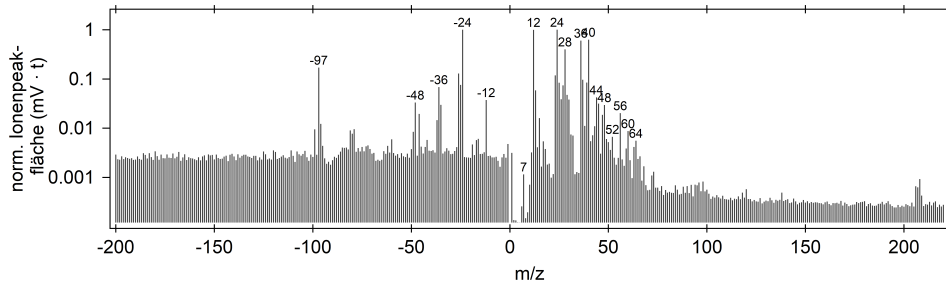


Abbildung B.14: Der Partikelgruppe **BioMin-BMV 4** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).

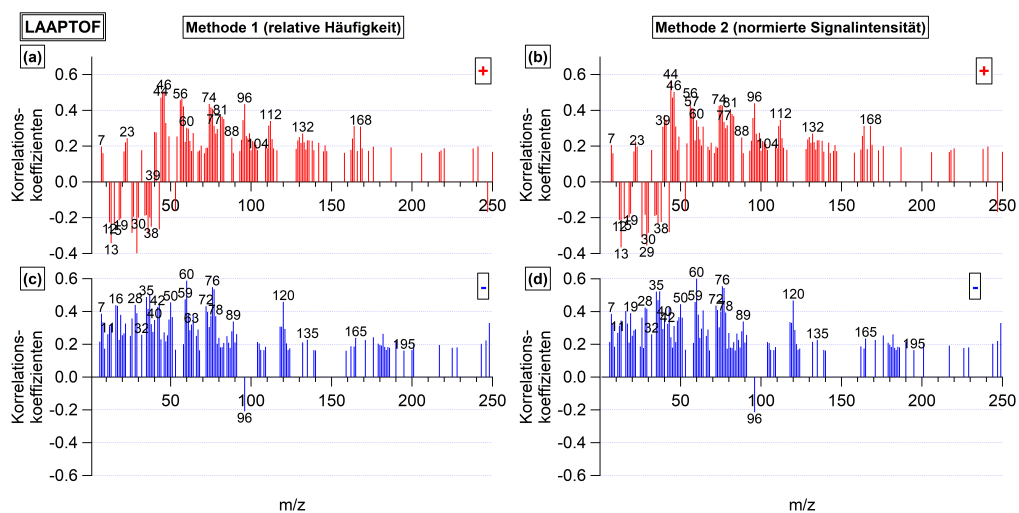




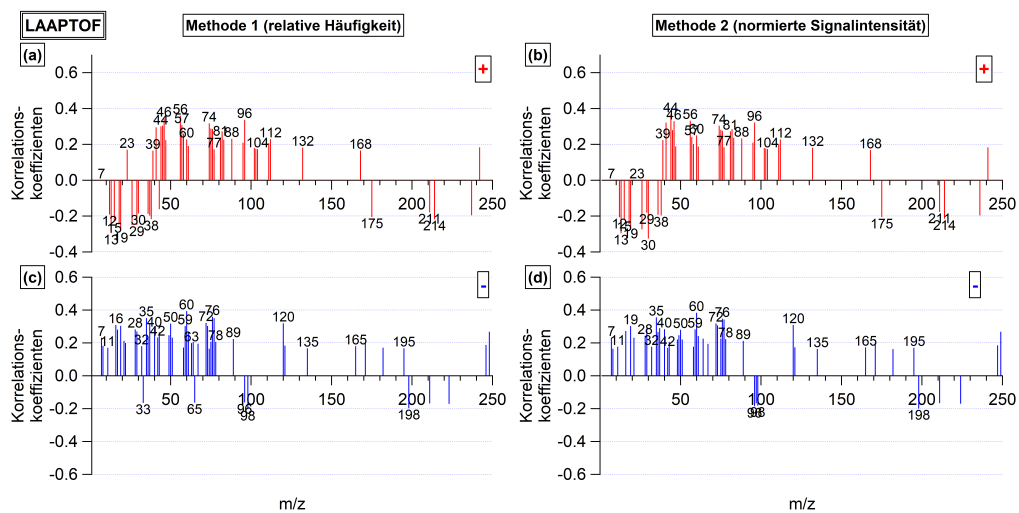
**Abbildung B.15:** Der **Nitrat-Gruppe** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).



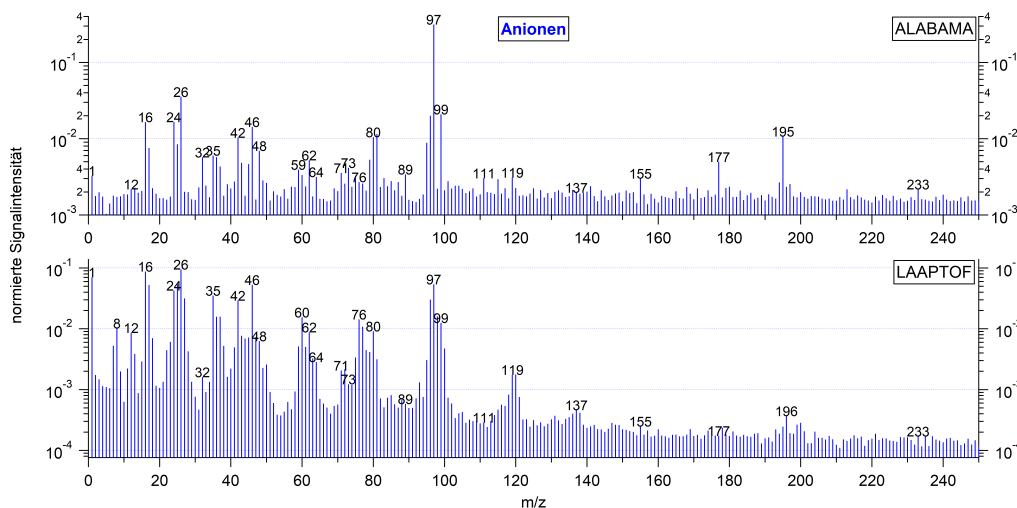
**Abbildung B.16:** Der Partikelgruppe **Dieselabgas** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren (resultierend aus dem Fuzzy-c-Means-Clustering).



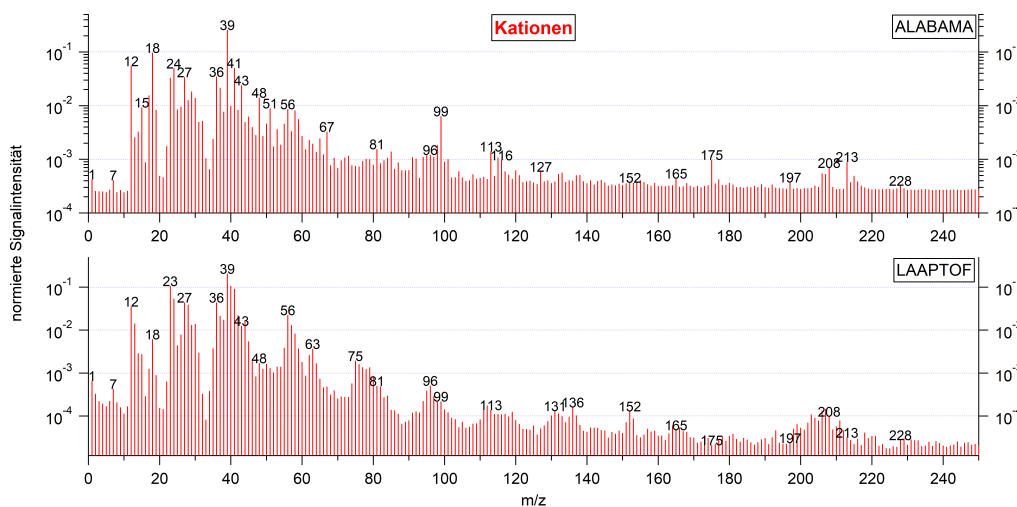
**Abbildung B.17:** Nach  $m/z$  aufgelöste Rangkorrelationskoeffizienten (Spearman), die aus der Korrelation der normierten Ionensignale (LAAPTOF) mit der  $[INP]_{-31}$  (HINC) resultierten. (a) und (c) zeigen die Korrelationskoeffizienten der nach Methode 1 und (b) und (d) der nach Methode 2 normierten Ionensignale an. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).



**Abbildung B.18:** Wie Abbildung B.17, nur für  $n_s$  gezeigt. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).



**Abbildung B.19:** Vergleich der gemittelten Anionenspektren, aufgenommen mit dem ALABAMA und dem LAAPTOF. Die Mittelwertspektren ergeben sich aus einem parallel gemessenen 24-stündigen Zeitraum vom 14.02.2017 12:00 bis 15.02.2017 12:00. Während dieses Zeitraums wurden mit dem ALABAMA insgesamt 146498 und mit dem LAAPTOF 4709 Massenspektren aufgenommen. Aus der Korrelation der beiden Massenspektren ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von 0,59. In Anlehnung an Lacher et al. (2021)



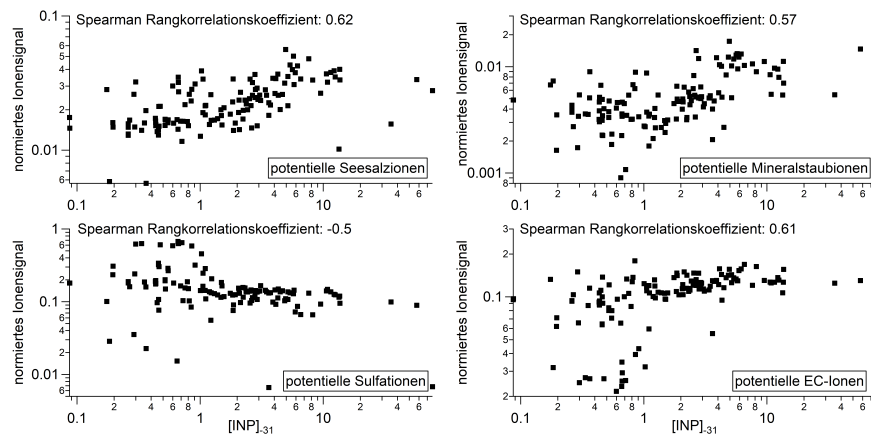
**Abbildung B.20:** Vergleich der gemittelten Kationenspektren, aufgenommen mit dem ALABAMA und dem LAAPTOF. Die Mittelwertspektren ergeben sich aus einem parallel gemessenen 24-stündigen Zeitraum vom 14.02.2017 12:00 bis 15.02.2017 12:00. Während dieses Zeitraums wurden mit dem ALABAMA insgesamt 146498 und mit dem LAAPTOF 4709 Massenspektren aufgenommen. Aus der Korrelation der beiden Massenspektren ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von 0,81. In Anlehnung an Lacher et al. (2021)

LAAPTOF	Methode 1 Kationen				Methode 1 Anionen				Methode 2 Kationen				Methode 2 Anionen					
	$r_{pos}$	$r_{neg}$	$r(INP)$	$r(ns)$	$r_{pos}$	$r_{neg}$	$r(INP)$	$r(ns)$	$r_{pos}$	$r_{neg}$	$r(INP)$	$r(ns)$	$r_{pos}$	$r_{neg}$	$r(INP)$	$r(ns)$		
Rang	m/z	r(INP)	m/z	r(ns)	m/z	r(INP)	m/z	r(ns)	m/z	r(INP)	m/z	r(ns)	m/z	r(INP)	m/z	r(ns)		
1	46	0.507	56	0.360	60	0.587	60	0.393	44	0.566	44	0.369	30	-0.325	60	0.601	60	0.383
2	45	0.496	46	0.345	76	0.548	76	0.358	46	0.503	56	0.332	76	0.554	35	0.356		
3	44	0.471	96	0.337	77	0.534	35	0.351	45	0.471	46	0.329	77	0.543	76	0.347		
4	57	0.466	74	0.317	37	0.506	77	0.350	56	0.459	96	0.322	37	0.523	77	0.342		
5	56	0.456	57	0.309	35	0.488	72	0.322	96	0.440	41	0.321	35	0.521	72	0.318		
6	74	0.435	45	0.304	59	0.473	37	0.320	75	0.430	74	0.304	36	0.469	120	0.309		
7	96	0.434	44	0.300	120	0.459	120	0.319	76	0.425			120	0.468	73	0.306		
8	58	0.422	41	0.295	50	0.455	50	0.317	74	0.425			59	0.458	19	0.302		
9	75	0.416			43	0.443	16	0.309	57	0.413			50	0.444				
10	76	0.409			28	0.440			81	0.407			72	0.436				
11	81	0.366			16	0.438			58	0.403			28	0.424				
12	82	0.364			17	0.434			82	0.379			43	0.421				
13	83	0.351			72	0.432			40	0.373			29	0.416				
14					42	0.427			83	0.368								
15					36	0.415												

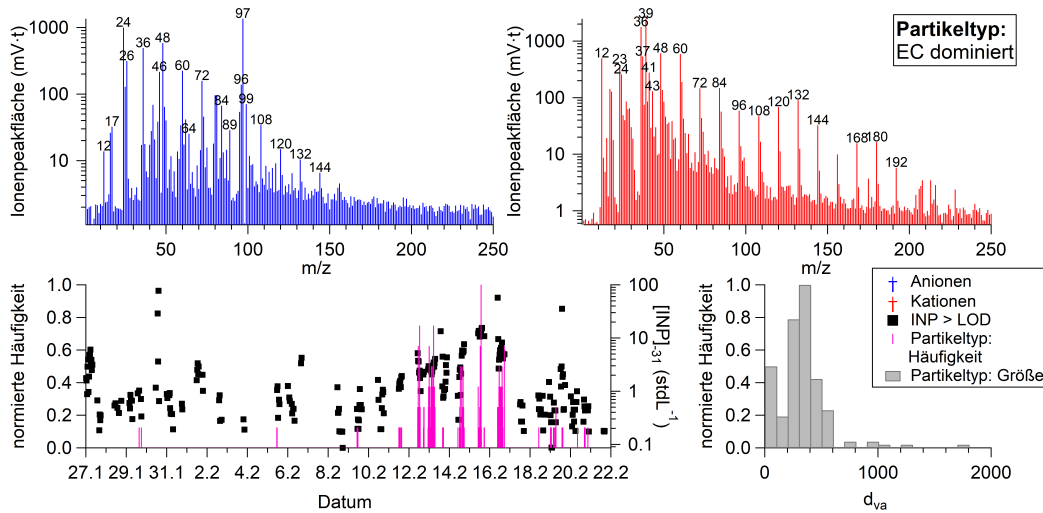
  

ALABAMA	Methode 1 Kationen				Methode 1 Anionen				Methode 2 Kationen				Methode 2 Anionen												
	$r_{pos}$	$r_{neg}$	$r(INP)$	$r(ns)$	$r_{pos}$	$r_{neg}$	$r(INP)$	$r(ns)$	$r_{pos}$	$r_{neg}$	$r(INP)$	$r(ns)$	$r_{pos}$	$r_{neg}$	$r(INP)$	$r(ns)$									
Rang	m/z	r(INP)	m/z	r(ns)	m/z	r(INP)	m/z	r(ns)	m/z	r(INP)	m/z	r(ns)	m/z	r(INP)	m/z	r(ns)									
1	165	0.466	78	0.438	12	0.484	42	0.474	141	-0.534	97	-0.387	60	0.612	60	0.549	76	0.541	42	0.396	155	-0.506	97	-0.362	
2	78	0.461	144	0.422	18	0.448	43	0.430	99	-0.512	195	-0.365	51	0.612	132	0.518	12	0.504	76	0.393	97	-0.505	177	-0.350	
3	7	0.438	165	0.406	37	0.441	12	0.424	97	-0.494	24	0.606	39	0.468	35	0.486	12	0.380	141	-0.502	195	-0.338			
4	35	0.425	62	0.388	35	0.440	27	0.398	155	-0.463	12	0.572	78	0.445	37	0.462	9	0.370	106	-0.443					
5	62	0.410	63	0.369	4	0.436	37	0.386	96	-0.453	62	0.570	63	0.444	19	0.448	43	0.367	99	-0.437					
6	22	0.401	222	0.368	9	0.429	35	0.370	217	-0.423	36	0.569	84	0.435	32	0.444	35	0.340	233	-0.413					
7	23	0.396	224	0.367	23	0.426	9	0.369	115	-0.396	23	0.551	108	0.434	16	0.444	78	0.336							
8	133	0.383	132	0.364	34	0.426	40	0.345	101	-0.396	40	0.551	62	0.428	4	0.440	37	0.328							
9	164	0.380	23	0.360	50	0.387					78	0.540	36	0.416	77	0.438	19	0.327							
10	144	0.375	151	0.360	3	0.386					165	0.540	120	0.408	9	0.434									
11	224	0.350	108	0.351							84	0.535	240	0.386											
12	132	0.347	202	0.347							63	0.520	23	0.384											
13	222	0.344	217	0.347							132	0.519	91	0.381											
14	118	0.343	240	0.345							35	0.496	165	0.380											
15	20	0.340	181	0.345							67	0.491	24	0.379											
16	151	0.337	118	0.341							22	0.457	76	0.376											
17			180	0.336							133	0.451	41	0.374											
18			223	0.334							17	0.432	138	0.373											
19			231	0.330							120	0.429													
20			213	0.328																					
21			133	0.321																					

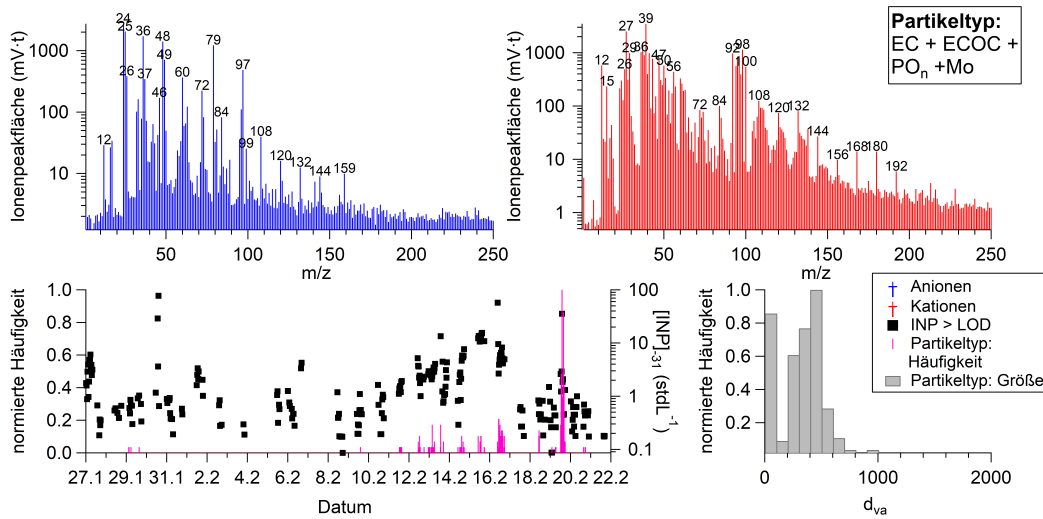
**Tabelle B.1:** Potenziell relevante Korrelationskoeffizienten  $r$  (Spearman) aus der Korrelation der Ionensignale (Methode 1 und 2) mit den INP-Parametern  $[INP]_{-31}$  und  $n_s$ . Oben: LAAPTOF, unten: ALABAMA. Potenziell relevante Korrelationskoeffizienten sind nur diejenigen, deren  $r^2$ -Wert größer ist als der Mittelwert ( $\mu$ ) plus einmal die Standardabweichung ( $1\sigma$ ) aller  $r^2$ -Werte (siehe Kap. 4.6.1). In Anlehnung an Lacher et al. (2021).



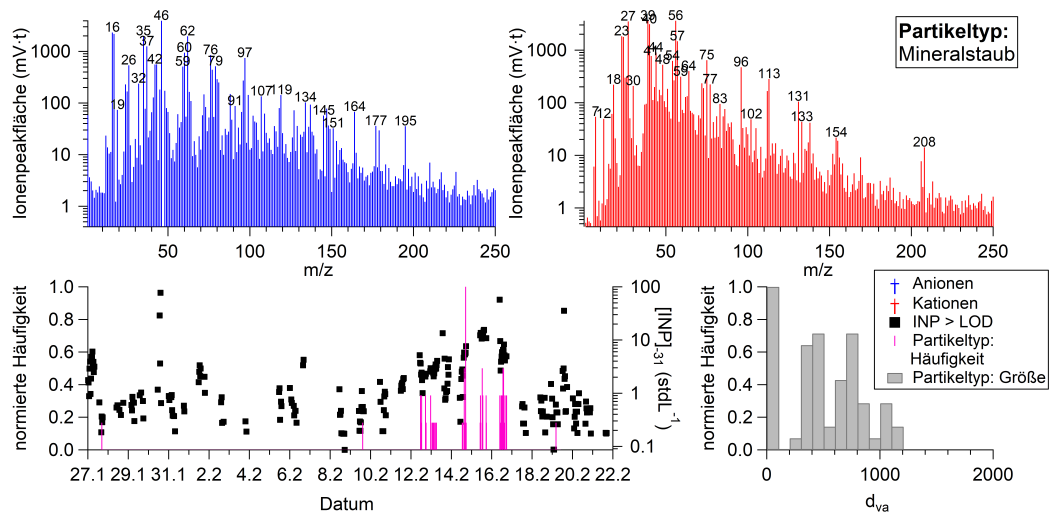
**Abbildung B.21:** Normierte ALABAMA-Ionensignale der drei potenziellen INP-Typen Mineralstaub, Seesalz und EC, sowie des antikorrelierten Sulfattyps, aufgetragen gegen die  $[INP]_{-31}$  vom HINC. Die zudem ermittelten Spearman-Korrelationskoeffizienten sind in den jeweiligen Graphen der Partikeltypen angegeben. In Anlehnung an Lacher et al. (2021)



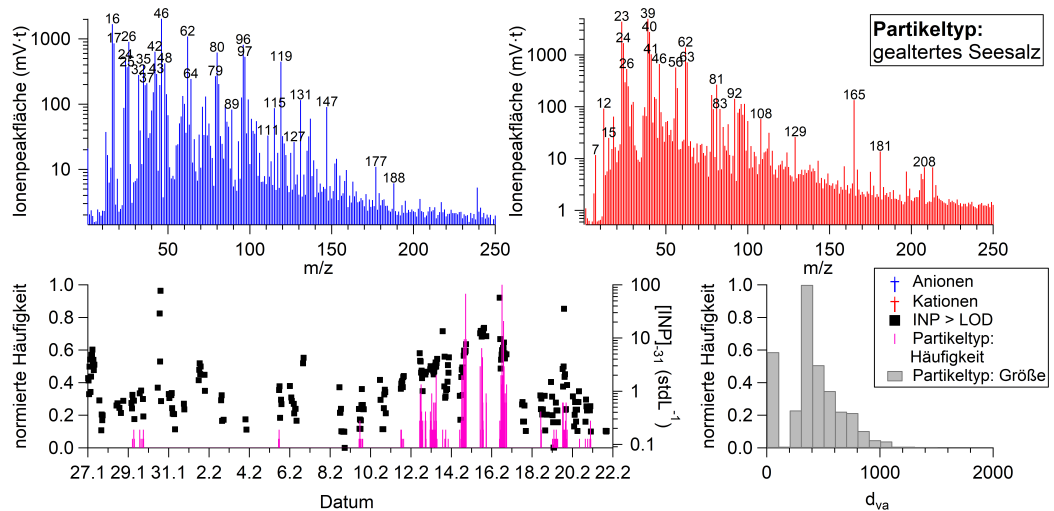
**Abbildung B.22:** Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des EC-Typs. In den unteren beiden Graphen sind zudem der zeitliche Verlauf der auf den höchsten Wert normierten absoluten Häufigkeit, aufgetragen gegen die  $[INP]_{-31}$ , zu sehen (links), sowie die Größenverteilung dieses Partikeltyps (rechts). Die Daten entstammen aus den während der INUIT-JFJ stattgefundenen Messungen am Aerosoleinlass. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).



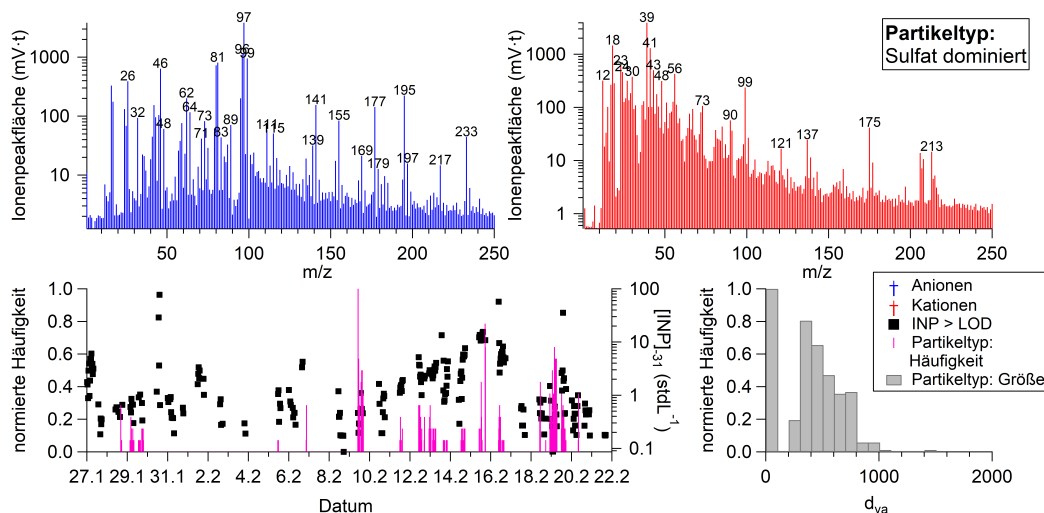
**Abbildung B.23:** Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des EC-Typs, intern gemischt mit ECOC,  $PO_n$  und Mo. In den unteren beiden Graphen sind zudem der zeitliche Verlauf der auf den höchsten Wert normierten absoluten Häufigkeit, aufgetragen gegen die  $[INP]_{-31}$ , zu sehen (links), sowie die Größenverteilung dieses Partikeltyps (rechts). Die Daten entstammen aus den während der INUIT-JFJ stattgefundenen Messungen am Aerosoleinlass. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).



**Abbildung B.24:** Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des Mineralstaub-Typs. In den unteren beiden Graphen sind zudem der zeitliche Verlauf der auf den höchsten Wert normierten absoluten Häufigkeit, aufgetragen gegen die  $[INP]_{-31}$ , zu sehen (links), sowie die Größenverteilung dieses Partikeltyps (rechts). Die Daten entstammen aus den während der INUIT-JFJ stattgefundenen Messungen am Aerosoleinlass. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).



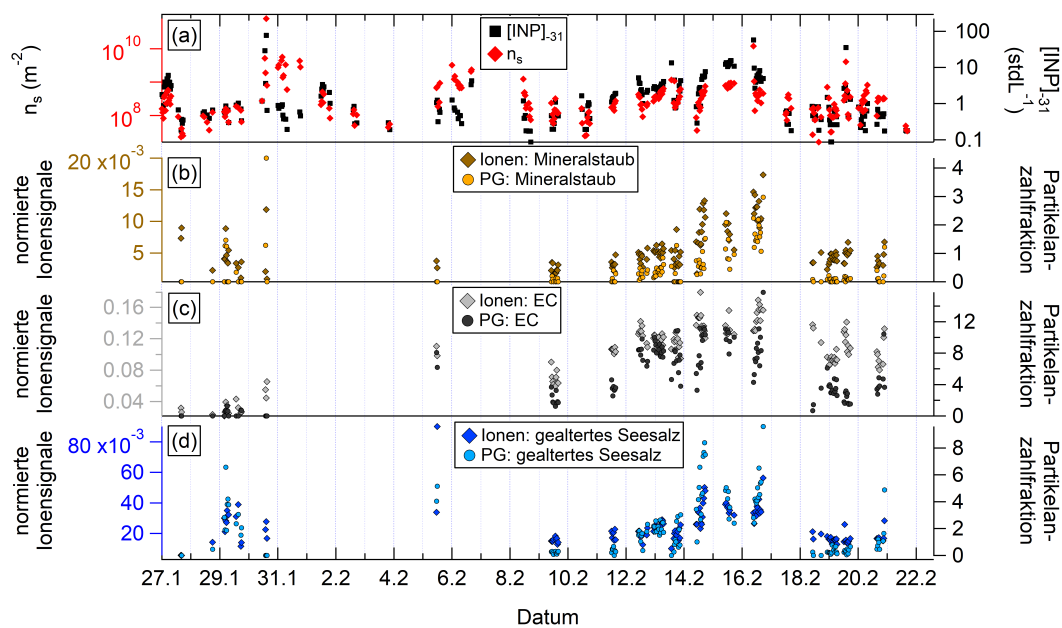
**Abbildung B.25:** Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des gealterten Seesalz-Typs. In den unteren beiden Graphen sind zudem der zeitliche Verlauf der auf den höchsten Wert normierten absoluten Häufigkeit, aufgetragen gegen die  $[INP]_{-31}$ , zu sehen (links), sowie die Größenverteilung dieses Partikeltyps (rechts). Die Daten entstammen aus den während der INUIT-JFJ stattgefundenen Messungen am Aerosoleinlass. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).



**Abbildung B.26:** Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des Sulfat-Typs. In den unteren beiden Graphen sind zudem der zeitliche Verlauf der auf den höchsten Wert normierten absoluten Häufigkeit, aufgetragen gegen die  $[INP]_{-31}$ , zu sehen (links), sowie die Größenverteilung dieses Partikeltyps (rechts). Die Daten entstammen aus den während der INUIT-JFJ stattgefundenen Messungen am Aero-soleinlass. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

Bahrain	Oman	Libyen
Gaza-Streifen	Katar	Mali
Iran	Saudi-Arabien	Mauretanien
Irak	Syrien	Marokko
Neutrale Zone (Irak/Saudi-Arabien)	Vereinigte Arabische Emirate	Niger
Israel	Algerien	Senegal
Jordanien	Kap Verde	Sudan
Kuwait	Tschad	Tunisien
Libanon	Ägypten	Westsahara

**Tabelle B.2:** Übersicht derjenigen Länder, die für die FLEXPART-Analysen als potenzielle Quellregionen für Mineralstaub zusammengefasst wurden. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).



**Abbildung B.27:** Vergleich der Zeitreihen a)  $n_s$  und  $[INP]_{-31}$  (HINC) mit dem jeweiligen potenziellen INP-Typ (nach Kap. 4.6.3.2) und der Partikelgruppe (PG, nach Kap. 4.5) b) Mineralstaub c) EC d) gealtertes Seesalz. Gezeigt sind nur die ALABAMA-Zeiträume in denen parallel zur HINC gemessen wurde.

Wolkenperiode	Start	Ende	gemittelte Temperatur (°C)	Hauptwindrichtung	Anzahl an Massenspektren
1a	27.01.17 00:00	27.01.17 03:00	-15.9	S/SO	30
1b	27.01.17 04:00	27.01.17 05:30	-14.7	S/SO	4
1c	27.01.17 06:00	27.01.17 08:10	-13.9	S/SO	7
2	28.01.17 01:30	28.01.17 02:16	-15.3	S/SO	0
3a	30.01.17 07:29	30.01.17 09:30	-9.4	NW	6
3b	30.01.17 09:33	30.01.17 12:45	-8.5	NW	17
3c	30.01.17 15:31	31.01.17 00:00	-8.4	NW	4
4a	31.01.17 15:17	31.01.17 20:31	-7.2	NW	2
4b	31.01.17 21:56	01.02.17 09:24	-7.6	NW	2
5a	02.02.17 09:40	02.02.17 19:54	-10.8	S/SO	14
5b	02.02.17 20:40	02.02.17 22:22	-11.2	S/SO	0
5c	02.02.17 22:25	02.02.17 22:55	-11.3	S/SO	0
5d	02.02.17 22:56	03.02.17 07:41	-11.2	S/SO	7
6	03.02.17 15:44	03.02.17 22:21	-12.5	S/SO	12
7a	04.02.17 06:42	04.02.17 12:23	-13.8	S/SO	11
7b	04.02.17 17:07	04.02.17 18:40	-15.3	NW	3
8a	05.02.17 11:05	05.02.17 12:34	-10.4	S/SO	0
8b	05.02.17 23:00	06.02.17 14:22	-15.1	NW	14
9a	07.02.17 08:39	07.02.17 13:29	-10.8	NW	0
9b	07.02.17 13:30	07.02.17 18:50	-10.3	NW	0
9c	07.02.17 21:13	08.02.17 00:30	-11.9	NW	1
10a	08.02.17 09:00	08.02.17 14:00	-11.7	S/SO	7
10b	08.02.17 16:12	08.02.17 22:11	-12.4	S/SO	1
10c	08.02.17 23:49	09.02.17 00:38	-13.5	S/SO	0
11a	10.02.17 00:13	10.02.17 02:00	-16.2	S/SO	23
11b	10.02.17 02:00	10.02.17 11:07	-15.7	S/SO	118
11c	10.02.17 12:38	10.02.17 13:43	-15.4	S/SO	2
11d	10.02.17 13:44	10.02.17 15:53	-15.3	S/SO	21
12a	12.02.17 02:27	12.02.17 07:46	-14.0	S/SO	46
12b	12.02.17 07:47	12.02.17 09:11	-13.9	S/SO	6
12c	12.02.17 13:35	12.02.17 14:20	-10.5	S/SO	0
13a	13.02.17 22:05	14.02.17 00:18	-11.9	S/SO	2
13b	14.02.17 00:50	14.02.17 00:58	-11.8	S/SO	0
14a	17.02.17 03:35	17.02.17 04:59	-12.4	NW	5
14b	17.02.17 05:00	17.02.17 11:05	-12.1	NW	138
14c	17.02.17 11:06	17.02.17 13:15	-12.1	NW	42
14d	17.02.17 15:40	17.02.17 17:42	-13.9	NW	25
14e	17.02.17 17:44	17.02.17 20:14	-14.5	NW	23
15	20.02.17 00:08	20.02.17 01:42	-15.1	NW	15
16a	20.02.17 20:05	20.02.17 20:59	-10.2	NW	0
16b	20.02.17 21:30	21.02.17 08:02	-7.5	NW	2
16c	21.02.17 10:01	21.02.17 13:19	-7.5	NW	13
16d	21.02.17 13:20	21.02.17 16:20	-7.6	NW	17

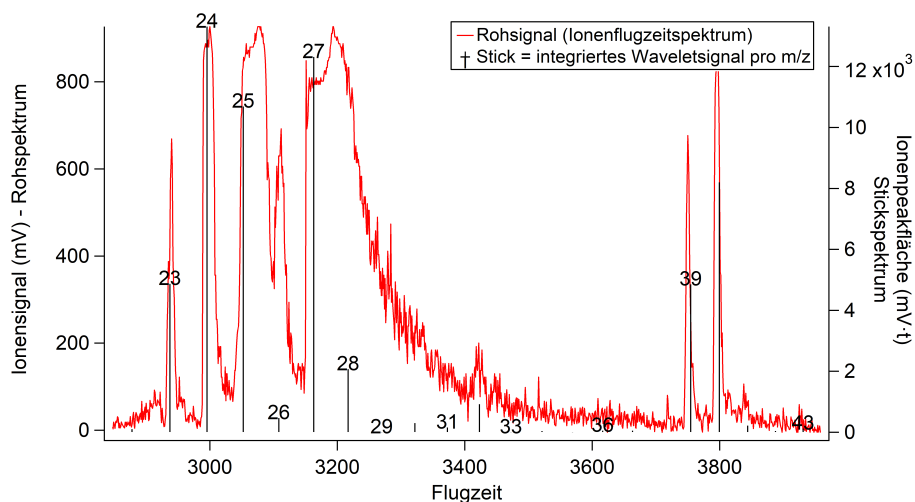
**Tabelle B.3:** Beobachtete Wolkenperioden während der INUIT-JFJ-Kampagne, mit der vorherrschenden gemittelten Außentemperatur, der am JFJ gemessenen Hauptwindrichtung und der Anzahl der mit dem ALABAMA am Ice-CVI aufgezeichneten IPR-Massenspektren.

Wolkenperiode	Start	Ende	Zeitdauer [hh:mm:ss]	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup> (0,08-0,3 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup> (0,3-1,0 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup> (0,3-1,0 µm)	NIPR[L-1] <sup>c)</sup> (0,3-1,0 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup> (1,0-5,0 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>c)</sup> (1,0-5,0 µm)
1c	27.01.2017 07:00:02	27.01.2017 09:09:52	02:09:50	13,3	14,6	11,5	14	6	3
3c	30.01.2017 16:31:02	31.01.2017 00:59:50	08:28:48	1,2	2,9	2,4	3,2	1,4	0,7
4a	31.01.2017 16:17:03	31.01.2017 21:31:52	05:14:49	0,9	2,6	2,2	2,6	1,4	0,5
5a	02.02.2017 10:40:04	02.02.2017 20:54:52	10:14:48	1,1	1,4	1,4	1,8	0,7	0,3
6	03.02.2017 16:44:02	03.02.2017 23:21:51	06:37:49	2,6	3,2	2,7	2,4	1,3	0,3
7b	04.02.2017 18:09:08	04.02.2017 19:40:57	01:31:50	1,8	2,7	3,3	3,6	1,3	0,7
8b	06.02.2017 00:00:02	06.02.2017 15:22:59	15:22:57	1,8	2	2,5	2,4	0,9	0,4
16c	21.02.2017 11:01:01	21.02.2017 14:19:50	03:18:49	4	4,1	3,9	4,3	1,8	0,7
über die Zeitdauer gewichtetes Mittel (alle)			52:59:40	1,7	2,5	2,3	2,6	1	0,4

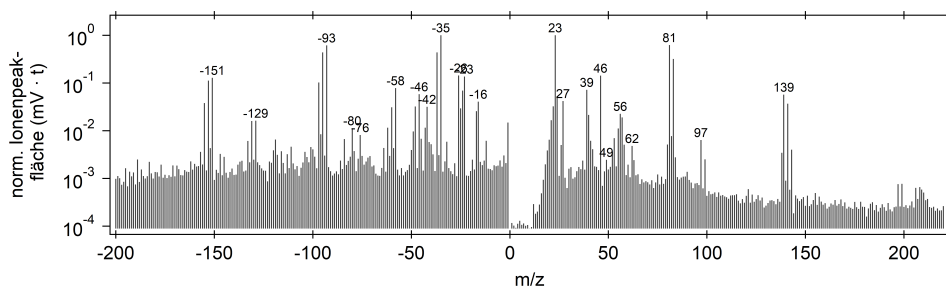
**Tabelle B.4:** Auflistung all derjenigen Wolkenperioden während INUIT-JFJ, deren Wolkencharakteristik ( $R > 3$ ) eine geringere Partikelanzahlkonzentration kleinerer IPRs aufweist. Aufgeführt sind der Zeitpunkt, die Dauer und die mittlere IPR-Anzahlkonzentration während der einzelnen Wolkenperioden. Die Partikelanzahlkonzentration ist für verschiedene Partikelgrößenbereiche gegeben, ermittelt mit dem a) UHSAS, b) OPS- und c) SKY-OPC. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).

Wolkenperiode	Start	Ende	Zeitdauer [hh:mm:ss]	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup> (0,08-0,3 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup> (0,3-1,0 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup> (0,3-1,0 µm)	NIPR[L-1] <sup>c)</sup> (0,3-1,0 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup> (1,0-5,0 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>c)</sup> (1,0-5,0 µm)
3b	30.01.2017 10:33:09	30.01.2017 13:44:59	03:11:50	10,9	6,9	5,7	3,2	1,4	0,7
4b	31.01.2017 22:56:03	01.02.2017 10:24:01	11:27:58	0,4	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1
11a	10.02.2017 01:13:04	10.02.2017 02:59:53	01:46:50	35,8	23,2	26,1	25,1	11,4	5
11b	10.02.2017 03:00:03	10.02.2017 12:06:51	09:06:48	11,2	6,5	7,9	7,7	3,4	1,5
11d	10.02.2017 14:44:09	10.02.2017 16:53:58	02:09:50	5,8	4,1	4,3	3,6	1,2	0,5
12a	12.02.2017 03:30:06	12.02.2017 08:46:55	05:16:49	10,8	5,9	7,5	7,2	3,4	1,6
14b	17.02.2017 06:00:08	17.02.2017 12:05:57	06:05:49	16,6	11,7	11	13	6	3,1
15	20.02.2017 01:08:05	20.02.2017 02:42:54	01:34:50	6,1	4,8	5,7	5,2	1,7	0,7
über die Zeitdauer gewichtetes Mittel (alle)			40:40:42	8,7	5,5	6	6,1	2,7	1,3
über die Zeitdauer gewichtetes Mittel (NW)			22:20:27	5,3	3,7	3,5	4	1,8	0,9
über die Zeitdauer gewichtetes Mittel (SO)			18:20:15	12,8	7,7	9,1	8,8	3,9	1,8

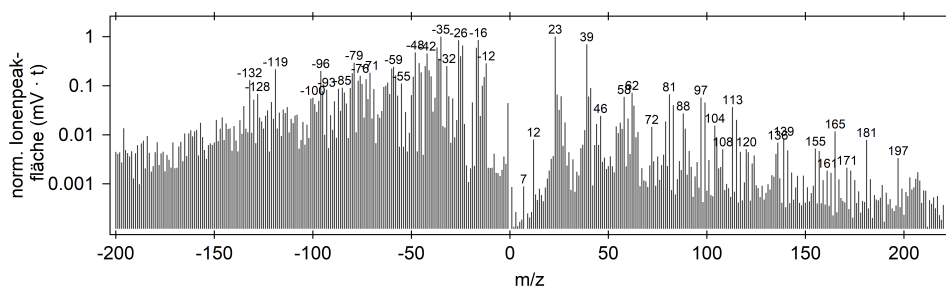
**Tabelle B.5:** Auflistung all derjenigen Wolkenperioden während INUIT-JFJ, deren Wolkencharakteristik ( $R < 1$ ) eine hohe Partikelanzahlkonzentration kleinerer IPRs (80 nm bis 100 nm) aufweist. Aufgeführt sind der Zeitpunkt, die Dauer und die mittlere IPR-Anzahlkonzentration während der einzelnen Wolkenperioden. Die Partikelanzahlkonzentration ist für verschiedene Partikelgrößenbereiche gegeben, ermittelt mit dem a) UHSAS, b) OPS- und c) SKY-OPC. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).



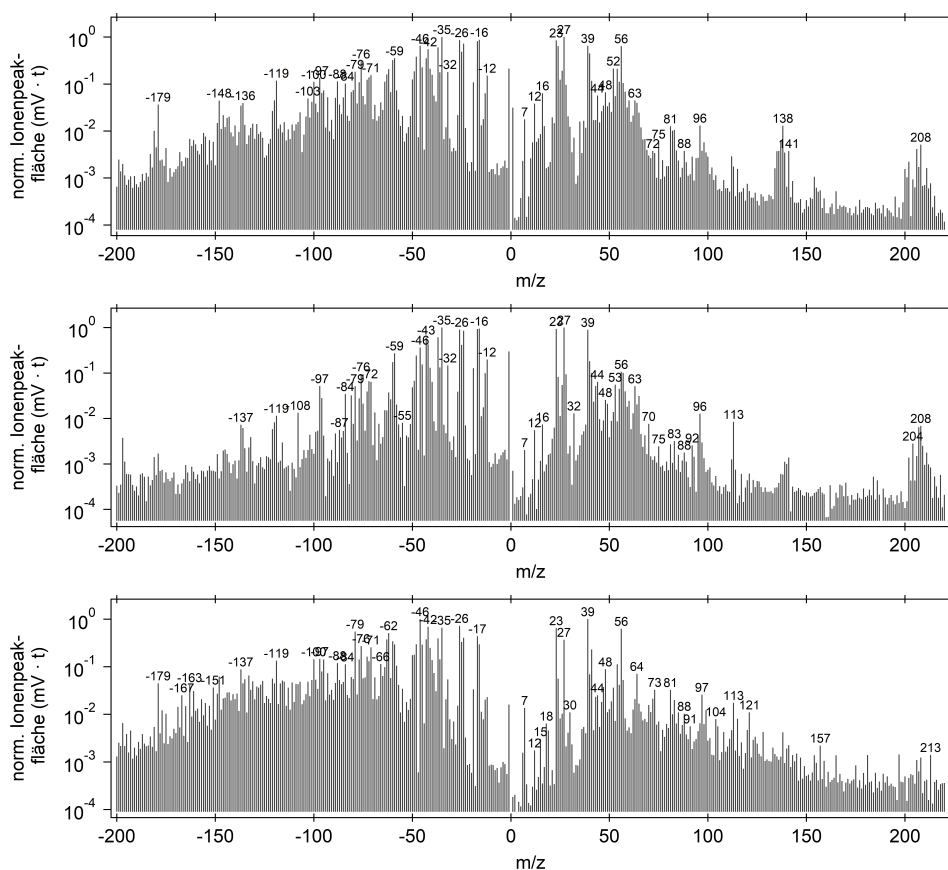
**Abbildung B.28:** Exemplarisches IPR-Flugzeitspektrum (Rohsignal) eines Mineralstaubpartikels mit zwischenzeitlich übersteuerten Ionensignalen zwischen  $m/z$  24 und 27.



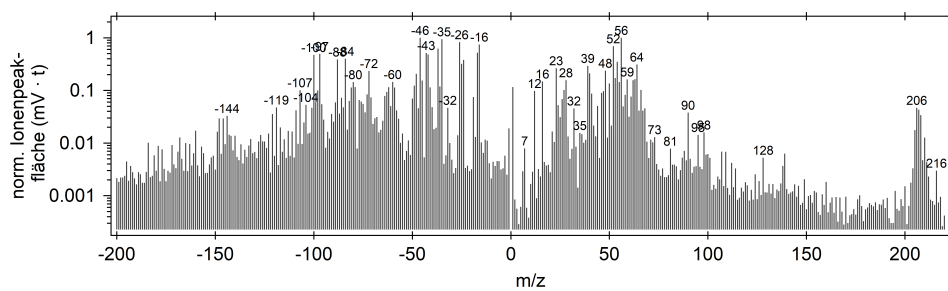
**Abbildung B.29:** Dem IPR-Typ NaCl unprozessiert zugeordneter Partikeltyp und dessen Mittelwertspektrum.



**Abbildung B.30:** Dem IPR-Typ NaCl atmosphärisch gealtert (gealtertes Seesalz) zugeordneter Partikeltyp und dessen Mittelwertspektrum.



**Abbildung B.31:** Dem IPR-Typ **Mineralstaub** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren. Anteil an diesem IPR-Typ: 63 %, 17 % und 20 %.



**Abbildung B.32:** Dem IPR-Typ **Metalle** zugeordneter Partikeltyp und dessen Mittelwertspektrum.

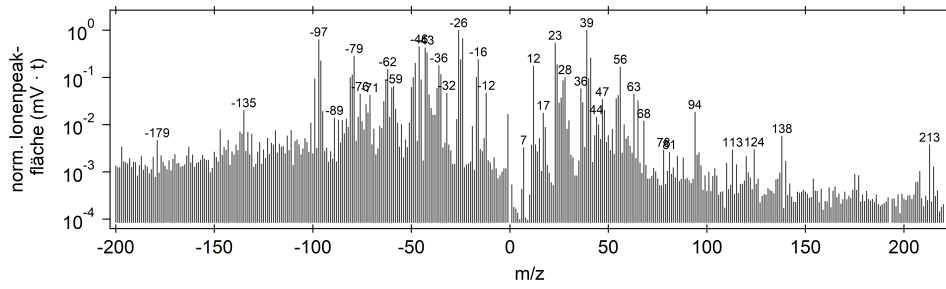


Abbildung B.33: Dem IPR-Typ **Biologisches Material** zugeordneter Partikeltyp und dessen Mittelwertspektrum.

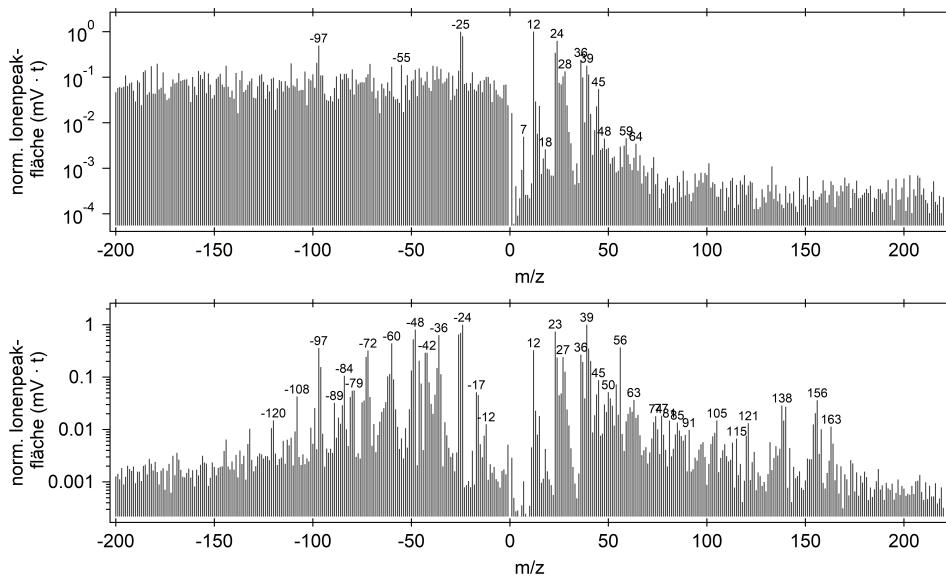
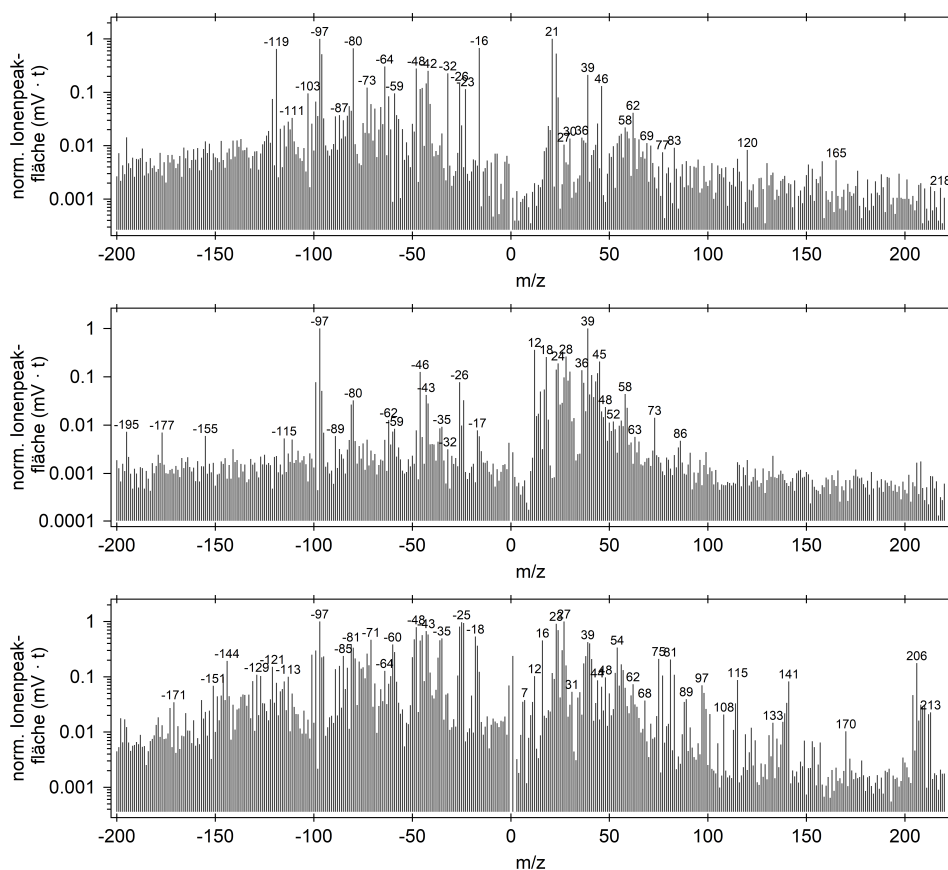
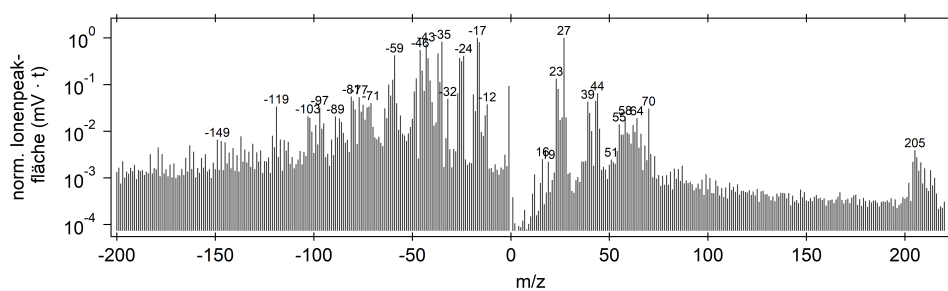


Abbildung B.34: Dem IPR-Typ **EC** zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren. Anteil an diesem IPR-Typ: 29 % und 71 %.



**Abbildung B.35:** Dem IPR-Typ **Kalium-, sulfat- und natriumdominierte Partikel** und andere zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren. Anteil an diesem IPR-Typ: 11 %, 34 % und 55 %.



**Abbildung B.36:** Dem IPR-Typ **Aluminiumdominiert** zugeordneter Partikeltyp und dessen Mittelwertspektrum.

Wolkenperiode	Start	Ende	Zeitdauer [hh:mm:ss]	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup> (0,08-0,3 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>a)</sup> (0,3-1,0 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup> (0,3-1,0 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>c)</sup> (0,3-1,0 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup> (1,0-5,0 µm)	NIPR [L <sup>-1</sup> ] <sup>c)</sup> (1,0-5,0 µm)
14a	17.02.2017 04:35:08	17.02.2017 05:59:58	01:24:50	25	25,4	23,5	26,2	13,9	6,7
14b	17.02.2017 06:00:08	17.02.2017 12:05:57	06:05:49	16,6	11,7	11	13	6	3,1
14c	17.02.2017 12:06:07	17.02.2017 14:15:56	02:09:49	15,1	16,4	15,2	18,5	8,1	4,2
14d	17.02.2017 16:40:03	17.02.2017 18:42:52	02:02:49	24,6	24,3	–	23,7	–	3,8
14e	17.02.2017 18:44:02	17.02.2017 21:14:52	02:30:50	2,7	2,3	2,6	2,9	1	0,5

**Tabelle B.6:** Auflistung des Zeitpunkts, der Dauer und der mittleren IPR-Anzahlkonzentration während der einzelnen Wolkenperioden von Wolkenevent 14. Die Partikelanzahlkonzentration ist für verschiedene Partikelgrößenbereiche gegeben, ermittelt mit dem a) UHSAS, b) OPS- und c) SKY-OPC. In Anlehnung an Lacher et al. (2021).



## LITERATURVERZEICHNIS

---

- Abegglen, M., B. Brem, M. Ellenrieder, L. Durdina, T. Rindlisbacher, J. Wang, U. Lohmann und B. Sierau (2016). “Chemical Characterization of Freshly Emitted Particulate Matter from Aircraft Exhaust Using Single Particle Mass Spectrometry”. *Atmos. Environ.* 134, S. 181–197. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.03.051.
- Adler, G., T. Koop, C. Haspel, I. Taraniuk, T. Moise, I. Koren, R. H. Heiblum und Y. Rudich (2013). “Formation of Highly Porous Aerosol Particles by Atmospheric Freeze-Drying in Ice Clouds”. *Proc Natl Acad Sci USA* 110.51, S. 20414–20419. DOI: 10.1073/pnas.1317209110.
- Agrawal, H., Q. G. Malloy, W. A. Welch, J. Wayne Miller und D. R. Cocker (2008). “In-Use Gaseous and Particulate Matter Emissions from a Modern Ocean Going Container Vessel”. *Atmos. Environ.* 42.21, S. 5504–5510. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.02.053.
- Allen, M. D. und O. G. Raabe (1985). “Slip Correction Measurements of Spherical Solid Aerosol Particles in an Improved Millikan Apparatus”. *Aerosol Sci. Technol.* 4.3, S. 269–286. DOI: 10.1080/02786828508959055.
- Amoruso, S, M Armenante, V Berardi, R Bruzzese, R Velotta und X Wang (1998). “High Fluence Visible and Ultraviolet Laser Ablation of Metallic Targets”. *Applied Surface Science* 127–129, S. 1017–1022. DOI: 10.1016/S0169-4332(97)00786-1.
- Ansmann, A., M. Tesche, D. Althausen, D. Müller, P. Seifert, V. Freudenthaler, B. Heese, M. Wiegner, G. Pisani, P. Knippertz und O. Dubovik (2008). “Influence of Saharan Dust on Cloud Glaciation in Southern Morocco during the Saharan Mineral Dust Experiment”. *J. Geophys. Res.* 113.D4, S. D04210. DOI: 10.1029/2007JD008785.
- Appenzeller, C., M. Begert, E. Zenklusen und S. C. Scherrer (2008). “Monitoring Climate at Jungfrauoch in the High Swiss Alpine Region”. *Science of The Total Environment* 391.2-3, S. 262–268. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.10.005.
- Atkinson, J. D., B. J. Murray, M. T. Woodhouse, T. F. Whale, K. J. Baustian, K. S. Carslaw, S. Dobbie, D. O’Sullivan und T. L. Malkin (2013). “The Importance of Feldspar for Ice Nucleation by Mineral Dust in Mixed-Phase Clouds”. *Nature* 498.7454, S. 355–358. DOI: 10.1038/nature12278.

- Augustin-Bauditz, S., H. Wex, S. Kanter, M. Ebert, D. Niedermeier, F. Stolz, A. Prager und F. Stratmann (2014). “The Immersion Mode Ice Nucleation Behavior of Mineral Dusts: A Comparison of Different Pure and Surface Modified Dusts”. *Geophys. Res. Lett.* 41.20, S. 7375–7382. DOI: 10.1002/2014GL061317.
- Augustin, S., H. Wex, D. Niedermeier, B. Pummer, H. Grothe, S. Hartmann, L. Tomsche, T. Clauss, J. Voigtländer, K. Ignatius und F. Stratmann (2013). “Immersion Freezing of Birch Pollen Washing Water”. *Atmos. Chem. Phys.* 13.21, S. 10989–11003. DOI: 10.5194/acp-13-10989-2013.
- BAFU (2022). *Bundesamt für Umwelt (BAFU): Datenabfrage beim Nationalen Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL)*. URL: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/thema-luft/luft--daten--indikatoren-und-karten/luftbelastung--daten/datenabfrage-nabel.html> (besucht am 06.01.2022).
- Baltensperger, U., H. W. Gäggeler, D. T. Jost, M. Lugauer, M. Schwikowski, E. Weingartner und P. Seibert (1997). “Aerosol Climatology at the High-Alpine Site Jungfrauoch, Switzerland”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 102.D16, S. 19707–19715. DOI: 10.1029/97JD00928.
- Balzani Lööv, J. M., S. Henne, G. Legreid, J. Staehelin, S. Reimann, A. S. H. Prévôt, M. Steinbacher und M. K. Vollmer (2008). “Estimation of Background Concentrations of Trace Gases at the Swiss Alpine Site Jungfrauoch (3580 m Asl)”. *J. Geophys. Res.* 113.D22, S. D22305. DOI: 10.1029/2007JD009751.
- Baustian, K. J., D. J. Cziczo, M. E. Wise, K. A. Pratt, G. Kulkarni, A. G. Hallar und M. A. Tolbert (2012). “Importance of Aerosol Composition, Mixing State, and Morphology for Heterogeneous Ice Nucleation: A Combined Field and Laboratory Approach: HETEROGENEOUS ICE NUCLEATION”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 117.D6, n/a–n/a. DOI: 10.1029/2011JD016784.
- Behera, S. N., M. Sharma, V. P. Aneja und R. Balasubramanian (2013). “Ammonia in the Atmosphere: A Review on Emission Sources, Atmospheric Chemistry and Deposition on Terrestrial Bodies”. *Environ Sci Pollut Res* 20.11, S. 8092–8131. DOI: 10.1007/s11356-013-2051-9.
- Behlke Power Electronics GmbH (2019). *Fast High Voltage Transistor Switches; Manual: HTS50*. URL: <https://www.behlke.com/pdf/80.pdf> (besucht am 11.12.2019).
- Bezdek, J. C., R. Ehrlich und W. Full (1984). “FCM: The Fuzzy c-Means Clustering Algorithm”. *Computers & Geosciences* 10.2, S. 191–203. DOI: 10.1016/0098-3004(84)90020-7.

- Boulter, J. E., D. J. Cziczo, A. M. Middlebrook, D. S. Thomson und D. M. Murphy (2006). “Design and Performance of a Pumped Counterflow Virtual Impactor”. *Aerosol Sci. Technol.* 40.11, S. 969–976. DOI: 10.1080/02786820600840984.
- Bozem, H., P. Hoor, D. Kunkel, F. Köllner, J. Schneider, A. Herber, H. Schulz, W. R. Leaitch, A. A. Aliabadi, M. D. Willis, J. Burkart und J. P. D. Abbatt (2019). “Characterization of Transport Regimes and the Polar Dome during Arctic Spring and Summer Using In-Situ Aircraft Measurements”. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2019, S. 1–36. DOI: 10.5194/acp-2019-70.
- Bozem, H. (2010). “Photochemie der Troposphäre in niedrigen und mittleren Breiten: Die Rolle von Konvektion”. Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Brands, M., M. Kamphus, T. Böttger, J. Schneider, F. Drewnick, A. Roth, J. Curtius, C. Voigt, A. Borbon, M. Beekmann, A. Bourdon, T. Perrin und S. Borrmann (2011). “Characterization of a Newly Developed Aircraft-Based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer (ALABAMA) and First Field Deployment in Urban Pollution Plumes over Paris During MEGAPOLI 2009”. *Aerosol Sci. Technol.* 45.1, S. 46–64. DOI: 10.1080/02786826.2010.517813.
- Brands, M. (2009). “Aufbau und Charakterisierung eines flugzeuggetragenen Einzelpartikelmassenspektrometers”. Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz. DOI: 10.25358/OPENSOURCE-2255.
- Brühl, C., J. Lelieveld, P. J. Crutzen und H. Tost (2012). “The Role of Carbonyl Sulphide as a Source of Stratospheric Sulphate Aerosol and Its Impact on Climate”. *Atmos. Chem. Phys.* 12.3, S. 1239–1253. DOI: 10.5194/acp-12-1239-2012.
- Brunner, D., S. Henne, C. A. Keller, M. K. Vollmer, S. Reimann und B. Buchmann (2013). “Estimating European Halocarbon Emissions Using Lagrangian Backward Transport Modeling and in Situ Measurements at the Jungfrauoch High-Alpine Site”. *Geophysical Monograph Series*. Hrsg. von J. Lin, D. Brunner, C. Gerbig, A. Stohl, A. Luhar und P. Webley. Washington, D. C.: American Geophysical Union, S. 207–222. DOI: 10.1029/2012GM001258.
- Buchhorn, M., B. Smets, L. Bertels, M. Lesiv, N.-E. Tsendbazar, M. Herold und S. Fritz (2019). *Copernicus Global Land Service: Land Cover 100m: Collection 2: Epoch 2015: Globe*. DOI: 10.5281/ZENODO.3243509.
- Bukowiecki, N., E. Weingartner, M. Gysel, M. C. Coen, P. Zieger, E. Herrmann, M. Steinbacher, H. W. Gäggeler und U. Baltensperger (2016). “A Review of More than 20 Years of Aerosol Observation at the High Altitude Research Station Jungfrauoch, Switzerland (3580 m Asl)”. *Aerosol Air Qual. Res.* 16.3, S. 764–788. DOI: 10.4209/aaqr.2015.05.0305.

- Bundke, U., B. Nillius, R. Jaenicke, T. Wetter, H. Klein und H. Bingemer (2008). “The Fast Ice Nucleus Chamber FINCH”. *Atmos. Res.* 90.2-4, S. 180–186. DOI: 10.1016/j.atmosres.2008.02.008.
- Bundke, U., M. Berg, N. Houben, A. Ibrahim, M. Fiebig, F. Tettich, C. Klaus, H. Franke und A. Petzold (2015). “The IAGOS-CORE Aerosol Package: Instrument Design, Operation and Performance for Continuous Measurement Aboard in-Service Aircraft”. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 67.1, S. 28339. DOI: 10.3402/tellusb.v67.28339.
- Buseck, P. R., K. Adachi, A. Gelencsér, É. Tompa und M. Pósfai (2012). *Are Black Carbon and Soot the Same?* Preprint. Aerosols/Field Measurements/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions). DOI: 10.5194/acpd-12-24821-2012.
- Businger, S., S. R. Chiswell, M. Bevis, J. Duan, R. A. Anthes, C. Rocken, R. H. Ware, M. Exner, T. VanHove und F. S. Solheim (1996). “The Promise of GPS in Atmospheric Monitoring”. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 77.1, S. 5–18. DOI: 10.1175/1520-0477(1996)077<0005:TPOGIA>2.0.CO;2.
- Cahill, J. F., T. K. Darlington, X. Wang, J. Mayer, M. T. Spencer, J. C. Holecek, B. E. Reed und K. A. Prather (2014). “Development of a High-Pressure Aerodynamic Lens for Focusing Large Particles (4–10 Mm) into the Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer”. *Aerosol Sci. Technol.* 48.9, S. 948–956. DOI: 10.1080/02786826.2014.947400.
- Canagaratna, M., J. Jayne, J. Jimenez, J. Allan, M. Alfarra, Q. Zhang, T. Onasch, F. Drewnick, H. Coe, A. Middlebrook, A. Delia, L. Williams, A. Trimborn, M. Northway, P. DeCarlo, C. Kolb, P. Davidovits und D. Worsnop (2007). “Chemical and Microphysical Characterization of Ambient Aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer”. *Mass Spectrom. Rev.* 26.2, S. 185–222. DOI: 10.1002/mas.20115.
- Cantrell, W. und A. Heymsfield (2005). “Production of Ice in Tropospheric Clouds: A Review”. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 86.6, S. 795–808. DOI: 10.1175/BAMS-86-6-795.
- Chen, D.-R. und D. Y. Pui (1995). “Numerical and Experimental Studies of Particle Deposition in a Tube with a Conical Contraction—Laminar Flow Regime”. *Journal of Aerosol Science* 26.4, S. 563–574. DOI: 10.1016/0021-8502(94)00127-K.
- Chen, J.-P. und D. Lamb (1999). “Simulation of Cloud Microphysical and Chemical Processes Using a Multicomponent Framework. Part II: Microphysical Evolution

- of a Wintertime Orographic Cloud”. *Journal of Atmospheric Sciences* 56.14, S. 2293–2312. DOI: 10.1175/1520-0469(1999)056<2293:SOCMAC>2.0.CO;2.
- Chen, S.-C., C.-J. Tsai, C.-H. Wu, D. Y. H. Pui, A. A. Onischuk und V. V. Karasev (2007). “Particle Loss in a Critical Orifice”. *Journal of Aerosol Science* 38.9, S. 935–949. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2007.06.010.
- Chin, M. und D. D. Davis (1995). “A Reanalysis of Carbonyl Sulfide as a Source of Stratospheric Background Sulfur Aerosol”. *J. Geophys. Res.* 100.D5, S. 8993. DOI: 10.1029/95JD00275.
- China, S., P. A. Alpert, B. Zhang, S. Schum, K. Dzepina, K. Wright, R. C. Owen, P. Fialho, L. R. Mazzoleni, C. Mazzoleni und D. A. Knopf (2017). “Ice Cloud Formation Potential by Free Tropospheric Particles from Long-Range Transport over the Northern Atlantic Ocean: ICE CLOUD FORMATION BY AGED PARTICLES”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 122.5, S. 3065–3079. DOI: 10.1002/2016JD025817.
- Clemen, H.-C., J. Schneider, T. Klimach, F. Helleis, F. Köllner, A. Hünig, F. Rubach, S. Mertes, H. Wex, F. Stratmann, A. Welti, R. Kohl, F. Frank und S. Borrmann (2020). “Optimizing the Detection, Ablation, and Ion Extraction Efficiency of a Single-Particle Laser Ablation Mass Spectrometer for Application in Environments with Low Aerosol Particle Concentrations”. *Atmos. Meas. Tech.* 13.11, S. 5923–5953. DOI: 10.5194/amt-13-5923-2020.
- Conen, F., C. E. Morris, J. Leifeld, M. V. Yakutin und C. Alewell (2011). “Biological Residues Define the Ice Nucleation Properties of Soil Dust”. *Atmos. Chem. Phys.* 11.18, S. 9643–9648. DOI: 10.5194/acp-11-9643-2011.
- Conen, F., A. Einbock, C. Mignani und C. Hüglin (2021). *Measurement Report: Ice Nucleating Particles Active  $\geq -15$  °C in Free Tropospheric Air over Western Europe*. Preprint. Aerosols/Field Measurements/Troposphere/Physics (physical properties and processes). DOI: 10.5194/acp-2021-879.
- Conen, F., S. Rodríguez, C. Hülin, S. Henne, E. Herrmann, N. Bukowiecki und C. Alewell (2015). “Atmospheric Ice Nuclei at the High-Altitude Observatory Jungfrauoch, Switzerland”. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 67.1, S. 25014. DOI: 10.3402/tellusb.v67.25014.
- Conzemius, R. und J. Capellen (1980). “A Review of the Applications to Solids of the Laser Ion Source in Mass Spectrometry”. *Int. J. Mass Spectrom.* 34.3-4, S. 197–271. DOI: 10.1016/0020-7381(80)85040-6.

- Corbin, J. C., A. A. Mensah, S. M. Pieber, J. Orasche, B. Michalke, M. Zanatta, H. Czech, D. Massabò, F. Buatier de Mongeot, C. Mennucci, I. El Haddad, N. K. Kumar, B. Stengel, Y. Huang, R. Zimmermann, A. S. H. Prévôt und M. Gysel (2018). “Trace Metals in Soot and PM<sub>2.5</sub> from Heavy-Fuel-Oil Combustion in a Marine Engine”. *Environ. Sci. Technol.* 52.11, S. 6714–6722. DOI: 10.1021/acs.est.8b01764.
- Corbin, J. C., P. J. G. Rehbein, G. J. Evans und J. P. D. Abbatt (2012). “Combustion Particles as Ice Nuclei in an Urban Environment: Evidence from Single-Particle Mass Spectrometry”. *Atmos. Environ.* 51, S. 286–292. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.01.007.
- Cornett, D. S., M. Peschke, K. LaiHing, P. Y. Cheng, K. F. Willey und M. A. Duncan (1992). “Reflectron Time-of-flight Mass Spectrometer for Laser Photodissociation”. *Review of Scientific Instruments* 63.4, S. 2177–2186. DOI: 10.1063/1.1143135.
- Cornwell, G. C., C. S. McCluskey, E. J. T. Levin, K. J. Suski, P. J. DeMott, S. M. Kreidenweis und K. A. Prather (2019). “Direct Online Mass Spectrometry Measurements of Ice Nucleating Particles at a California Coastal Site”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 124.22, S. 12157–12172. DOI: 10.1029/2019JD030466.
- Cozic, J., S. Mertes, B. Verheggen, D. J. Cziczo, S. J. Gallavardin, S. Walter, U. Baltensperger und E. Weingartner (2008). “Black Carbon Enrichment in Atmospheric Ice Particle Residuals Observed in Lower Tropospheric Mixed Phase Clouds”. *J. Geophys. Res.* 113.D15. DOI: 10.1029/2007JD009266.
- Creamean, J. M., C. Lee, T. C. Hill, A. P. Ault, P. J. DeMott, A. B. White, F. M. Ralph und K. A. Prather (2014). “Chemical Properties of Insoluble Precipitation Residue Particles”. *Journal of Aerosol Science* 76, S. 13–27. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2014.05.005.
- Crutzen, P. J. (1976). “The Possible Importance of CSO for the Sulfate Layer of the Stratosphere”. *Geophys. Res. Lett.* 3.2, S. 73–76. DOI: 10.1029/GL003i002p00073.
- Cui, J., S. Pandey Deolal, M. Sprenger, S. Henne, J. Staehelin, M. Steinbacher und P. Nédélec (2011). “Free Tropospheric Ozone Changes over Europe as Observed at Jungfraujoch (1990–2008): An Analysis Based on Backward Trajectories”. *J. Geophys. Res.* 116.D10, S. D10304. DOI: 10.1029/2010JD015154.
- Curtius, J. (2006). “Nucleation of Atmospheric Aerosol Particles”. *Comptes Rendus Physique* 7.9-10, S. 1027–1045. DOI: 10.1016/j.crhy.2006.10.018.

- Cziczo, D. J., P. J. DeMott, C. Brock, P. K. Hudson, B. Jesse, S. M. Kreidenweis, A. J. Prenni, J. Schreiner, D. S. Thomson und D. M. Murphy (2003). “A Method for Single Particle Mass Spectrometry of Ice Nuclei”. *Aerosol Sci. Technol.* 37.5, S. 460–470. DOI: 10.1080/02786820300976.
- Cziczo, D. J., K. D. Froyd, C. Hoose, E. J. Jensen, M. Diao, M. A. Zondlo, J. B. Smith, C. H. Twohy und D. M. Murphy (2013). “Clarifying the Dominant Sources and Mechanisms of Cirrus Cloud Formation”. *Science* 340.6138, S. 1320–1324. DOI: 10.1126/science.1234145.
- Cziczo, D. J., D. M. Murphy, P. K. Hudson und D. S. Thomson (2004). “Single Particle Measurements of the Chemical Composition of Cirrus Ice Residue during CRYSTAL-FACE: CHEMICAL COMPOSITION OF ICE RESIDUE”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 109.D4, n/a–n/a. DOI: 10.1029/2003JD004032.
- Cziczo, D. J., D. S. Thomson und D. M. Murphy (2001). “Ablation, Flux, and Atmospheric Implications of Meteors Inferred from Stratospheric Aerosol”. *Science* 291.5509, S. 1772–1775. DOI: 10.1126/science.1057737.
- Cziczo, D. J., L. Ladino, Y. Boose, Z. A. Kanji, P. Kupiszewski, S. Lance, S. Mertes und H. Wex (2017). “Measurements of Ice Nucleating Particles and Ice Residuals”. *Meteorological Monographs* 58, S. 8.1–8.13. DOI: 10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-16-0008.1.
- Cziczo, D. J., O. Stetzer, A. Worringen, M. Ebert, S. Weinbruch, M. Kamphus, S. J. Gallavardin, J. Curtius, S. Borrmann, K. D. Froyd, S. Mertes, O. Möhler und U. Lohmann (2009). “Inadvertent Climate Modification Due to Anthropogenic Lead”. *Nature Geosci* 2.5, S. 333–336. DOI: 10.1038/ngeo499.
- Cziczo, D. J., D. S. Thomson, T. L. Thompson, P. J. DeMott und D. M. Murphy (2006). “Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry (PALMS) Studies of Ice Nuclei and Other Low Number Density Particles”. *Int. J. Mass Spectrom.* 258.1-3, S. 21–29. DOI: 10.1016/j.ijms.2006.05.013.
- DWD (2021). *Stickoxide (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>)*. URL: [https://www.dwd.de/DE/forschung/atmosphaerenbeob/zusammensetzung\\_atmosphaere/spurengase/inh\\_nav/nox.html](https://www.dwd.de/DE/forschung/atmosphaerenbeob/zusammensetzung_atmosphaere/spurengase/inh_nav/nox.html) (besucht am 02.12.2021).
- Dall’Osto, M. und R. M. Harrison (2012). “Urban Organic Aerosols Measured by Single Particle Mass Spectrometry in the Megacity of London”. *Atmos. Chem. Phys.* 12.9, S. 4127–4142. DOI: 10.5194/acp-12-4127-2012.

- Dall'Osto, M., R. M. Harrison, H. Coe, P. I. Williams und J. D. Allan (2009). "Real Time Chemical Characterization of Local and Regional Nitrate Aerosols". *Atmos. Chem. Phys.* 9.11, S. 3709–3720. DOI: 10.5194/acp-9-3709-2009.
- Dall'Osto, M., X. Querol, F. Amato, A. Karanasiou, F. Lucarelli, S. Nava, G. Calzolai und M. Chiari (2013). "Hourly Elemental Concentrations in PM 2.5 Aerosols Sampled Simultaneously at Urban Background and Road Site during SAPUSS – Diurnal Variations and PMF Receptor Modelling". *Atmos. Chem. Phys.* 13.8, S. 4375–4392. DOI: 10.5194/acp-13-4375-2013.
- Dall'Osto, M., D. C. S. Beddows, E. J. McGillicuddy, J. K. Esser-Gietl, R. M. Harrison und J. C. Wenger (2016). "On the Simultaneous Deployment of Two Single-Particle Mass Spectrometers Atan Urban Background and a Roadside Site during SAPUSS". *Atmos. Chem. Phys.* 16.15, S. 9693–9710. DOI: 10.5194/acp-16-9693-2016.
- Dall'Osto, M., R. M. Harrison, D. C. S. Beddows, E. J. Freney, M. R. Heal und R. J. Donovan (2006). "Single-Particle Detection Efficiencies of Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry during the North Atlantic Marine Boundary Layer Experiment". *Environ. Sci. Technol.* 40.16, S. 5029–5035. DOI: 10.1021/es050951i.
- Dall'Osto, M., R. M. Harrison, E. J. Highwood, C. O'Dowd, D. Ceburnis, X. Querol und E. P. Achterberg (2010). "Variation of the Mixing State of Saharan Dust Particles with Atmospheric Transport". *Atmos. Environ.* 44.26, S. 3135–3146. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.05.030.
- DeCarlo, P. F., J. G. Slowik, D. R. Worsnop, P. Davidovits und J. L. Jimenez (2004). "Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory". *Aerosol Sci. Technol.* 38.12, S. 1185–1205. DOI: 10.1080/027868290903907.
- DeMott, P. J., D. J. Cziczo, A. J. Prenni, D. M. Murphy, S. M. Kreidenweis, D. S. Thomson, R. Borys und D. C. Rogers (2003a). "Measurements of the Concentration and Composition of Nuclei for Cirrus Formation". *Proc Natl Acad Sci USA* 100.25, S. 14655–14660. DOI: 10.1073/pnas.2532677100.
- DeMott, P. J., A. J. Prenni, X. Liu, S. M. Kreidenweis, M. D. Petters, C. H. Twohy, M. S. Richardson, T. Eidhammer und D. C. Rogers (2010). "Predicting Global Atmospheric Ice Nuclei Distributions and Their Impacts on Climate". *Proc Natl Acad Sci USA* 107.25, S. 11217–11222. DOI: 10.1073/pnas.0910818107.
- DeMott, P. J., T. C. J. Hill, C. S. McCluskey, K. A. Prather, D. B. Collins, R. C. Sullivan, M. J. Ruppel, R. H. Mason, V. E. Irish, T. Lee, C. Y. Hwang, T. S. Rhee, J. R. Snider, G. R. McMeeking, S. Dhaniyala, E. R. Lewis, J. J. B. Wentzell,

- J. Abbatt, C. Lee, C. M. Sultana, A. P. Ault, J. L. Axson, M. Diaz Martinez, I. Venero, G. Santos-Figueroa, M. D. Stokes, G. B. Deane, O. L. Mayol-Bracero, V. H. Grassian, T. H. Bertram, A. K. Bertram, B. F. Moffett und G. D. Franc (2016). “Sea Spray Aerosol as a Unique Source of Ice Nucleating Particles”. *Proc Natl Acad Sci USA* 113.21, S. 5797–5803. DOI: 10.1073/pnas.1514034112.
- DeMott, P. J., K. Sassen, M. R. Poellot, D. Baumgardner, D. C. Rogers, S. D. Brooks, A. J. Prenni und S. M. Kreidenweis (2003b). “African Dust Aerosols as Atmospheric Ice Nuclei: AFRICAN DUST AEROSOLS AS ICE NUCLEI”. *Geophys. Res. Lett.* 30.14. DOI: 10.1029/2003GL017410.
- Derwent, R. G., W. J. Collins, M. E. Jenkin, C. E. Johnson und D. S. Stevenson (2003). “The Global Distribution of Secondary Particulate Matter in a 3-D Lagrangian Chemistry Transport Model”. *Journal of Atmospheric Chemistry* 44.1, S. 57–95. DOI: 10.1023/A:1022139814102.
- Després, V., J. Huffman, S. M. Burrows, C. Hoose, A. Safatov, G. Buryak, J. Fröhlich-Nowoisky, W. Elbert, M. Andreae, U. Pöschl und R. Jaenicke (2012). “Primary Biological Aerosol Particles in the Atmosphere: A Review”. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 64.1, S. 15598. DOI: 10.3402/tellusb.v64i0.15598.
- Dey, S. und G. C. Dhal (2019). “Materials Progress in the Control of CO and CO<sub>2</sub> Emission at Ambient Conditions: An Overview”. *Materials Science for Energy Technologies* 2.3, S. 607–623. DOI: 10.1016/j.mset.2019.06.004.
- Draxler, R. R. und G. D. Hess (1998). “An Overview of the HYSPLIT\_4 Modelling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition”. *Aust. Meteorol. Mag.* 47.47, S. 295–308.
- Drewnick, F. (2000). “Entwicklung und Charakterisierung eines Laser-massenspektrometrischen Verfahrens: Ein Beitrag zur Aerosolanalytik”. Diss. Universität Hohenheim.
- Drewnick, F., S. S. Hings, P. DeCarlo, J. T. Jayne, M. Gonin, K. Fuhrer, S. Weimer, J. L. Jimenez, K. L. Demerjian, S. Borrmann und D. R. Worsnop (2005). “A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument Description and First Field Deployment”. *Aerosol Sci. Technol.* 39.7, S. 637–658. DOI: 10.1080/02786820500182040.
- Dusek, U., G. P. Reischl und R. Hitzenberger (2006). “CCN Activation of Pure and Coated Carbon Black Particles”. *Environ. Sci. Technol.* 40.4, S. 1223–1230. DOI: 10.1021/es0503478.

- Eriksen Hammer, S., S. Mertes, J. Schneider, M. Ebert, K. Kandler und S. Weinbruch (2018). "Composition of Ice Particle Residuals in Mixed-Phase Clouds at Jungfraujoch (Switzerland): Enrichment and Depletion of Particle Groups Relative to Total Aerosol". *Atmos. Chem. Phys.* 18.19, S. 13987–14003. DOI: 10.5194/acp-18-13987-2018.
- Esri (2009). "Imagery"[Basemap]. Scale Not Given. "World Imagery Map". Source Reference (Attribution): Esri, Maxar, Earthstar Geographics, USDA FSA, USGS, Aerogrid, IGN, IGP, and the GIS User Community. The Imagery Map Is the Intellectual Property of Esri and Are Used under License. Copyright Esri. All Rights Reserved. For More Information about Esri Software, Please Visit [Www.Esri.Com](http://www.Esri.Com). URL: <https://www.arcgis.com/home/item.html?id=10df2279f9684e4a9f6a7f08febac2a9> (besucht am 06.03.2021).
- Farrington, R. J., P. J. Connolly, G. Lloyd, K. N. Bower, M. J. Flynn, M. W. Gallagher, P. R. Field, C. Dearden und T. W. Choularton (2016). "Comparing Model and Measured Ice Crystal Concentrations in Orographic Clouds during the INUPIAQ Campaign". *Atmos. Chem. Phys.* 16.8, S. 4945–4966. DOI: 10.5194/acp-16-4945-2016.
- Ferge, T., E. Karg, A. Schröppel, K. R. Coffee, H. J. Tobias, M. Frank, E. E. Gard und R. Zimmermann (2006). "Fast Determination of the Relative Elemental and Organic Carbon Content of Aerosol Samples by On-Line Single-Particle Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry". *Environ. Sci. Technol.* 40.10, S. 3327–3335. DOI: 10.1021/es050799k.
- Formenti, P. (2003). "Chemical Composition of Mineral Dust Aerosol during the Saharan Dust Experiment (SHADE) Airborne Campaign in the Cape Verde Region, September 2000". *J. Geophys. Res.* 108.D18, S. 8576. DOI: 10.1029/2002JD002648.
- Frank, F. (2017). "Charakterisierung des Eiskeimzählers FINCH". Diss. Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main. URL: <http://publikationen.uni-frankfurt.de/frontdoor/index/index/docId/45393> (besucht am 16.01.2020).
- Freutel, F. (2013). "Einzelpartikel- und Ensemblemessungen mit dem Aerosolmassenspektrometer (AMS): Untersuchungen zu Quellen und chemischer Prozessierung von Aerosolpartikeln im Submikrometerbereich". Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz. DOI: 10.25358/OPENSOURCE-4367.
- Fröhlich-Nowoisky, J., T. C. J. Hill, B. G. Pummer, P. Yordanova, G. D. Franc und U. Pöschl (2015). "Ice Nucleation Activity in the Widespread Soil Fungus <i>Mortierella Alpina</i>". *Biogeosciences* 12.4, S. 1057–1071. DOI: 10.5194/bg-12-1057-2015.

- Fröhlich, R., M. J. Cubison, J. G. Slowik, N. Bukowiecki, F. Canonaco, P. L. Croteau, M. Gysel, S. Henne, E. Herrmann, J. T. Jayne, M. Steinbacher, D. R. Worsnop, U. Baltensperger und A. S. H. Prévôt (2015). “Fourteen Months of On-Line Measurements of the Non-Refractory Submicron Aerosol at the Jungfraujoch (3580 m a.s.l.) – Chemical Composition, Origins and Organic Aerosol Sources”. *Atmos. Chem. Phys.* 15.19, S. 11373–11398. DOI: 10.5194/acp-15-11373-2015.
- Froyd, K. D., S. M. Murphy, D. M. Murphy, J. A. de Gouw, N. C. Eddingsaas und P. O. Wennberg (2010). “Contribution of Isoprene-Derived Organosulfates to Free Tropospheric Aerosol Mass”. *Proc Natl Acad Sci USA* 107.50, S. 21360–21365. DOI: 10.1073/pnas.1012561107.
- Fukuta, N. und T. Takahashi (1999). “The Growth of Atmospheric Ice Crystals: A Summary of Findings in Vertical Supercooled Cloud Tunnel Studies”. *J. Atmos. Sci.* 56.12, S. 1963–1979. DOI: 10.1175/1520-0469(1999)056<1963:TGOAIC>2.0.CO;2.
- Gaie-Levrel, F., S. Perrier, E. Perraudin, C. Stoll, N. Grand und M. Schwell (2012). “Development and Characterization of a Single Particle Laser Ablation Mass Spectrometer (SPLAM) for Organic Aerosol Studies”. *Atmos. Meas. Tech.* 5.1, S. 225–241. DOI: 10.5194/amt-5-225-2012.
- Gallavardin, S., U. Lohmann und D. Cziczo (2008). “Analysis and Differentiation of Mineral Dust by Single Particle Laser Mass Spectrometry”. *Int. J. Mass Spectrom.* 274.1-3, S. 56–63. DOI: 10.1016/j.ijms.2008.04.031.
- Gard, E. E., M. J. Kleeman, D. S. Gross, L. S. Hughes, J. O. Allen, B. D. Morrical, D. P. Fergenson, T. Dienes, M. E. Gälli, R. J. Johnson, G. R. Cass und K. A. Prather (1998). “Direct Observation of Heterogeneous Chemistry in the Atmosphere”. *Science* 279.5354, S. 1184–1187. DOI: 10.1126/science.279.5354.1184.
- Garimella, S., T. B. Kristensen, K. Ignatius, A. Welti, J. Voigtländer, G. R. Kulkarni, F. Sagan, G. L. Kok, J. Dorsey, L. Nichman, D. A. Rothenberg, M. Rösch, A. C. R. Kirchgäßner, R. Ladkin, H. Wex, T. W. Wilson, L. A. Ladino, J. P. D. Abbatt, O. Stetzer, U. Lohmann, F. Stratmann und D. J. Cziczo (2016). “The SPectrometer for Ice Nuclei (SPIN): An Instrument to Investigate Ice Nucleation”. *Atmos. Meas. Tech.* 9.7, S. 2781–2795. DOI: 10.5194/amt-9-2781-2016.
- Gemayel, R., S. Hellebust, B. Temime-Roussel, N. Hayeck, J. T. Van Elteren, H. Wortham und S. Gligorovski (2016). “The Performance and the Characterization of Laser Ablation Aerosol Particle Time-of-Flight Mass Spectrometry (LAAP-ToF-MS)”. *Atmos. Meas. Tech.* 9.4, S. 1947–1959. DOI: 10.5194/amt-9-1947-2016.

- Gettelman, A., X. Liu, D. Barahona, U. Lohmann und C. Chen (2012). “Climate Impacts of Ice Nucleation”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 117.D20. DOI: 10.1029/2012JD017950.
- Giorio, C., A. Tapparo, M. Dall’Osto, R. M. Harrison, D. C. Beddows, C. Di Marco und E. Nemitz (2012). “Comparison of Three Techniques for Analysis of Data from an Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer”. *Atmos. Environ.* 61, S. 316–326. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.07.054.
- Gorbunov, B, A Baklanov, N Kakutkina, H. Windsor und R Toumi (2001). “Ice Nucleation on Soot Particles”. *Journal of Aerosol Science* 32.2, S. 199–215. DOI: 10.1016/S0021-8502(00)00077-X.
- Grawe, S., S. Augustin-Bauditz, H.-C. Clemen, M. Ebert, S. Eriksen Hammer, J. Lubitz, N. Reicher, Y. Rudich, J. Schneider, R. Staacke, F. Stratmann, A. Welti und H. Wex (2018). “Coal Fly Ash: Linking Immersion Freezing Behavior and Physicochemical Particle Properties”. *Atmos. Chem. Phys.* 18.19, S. 13903–13923. DOI: 10.5194/acp-18-13903-2018.
- Griffiths, A. D., F. Conen, E. Weingartner, L. Zimmermann, S. D. Chambers, A. G. Williams und M. Steinbacher (2014). “Surface-to-Mountaintop Transport Characterised by Radon Observations at the Jungfraujoeh”. *Atmos. Chem. Phys.* 14.23, S. 12763–12779. DOI: 10.5194/acp-14-12763-2014.
- Gunsch, M. J., R. M. Kirpes, K. R. Kolesar, T. E. Barrett, S. China, R. J. Sheesley, A. Laskin, A. Wiedensohler, T. Tuch und K. A. Pratt (2017). “Contributions of Transported Prudhoe Bay Oil Field Emissions to the Aerosol Population in Utqiagvik, Alaska”. *Atmos. Chem. Phys.* 17.17, S. 10879–10892. DOI: 10.5194/acp-17-10879-2017.
- Gunsch, M. J., N. W. May, M. Wen, C. L. H. Bottenus, D. J. Gardner, T. M. VanReken, S. B. Bertman, P. K. Hopke, A. P. Ault und K. A. Pratt (2018). “Ubiquitous Influence of Wildfire Emissions and Secondary Organic Aerosol on Summertime Atmospheric Aerosol in the Forested Great Lakes Region”. *Atmos. Chem. Phys.* 18.5, S. 3701–3715. DOI: 10.5194/acp-18-3701-2018.
- Gute, E., L. Lacher, Z. A. Kanji, R. Kohl, J. Curtius, D. Weber, H. Bingemer, H.-C. Clemen, J. Schneider, M. Gysel-Beer, S. T. Ferguson und J. P. D. Abbatt (2019). “Field Evaluation of a Portable Fine Particle Concentrator (PFPC) for Ice Nucleating Particle Measurements”. *Aerosol Sci. Technol.* 53.9, S. 1067–1078. DOI: 10.1080/02786826.2019.1626346.
- Hallett, J. und S. C. Mossop (1974). “Production of Secondary Ice Particles during the Riming Process”. *Nature* 249.5452, S. 26–28. DOI: 10.1038/249026a0.

- Hallett, J. und C. P. R. Saunders (1979). “Charge Separation Associated with Secondary Ice Crystal Production”. *J. Atmos. Sci.* 36.11, S. 2230–2235. DOI: 10.1175/1520-0469(1979)036<2230:CSAWSI>2.0.CO;2.
- Hammer, E., N. Bukowiecki, M. Gysel, Z. Jurányi, C. R. Hoyle, R. Vogt, U. Baltensperger und E. Weingartner (2014). “Investigation of the Effective Peak Supersaturation for Liquid-Phase Clouds at the High-Alpine Site Jungfraujoch, Switzerland (3580 m a.s.l.)” *Atmos. Chem. Phys.* 14.2, S. 1123–1139. DOI: 10.5194/acp-14-1123-2014.
- Harris, E., B. Sinha, D. van Pinxteren, A. Tilgner, K. W. Fomba, J. Schneider, A. Roth, T. Gnauk, B. Fahlbusch, S. Mertes, T. Lee, J. Collett, S. Foley, S. Borrmann, P. Hoppe und H. Herrmann (2013). “Enhanced Role of Transition Metal Ion Catalysis During In-Cloud Oxidation of SO<sub>2</sub>”. *Science* 340.6133, S. 727–730. DOI: 10.1126/science.1230911.
- Harrison, A. D., T. F. Whale, M. A. Carpenter, M. A. Holden, L. Neve, D. O’Sullivan, J. Vergara Temprado und B. J. Murray (2016). “Not All Feldspars Are Equal: A Survey of Ice Nucleating Properties across the Feldspar Group of Minerals”. *Atmos. Chem. Phys.* 16.17, S. 10927–10940. DOI: 10.5194/acp-16-10927-2016.
- Hatch, L. E., K. A. Pratt, J. A. Huffman, J. L. Jimenez und K. A. Prather (2014). “Impacts of Aerosol Aging on Laser Desorption/Ionization in Single-Particle Mass Spectrometers”. *Aerosol Sci. Technol.* 48.10, S. 1050–1058. DOI: 10.1080/02786826.2014.955907.
- Hattori, S., K. Kamezaki und N. Yoshida (2020). “Constraining the Atmospheric OCS Budget from Sulfur Isotopes”. *Proc Natl Acad Sci USA* 117.34, S. 20447–20452. DOI: 10.1073/pnas.2007260117.
- Hayden, K. L., A. M. Macdonald, W. Gong, D. Toom-Saunty, K. G. Anlauf, A. Leithead, S.-M. Li, W. R. Leitch und K. Noone (2008). “Cloud Processing of Nitrate”. *J. Geophys. Res.* 113.D18, S. D18201. DOI: 10.1029/2007JD009732.
- He, C., J. Li, Z. Ma, J. Tan und L. Zhao (2015). “High NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> Emissions Downstream of the Catalytic Diesel Particulate Filter: An Influencing Factor Study”. *Journal of Environmental Sciences* 35, S. 55–61. DOI: 10.1016/j.jes.2015.02.009.
- He, Q., N. Bluvshstein, L. Segev, D. Meidan, J. M. Flores, S. S. Brown, W. Brune und Y. Rudich (2018). “Evolution of the Complex Refractive Index of Secondary Organic Aerosols during Atmospheric Aging”. *Environ. Sci. Technol.* 52.6, S. 3456–3465. DOI: 10.1021/acs.est.7b05742.

- Healy, R. M., S. Hellebust, I. Kourtchev, A. Allanic, I. P. O'Connor, J. M. Bell, D. A. Healy, J. R. Sodeau und J. C. Wenger (2010). "Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Cork Harbour, Ireland Using a Combination of Single Particle Mass Spectrometry and Quantitative Semi-Continuous Measurements". *Atmos. Chem. Phys.* 10.19, S. 9593–9613. DOI: 10.5194/acp-10-9593-2010.
- Healy, R. M., I. P. O'Connor, S. Hellebust, A. Allanic, J. R. Sodeau und J. C. Wenger (2009). "Characterisation of Single Particles from In-Port Ship Emissions". *Atmos. Environ.* 43.40, S. 6408–6414. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.07.039.
- Henneberger, J., J. P. Fugal, O. Stetzer und U. Lohmann (2013). "HOLIMO II: A Digital Holographic Instrument for Ground-Based in Situ Observations of Microphysical Properties of Mixed-Phase Clouds". *Atmos. Meas. Tech.* 6.11, S. 2975–2987. DOI: 10.5194/amt-6-2975-2013.
- Hennigan, C. J., A. P. Sullivan, J. L. Collett und A. L. Robinson (2010). "Levoglucosan Stability in Biomass Burning Particles Exposed to Hydroxyl Radicals: LEVOGLUCOSAN STABILITY IN AEROSOL". *Geophys. Res. Lett.* 37.9, n/a–n/a. DOI: 10.1029/2010GL043088.
- Henning, S., S. Bojinski, K. Diehl, S. Ghan, S. Nyeki, E. Weingartner, S. Wurzler und U. Baltensperger (2004). "Aerosol Partitioning in Natural Mixed-Phase Clouds: AEROSOL PARTITIONING". *Geophys. Res. Lett.* 31.6, n/a–n/a. DOI: 10.1029/2003GL019025.
- Herrmann, E., E. Weingartner, S. Henne, L. Vuilleumier, N. Bukowiecki, M. Steinbacher, F. Conen, M. Collaud Coen, E. Hammer, Z. Jurányi, U. Baltensperger und M. Gysel (2015). "Analysis of Long-term Aerosol Size Distribution Data from Jungfraujoch with Emphasis on Free Tropospheric Conditions, Cloud Influence, and Air Mass Transport". *J. Geophys. Res. Atmos.* 120.18, S. 9459–9480. DOI: 10.1002/2015JD023660.
- Heymsfield, A. J., M. Krämer, A. Luebke, P. Brown, D. J. Cziczo, C. Franklin, P. Lawson, U. Lohmann, G. McFarquhar, Z. Ulanowski und K. Van Tricht (2017). "Cirrus Clouds". *Meteorological Monographs* 58, S. 2.1–2.26. DOI: 10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-16-0010.1.
- Heymsfield, A. J. und L. M. Miloshevich (1993). "Homogeneous Ice Nucleation and Supercooled Liquid Water in Orographic Wave Clouds". *J. Atmos. Sci.* 50.15, S. 2335–2353. DOI: 10.1175/1520-0469(1993)050<2335:HINASL>2.0.CO;2.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. Second. Hoboken, NJ: Wiley.

- Hings, S. S. (2007). “Characterisation and Field Deployment of a Novel Quantitative Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS)”. Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz. DOI: 10.25358/OPENSOURCE-3333.
- Hinz, K.-P., E. Gelhausen, K.-C. Schäfer, Z. Takats und B. Spengler (2011). “Characterization of Surgical Aerosols by the Compact Single-Particle Mass Spectrometer LAMPAS 3”. *Anal. Bioanal. Chem.* 401.10, S. 3165–3172. DOI: 10.1007/s00216-011-5465-6.
- Hinz, K. P., M. Greweling, F. Drews und B. Spengler (1999). “Data Processing in On-Line Laser Mass Spectrometry of Inorganic, Organic, or Biological Airborne Particles”. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 10.7, S. 648–660. DOI: 10.1016/S1044-0305(99)00028-8.
- Hiranuma, N., K. Adachi, D. M. Bell, F. Belosi, H. Beydoun, B. Bhaduri, H. Bingenmer, C. Budke, H.-C. Clemen, F. Conen, K. M. Cory, J. Curtius, P. J. DeMott, O. Eppers, S. Grawe, S. Hartmann, N. Hoffmann, K. Höhler, E. Jantsch, A. Kiselev, T. Koop, G. Kulkarni, A. Mayer, M. Murakami, B. J. Murray, A. Nicosia, M. D. Petters, M. Piazza, M. Polen, N. Reicher, Y. Rudich, A. Saito, G. Santachiara, T. Schiebel, G. P. Schill, J. Schneider, L. Segev, E. Stopelli, R. C. Sullivan, K. Suski, M. Szakáll, T. Tajiri, H. Taylor, Y. Tobo, R. Ullrich, D. Weber, H. Wex, T. F. Whale, C. L. Whiteside, K. Yamashita, A. Zelenyuk und O. Möhler (2019). “A Comprehensive Characterization of Ice Nucleation by Three Different Types of Cellulose Particles Immersed in Water”. *Atmos. Chem. Phys.* 19.7, S. 4823–4849. DOI: 10.5194/acp-19-4823-2019.
- Hiranuma, N., O. Möhler, G. Kulkarni, M. Schnaiter, S. Vogt, P. Vochezer, E. Järvinen, R. Wagner, D. M. Bell, J. Wilson, A. Zelenyuk und D. J. Cziczo (2016). “Development and Characterization of an Ice-Selecting Pumped Counterflow Virtual Impactor (IS-PCVI) to Study Ice Crystal Residuals”. *Atmos. Meas. Tech.* 9.8, S. 3817–3836. DOI: 10.5194/amt-9-3817-2016.
- Hock, N., J. Schneider, S. Borrmann, A. Römpp, G. Moortgat, T. Franze, C. Schauer, U. Pöschl, C. Plass-Dülmer und H. Berresheim (2008). “Rural Continental Aerosol Properties and Processes Observed during the Hohenpeissenberg Aerosol Characterization Experiment (HAZE2002)”. *Atmos. Chem. Phys.* 8.3, S. 603–623. DOI: 10.5194/acp-8-603-2008.
- Hoose, C, J. E. Kristjánsson und S. M. Burrows (2010). “How Important Is Biological Ice Nucleation in Clouds on a Global Scale?” *Environ. Res. Lett.* 5.2, S. 024009. DOI: 10.1088/1748-9326/5/2/024009.

- Hoose, C. und O. Möhler (2012). “Heterogeneous Ice Nucleation on Atmospheric Aerosols: A Review of Results from Laboratory Experiments”. *Atmos. Chem. Phys.* 12.20, S. 9817–9854. DOI: 10.5194/acp-12-9817-2012.
- Hudson, P. K., D. M. Murphy, D. J. Cziczo, D. S. Thomson, J. A. de Gouw, C. Warneke, J. Holloway, H.-J. Jost und G. Hübler (2004). “Biomass-Burning Particle Measurements: Characteristic Composition and Chemical Processing: BIOMASS-BURNING PARTICLE MEASUREMENTS”. *J. Geophys. Res.* 109.D23. DOI: 10.1029/2003JD004398.
- Huffman, J. A., J. T. Jayne, F. Drewnick, A. C. Aiken, T. Onasch, D. R. Worsnop und J. L. Jimenez (2005). “Design, Modeling, Optimization, and Experimental Tests of a Particle Beam Width Probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer”. *Aerosol Sci. Technol.* 39.12, S. 1143–1163. DOI: 10.1080/02786820500423782.
- Hünig, A., O. Appel, A. Dragoneas, S. Molleker, H.-C. Clemen, F. Helleis, T. Klimach, F. Köllner, T. Böttger, F. Drewnick, J. Schneider und S. Borrmann (2021). “Design, Characterization, and First Field Deployment of a Novel Aircraft-Based Aerosol Mass Spectrometer Combining the Laser Ablation and Flash Vaporization Techniques”. DOI: 10.5194/amt-2021-271.
- Hwang, T.-H., S.-H. Kim, S. H. Kim und D. Lee (2015). “Reducing Particle Loss in a Critical Orifice and an Aerodynamic Lens for Focusing Aerosol Particles in a Wide Size Range of 30 Nm — 10 Mm”. *Journal of Mechanical Science and Technology* 29.1, S. 317–323. DOI: 10.1007/s12206-014-1238-4.
- Jaenicke, R., S. Matthias-Maser und S. Gruber (2007). “Omnipresence of Biological Material in the Atmosphere”. *Environ. Chem.* 4.4, S. 217. DOI: 10.1071/EN07021.
- Jahn, L. G., M. J. Polen, L. G. Jahl, T. A. Brubaker, J. Somers und R. C. Sullivan (2020). “Biomass Combustion Produces Ice-Active Minerals in Biomass-Burning Aerosol and Bottom Ash”. *Proc Natl Acad Sci USA* 117.36, S. 21928–21937. DOI: 10.1073/pnas.1922128117.
- Jimenez, J. L. (2003). “New Particle Formation from Photooxidation of Diiodomethane ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ )”. *J. Geophys. Res.* 108.D10, S. 4318. DOI: 10.1029/2002JD002452.
- Jost, A., M. Szakáll, K. Diehl, S. K. Mitra und S. Borrmann (2017). “Chemistry of Riming: The Retention of Organic and Inorganic Atmospheric Trace Constituents”. *Atmos. Chem. Phys.* 17.16, S. 9717–9732. DOI: 10.5194/acp-17-9717-2017.
- Kamphus, M., M. Ettner-Mahl, M. Brands, J. Curtius, F. Drewnick und S. Borrmann (2008). “Comparison of Two Aerodynamic Lenses as an Inlet for a Single Particle

- Laser Ablation Mass Spectrometer”. *Aerosol Sci. Technol.* 42.11, S. 970–980. DOI: 10.1080/02786820802372158.
- Kamphus, M., M. Ettner-Mahl, T. Klimach, F. Drewnick, L. Keller, D. J. Cziczo, S. Mertes, S. Borrmann und J. Curtius (2010). “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)”. *Atmos. Chem. Phys.* 10.16, S. 8077–8095. DOI: 10.5194/acp-10-8077-2010.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou und J. Wilson (2005). “Organic Aerosol and Global Climate Modelling: A Review”. *Atmos. Chem. Phys.* 5.4, S. 1053–1123. DOI: 10.5194/acp-5-1053-2005.
- Kanji, Z. A., L. A. Ladino, H. Wex, Y. Boose, M. Burkert-Kohn, D. J. Cziczo und M. Krämer (2017). “Overview of Ice Nucleating Particles”. *Meteorological Monographs* 58, S. 1.1–1.33. DOI: 10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-16-0006.1.
- Kanji, Z. A., A. Welti, J. C. Corbin und A. A. Mensah (2020). “Black Carbon Particles Do Not Matter for Immersion Mode Ice Nucleation”. *Geophys. Res. Lett.* 47.11. DOI: 10.1029/2019GL086764.
- Karlsson, L., R. Krejci, M. Koike, K. Ebell und P. Zieger (2021). “A Long-Term Study of Cloud Residuals from Low-Level Arctic Clouds”. *Atmos. Chem. Phys.* 21.11, S. 8933–8959. DOI: 10.5194/acp-21-8933-2021.
- Klimach, T. (2012). “Chemische Zusammensetzung der Aerosole : Design und Datenauswertung eines Einzelpartikel-Laserablationsmassenspektrometers”. Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz. URL: [https://publications.ub.uni-mainz.de/theses/frontdoor.php?source\\_opus=3354](https://publications.ub.uni-mainz.de/theses/frontdoor.php?source_opus=3354) (besucht am 30.10.2019).
- Kolaitis, L. N., F. J. Bruynseels, R. E. Van Grieken und M. O. Andreae (1989). “Determination of Methanesulfonic Acid and Non-Sea-Salt Sulfate in Single Marine Aerosol Particles”. *Environ. Sci. Technol.* 23.2, S. 236–240. DOI: 10.1021/es00179a018.
- Köllner, F. (2020). “Aerosol particles in the summertime arctic lower troposphere: chemical composition, sources, and formation”. Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz. URL: [https://publications.ub.uni-mainz.de/theses/frontdoor.php?source\\_opus=100003352&la=de](https://publications.ub.uni-mainz.de/theses/frontdoor.php?source_opus=100003352&la=de).

- Köllner, F., J. Schneider, M. D. Willis, T. Klimach, F. Helleis, H. Bozem, D. Kunkel, P. Hoor, J. Burkart, W. R. Leaitch, A. A. Aliabadi, J. P. D. Abbatt, A. B. Herber und S. Borrmann (2017). “Particulate Trimethylamine in the Summertime Canadian High Arctic Lower Troposphere”. *Atmos. Chem. Phys.* 17.22, S. 13747–13766. DOI: 10.5194/acp-17-13747-2017.
- Korolev, A., I. Heckman, M. Wolde, A. S. Ackerman, A. M. Fridlind, L. A. Ladino, R. P. Lawson, J. Milbrandt und E. Williams (2020). “A New Look at the Environmental Conditions Favorable to Secondary Ice Production”. *Atmos. Chem. Phys.* 20.3, S. 1391–1429. DOI: 10.5194/acp-20-1391-2020.
- Korolev, A. und T. Leisner (2020). “Review of Experimental Studies of Secondary Ice Production”. *Atmos. Chem. Phys.* 20.20, S. 11767–11797. DOI: 10.5194/acp-20-11767-2020.
- Kraus, H. (2004). *Die Atmosphäre der Erde: eine Einführung in die Meteorologie*. 3., erw. und aktualisierte Aufl. Berlin Heidelberg: Springer.
- Kulkarni, P., P. A. Baron und K. Willeke, Hrsg. (2011). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. DOI: 10.1002/9781118001684.
- Kupiszewski, P., E. Weingartner, P. Vochezer, M. Schnaiter, A. Bigi, M. Gysel, B. Rosati, E. Toprak, S. Mertes und U. Baltensperger (2015). “The Ice Selective Inlet: A Novel Technique for Exclusive Extraction of Pristine Ice Crystals in Mixed-Phase Clouds”. *Atmos. Meas. Tech.* 8.8, S. 3087–3106. DOI: 10.5194/amt-8-3087-2015.
- Laboratories, M. (2018). *Definer™ 220 Series User Manual*. URL: <https://drycal.mesalabs.com/wp-content/uploads/sites/5/2015/09/Definer220-Manual-8.5x11-Rev-J.pdf> (besucht am 15.12.2021).
- Lacher, L., H.-C. Clemen, X. Shen, S. Mertes, M. Gysel-Beer, A. Moallemi, M. Steinbacher, S. Henne, H. Saathoff, O. Möhler, K. Höhler, T. Schiebel, D. Weber, J. Schrod, J. Schneider und Z. A. Kanji (2021). “Sources and Nature of Ice-Nucleating Particles in the Free Troposphere at Jungfraujoch in Winter 2017”. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, S. 1–37. DOI: 10.5194/acp-2021-415.
- Lacher, L., P. J. DeMott, E. J. T. Levin, K. J. Suski, Y. Boose, A. Zipori, E. Herrmann, N. Bukowiecki, M. Steinbacher, E. Gute, J. P. D. Abbatt, U. Lohmann und Z. A. Kanji (2018a). “Background Free-Tropospheric Ice Nucleating Particle Concentrations at Mixed-Phase Cloud Conditions”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 123.18. DOI: 10.1029/2018JD028338.

- Lacher, L., U. Lohmann, Y. Boose, A. Zipori, E. Herrmann, N. Bukowiecki, M. Steinbacher und Z. A. Kanji (2017). “The Horizontal Ice Nucleation Chamber (HINC): INP Measurements at Conditions Relevant for Mixed-Phase Clouds at the High Altitude Research Station Jungfraujoch”. *Atmos. Chem. Phys.* 17.24, S. 15199–15224. DOI: 10.5194/acp-17-15199-2017.
- Lacher, L., M. Steinbacher, N. Bukowiecki, E. Herrmann, A. Zipori und Z. A. Kanji (2018b). “Impact of Air Mass Conditions and Aerosol Properties on Ice Nucleating Particle Concentrations at the High Altitude Research Station Jungfraujoch”. *Atmosphere* 9.9, S. 363. DOI: 10.3390/atmos9090363.
- Lana, A., T. G. Bell, R. Simó, S. M. Vallina, J. Ballabrera-Poy, A. J. Kettle, J. Dachs, L. Bopp, E. S. Saltzman, J. Stefels, J. E. Johnson und P. S. Liss (2011). “An Updated Climatology of Surface Dimethylsulfide Concentrations and Emission Fluxes in the Global Ocean: UPDATED DMS CLIMATOLOGY”. *Global Biogeochem. Cycles* 25.1, n/a–n/a. DOI: 10.1029/2010GB003850.
- Lance, S., C. A. Brock, D. Rogers und J. A. Gordon (2010). “Water Droplet Calibration of the Cloud Droplet Probe (CDP) and in-Flight Performance in Liquid, Ice and Mixed-Phase Clouds during ARCPAC”. *Atmos. Meas. Tech.* 3.6, S. 1683–1706. DOI: 10.5194/amt-3-1683-2010.
- Lance, S. (2012). “Coincidence Errors in a Cloud Droplet Probe (CDP) and a Cloud and Aerosol Spectrometer (CAS), and the Improved Performance of a Modified CDP”. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 29.10, S. 1532–1541. DOI: 10.1175/JTECH-D-11-00208.1.
- Laskin, A., M. J. Iedema, A. Ichkovich, E. R. Graber, I. Taraniuk und Y. Rudich (2005). “Direct Observation of Completely Processed Calcium Carbonate Dust Particles”. *Faraday Discuss.* 130, S. 453. DOI: 10.1039/b417366j.
- Lauber, A., A. Kiselev, T. Pander, P. Handmann und T. Leisner (2018). “Secondary Ice Formation during Freezing of Levitated Droplets”. *J. Atmos. Sci.* 75.8, S. 2815–2826. DOI: 10.1175/JAS-D-18-0052.1.
- Leaith, W. R., S. Sharma, L. Huang, D. Toom-Sauntry, A. Chivulescu, A. M. Macdonald, K. von Salzen, J. R. Pierce, A. K. Bertram, J. C. Schroder, N. C. Shantz, R. Y.-W. Chang und A.-L. Norman (2013). “Dimethyl Sulfide Control of the Clean Summertime Arctic Aerosol and Cloud”. *Elementa: Science of the Anthropocene* 1. Hrsg. von D. Helmig und J. Savarino, S. 000017. DOI: 10.12952/journal.elementa.000017.
- Liu, P., P. J. Ziemann, D. B. Kittelson und P. H. McMurry (1995a). “Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theory of Particle

Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions”. *Aerosol Sci. Technol.* 22.3, S. 293–313. DOI: 10.1080/02786829408959748.

Liu, P., P. J. Ziemann, D. B. Kittelson und P. H. McMurry (1995b). “Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions”. *Aerosol Sci. Technol.* 22.3, S. 314–324. DOI: 10.1080/02786829408959749.

Liu, P. S. K., R. Deng, K. A. Smith, L. R. Williams, J. T. Jayne, M. R. Canagaratna, K. Moore, T. B. Onasch, D. R. Worsnop und T. Deshler (2007). “Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer”. *Aerosol Sci. Technol.* 41.8, S. 721–733. DOI: 10.1080/02786820701422278.

Lloyd, G., T. W. Choulaton, K. N. Bower, M. W. Gallagher, P. J. Connolly, M. Flynn, R. Farrington, J. Crosier, O. Schlenker, J. Fugal und J. Henneberger (2015). “The Origins of Ice Crystals Measured in Mixed-Phase Clouds at the High-Alpine Site Jungfraujoeh”. *Atmos. Chem. Phys.* 15.22, S. 12953–12969. DOI: 10.5194/acp-15-12953-2015.

Lohmann, U., J. Henneberger, O. Henneberg, J. P. Fugal, J. Bühl und Z. A. Kanji (2016). “Persistence of Orographic Mixed-Phase Clouds: OROGRAPHIC MIXED-PHASE CLOUDS”. *Geophys. Res. Lett.* 43.19, S. 10,512–10,519. DOI: 10.1002/2016GL071036.

Mahernia, S., A. Amanlou, G. Kiaee und M. Amanlou (2015). “Determination of Hydrogen Cyanide Concentration in Mainstream Smoke of Tobacco Products by Polarography”. *J Environ Health Sci Engineer* 13.1, S. 57. DOI: 10.1186/s40201-015-0211-1.

Mahowald, N., T. D. Jickells, A. R. Baker, P. Artaxo, C. R. Benitez-Nelson, G. Bergametti, T. C. Bond, Y. Chen, D. D. Cohen, B. Herut, N. Kubilay, R. Losno, C. Luo, W. Maenhaut, K. A. McGee, G. S. Okin, R. L. Siefert und S. Tsukuda (2008). “Global Distribution of Atmospheric Phosphorus Sources, Concentrations and Deposition Rates, and Anthropogenic Impacts: GLOBAL ATMOSPHERIC PHOSPHORUS”. *Global Biogeochem. Cycles* 22.4, n/a–n/a. DOI: 10.1029/2008GB003240.

Mahrt, F., C. Marcolli, R. O. David, P. Grönquist, E. J. Barthazy Meier, U. Lohmann und Z. A. Kanji (2018). “Ice Nucleation Abilities of Soot Particles Determined with the Horizontal Ice Nucleation Chamber”. *Atmos. Chem. Phys.* 18.18, S. 13363–13392. DOI: 10.5194/acp-18-13363-2018.

- Mamyrin, B. A., V. I. Karataev, D. V. Shmikk und V. A. Zagulin (1973). “The Mass-Reflectron, a New Nonmagnetic Time-of-Flight Mass Spectrometer with High Resolution”. *Zhurnal Eksperimental'noj i Teoreticheskoy Fiziki* 64, S. 82–89. URL: [http://jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e\\_037\\_01\\_0045.pdf](http://jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_037_01_0045.pdf).
- Marcolli, C. (2014). “Deposition Nucleation Viewed as Homogeneous or Immersion Freezing in Pores and Cavities”. *Atmos. Chem. Phys.* 14.4, S. 2071–2104. DOI: 10.5194/acp-14-2071-2014.
- Mari, C., D. J. Jacob und P. Bechtold (2000). “Transport and Scavenging of Soluble Gases in a Deep Convective Cloud”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 105.D17, S. 22255–22267. DOI: 10.1029/2000JD900211.
- Marsden, N. A., R. Ullrich, O. Möhler, S. Eriksen Hammer, K. Kandler, Z. Cui, P. I. Williams, M. J. Flynn, D. Liu, J. D. Allan und H. Coe (2019). “Mineralogy and Mixing State of North African Mineral Dust by Online Single-Particle Mass Spectrometry”. *Atmos. Chem. Phys.* 19.4, S. 2259–2281. DOI: 10.5194/acp-19-2259-2019.
- Marsden, N., M. J. Flynn, J. W. Taylor, J. D. Allan und H. Coe (2016). “Evaluating the Influence of Laser Wavelength and Detection Stage Geometry on Optical Detection Efficiency in a Single-Particle Mass Spectrometer”. *Atmos. Meas. Tech.* 9.12, S. 6051–6068. DOI: 10.5194/amt-9-6051-2016.
- Matthias-Maser, S. und R. Jaenicke (1995). “The Size Distribution of Primary Biological Aerosol Particles with Radii  $> 0.2 \text{ Mm}$  in an Urban/Rural Influenced Region”. *Atmos. Res.* 39.4, S. 279–286. DOI: 10.1016/0169-8095(95)00017-8.
- Matthias-Maser, S., V. Obolkin, T. Khodzer und R. Jaenicke (2000). “Seasonal Variation of Primary Biological Aerosol Particles in the Remote Continental Region of Lake Baikal/Siberia”. *Atmos. Environ.* 34.22, S. 3805–3811. DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00139-4.
- McCluskey, C. S., P. J. DeMott, P.-L. Ma und S. M. Burrows (2019). “Numerical Representations of Marine Ice-Nucleating Particles in Remote Marine Environments Evaluated Against Observations”. *Geophys. Res. Lett.* 46.13, S. 7838–7847. DOI: 10.1029/2018GL081861.
- Meola, M., A. Lazzaro und J. Zeyer (2015). “Bacterial Composition and Survival on Sahara Dust Particles Transported to the European Alps”. *Front. Microbiol.* 6. DOI: 10.3389/fmicb.2015.01454.
- Mertes, S., F. Schröder und A. Wiedensohler (1995). “The Particle Detection Efficiency Curve of the TSI-3010 CPC as a Function of the Temperature Difference

between Saturator and Condenser”. *Aerosol Sci. Technol.* 23.2, S. 257–261. DOI: 10.1080/02786829508965310.

Mertes, S., B. Verheggen, S. Walter, P. Connolly, M. Ebert, J. Schneider, K. N. Bower, J. Cozic, S. Weinbruch, U. Baltensperger und E. Weingartner (2007). “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 Sci. Technol.* 41.9, S. 848–864. DOI: 10.1080/02786820701501881.

Middlebrook, A. M., D. M. Murphy und D. S. Thomson (1998). “Observations of Organic Material in Individual Marine Particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 103.D13, S. 16475–16483. DOI: 10.1029/97JD03719.

Miller, J. C. (1994). “History, Scope, and the Future of Laser Ablation”. *Laser Ablation: Principles and Applications*. Hrsg. von J. C. Miller. Springer Series in Materials Science. Springer Berlin Heidelberg, S. 1–10. DOI: 10.1007/978-3-642-78720-1\_1.

Moffet, R. C. und K. A. Prather (2009). “In-Situ Measurements of the Mixing State and Optical Properties of Soot with Implications for Radiative Forcing Estimates”. *Proc Natl Acad Sci USA* 106.29, S. 11872–11877. DOI: 10.1073/pnas.0900040106.

Molleker, S., F. Helleis, T. Klimach, O. Appel, H.-C. Clemen, A. Dragoneas, C. Gurk, A. Hünig, F. Köllner, F. Rubach, C. Schulz, J. Schneider und S. Borrmann (2020). “Application of an O-ring Pinch Device as a Constant-Pressure Inlet (CPI) for Airborne Sampling”. *Atmos. Meas. Tech.* 13.7, S. 3651–3660. DOI: 10.5194/amt-13-3651-2020.

Montzka, S. A., P. Calvert, B. D. Hall, J. W. Elkins, T. J. Conway, P. P. Tans und C. Sweeney (2007). “On the Global Distribution, Seasonality, and Budget of Atmospheric Carbonyl Sulfide (COS) and Some Similarities to CO<sub>2</sub>”. *J. Geophys. Res.* 112.D9, S. D09302. DOI: 10.1029/2006JD007665.

Morland, J., B. Deuber, D. G. Feist, L. Martin, S. Nyeki, N. Kämpfer, C. Mätzler, P. Jeannet und L. Vuilleumier (2006). “The STARTWAVE Atmospheric Water Database”. *Atmos. Chem. Phys.* 6.8, S. 2039–2056. DOI: 10.5194/acp-6-2039-2006.

Murphy, D. M., K. D. Froyd, J. P. Schwarz und J. C. Wilson (2014). “Observations of the Chemical Composition of Stratospheric Aerosol Particles”. *Q.J.R. Meteorol. Soc.* 140.681, S. 1269–1278. DOI: 10.1002/qj.2213.

- Murphy, D. M., A. M. Middlebrook und M. Warshawsky (2003). "Cluster Analysis of Data from the Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry (PALMS) Instrument". *Aerosol Sci. Technol.* 37.4, S. 382–391. DOI: 10.1080/02786820300971.
- Murphy, D. M., D. S. Thomson und M. J. Mahoney (1998). "In Situ Measurements of Organics, Meteoritic Material, Mercury, and Other Elements in Aerosols at 5 to 19 Kilometers". *Science* 282.5394, S. 1664–1669. DOI: 10.1126/science.282.5394.1664.
- Murphy, D. M., K. D. Froyd, H. Bian, C. A. Brock, J. E. Dibb, J. P. DiGangi, G. Diskin, M. Dollner, A. Kupc, E. M. Scheuer, G. P. Schill, B. Weinzierl, C. J. Williamson und P. Yu (2019). "The Distribution of Sea-Salt Aerosol in the Global Troposphere". *Atmos. Chem. Phys.* 19.6, S. 4093–4104. DOI: 10.5194/acp-19-4093-2019.
- Murray, B. J., D. O'Sullivan, J. D. Atkinson und M. E. Webb (2012). "Ice Nucleation by Particles Immersed in Supercooled Cloud Droplets". *Chem. Soc. Rev.* 41.19, S. 6519. DOI: 10.1039/c2cs35200a.
- NOAA-ARL (2021). *HYSPLIT Forum: Hysplitbbs.Arl.Noaa.Gov A Forum for HYSPLIT Dispersion Model Users to Communicate Questions, Problems, and Ideas for Upgrades, Etc.* URL: <https://hysplitbbs.arl.noaa.gov/viewtopic.php?f=27&t=2368&p=6840&hilit=uncertainty+distance#p6840> (besucht am 29. 11. 2021).
- NOAA-ARL (2022). *GDAS Half-Degree Archive (Sep 2007 - June 2019) - Readme File.* URL: [https://www.ready.noaa.gov/data/archives/gdas0p5/readme\\_gdas0p5\\_info.txt](https://www.ready.noaa.gov/data/archives/gdas0p5/readme_gdas0p5_info.txt) (besucht am 06. 01. 2022).
- Neubauer, K. R., M. V. Johnston und A. S. Wexler (1998). "Humidity Effects on the Mass Spectra of Single Aerosol Particles". *Atmos. Environ.* 32.14-15, S. 2521–2529. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00005-3.
- ORIEL INSTRUMENTS (1991). *Motor Mike 18012 Series Manual.* URL: <http://www.starlightphotonics.com/ebay/proddocs/Oriel-18012-Series-Motor-Mike.pdf> (besucht am 09. 12. 2019).
- O'Sullivan, D., B. J. Murray, J. F. Ross, T. F. Whale, H. C. Price, J. D. Atkinson, N. S. Umo und M. E. Webb (2015). "The Relevance of Nanoscale Biological Fragments for Ice Nucleation in Clouds". *Sci Rep* 5.1, S. 8082. DOI: 10.1038/srep08082.
- Pandey Deolal, S., S. Henne, L. Ries, S. Gilge, U. Weers, M. Steinbacher, J. Staehelin und T. Peter (2014). "Analysis of Elevated Springtime Levels of Peroxyacetyl

- Nitrate (PAN) at the High Alpine Research Sites Jungfraujoch and Zugspitze”. *Atmos. Chem. Phys.* 14.22, S. 12553–12571. DOI: 10.5194/acp-14-12553-2014.
- Paramonov, M., S. Drossaert van Dusseldorp, E. Gute, J. P. D. Abbatt, P. Heikkilä, J. Keskinen, X. Chen, K. Luoma, L. Heikkinen, L. Hao, T. Petäjä und Z. A. Kanji (2020). “Condensation/Immersion Mode Ice-Nucleating Particles in a Boreal Environment”. *Atmos. Chem. Phys.* 20.11, S. 6687–6706. DOI: 10.5194/acp-20-6687-2020.
- Parrish, D. D., M. Trainer, M. P. Buhr, B. A. Watkins und F. C. Fehsenfeld (1991). “Carbon Monoxide Concentrations and Their Relation to Concentrations of Total Reactive Oxidized Nitrogen at Two Rural U.S. Sites”. *J. Geophys. Res.* 96.D5, S. 9309. DOI: 10.1029/91JD00047.
- Peck, J., L. A. Gonzalez, L. R. Williams, W. Xu, P. L. Croteau, M. T. Timko, J. T. Jayne, D. R. Worsnop, R. C. Miake-Lye und K. A. Smith (2016). “Development of an Aerosol Mass Spectrometer Lens System for PM<sub>2.5</sub>”. *Aerosol Sci. Technol.* 50.8, S. 781–789. DOI: 10.1080/02786826.2016.1190444.
- Peckhaus, A., A. Kiselev, T. Hiron, M. Ebert und T. Leisner (2016). “A Comparative Study of K-rich and Na/Ca-rich Feldspar Ice-Nucleatingparticles in a Nanoliter Droplet Freezing Assay”. *Atmos. Chem. Phys.* 16.18, S. 11477–11496. DOI: 10.5194/acp-16-11477-2016.
- Pöhlker, C., D. Walter, H. Paulsen, T. Könemann, E. Rodríguez-Caballero, D. Moran-Zuloaga, J. Brito, S. Carbone, C. Degrendele, V. R. Després, F. Ditas, B. A. Holanda, J. W. Kaiser, G. Lammel, J. V. Lavrič, J. Ming, D. Pickersgill, M. L. Pöhlker, M. Praß, N. Löbs, J. Saturno, M. Sörgel, Q. Wang, B. Weber, S. Wolff, P. Artaxo, U. Pöschl und M. O. Andreae (2019). “Land Cover and Its Transformation in the Backward Trajectory Footprint Region of the Amazon Tall Tower Observatory”. *Atmos. Chem. Phys.* 19.13, S. 8425–8470. DOI: 10.5194/acp-19-8425-2019.
- Pozzer, A., A. P. Tsimpidi, V. A. Karydis, A. de Meij und J. Lelieveld (2017). “Impact of Agricultural Emission Reductions on Fine-Particulate Matter and Public Health”. *Atmos. Chem. Phys.* 17.20, S. 12813–12826. DOI: 10.5194/acp-17-12813-2017.
- Pratt, K. A., S. M. Murphy, R. Subramanian, P. J. DeMott, G. L. Kok, T. Campos, D. C. Rogers, A. J. Prenni, A. J. Heymsfield, J. H. Seinfeld und K. A. Prather (2011). “Flight-Based Chemical Characterization of Biomass Burning Aerosols within Two Prescribed Burn Smoke Plumes”. *Atmos. Chem. Phys.* 11.24, S. 12549–12565. DOI: 10.5194/acp-11-12549-2011.

- Pratt, K. A., P. J. DeMott, J. R. French, Z. Wang, D. L. Westphal, A. J. Heymsfield, C. H. Twohy, A. J. Prenni und K. A. Prather (2009). "In Situ Detection of Biological Particles in Cloud Ice-Crystals". *Nat. Geosci.* 2.6, S. 398–401. DOI: 10.1038/ngeo521.
- Pratt, K. A., A. J. Heymsfield, C. H. Twohy, S. M. Murphy, P. J. DeMott, J. G. Hudson, R. Subramanian, Z. Wang, J. H. Seinfeld und K. A. Prather (2010). "In Situ Chemical Characterization of Aged Biomass-Burning Aerosols Impacting Cold Wave Clouds". *J. Atmos. Sci.* 67.8, S. 2451–2468. DOI: 10.1175/2010JAS3330.1.
- Pratt, K. A. und K. A. Prather (2009). "Real-Time, Single-Particle Volatility, Size, and Chemical Composition Measurements of Aged Urban Aerosols". *Environ. Sci. Technol.* 43.21, S. 8276–8282. DOI: 10.1021/es902002t.
- Prospero, J. M. (2002). "Environmental Characterization of Global Sources of Atmospheric Soil Dust Identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Absorbing Aerosol Product". *Rev. Geophys.* 40.1, S. 1002. DOI: 10.1029/2000RG000095.
- Pruppacher, H. und J. Klett (2010). *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Hrsg. von L. A. Mysak und K. Hamilton. Bd. 18. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library. Dordrecht: Springer Netherlands. DOI: 10.1007/978-0-306-48100-0.
- Pummer, B. G., H. Bauer, J. Bernardi, S. Bleicher und H. Grothe (2012). "Suspendable Macromolecules Are Responsible for Ice Nucleation Activity of Birch and Conifer Pollen". *Atmos. Chem. Phys.* 12.5, S. 2541–2550. DOI: 10.5194/acp-12-2541-2012.
- Quantel Laser (2019). *Ultra (50-100 mJ) - Quantel: ICE450 Power Supply Manual (2008)*. URL: [https://www.quantel-laser.com/en/products/item/ultra-50-100-mj" data-bbox="158 614 796 646"/>](https://www.quantel-laser.com/en/products/item/ultra-50-100-mj) (besucht am 09.12.2019).
- Querry, M. (1987). *Optical Constants of Minerals and Other Materials from the Millimeter to the Ultraviolet*. Techn. Ber. CRDEC-CR-88009. Chemical Research, Development and Engineering Center Aberdeen Proving Ground. URL: <https://apps.dtic.mil/docs/citations/ADA192210> (besucht am 21.01.2020).
- Ramisetty, R., A. Abdelmonem, X. Shen, H. Saathoff, T. Leisner und C. Mohr (2018). "Exploring Femtosecond Laser Ablation in Single-Particle Aerosol Mass Spectrometry". *Atmos. Meas. Tech.* 11.7, S. 4345–4360. DOI: 10.5194/amt-11-4345-2018.

- Rebotier, T. P. und K. A. Prather (2007). “Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry Data Analysis: A Benchmark of Clustering Algorithms”. *Analytica Chimica Acta* 585.1, S. 38–54. DOI: 10.1016/j.aca.2006.12.009.
- Reitz, P., S. R. Zorn, S. H. Trimborn und A. M. Trimborn (2016). “A New, Powerful Technique to Analyze Single Particle Aerosol Mass Spectra Using a Combination of OPTICS and the Fuzzy c-Means Algorithm”. *Journal of Aerosol Science* 98, S. 1–14. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2016.04.003.
- Ricker, N. (1943). “Further Developments in the Wavelet Theory of Seismogram Structure”. *Bulletin of the Seismological Society of America*. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Further-developments-in-the-wavelet-theory-of-Ricker/4371dffd73474ee63a0f4bc47b76877985729314> (besucht am 24. 11. 2021).
- Ricker, N. (1944). “Wavelet Functions and Their Polynomials”. *GEOPHYSICS* 9.3, S. 314–323. DOI: 10.1190/1.1445082.
- Rolph, G., A. Stein und B. Stunder (2017). “Real-Time Environmental Applications and Display sYstem: READY”. *Environmental Modelling & Software* 95, S. 210–228. DOI: 10.1016/j.envsoft.2017.06.025.
- Roth, A., J. Schneider, T. Klimach, S. Mertes, D. van Pinxteren, H. Herrmann und S. Borrmann (2016). “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”. *Atmos. Chem. Phys.* 16.2, S. 505–524. DOI: 10.5194/acp-16-505-2016.
- Roth, A. (2014). “Untersuchungen von Aerosolpartikeln und Wolkenresidualpartikeln mittels Einzelpartikel-Massenspektrometrie und optischen Methoden”. Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz. URL: <https://publications.ub.uni-mainz.de/thesen/volltexte/2014/3777/pdf/3777.pdf>.
- Ryoo, J.-M., M. S. Johnson, L. T. Iraci, E. L. Yates und W. Gore (2017). “Investigating Sources of Ozone over California Using AJAX Airborne Measurements and Models: Assessing the Contribution from Long-Range Transport”. *Atmos. Environ.* 155, S. 53–67. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.02.008.
- STARTWAVE (2021). *STARTWAVE - STudies in Atmospheric Radiative Transfer and Water VApour Effects*. URL: <http://www.iapmw.unibe.ch/research/projects/STARTWAVE/database/gps/> (besucht am 30. 12. 2021).
- Saunders, C. (2008). “Charge Separation Mechanisms in Clouds”. *Space Science Reviews* 137.1-4, S. 335–353. DOI: 10.1007/s11214-008-9345-0.

- Schenk, L. P., S. Mertes, U. Kästner, F. Frank, B. Nillius, U. Bundke, D. Rose, S. Schmidt, J. Schneider, A. Worringer, K. Kandler, N. Bukowiecki, M. Ebert, J. Curtius und F. Stratmann (2014). “Characterization and First Results of an Ice Nucleating Particle Measurement System Based on Counterflow Virtual Impactor Technique”. *Atmos. Meas. Tech.* 7.10, S. 10585–10617. DOI: 10.5194/amtd-7-10585-2014.
- Schill, G. P., K. D. Froyd, H. Bian, A. Kupc, C. Williamson, C. A. Brock, E. Ray, R. S. Hornbrook, A. J. Hills, E. C. Apel, M. Chin, P. R. Colarco und D. M. Murphy (2020). “Widespread Biomass Burning Smoke throughout the Remote Troposphere”. *Nat. Geosci.* 13.6, S. 422–427. DOI: 10.1038/s41561-020-0586-1.
- Schmidt, S. (2016). “Analyse Der Chemischen Zusammensetzung von Eis-und Wolkenresiduen Mittels Einzelpartikel-Massenspektrometrie Und Charakterisierung von Aerosolpartikeln Aus Anthropogenen Und Natürlichen Quellen”. Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz. URL: [https://publications.ub.uni-mainz.de/theses/frontdoor.php?source\\_opus=100000221&la=de](https://publications.ub.uni-mainz.de/theses/frontdoor.php?source_opus=100000221&la=de).
- Schmidt, S., J. Schneider, T. Klimach, S. Mertes, L. P. Schenk, P. Kupiszewski, J. Curtius und S. Borrmann (2017). “Online Single Particle Analysis of Ice Particle Residuals from Mountain-Top Mixed-Phase Clouds Using Laboratory Derived Particle Type Assignment”. *Atmos. Chem. Phys.* 17.1, S. 575–594. DOI: 10.5194/acp-17-575-2017.
- Schneider, J., R. Weigel, T. Klimach, A. Dragoneas, O. Appel, A. Hünig, S. Molleker, F. Köllner, H.-C. Clemen, O. Eppers, P. Hoppe, P. Hoor, C. Mahnke, M. Krämer, C. Rolf, J.-U. Grooß, A. Zahn, F. Obersteiner, F. Ravagnani, A. Ulanovsky, H. Schlager, M. Scheibe, G. S. Diskin, J. P. DiGangi, J. B. Nowak, M. Zöger und S. Borrmann (2020). “Aircraft-Based Observation of Meteoric Material in Lower-Stratospheric Aerosol Particles between 15 and 68° N (Supplement to the Preprint)”. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* DOI: 10.5194/acp-2020-660-supplement.
- Schneider, J., R. Weigel, T. Klimach, A. Dragoneas, O. Appel, A. Hünig, S. Molleker, F. Köllner, H.-C. Clemen, O. Eppers, P. Hoppe, P. Hoor, C. Mahnke, M. Krämer, C. Rolf, J.-U. Grooß, A. Zahn, F. Obersteiner, F. Ravagnani, A. Ulanovsky, H. Schlager, M. Scheibe, G. S. Diskin, J. P. DiGangi, J. B. Nowak, M. Zöger und S. Borrmann (2021). “Aircraft-Based Observation of Meteoric Material in Lower-Stratospheric Aerosol Particles between 15 and 68° N”. *Atmos. Chem. Phys.* 21.2, S. 989–1013. DOI: 10.5194/acp-21-989-2021.
- Schoolcraft, T. A., G. S. Constable, L. V. Zhitgilei und B. J. Garrison (2000). “Molecular Dynamics Simulation of the Laser Disintegration of Aerosol Particles”. *Anal. Chem.* 72.21, S. 5143–5150. DOI: 10.1021/ac0007635.

- Schulz, C., J. Schneider, B. Amorim Holanda, O. Appel, A. Costa, S. S. de Sá, V. Dreiling, D. Fütterer, T. Jurkat-Witschas, T. Klimach, C. Knote, M. Krämer, S. T. Martin, S. Mertes, M. L. Pöhlker, D. Sauer, C. Voigt, A. Walser, B. Weinzierl, H. Ziereis, M. Zöger, M. O. Andreae, P. Artaxo, L. A. T. Machado, U. Pöschl, M. Wendisch und S. Borrmann (2018). “Aircraft-Based Observations of Isoprene-Epoxydiol-Derived Secondary Organic Aerosol (IEPOX-SOA) in the Tropical Upper Troposphere over the Amazon Region”. *Atmos. Chem. Phys.* 18.20, S. 14979–15001. DOI: 10.5194/acp-18-14979-2018.
- Shen, X., R. Ramisetty, C. Mohr, W. Huang, T. Leisner und H. Saathoff (2018). “Laser Ablation Aerosol Particle Time-of-Flight Mass Spectrometer (LAAPTOF): Performance, Reference Spectra and Classification of Atmospheric Samples”. *Atmos. Meas. Tech.* 11.4, S. 2325–2343. DOI: 10.5194/amt-11-2325-2018.
- Shen, X., H. Saathoff, W. Huang, C. Mohr, R. Ramisetty und T. Leisner (2019). “Understanding Atmospheric Aerosol Particles with Improved Particle Identification and Quantification by Single-Particle Mass Spectrometry”. *Atmos. Meas. Tech.* 12.4, S. 2219–2240. DOI: 10.5194/amt-12-2219-2019.
- Sierau, B., R. Y.-W. Chang, C. Leck, J. Paatero und U. Lohmann (2014). “Single-Particle Characterization of the High-Arctic Summertime Aerosol”. *Atmos. Chem. Phys.* 14.14, S. 7409–7430. DOI: 10.5194/acp-14-7409-2014.
- Silva, P. J., D.-Y. Liu, C. A. Noble und K. A. Prather (1999). “Size and Chemical Characterization of Individual Particles Resulting from Biomass Burning of Local Southern California Species”. *Environ. Sci. Technol.* 33.18, S. 3068–3076. DOI: 10.1021/es980544p.
- Song, X.-H., P. K. Hopke, D. P. Fergenson und K. A. Prather (1999). “Classification of Single Particles Analyzed by ATOFMS Using an Artificial Neural Network, ART-2A”. *Anal. Chem.* 71.4, S. 860–865. DOI: 10.1021/ac9809682.
- Spada, N. J., X. Cheng, W. H. White und N. P. Hyslop (2018). “Decreasing Vanadium Footprint of Bunker Fuel Emissions”. *Environ. Sci. Technol.*, acs.est.8b02942. DOI: 10.1021/acs.est.8b02942.
- Spichtinger, P. und D. J. Cziczo (2010). “Impact of Heterogeneous Ice Nuclei on Homogeneous Freezing Events in Cirrus Clouds”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 115.D14. DOI: 10.1029/2009JD012168.
- Stein, A. F., R. R. Draxler, G. D. Rolph, B. J. B. Stunder, M. D. Cohen und F. Ngan (2015). “NOAA’s HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System”. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 96.12, S. 2059–2077. DOI: 10.1175/BAMS-D-14-00110.1.

- Steinbrecher, R. (2015). *System and Performance Audit of Surface Ozone, Carbon Monoxide, Methane, Carbon Dioxide and Nitrous Oxide at the Global GAW Station Jungfraujoch Switzerland, March 2015*. Techn. Ber. CH-8600 Dübendorf, Switzerland: WMO WCC-Empa. URL: <https://www.empa.ch/documents/56101/250799/JFJ2015/222757de-b97d-4431-916d-22b563b01c01> (besucht am 25. 11. 2021).
- Stetzer, O., B. Baschek, F. Lüönd und U. Lohmann (2008). “The Zurich Ice Nucleation Chamber (ZINC)-A New Instrument to Investigate Atmospheric Ice Formation”. *Aerosol Sci. Technol.* 42.1, S. 64–74. DOI: 10.1080/02786820701787944.
- Stohl, A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert und G. Wotawa (2005). “Technical Note: The Lagrangian Particle Dispersion Model FLEXPART Version 6.2”. *Atmos. Chem. Phys.* 5.9, S. 2461–2474. DOI: 10.5194/acp-5-2461-2005.
- Stull, R. B., Hrsg. (1988). *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Atmospheric Sciences Library. Dordrecht: Springer Netherlands. DOI: 10.1007/978-94-009-3027-8.
- Su, Y., M. F. Sipin, H. Furutani und K. A. Prather (2004). “Development and Characterization of an Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer with Increased Detection Efficiency”. *Anal. Chem.* 76.3, S. 712–719. DOI: 10.1021/ac034797z.
- Subasinghe, D., M. D. Campbell-Brown und E. Stokan (2016). “Physical Characteristics of Faint Meteors by Light Curve and High-Resolution Observations, and the Implications for Parent Bodies”. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 457.2, S. 1289–1298. DOI: 10.1093/mnras/stw019.
- Sultana, C. M., H. Al-Mashat und K. A. Prather (2017). “Expanding Single Particle Mass Spectrometer Analyses for the Identification of Microbe Signatures in Sea Spray Aerosol”. *Anal. Chem.* 89.19, S. 10162–10170. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b00933.
- TSI (2009). *Electrostatic Classifier 3080L: Manual Revision J (March 2009); P/N 1933792*. URL: <https://tsi.com//Discontinued-Products/Electrostatic-Classifier-3080L> (besucht am 21. 11. 2019).
- TSI (2016). *Mass Flow Meter 4140: Manual Revision G (February 2016); P/N 1980383*. URL: <https://tsi.com//Products/Flow-Meters,-Flow-Sensors,-and-Flow-Analyzers/Flow-Meters/4000-Series-Flow-Meters/Mass-Flow-Meter-4140> (besucht am 20. 11. 2019).
- Tan, P. V., M. S. Fila, G. J. Evans und R. E. Jervis (2002). “Aerosol Laser Ablation Mass Spectrometry of Suspended Powders from PM Sources and Its Implications

to Receptor Modeling”. *Journal of the Air & Waste Management Association* 52.1, S. 27–40. DOI: 10.1080/10473289.2002.10470762.

Tang, M. J., J. Whitehead, N. M. Davidson, F. D. Pope, M. R. Alfarra, G. McFiggans und M. Kalberer (2015). “Cloud Condensation Nucleation Activities of Calcium Carbonate and Its Atmospheric Ageing Products”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17.48, S. 32194–32203. DOI: 10.1039/C5CP03795F.

Tedeschi, G., A. M. J. van Eijk, J. Piazzola und J. T. Kusmierczyk-Michulec (2017). “Influence of the Surf Zone on the Marine Aerosol Concentration in a Coastal Area”. *Boundary-Layer Meteorol* 163.2, S. 327–350. DOI: 10.1007/s10546-016-0229-7.

Tegen, I. und I. Fung (1995). “Contribution to the Atmospheric Mineral Aerosol Load from Land Surface Modification”. *J. Geophys. Res.* 100.D9, S. 18707. DOI: 10.1029/95JD02051.

Thomson, D. S., A. M. Middlebrook und D. M. Murphy (1997). “Thresholds for Laser-Induced Ion Formation from Aerosols in a Vacuum Using Ultraviolet and Vacuum-Ultraviolet Laser Wavelengths”. *Aerosol Sci. Technol.* 26.6, S. 544–559. DOI: 10.1080/02786829708965452.

Tigges, L., A. Wiedensohler, K. Weinhold, J. Gandhi und H.-J. Schmid (2015). “Bipolar Charge Distribution of a Soft X-ray Diffusion Charger”. *Journal of Aerosol Science* 90, S. 77–86. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2015.07.002.

Tomasi, C. und A. Lupi (2016). “Primary and Secondary Sources of Atmospheric Aerosol”. *Atmospheric Aerosols*. Hrsg. von C. Tomasi, S. Fuzzi und A. Kokhanovsky. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, S. 1–86. DOI: 10.1002/9783527336449.ch1.

Toner, S. M., L. G. Shields, D. A. Sodeman und K. A. Prather (2008). “Using Mass Spectral Source Signatures to Apportion Exhaust Particles from Gasoline and Diesel Powered Vehicles in a Freeway Study Using UF-ATOFMS”. *Atmos. Environ.* 42.3, S. 568–581. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.08.005.

Tsigaridis, K. und M. Kanakidou (2003). “Global Modelling of Secondary Organic Aerosol in the Troposphere: A Sensitivity Analysis”. *Atmos. Chem. Phys.* 3.5, S. 1849–1869. DOI: 10.5194/acp-3-1849-2003.

Turšič, J., I. Grgić und B. Podkrajšek (2003). “Influence of Ionic Strength on Aqueous Oxidation of SO<sub>2</sub> Catalyzed by Manganese”. *Atmos. Environ.* 37.19, S. 2589–2595. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00215-2.

- Vali, G., P. J. DeMott, O. Möhler und T. F. Whale (2015). “Technical Note: A Proposal for Ice Nucleation Terminology”. *Atmos. Chem. Phys.* 15.18, S. 10263–10270. DOI: 10.5194/acp-15-10263-2015.
- Vali, G., D. Leon und J. R. Snider (2012). “Ground-Layer Snow Clouds: Ground-Layer Snow Clouds”. *Q.J.R. Meteorol. Soc.* 138.667, S. 1507–1525. DOI: 10.1002/qj.1882.
- Van Breemen, R. B., M. Snow und R. J. Cotter (1983). “Time-Resolved Laser Desorption Mass Spectrometry. I. Desorption of Preformed Ions”. *Int. J. Mass Spectrom.* 49.1, S. 35–50. DOI: 10.1016/0020-7381(83)85074-8.
- Varel, H., M. Wähmer, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi und E. E. B. Campbell (1998). “Femtosecond Laser Ablation of Sapphire: Time-of-Flight Analysis of Ablation Plume”. *Appl. Surf. Sci.* 127–129, S. 128–133. DOI: 10.1016/S0169-4332(97)00622-3.
- Vera, C. C., A. Trimborn, K.-P. Hinz und B. Spengler (2005). “Initial Velocity Distributions of Ions Generated by In-Flight Laser Desorption/Ionization of Individual Polystyrene Latex Microparticles as Studied by the Delayed Ion Extraction Method”. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19.2, S. 133–146. DOI: 10.1002/rcm.1753.
- Vergara-Temprado, J., B. J. Murray, T. W. Wilson, D. O’Sullivan, J. Browse, K. J. Pringle, K. Ardon-Dryer, A. K. Bertram, S. M. Burrows, D. Ceburnis, P. J. DeMott, R. H. Mason, C. D. O’Dowd, M. Rinaldi und K. S. Carslaw (2017). “Contribution of Feldspar and Marine Organic Aerosols to Global Ice Nucleating Particle Concentrations”. *Atmos. Chem. Phys.* 17.5, S. 3637–3658. DOI: 10.5194/acp-17-3637-2017.
- Vertes, A., P. Juhasz, P. Jani und A. Czitrovszky (1988). “Kinetic Energy Distribution of Ions Generated by Laser Ionization Sources”. *Int. J. Mass Spectrom.* 83.1-2, S. 45–70. DOI: 10.1016/0168-1176(88)80087-9.
- Virolainen, Y. A., Y. M. Timofeyev, V. S. Kostsov, D. V. Ionov, V. V. Kalinnikov, M. V. Makarova, A. V. Poberovsky, N. A. Zaitsev, H. H. Imhasin, A. V. Polyakov, M. Schneider, F. Hase, S. Barthlott und T. Blumenstock (2017). “Quality Assessment of Integrated Water Vapour Measurements at the St. Petersburg Site, Russia: FTIR vs. MW and GPS Techniques”. *Atmos. Meas. Tech.* 10.11, S. 4521–4536. DOI: 10.5194/amt-10-4521-2017.
- Voigt, C., U. Schumann, A. Minikin, A. Abdelmonem, A. Afchine, S. Borrmann, M. Boettcher, B. Buchholz, L. Bugliaro, A. Costa, J. Curtius, M. Dollner, A. Dörnbrack, V. Dreiling, V. Ebert, A. Ehrlich, A. Fix, L. Forster, F. Frank, D.

- Fütterer, A. Giez, K. Graf, J.-U. Grooß, S. Groß, K. Heimerl, B. Heinold, T. Hüneke, E. Järvinen, T. Jurkat, S. Kaufmann, M. Kenntner, M. Klingebiel, T. Klimach, R. Kohl, M. Krämer, T. C. Krisna, A. Luebke, B. Mayer, S. Mertes, S. Molleker, A. Petzold, K. Pfeilsticker, M. Port, M. Rapp, P. Reutter, C. Rolf, D. Rose, D. Sauer, A. Schäfler, R. Schlage, M. Schnaiter, J. Schneider, N. Spelten, P. Spichtinger, P. Stock, A. Walser, R. Weigel, B. Weinzierl, M. Wendisch, F. Werner, H. Wernli, M. Wirth, A. Zahn, H. Ziereis und M. Zöger (2017). “ML-CIRRUS: The Airborne Experiment on Natural Cirrus and Contrail Cirrus with the High-Altitude Long-Range Research Aircraft HALO”. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 98.2, S. 271–288. DOI: 10.1175/BAMS-D-15-00213.1.
- Wang, R., Y. Balkanski, O. Boucher, P. Ciais, J. Peñuelas und S. Tao (2015). “Significant Contribution of Combustion-Related Emissions to the Atmospheric Phosphorus Budget”. *Nat. Geosci.* 8.1, S. 48–54. DOI: 10.1038/ngeo2324.
- Wang, W., M. Liu, T. Wang, Y. Song, L. Zhou, J. Cao, J. Hu, G. Tang, Z. Chen, Z. Li, Z. Xu, C. Peng, C. Lian, Y. Chen, Y. Pan, Y. Zhang, Y. Sun, W. Li, T. Zhu, H. Tian und M. Ge (2021). “Sulfate Formation Is Dominated by Manganese-Catalyzed Oxidation of SO<sub>2</sub> on Aerosol Surfaces during Haze Events”. *Nat Commun* 12.1, S. 1993. DOI: 10.1038/s41467-021-22091-6.
- Wang, X., G. B. Deane, K. A. Moore, O. S. Ryder, M. D. Stokes, C. M. Beall, D. B. Collins, M. V. Santander, S. M. Burrows, C. M. Sultana und K. A. Prather (2017). “The Role of Jet and Film Drops in Controlling the Mixing State of Submicron Sea Spray Aerosol Particles”. *Proc Natl Acad Sci USA* 114.27, S. 6978–6983. DOI: 10.1073/pnas.1702420114.
- Wang, X. und P. H. McMurry (2006a). “A Design Tool for Aerodynamic Lens Systems”. *Aerosol Sci. Technol.* 40.5, S. 320–334. DOI: 10.1080/02786820600615063.
- Wang, X. und P. H. McMurry (2006b). “Instruction Manual for the Aerodynamic Lens Calculator”. *Aerosol Sci. Technol.* 40.5, S. 1–10. DOI: 10.1080/02786820600616764.
- WaveMetrics (2015). *IGOR Pro Version 6.37*. WaveMetrics, Inc. (Lake Oswego, OR, USA). URL: <http://www.wavemetrics.com/> (besucht am 10.01.2022).
- Weigel, R., C. Mahnke, M. Baumgartner, M. Krämer, P. Spichtinger, N. Spelten, A. Afchine, C. Rolf, S. Viciani, F. D’Amato, H. Tost und S. Borrmann (2021). *New Particle Formation inside Ice Clouds: In-situ Observations in the Tropical Tropopause Layer of the 2017 Asian Monsoon Anticyclone*. Preprint. Aerosols/Field Measurements/Stratosphere/Chemistry (chemical composition and reactions). DOI: 10.5194/acp-2020-1285.

- Weingartner, E., S. Nyeki und U. Baltensperger (1999). “Seasonal and Diurnal Variation of Aerosol Size Distributions ( $10 < D < 750$  Nm) at a High-Alpine Site (Jungfraujoch 3580 m Asl)”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 104.D21, S. 26809–26820. DOI: 10.1029/1999JD900170.
- Welti, A., Z. A. Kanji, F. Lüönd, O. Stetzer und U. Lohmann (2014). “Exploring the Mechanisms of Ice Nucleation on Kaolinite: From Deposition Nucleation to Condensation Freezing”. *J. Atmos. Sci.* 71.1, S. 16–36. DOI: 10.1175/JAS-D-12-0252.1.
- Welti, A., K. Korhonen, P. Miettinen, A. A. Piedehierro, Y. Viisanen, A. Virtanen und A. Laaksonen (2020). *SPIN Modification for Low Temperature Experiments*. Preprint. Clouds/Laboratory Measurement/Instruments and Platforms. DOI: 10.5194/amt-2020-215.
- Wendisch, M. und J.-L. Brenguier, Hrsg. (2013). *Airborne Measurements for Environmental Research: Methods and Instruments*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. DOI: 10.1002/9783527653218.
- Wendisch, M., A. Macke, A. Ehrlich, C. Lüpkes, M. Mech, D. Chechin, K. Dethloff, C. B. Velasco, H. Bozem, M. Brückner, H.-C. Clemen, S. Crewell, T. Donth, R. Dupuy, K. Ebell, U. Egerer, R. Engelmann, C. Engler, O. Eppers, M. Gehrman, X. Gong, M. Gottschalk, C. Gourbeyre, H. Griesche, J. Hartmann, M. Hartmann, B. Heinold, A. Herber, H. Herrmann, G. Heygster, P. Hoor, S. Jafariserajehlou, E. Jäkel, E. Järvinen, O. Jourdan, U. Kästner, S. Kecorius, E. M. Knudsen, F. Köllner, J. Kretzschmar, L. Lelli, D. Leroy, M. Maturilli, L. Mei, S. Mertes, G. Mioche, R. Neuber, M. Nicolaus, T. Nomokonova, J. Notholt, M. Palm, M. van Pinxteren, J. Quaas, P. Richter, E. Ruiz-Donoso, M. Schäfer, K. Schmieder, M. Schnaiter, J. Schneider, A. Schwarzenböck, P. Seifert, M. D. Shupe, H. Siebert, G. Spreen, J. Stapf, F. Stratmann, T. Vogl, A. Welti, H. Wex, A. Wiedensohler, M. Zanatta und S. Zeppenfeld (2019). “The Arctic Cloud Puzzle: Using ACLOUD/PASCAL Multiplatform Observations to Unravel the Role of Clouds and Aerosol Particles in Arctic Amplification”. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 100.5, S. 841–871. DOI: 10.1175/BAMS-D-18-0072.1.
- Whittlestone, S. und W. Zahorowski (1998). “Baseline Radon Detectors for Shipboard Use: Development and Deployment in the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)”. *J. Geophys. Res. Atmos.* 103.D13, S. 16743–16751. DOI: 10.1029/98JD00687.
- Wiedensohler, A. (1988). “An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size Range”. *Journal of Aerosol Science* 19.3, S. 387–389. DOI: 10.1016/0021-8502(88)90278-9.

- Wiedensohler, A., E. Lütke-meier, M. Feldpausch und C. Helsper (1986). “Investigation of the Bipolar Charge Distribution at Various Gas Conditions”. *Journal of Aerosol Science* 17.3, S. 413–416. DOI: 10.1016/0021-8502(86)90118-7.
- Wieser, M. E. und J. R. De Laeter (2000). “Thermal Ionization Mass Spectrometry of Molybdenum Isotopes”. *International Journal of Mass Spectrometry* 197.1-3, S. 253–261. DOI: 10.1016/S1387-3806(99)00262-6.
- Wiley, W. C. und I. H. McLaren (1955). “Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution”. *Review of Scientific Instruments* 26.12, S. 1150–1157. DOI: 10.1063/1.1715212.
- Williams, L. R., L. A. Gonzalez, J. Peck, D. Trimborn, J. McInnis, M. R. Farrar, K. D. Moore, J. T. Jayne, W. A. Robinson, D. K. Lewis, T. B. Onasch, M. R. Canagaratna, A. Trimborn, M. T. Timko, G. Magoon, R. Deng, D. Tang, E. de la Rosa Blanco, A. S. H. Prévôt, K. A. Smith und D. R. Worsnop (2013). “Characterization of an Aerodynamic Lens for Transmitting Particles Greater than 1 Micrometer in Diameter into the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer”. *Atmos. Meas. Tech.* 6.11, S. 3271–3280. DOI: 10.5194/amt-6-3271-2013.
- Wilson, T. W., L. A. Ladino, P. A. Alpert, M. N. Breckels, I. M. Brooks, J. Browse, S. M. Burrows, K. S. Carslaw, J. A. Huffman, C. Judd, W. P. Kilhau, R. H. Mason, G. McFiggans, L. A. Miller, J. J. Nájera, E. Polishchuk, S. Rae, C. L. Schiller, M. Si, J. V. Temprado, T. F. Whale, J. P. S. Wong, O. Wurl, J. D. Yakobi-Hancock, J. P. D. Abbatt, J. Y. Aller, A. K. Bertram, D. A. Knopf und B. J. Murray (2015). “A Marine Biogenic Source of Atmospheric Ice-Nucleating Particles”. *Nature* 525.7568, S. 234–238. DOI: 10.1038/nature14986.
- Wise, M. E., K. J. Baustian, T. Koop, M. A. Freedman, E. J. Jensen und M. A. Tolbert (2012). “Depositional Ice Nucleation onto Crystalline Hydrated NaCl Particles: A New Mechanism for Ice Formation in the Troposphere”. *Atmos. Chem. Phys.* 12.2, S. 1121–1134. DOI: 10.5194/acp-12-1121-2012.
- Worringen, A., K. Kandler, N. Benker, T. Dirsch, S. Mertes, L. Schenk, U. Kästner, F. Frank, B. Nillius, U. Bundke, D. Rose, J. Curtius, P. Kupiszewski, E. Weingartner, P. Vochezer, J. Schneider, S. Schmidt, S. Weinbruch und M. Ebert (2015). “Single-Particle Characterization of Ice-Nucleating Particles and Ice Particle Residuals Sampled by Three Different Techniques”. *Atmos. Chem. Phys.* 15.8, S. 4161–4178. DOI: 10.5194/acp-15-4161-2015.
- Xu, W., P. Croteau, L. Williams, M. Canagaratna, T. Onasch, E. Cross, X. Zhang, W. Robinson, D. Worsnop und J. Jayne (2017). “Laboratory Characterization of an Aerosol Chemical Speciation Monitor with PM<sub>2.5</sub> Measurement Capability”. *Aerosol Sci. Technol.* 51.1, S. 69–83. DOI: 10.1080/02786826.2016.1241859.

- Yamazawa, H., T. Miyazaki, J. Moriizumi, T. Iida, S. Takeda, S. Nagara, K. Sato und T. Tokizawa (2005). “Radon Exhalation from a Ground Surface during a Cold Snow Season”. *International Congress Series* 1276, S. 221–222. DOI: 10.1016/j.ics.2004.11.153.
- Yordanova, P., ..., H.-C. Clemen und ... (in prep.). “Metagenomic Analysis of Bioaerosol Diversity and Abundance in Marine and Continental Air Masses”. *ISME*.
- Zauscher, M. D., Y. Wang, M. J. K. Moore, C. J. Gaston und K. A. Prather (2013). “Air Quality Impact and Physicochemical Aging of Biomass Burning Aerosols during the 2007 San Diego Wildfires”. *Environ. Sci. Technol.* 47.14, S. 7633–7643. DOI: 10.1021/es4004137.
- Zawadowicz, M. A., K. D. Froyd, D. M. Murphy und D. J. Cziczo (2017). “Improved Identification of Primary Biological Aerosol Particles Using Single-Particle Mass Spectrometry”. *Atmos. Chem. Phys.* 17.11, S. 7193–7212. DOI: 10.5194/acp-17-7193-2017.
- Zelenyuk, A., Y. Cai und D. Imre (2006). “From Agglomerates of Spheres to Irregularly Shaped Particles: Determination of Dynamic Shape Factors from Measurements of Mobility and Vacuum Aerodynamic Diameters”. *Aerosol Sci. Technol.* 40.3, S. 197–217. DOI: 10.1080/02786820500529406.
- Zelenyuk, A. und D. Imre (2005). “Single Particle Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometer: An Introduction to SPLAT”. *Aerosol Sci. Technol.* 39.6, S. 554–568. DOI: 10.1080/027868291009242.
- Zelenyuk, A., D. Imre, J. Wilson, Z. Zhang, J. Wang und K. Mueller (2015). “Airborne Single Particle Mass Spectrometers (SPLAT II & miniSPLAT) and New Software for Data Visualization and Analysis in a Geo-Spatial Context”. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 26.2, S. 257–270. DOI: 10.1007/s13361-014-1043-4.
- Zellweger, C., J. Forrer, P. Hofer, S. Nyeki, B. Schwarzenbach, E. Weingartner, M. Ammann und U. Baltensperger (2003). “Partitioning of Reactive Nitrogen (NO<sub>x</sub> and Y) and Dependence on Meteorological Conditions in the Lower Free Troposphere”. *Atmos. Chem. Phys.* 3.3, S. 779–796. DOI: 10.5194/acp-3-779-2003.
- Zhang, X., K. A. Smith, D. R. Worsnop, J. Jimenez, J. T. Jayne und C. E. Kolb (2002). “A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System: Part I. An Individual Lens or Nozzle”. *Aerosol Sci. Technol.* 36.5, S. 617–631. DOI: 10.1080/02786820252883856.

- Zhong, Q., Y. Huang, H. Shen, Y. Chen, H. Chen, T. Huang, E. Y. Zeng und S. Tao (2017). “Global Estimates of Carbon Monoxide Emissions from 1960 to 2013”. *Environ Sci Pollut Res* 24.1, S. 864–873. DOI: 10.1007/s11356-016-7896-2.
- de Almeida Ribeiro, I., R. Gomes de Aguiar Veiga und M. de Koning (2021). “Effect of Sodium Chloride on Internal Quasi-Liquid Layers in Ice I<sub>h</sub>”. *J. Phys. Chem. C* 125.33, S. 18526–18535. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c05461.
- von Blohn, N., S. K. Mitra, K. Diehl und S. Borrmann (2005). “The Ice Nucleating Ability of Pollen”. *Atmos. Res.* 78.3-4, S. 182–189. DOI: 10.1016/j.atmosres.2005.03.008.

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

Abbildung 2.1	Schematische Darstellung der ALABAMA-Funktionsweise. . . . .	20
Abbildung 2.2	Querschnitt der im Massenspektrometer befindlichen Ionenoptik und Ionendetektion. . . . .	23
Abbildung 2.3	Exemplarische Darstellung einer auf das gemessene Ionenflugzeitspektrum angewandten Wavelettransformation und Massenkalibrierung. . . . .	24
Abbildung 2.4	Exemplarische Darstellung eines Mittelwertspektrums. . . . .	27
Abbildung 2.5	Exemplarische Darstellung einer $m/z$ - $m/z$ -Korrelationsmatrix. . . . .	28
Abbildung 3.1	Schematische Darstellung des druckgeregelten Einlasses (CPI). . . . .	34
Abbildung 3.2	Schematische Darstellung der neuen aerodynamischen Linse, des Luftdiffusors und der justierbaren ALS-Halterung . . . . .	37
Abbildung 3.3	Schematische Darstellung der ladungsabhängigen Ablenkung eines positiv geladenen Partikels in einem konstanten E-Feld . . . . .	39
Abbildung 3.4	Berechnete Ablenkung der Partikel in einem E-Feld . . . . .	41
Abbildung 3.5	Chronologische Reihenfolge der Triggersignale des Ablationslasers, des Laserpulses und des zeitgesteuerten Schaltvorgangs der Hochspannungen . . . . .	43
Abbildung 3.6	Flugbahn geladener Partikel bei Verwendung einer elektrischen Abschirmung und schneller Hochspannungstransistorschalter . . . . .	44
Abbildung 3.7	Labormessaufbau für die Charakterisierungsmessungen . . . . .	47
Abbildung 3.8	Labormessaufbau der INP-Messungen . . . . .	48
Abbildung 3.9	Schematische Darstellung der sieben Scanpfade des Linsenscans . . . . .	50
Abbildung 3.10	Darstellung eines Linsenscans entlang des Querschnitts des ersten Detektionslasers am Beispiel von 460 nm ( $d_{va}$ ) PSL-Partikeln . . . . .	51
Abbildung 3.11	Größenaufgelöste Detektionseffizienz von PSL- und NaCl-Partikeln an einer festen ALS-Position. . . . .	54
Abbildung 3.12	Größenaufgelöste Partikelstrahlbreite ( $1\sigma_P$ ), bestimmt an den beiden Detektionsstufen . . . . .	58

Abbildung 3.13	Größenaufgelöste effektive Breite des ersten und zweiten Detektionslasers, für PSL- und NaCl-Partikel als Resultat der Linsenscan-Methode. . . . .	59
Abbildung 3.14	Vergleich der größenaufgelösten Partikelstrahldivergenzen für verschiedene aerodynamische Linsensysteme. . .	61
Abbildung 3.15	Trefferquoten für zwei Partikeltypen (Staub und Laborluft) die entweder mit oder ohne Partikelneutralisator (NE), sowie mit der verzögerten Ionenextraktion (DIE(an)) oder mit einem konstanten Ionenextraktionsfeld (DIE(au)) ermittelt wurden. . . . .	65
Abbildung 3.16	Größenaufgelöste Trefferquote für PSL-Partikel unter Anwendung drei unterschiedlicher Ionenextraktionsfeld-Konfigurationen (Linientypen) und unterschiedlich geladener Partikel (Farbcode). . . . .	66
Abbildung 3.17	Trefferquoten (TQ) entlang des Querschnitts des Strahlenganges des Ablationslasers für unterschiedlich geladene PSL-Partikel. . . . .	68
Abbildung 3.18	Gemittelte effektive Breite des Ablationslaserstrahls als Funktion der verschiedenen Ionenextraktionsfeld-Konfigurationen. . . . .	70
Abbildung 3.19	Charakteristik der Massenspektren als Funktion der Partikelstrahlposition entlang des Querschnitts des Ablationslaser-Strahlenganges und der verwendeten Ionenextraktionsfeld-Konfiguration. . . . .	72
Abbildung 3.20	Größenaufgelöste Trefferquote für PSL- und NaCl-Partikel bei einem Linsendruck von 2,1 hPa und 2,4 hPa. . . . .	75
Abbildung 3.21	Trefferquoten für drei Partikelproben a) Birkenpollen ( $d_{mob}$ 500 nm), b) externe Mischung von Snomax ( $d_{mob}$ 500 nm) und NaCl ( $d_{mob}$ 300 nm) und c) Feldspat ( $d_{mob}$ 500 nm) . . . . .	78
Abbildung 4.1	Lage der hochalpinen Forschungsstation (Sphinx-Observatorium) auf dem Jungfraujoch. . . . .	82
Abbildung 4.2	Übersicht über die während der INUIT-JFJ-Kampagne verwendeten Partikeleinlasssysteme und die daran angeschlossenen Messinstrumente zur Charakterisierung von Aerosolpartikeln. . . . .	85
Abbildung 4.3	Übersicht über die meteorologischen Bedingungen am Jungfraujoch während des INUIT-JFJ-Kampagnenzeitraums. . . . .	95
Abbildung 4.4	Gitteraufgelöste Häufigkeitsverteilung der mit dem HYSPLIT-Trajektorienmodell. . . . .	100

Abbildung 4.5	Ausschnitt der globalen Landbedeckungskarte von Copernicus Global Land Service und VITO Remote Sensing.	101
Abbildung 4.6	Zeitlich aufgelöster Anteil der Landbedeckungskategorien bezogen auf oberflächennahe Trajektorienpunkte (< 1000 m), unter Anwendung des HYSPLIT-Trajektorienmodells. . . . .	105
Abbildung 4.7	Auswertung der Trajektorienparameter. . . . .	107
Abbildung 4.8	Von den Trajektorien überquerte 100 × 100 m Quadrate der einzelnen LBK gegen die als Wolkenindikator fungierende langwellige Einstrahlung am JFJ. . . . .	108
Abbildung 4.9	Die Partikelanzahlfraktionen der mit dem ALABAMA ermittelten Partikelgruppen aufgetragen gegen die Tageszeit. . . . .	125
Abbildung 4.10	Die Partikelanzahlfraktionen der mit dem ALABAMA ermittelten Partikelgruppen aufgetragen gegen die mit dem CPC gemessene Partikelanzahlkonzentration. . . . .	125
Abbildung 4.11	Die Partikelanzahlfraktionen der mit dem ALABAMA ermittelten Partikelgruppen aufgetragen gegen die mit dem MAAP gemessene Rußkonzentration. . . . .	126
Abbildung 4.12	Zeitlicher Verlauf der ALABAMA-Partikelanzahlfraktion.	129
Abbildung 4.13	Größenaufgelöste Partikelanzahlfraktion . . . . .	130
Abbildung 4.14	Die Partikelanzahlfraktionen der mit dem ALABAMA ermittelten Partikelgruppen aufgetragen gegen die mit dem AMS gemessene Sulfat-Aerosolmassenkonzentration.	132
Abbildung 4.15	Die Partikelanzahlfraktionen aufgetragen gegen weitere Messparameter. . . . .	135
Abbildung 4.16	Korrelationsanalyse, basierend auf den Zeitreihen 1) der Partikelanzahlfraktion der am JFJ detektierten Aerosolpartikelgruppen und 2) der zur gleichen Zeit vorherrschenden Luftmassenhistorie. . . . .	136
Abbildung 4.17	Zeitreihe INP-Konzentration bzw. Dichte eisaktiver Stellen. . . . .	138
Abbildung 4.18	Exemplarische Darstellung der pro m/z-Wert mit der INP-Konzentration resultierenden und quadrierten Spearman-Rangkorrelationskoeffizienten. . . . .	140
Abbildung 4.19	Nach m/z aufgelöste Rangkorrelationskoeffizienten (Spearman), die aus der Korrelation der normierten Ionensignale (ALABAMA) mit der INP-Konzentration resultierten. . . . .	141

Abbildung 4.20	Nach $m/z$ aufgelöste Rangkorrelationskoeffizienten (Spearman), die aus der Korrelation der normierten Ionensignale (ALABAMA) mit der Dichte eisaktiver Stellen resultierten. . . . .	142
Abbildung 4.21	Vergleich der FLEXPART Oberflächenemissionssensitivität. . . . .	148
Abbildung 4.22	Mittels FLEXPART und HYSPLIT ermittelte anteilige oberflächennahe Aufenthaltszeiten bzw. Trajektorienpunkte über Gebieten mit Wüsten- oder wüstenähnlichem Charakter. . . . .	150
Abbildung 4.23	Mittels FLEXPART und HYSPLIT ermittelte anteilige oberflächennahe Aufenthaltszeiten bzw. Trajektorienpunkte über marinen Gebieten. . . . .	152
Abbildung 4.24	Mittelwertspektren des (a) unprozessierten NaCl-IPR-Typs, (b) reinen NaCl-Partikeltyps (Referenz) und (c) gealterten Seesalz IPR-Typs. . . . .	159
Abbildung 4.25	Vergleich der IPR-Zusammensetzung, gemessen am Ice-CVI, und der Aerosolpartikel-Zusammensetzung der am Aerosoleinlass detektierten Partikel. . . . .	161
Abbildung 4.26	Die Mittelwertspektren (a) bis (c) umfassen die zum IPR-Typ Mineralstaub (am Ice-CVI) und (d) und (e) die zur Partikelgruppe Mineralstaub (am Aerosoleinlass) zusammengefassten Massenspektren. In rot hervorgehoben sind die dominierenden Ionensignale die ein Indiz für Mineralstaub sind. . . . .	162
Abbildung 4.27	Dem IPR-Typ <b>EC</b> zugeordnete Partikeltypen und deren Mittelwertspektren in (a) und (b). Anteil an diesem IPR-Typ: 29 % und 71 %. Ein exemplarischer Partikeltyp mit Mittelwertspektrum der der Partikelgruppe EC zugeordnet ist. . . . .	163
Abbildung 4.28	Vergleich der IPR-Größenverteilung für Wolkenperioden mit einem niedrigen Anteil und einem erhöhten Anteil kleiner IPR. . . . .	166
Abbildung 4.29	Ein Vergleich der größen aufgelösten Verteilung der Partikeltypen für Wolkenperioden mit einem niedrigen Anteil und einem erhöhten Anteil kleiner IPRs. . . . .	167
Abbildung 4.30	Vergleich der IPR-Größenverteilung für Wolkenperioden mit ausschließlich erhöhten Anteil kleiner IPR als Funktion der Anströmungsrichtung der Luftmassen am JFJ, für eine südöstliche und eine nordwestliche Anströmung. . . . .	168

Abbildung 4.31	Zeitliche Entwicklung der IPR-Zusammensetzung während Wolkenphase 14 am 17.02.2017, unterteilt in fünf Wolkenperioden. . . . .	171
Abbildung 4.32	Gitteraufgelöste Häufigkeitsverteilung der berechneten Trajektorienpunkte für Wolkenperiode 14a - 14e. . . . .	173
Abbildung 4.33	Zeitliche Entwicklung von Aerosolpartikel- und Gas-messparameter während Wolkenphase 14 am 17.02.2017.	174
Abbildung 4.34	Anteil der mit dem ALABAMA detektierten IPRs in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur. . . . .	176
Abbildung A.1	Größenkalibrierungskurven unter Anwendung von PSL-Partikeln bei Linsendrücken zwischen 1,5 hPa und 2,6 hPa.	186
Abbildung A.2	Bestimmung der größenabhängigen dynamischen Formfaktoren und effektiven Dichten für die untersuchten NaCl-Partikel. . . . .	189
Abbildung A.3	Bestimmung des linsendruckabhängigen Sammelflusses ins ALABAMA. . . . .	191
Abbildung A.4	Distanzen zwischen den einzelnen ALABAMA-Komponenten (in mm) und die entsprechenden Umrechnungsfaktoren für die Linsenscan-Methode. . . . .	193
Abbildung A.5	Größenaufgelöste und linsendruckabhängige Partikeldektionsrate. . . . .	194
Abbildung A.6	Qualitativer Vergleich der Partikelstrahldivergenzen unter Verwendung des neuen ALS und des zuvor im ALABAMA verwendeten ALS mit der „Liu-Linse“. . . . .	195
Abbildung A.7	Größenaufgelöste Information der positiven m/z-Signale in Abhängigkeit von der Konfiguration des Ionenextraktionsfeldes. . . . .	197
Abbildung A.8	Die Bildunterschrift ist dieselbe wie in Abb. A.7, allerdings in Bezug auf die m/z-Signale der Anionen. . . . .	197
Abbildung A.9	Reproduzierbarkeit von Massenspektren bezogen auf deren m/z-Signale. . . . .	199
Abbildung A.10	Anzahlfraktionen der für die Birkenpollenprobe ermittelten Partikeltypen bei Anwendung unterschiedlicher Geräte-Setups. . . . .	200
Abbildung B.1	Der <b>BMV Gruppe 1</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	206
Abbildung B.2	Der Partikelgruppe <b>Zigarettenrauch Außenluft</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	207
Abbildung B.3	Der Partikelgruppe <b>Ammoniumsulfat / sekundäres Aerosol</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	207
Abbildung B.4	Der <b>ECOC-PMo Gruppe</b> zugeordnete Partikeltypen.	207

Abbildung B.5	Der Partikelgruppe <b>gealtertes Seesalz</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	208
Abbildung B.6	Der Partikelgruppe <b>Natrium + Ammoniumsulfat / BMV 2</b> zugeordneten Partikeltypen. . . . .	209
Abbildung B.7	Der <b>OC-Sulfat-Gruppe</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	210
Abbildung B.8	Der <b>Meteoritisches Material</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	210
Abbildung B.9	Der <b>EC-Gruppe</b> zugeordneten Partikeltypen. . . . .	211
Abbildung B.10	Der <b>Mineralstaub-Gruppe</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	211
Abbildung B.11	Der Partikelgruppe <b>BioMin-BMV 3</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	212
Abbildung B.12	Der Partikelgruppe <b>Schiffsemissionen / Ölverbrennung</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	212
Abbildung B.13	Der <b>ECOC-Sulfat-Gruppe</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	213
Abbildung B.14	Der Partikelgruppe <b>BioMin-BMV 4</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	213
Abbildung B.15	Der <b>Nitrat-Gruppe</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	215
Abbildung B.16	Der Partikelgruppe <b>Dieselabgas</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	215
Abbildung B.17	Nach $m/z$ aufgelöste Rangkorrelationskoeffizienten (Spearman), die aus der Korrelation der normierten Ionensignale (LAAPTOF) mit der INP-Konzentration resultierten. . . . .	216
Abbildung B.18	Nach $m/z$ aufgelöste Rangkorrelationskoeffizienten (Spearman), die aus der Korrelation der normierten Ionensignale (LAAPTOF) mit der Dichte eisaktiver Stellen resultierten. . . . .	216
Abbildung B.19	Vergleich der gemittelten Anionenspektren, aufgenommen mit dem ALABAMA und dem LAAPTOF. . . . .	217
Abbildung B.20	Vergleich der gemittelten Kationenspektren, aufgenommen mit dem ALABAMA und dem LAAPTOF. . . . .	217
Abbildung B.21	Normierte ALABAMA-Ionensignale der potenziellen INP-Typen Mineralstaub, Seesalz und EC, sowie des antikorrelierten Sulfattyps, aufgetragen gegen die INP-Konzentration vom HINC. . . . .	218
Abbildung B.22	Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des EC-Typs. . . . .	219
Abbildung B.23	Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des EC-Typs, intern gemischt mit ECOC, $PO_n$ und Mo. . . . .	219
Abbildung B.24	Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des Mineralstaub-Typs. . . . .	220

Abbildung B.25	Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des gealterten Seesalz-Typs. . . . .	220
Abbildung B.26	Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des Sulfat-Typs. . . . .	221
Abbildung B.27	Anionen- (blau) und Kationen-Referenzspektren (rot) des Sulfat-Typs. . . . .	222
Abbildung B.28	Exemplarisches Flugzeitspektrum (Rohsignal) mit zwischenzeitlich übersteuerten Ionensignalen zwischen m/z 24 und 27. . . . .	225
Abbildung B.29	Dem IPR-Typ <b>NaCl unprozessiert</b> zugeordneter Partikeltyp. . . . .	225
Abbildung B.30	Dem IPR-Typ <b>NaCl atmosphärisch gealtert (gealtertes Seesalz)</b> zugeordneter Partikeltyp. . . . .	225
Abbildung B.31	Dem IPR-Typ <b>Mineralstaub</b> zugeordnete Partikeltypen.	226
Abbildung B.32	Dem IPR-Typ <b>Metalle</b> zugeordneter Partikeltyp. . . . .	226
Abbildung B.33	Dem IPR-Typ <b>Biologisches Material</b> zugeordneter Partikeltyp. . . . .	227
Abbildung B.34	Dem IPR-Typ <b>EC</b> zugeordnete Partikeltypen. . . . .	227
Abbildung B.35	Dem IPR-Typ <b>Kalium-, sulfat- und natriumdominierte Partikel und andere</b> zugeordnete Partikeltypen.	228
Abbildung B.36	Dem IPR-Typ <b>Aluminiumdominiert</b> zugeordneter Partikeltyp. . . . .	228

## TABELLENVERZEICHNIS

---

Tabelle 2.1	Exemplarische Darstellung für die Ermittlung von Zugehörigkeiten der m/z-Signale untereinander. . . . .	30
Tabelle 4.1	Messparameter und Größenbereiche der Instrumente an den einzelnen Einlass-Systemen während INUIT-JFJ. . . . .	86
Tabelle 4.2	Auffistung und Definition der diskreten LBK. . . . .	102
Tabelle 4.3	Am JFJ-Aerosoleinlass gefundene 16 Partikelgruppen, mit den dazugehörigen dominierenden Ionen der Mittelwertspektren. . . . .	110
Tabelle 4.4	Ionensignale und ihre dazugehörigen m/z-Werte die in einem grenzwertüberschreitenden Korrelationskoeffizienten aus der Korrelation mit den INP-Variablen resultieren. . . . .	144
Tabelle 4.5	Korrelation der INP-Parameter mit den Partikelanzahlfraktionen der Partikelgruppen und den potenziellen INP-Typen. . . . .	153
Tabelle 4.6	Die acht am Ice-CVI gefundenen IPR-Typen. . . . .	157
Tabelle A.1	Ein Vergleich der Ergebnisse aus den Berechnungen des <i>Aerosol Lens Calculator</i> zwischen der „Liu-Linse“ und der aerodynamischen Linse aus dieser Studie. . . . .	187
Tabelle B.1	Übersicht der potenziell relevanten Korrelationskoeffizienten aus der INP-Analyse. . . . .	218
Tabelle B.2	Länder als potenzielle Quellregionen für Mineralstaub. . . . .	221
Tabelle B.3	Beobachtete Wolkenperioden während der INUIT-JFJ-Kampagne. . . . .	223
Tabelle B.4	Auffistung all derjenigen Wolkenperioden während INUIT-JFJ, deren Wolkencharakteristik ( $R > 3$ ) eine geringere Partikelanzahlkonzentration kleiner IPRs von (80 nm bis 100 nm) aufweist. . . . .	224
Tabelle B.5	Auffistung all derjenigen Wolkenperioden während INUIT-JFJ, deren Wolkencharakteristik ( $R < 1$ ) eine hohe Partikelanzahlkonzentration kleiner IPRs (80 nm bis 100 nm) aufweist. . . . .	224
Tabelle B.6	IPR-Anzahlkonzentration während der einzelnen Wolkenperioden von Wolkenevent 14. . . . .	229

## AKRONYME

---

ACTRIS	Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure
AGNES	Automated GPS Network der Schweiz
ALABAMA	Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass spectrometer
ALC	Aerosol Lens Calculator
ALS	Aerodynamisches Linsensystem
AMS	Aerosolmassenspektrometer (C-ToF Aerosol Mass Spectrometer)
ATOFMS	Einzelpartikel-Massenspektrometer (Aerosol Time-Of-Flight Mass Spectrometer)
BMV	Biomasseverbrennung
BioMin	Biologisch/Mineralisch
CCN	Wolkenkondensationskeim
CDP	Cloud Droplet Probe
CF	Umrechnungsfaktoren (Conversion Factor)
CLACE	Cloud and Aerosol Characterization Experiment
COS	Carbonylsulfid
CPC	Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter)
CPI	Druck geregelter Einlass (Constant-Pressure Inlet)
CRISP	Softwaretool (Concise Retrieval of Information from Single Particles)
cw-Laser	Dauerstrichlaser (Continuous Wave Laser)
DIE	zeitverzögerte Ionenextraktion (Delayed Ion Extraction)
DIE(an)	Eingeschaltete zeitverzögerte Ionenextraktion
DIE(aus)	Konstantes Ionenextraktionsfeld zwischen pEx1 und nEx1 (je 1100 V), DIE ist ausgeschaltet

DIE(aus+)	konstantes Ionenextraktionsfeld zwischen pEx1 und nEx1 (nEx1 = 1100 V und pEx1 = 0 V), DIE ist ausgeschaltet
DL1	Erster Detektionslaser
DL2	Zweiter Detektionslaser
DMA	Differenzieller Mobilitätsanalysator
DMS	Dimethylsulfid
EC	Elementarer Kohlenstoff
ECMWF IFS	European Centre for Medium Range Weather Forecasting Integrating Forecasting System
ERICA	ERC Instrument for Chemical composition of Aerosols
fb	Freier molekularer Bereich
FINCH	Eiskeimzähler (Frankfurt Ice Nucleus CHamber)
FLEXPART	FLEXible PARTicle dispersion Modell
GAW	Global Atmospheric Watch
GDAS	Global Data Assimilation System
GPS	Global Positioning System
HINC	Eiskammer (Horizontal Ice Nucleation Chamber)
HTS	Hochspannungstransistorschalter
HYSPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Modell
Ice-CVI	Einlass zur Selektion von Eispartikeln inkl. Gegenstromimpaktor (Ice-Counterflow Virtual Impactor)
INP	Eiskeim (Ice Nucleating Particle)
INUIT	Ice Nuclei research UnIT
IPL	Intermediate Pressure lens
IPR	Eispartikelresiduum (Ice particle residual)
JFJ	Jungfraujoch (Forschungsstation)

LAAPTOF	Einzelpartikel-Massenspektrometer (Laser Ablation Aerosol Particle Time-Of-Flight mass spectrometer)
LAMPAS	Einzelpartikel-Massenspektrometer (Laser Mass Analyzer for Particles in the Airborne State)
LBK	Landbedeckungskategorien
LE	Langwellige Einstrahlung
MAAP	Absorbtionsphotometer (Multi-Angle Absorption Photometer)
MCP	Mikrokanalplatte (Micro Channel Plate)
MS	Massenspektren
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NABEL	Das Schweizerische Nationale Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe
NCEP	National Centers for Environmental Prediction
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NHN	Normalhöhennull
nEx1	Erste positive Elektrode in der Ionenoptik
NW	Nordwest
OC	Organischer Kohlenstoff
OPC	optischer Partikelzähler (Optical Particle Counter)
OPS	optischer Partikelzähler (Optical Particle Sizer)
PALMS	Einzelpartikel-Massenspektrometer (Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry)
PB	Partikelprobe
PCVI	Gegenstromimpaktor (Pumped Counterflow Virtual Impactor)
pEx1	Erste negative Elektrode in der Ionenoptik
PFPC	Instrument zur Partikelanreicherung (Portable Fine Particle Concentrator)

PFPC	Instrument zur Partikelanreicherung (Portable Fine Particle Concentrator)
PBL	Planetaren Grenzschicht
PMT	Photomultiplier
PSL	Polystyrollatex
Scint	Szintillator
SE	Südost
SOA	Sekundäre organische Aerosolpartikel
SPIN	Eiskeimzähler (SPectrometer for Ice Nuclei)
SPLAM	Einzelpartikel-Massenspektrometer (Single Particle Laser Ablation Mass spectrometer)
SPLAT	Einzelpartikel-Massenspektrometer (Single Particle Laser Ablation Time-of-flight mass spectrometer)
SPMS	Einzelpartikel-Massenspektrometer (Single Particle Mass Spectrometer)
SwissMetNet	Meteorologisches Messnetzwerk von MeteoSchweiz
TMP	Turbomolekularpumpe
TROPOS	Leibniz-Institut für Troposphärenforschung
UHSAS	ultrahochempfindliches Aerosolspektrometer (Ultra-High Sensitivity Aerosol Spectrometer)
VOCs	Flüchtige organische Verbindungen
üb	Übergangsbereich

## PHYSIKALISCHE SYMBOLE

---

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beschreibung</b>
$a$	-	Fitparameter für Partikelgrößen-Kalibrierung
$a_y$	$\text{m s}^{-2}$	Beschleunigung in y-Richtung

$b$	-	Fitparameter für Partikelgrößen-Kalibrierung
$bg$	a.u.	Koeffizient des Hintergrundniveaus (background)
$c1$	$s^{-1}$	Anzahl der an der ersten ALABAMA-Detektionseinheit detektierter Partikel
$c2$	$s^{-1}$	Anzahl der an der zweiten ALABAMA-Detektionseinheit detektierter Partikel
$C_{ALA}$	$cm^{-3}$	Mit dem ALABAMA berechnete Partikelanzahlkonzentration
$C_c$	-	Cunningham-Korrektur-Faktor
$C_{Ref}$	$cm^{-3}$	Gemittelte Partikelanzahlkonzentration des Referenz-Instruments
CO	ppb	Kohlenstoffmonoxid
$d_{50(koinz)}$	-	50 % Cut-off-Durchmesser in der Detektionseffizienz
$DE$	-	Detektionseffizienz
$DE(z_p)$	-	Positionsabhängige Partikel-Detektionseffizienz
$d_{Ex}$	m	Entfernung zwischen diesen beiden Elektroden
$e$	C	Elementarladung
$d_{mob}$	nm	Partikel-Mobilitätsdurchmesser
$d_{opt}$	nm	Optischer Partikeldurchmesser
$d_p$	nm	Partikeldurchmesser
$d_{va}$	nm	Vakuum-aerodynamischer Durchmesser
$d_{ve}$	nm	Volumenäquivalenter Durchmesser
$E$	$N C^{-1}$	elektrische Feldstärke
$flow_{Std}$	$cm^3 s^{-1}$	Standardvolumenfluss
$flow_V$	$cm^3 s^{-1}$	Volumenfluss
$g$	$m s^{-2}$	Schwerebeschleunigung
$geoB$	°	Geographische Breite

$geoL$	°	Geographische Länge
$ID_{Di(max)}$	mm	Max. Innendurchmesser (39 mm) des ALS am Ende des Diffusors
$ID_{Le}$	mm	Innendurchmesser der Aerodynamischen Linse
$ID_{Or(1)}$	mm	Innendurchmesser der ersten Fokussierblende
$INP_{-31}$	stdL <sup>-1</sup>	Eiskeimkonzentration bei -31°C
$K0$	-	Fitparameter zur Bestimmung des ALABAMA-Flusses
$K1$	-	Fitparameter zur Bestimmung des ALABAMA-Flusses
$K2$	-	Fitparameter zur Bestimmung des ALABAMA-Flusses
$k$	-	Fitparameter zur Größenkalibrierung
$Kn$	-	Knudsen-Zahl
$koinz$	s <sup>-1</sup>	Anzahl der an beiden ALABAMA-Detektionseinheiten detektierten Partikel innerhalb eines definierten Zeitintervalls
$(Kont)$	-	Anzahlfraktion der Kontaminationen
$L$	m	Entfernung zwischen den beiden Detektionslasern
$m_p$	kg	Masse des Partikels
$m/z$	Da	Ionen-Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
$nFrak$	-	Anzahlfraktion der Partikelprobe
$N_{Hits}$	-	Anzahl erfolgreich ionisierter Partikel und detektierter Massenspektren
$N_{koinz}$	s <sup>-1</sup>	Anzahl der koinzidenten Partikel pro Sekunde
$n_s$	m <sup>-2</sup>	Dichte eisaktiver Stellen
$N_{Shots}$	-	Anzahl ausgelöster Laserpulse
$NO_x$	ppb	Stickoxide
$NO_2$	ppb	Stickstoffdioxid

$O_3$	ppb	Ozon
$p_{Std}$	hPa	Standarddruck
$q$	C	Partikelladung
$r$	-	Korrelationskoeffizient
$r_{AL}$	a.u.	Effektive Breite des Ablationslaserstrahls
$r_{DL}$	a.u.	Effektive Breite der Detektionslaser
$r_{DL(AL)}$	a.u.	Effektive Detektionsbreite am Ablationsort
$RH$	-	Relative Feuchtigkeit
$RH_i$	-	Relative Feuchte im Bezug auf Eis
$r_p$	m	Partikelradius
$T$	K	Temperatur
$t$	s	Zeit
$TQ$	-	Trefferquote
$TQ_{Eis}$	-	Trefferquote mit vorheriger Eisaktivierung
$TQ_{keinEis}$	-	Trefferquote ohne vorherige Eisaktivierung
$TQ(Kont)$	-	Trefferquote in Bezug auf die Kontaminationen
$T_{Std}$	K	Standardtemperatur
$U_y$	V	Spannungsdifferenz zwischen positiver und negativer Elektrode
$upcounts$	-	Wert des Elektronik-Zeitählers für die Partikelflugdauer zwischen dem ersten und zweiten Detektionslaser
$v$	km h <sup>-1</sup>	Anhand der HYSPLIT-Trajektorien berechnete Luftmassengeschwindigkeit
$v_p$	m s <sup>-1</sup>	Partikelgeschwindigkeit
$y_{0(AL)}$	a.u.	y-Position des Maximums der Trefferquotenverteilung
$y_{DA}$	a.u.	Versatz zw. dem Mittelpunkt der Ablation ( $y_{0(AL)}$ ) und dem der Detektion ( $y_0$ )

$z$	-	Ladungszahl
$z_0$	a.u.	Lage des Mittelpunktes der Fit-Kurve in z-Richtung
$\alpha$	-	Empirische Parameter der Cunningham-Korrektur
$\beta$	-	Empirische Parameter der Cunningham-Korrektur
$\gamma$	-	Empirische Parameter der Cunningham-Korrektur
$\eta$	$\text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Koeffizient der dynamischen Viskosität des Fluids
$\lambda$	nm	Wellenlänge
$\lambda_g$	$\mu\text{m}$	Mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle
$\rho_{eff}$	$\text{g cm}^{-3}$	Effektive Dichte
$\rho_p$	$\text{g cm}^{-3}$	Partikeldichte
$\rho_0$	$\text{g cm}^{-3}$	Standardpartikeldichte
$\sigma_{C_{Ref}}$	-	Unsicherheit in der Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration der Referenz-Messinstrumente
$\sigma_{Fluss_{Std}}$	-	Unsicherheiten des ALABAMA-Sammelflusses
$\sigma_{K1, \sigma_{K2}}$	-	Unsicherheiten der Fitparameter zur ALABAMA-Flussbestimmung
$\sigma_p$	-	Unsicherheit der Druckbestimmung mit dem Sky-OPC
$\sigma_P$	a.u.	Partikelstrahlbreite (ein Sigma)
$\sigma_{P(AL)}$	a.u.	Partikelstrahlbreite auf der Ebene des Ablationslaserstrahls
$\overline{\sigma_{PSB_{DL1}}}$	-	Unsicherheit der Partikelstrahlbreite an der ersten Detektionseinheit
$\overline{\sigma_{PSB_{DL2}}}$	-	Unsicherheit der Partikelstrahlbreite an der zweiten Detektionseinheit
$\sigma_{PSD}$	-	Unsicherheit der Partikelstrahldivergenz
$\sigma_T$	-	Unsicherheit der Temperaturbestimmung mit dem Flowmeter

$\sigma_{TQ}$	-	Unsicherheit der Trefferquote
$\chi$	a.u.	Dynamischer Formfaktor



## PUBLIKATIONSLISTE

---

Die folgenden Artikel bei denen ich als Erst- bzw. Koautor tätig war, wurden während meiner Zeit als Doktorand veröffentlicht.

### PEER REVIEWED PUBLICATIONS

**Clemen, H.-C.**, J. Schneider, T. Klimach, F. Helleis, F. Köllner, A. Hünig, F. Rubach, S. Mertes, H. Wex, F. Stratmann, A. Welti, R. Kohl, F. Frank und S. Borrmann (2020). „Optimizing the Detection, Ablation, and Ion Extraction Efficiency of a Single-Particle Laser Ablation Mass Spectrometer for Application in Environments with Low Aerosol Particle Concentrations“. *Atmos. Meas. Tech.* 13.11, S. 5923–5953. doi: 10.5194/amt-13-5923-2020.

Ehrlich, A., M. Wendisch, C. Lüpkes, M. Buschmann, H. Bozem, D. Chechin, **H.-C. Clemen**, R. Dupuy, O. Eppers, J. Hartmann, A. Herber, E. Jäkel, E. Järvinen, O. Jourdan, U. Kästner, L.-L. Kliesch, F. Köllner, M. Mech, S. Mertes, R. Neuber, E. Ruiz-Donoso, M. Schnaiter, J. Schneider, J. Stapf und M. Zanutta (2019). „A Comprehensive in Situ and Remote Sensing Data Set from the Arctic CLOUD Observations Using Airborne Measurements during Polar Day (ACLOUD) Campaign“. *Earth Syst. Sci. Data* 11.4, S. 1853–1881. doi: 10.5194/essd-11-1853-2019.

Grawe, S., S. Augustin-Bauditz, **H.-C. Clemen**, M. Ebert, S. Eriksen Hammer, J. Lubitz, N. Reicher, Y. Rudich, J. Schneider, R. Staacke, F. Stratmann, A. Welti und H. Wex (2018). „Coal Fly Ash: Linking Immersion Freezing Behavior and Physicochemical Particle Properties“. *Atmos. Chem. Phys.* 18.19, S. 13903–13923. doi: 10.5194/acp-18-13903-2018.

Gute, E., L. Lacher, Z. A. Kanji, R. Kohl, J. Curtius, D. Weber, H. Bingemer, **H.-C. Clemen**, J. Schneider, M. Gysel-Beer, S. T. Ferguson und J. P. D. Abbatt (2019). „Field Evaluation of a Portable Fine Particle Concentrator (PFPC) for Ice Nucleating Particle Measurements“. *Aerosol Science and Technology* 53.9, S. 1067–1078. doi: 10.1080/02786826.2019.1626346.

Hiranuma, N., K. Adachi, D. M. Bell, F. Belosi, H. Beydoun, B. Bhaduri, H. Bingemer, C. Budke, **H.-C. Clemen**, F. Conen, K. M. Cory, J. Curtius, P. J. DeMott, O. Eppers, S. Grawe, S. Hartmann, N. Hoffmann, K. Höhler,

E. Jantsch, A. Kiselev, T. Koop, G. Kulkarni, A. Mayer, M. Murakami, B. J. Murray, A. Nicosia, M. D. Petters, M. Piazza, M. Polen, N. Reicher, Y. Rudich, A. Saito, G. Santachiara, T. Schiebel, G. P. Schill, J. Schneider, L. Segev, E. Stopelli, R. C. Sullivan, K. Suski, M. Szakáll, T. Tajiri, H. Taylor, Y. Tobo, R. Ullrich, D. Weber, H. Wex, T. F. Whale, C. L. Whiteside, K. Yamashita, A. Zelenyuk und O. Möhler (2019). „A Comprehensive Characterization of Ice Nucleation by Three Different Types of Cellulose Particles Immersed in Water“. *Atmos. Chem. Phys.* 19.7, S. 4823–4849. doi: 10.5194/acp-19-4823-2019.

Lacher, L., **H.-C. Clemen**, X. Shen, S. Mertes, M. Gysel-Ber, A. Moallemi, M. Steinbacher, S. Henne, H. Saathoff, O. Möhler, K. Höhler, T. Schiebel, D. Weber, J. Schrod, J. Schneider und Z. A. Kanji (2021). „Sources and Nature of IceNucleating Particles in the Free Troposphere at Jungfraujoch in Winter 2017“. *Atmos. Chem. Phys.*, S. 1–37. doi:10.5194/acp-21-16925-2021.

Molleker, S., F. Helleis, T. Klimach, O. Appel, **H.-C. Clemen**, A. Dragoneas, C. Gurk, A. Hünig, F. Köllner, F. Rubach, C. Schulz, J. Schneider und S. Borrmann (2020). „Application of an O-Ring Pinch Device as a Constant-Pressure Inlet (CPI) for Airborne Sampling“. *Atmos. Meas. Tech.* 13.7, S. 3651–3660. doi: 10.5194/amt-13-3651-2020.

Schneider, J., R. Weigel, T. Klimach, A. Dragoneas, O. Appel, A. Hünig, S. Molleker, F. Köllner, **H.-C. Clemen**, O. Eppers, P. Hoppe, P. Hoor, C. Mahnke, M. Krämer, C. Rolf, J.-U. Grooß, A. Zahn, F. Obersteiner, F. Ravegnani, A. Ulanovsky, H. Schlager, M. Scheibe, G. S. Diskin, J. P. DiGangi, J. B. Nowak, M. Zöger und S. Borrmann (2021). „Aircraft-Based Observation of Meteoric Material in LowerStratospheric Aerosol Particles between 15 and 68° N“. *Atmos. Chem. Phys.* 21.2, S. 989–1013. doi: 10.5194/acp-21-989-2021.

Wendisch, M., A. Macke, A. Ehrlich, C. Lüpkes, M. Mech, D. Chechin, K. Dethloff, C. B. Velasco, H. Bozem, M. Brückner, **H.-C. Clemen**, S. Crewell, T. Donth, R. Dupuy, K. Ebell, U. Egerer, R. Engelmann, C. Engler, O. Eppers, M. Gehrman, X. Gong, M. Gottschalk, C. Gourbeyre, H. Griesche, J. Hartmann, M. Hartmann, B. Heinold, A. Herber, H. Herrmann, G. Heygster, P. Hoor, S. Jafariserajehlou, E. Jäkel, E. Järvinen, O. Jourdan, U. Kästner, S. Kecorius, E. M. Knudsen, F. Köllner, J. Kretzschmar, L. Lelli, D. Leroy, M. Maturilli, L. Mei, S. Mertes, G. Mioche, R. Neuber, M. Nicolaus, T. Nomokonova, J. Notholt, M. Palm, M. van Pinxteren, J. Quaas, P. Richter, E. Ruiz-Donoso, M. Schäfer, K. Schmieder, M. Schnaiter, J. Schneider, A. Schwarzenböck, P. Seifert, M. D. Shupe, H. Siebert, G. Spreen, J. Stapf, F. Stratmann, T. Vogl, A. Welti, H. Wex, A. Wiedensohler, M. Zanutta und S. Zeppenfeld (2019). „The

Arctic Cloud Puzzle: Using ACLOUD/PASCAL Multiplatform Observations to Unravel the Role of Clouds and Aerosol Particles in Arctic Amplification“. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 100.5, S. 841–871. doi: 10.1175/BAMS-D-18-0072.1.

## PUBLICATIONS UNDER REVIEW

Hünig, A., O. Appel, A. Dragoneas, S. Molleker, **H.-C. Clemen**, F. Helleis, T. Klimach, F. Köllner, T. Böttger, F. Drewnick, J. Schneider und S. Borrmann (2021). „Design, Characterization, and First Field Deployment of a Novel Aircraft-Based Aerosol Mass Spectrometer Combining the Laser Ablation and Flash Vaporization Techniques“. Preprint. *Aerosols/In Situ Measurement/Instruments and Platforms*. doi: 10.5194/amt-2021-271.

## PUBLICATIONS IN PREPARATION

Yordanova, P., ... , **H.-C. Clemen** und ... (in prep.). „Metagenomic Analysis of Bioaerosol Diversity and Abundance in Marine and Continental Air Masses“. *ISME*.



## BEITRÄGE ZU DIESER ARBEIT

---

Diese Arbeit wurde durch die wertvollen Beiträge von Kollegen ermöglicht, die im Folgenden genannt sind.

Die in **Kapitel 2.3** beschriebene m/z-m/z-Korrelationsmethode wurde von mir entworfen und mit Hilfe von Thomas Klimach weiterentwickelt und programmiertechnisch umgesetzt.

Die **Kapitel 2.1, 3 und A (Anhang)** basieren im Wesentlichen auf dem Manuskript der Publikation „Optimizing the detection, ablation, and ion extraction efficiency of a single-particle laser ablation mass spectrometer for application in environments with low aerosol particle concentrations“ (veröffentlicht am 09.11.2020 als Clemen et al. (2020)) das ich im Rahmen meines Doktorandenstudiums erstellt habe. Für meine Dissertation habe ich das publizierte Manuskript, sowie alle Graphen und den dazugehörigen Anhang ins Deutsche übersetzt.

Die Namen und Beiträge der einzelnen Autoren zu der Publikation Clemen et al. (2020)<sup>1</sup> sind (mit den jeweiligen Initialen der Autoren aufgelistet):

Hans-Christian Clemen<sup>1</sup>, Johannes Schneider<sup>1</sup>, Thomas Klimach<sup>1</sup>, Frank Helleis<sup>1</sup>, Franziska Köllner<sup>1</sup>, Andreas Hünig<sup>1,2</sup>, Florian Rubach<sup>1,3</sup>, Stephan Mertes<sup>3</sup>, Heike Wex<sup>3</sup>, Frank Stratmann<sup>3</sup>, André Welti<sup>3,a</sup>, Rebecca Kohl<sup>4</sup>, Fabian Frank<sup>4</sup>, Stephan Borrmann<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany

<sup>2</sup>Institute for Atmospheric Physics, Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany

<sup>3</sup>Leibniz Institute for Tropospheric Research, Leipzig, Germany

<sup>4</sup>Institute for Atmospheric and Environmental Sciences, Goethe University, Frankfurt am Main, Germany

<sup>a</sup>now at: Finnish Meteorological Institute, Helsinki, Finland

Ich habe alle ALABAMA-Messungen durchgeführt, die Daten dazu ausgewertet, die Abbildungen erstellt und den Manuskriptentwurf geschrieben. JS und FK haben den Manuskriptentwurf ausführlich kommentiert und Änderungen an der Formulierung vorgenommen. Ich und TK haben die aerodynami-

---

1 veröffentlicht unter der Lizenz CC BY 4.0

sche Linse entworfen. Ich habe den Luftdiffusor designt. FH und FR haben den druckgeregelten Einlass entworfen. FH hat den justierbaren Halter für das aerodynamische Linsensystem entworfen. FH, TK und ich haben die Gleichstrommotoren und die Motorensteuerung zum automatischen Verkippen des aerodynamischen Linsensystems im ALABAMA implementiert. Ich, TK und FH haben die elektrische Abschirmung entworfen. Ich, FH und TK haben die zeitverzögerte Ionenextraktion im ALABAMA implementiert. Ich habe die Daten mit Hilfe von TK, JS und FK ausgewertet bzw. interpretiert. AH hat die ERICA-Messungen durchgeführt und ausgewertet. JS, HW, SM und FS haben die Messungen am TROPOS koordiniert und dabei unterstützt. SM hat den pCVI bedient. RK und FF haben FINCH bedient. AW hat SPIN bedient. SB, JS, FK, SM, HW, FH, TK, AW, FS und FF haben das Manuskript überprüft und kommentiert.

**Kapitel 4, 5 und B (Anhang)** basieren zum Teil auf dem Manuskript der Publikation „Nature and sources of ice nucleating particles in the free troposphere at Jungfraujoch in winter 2017“, veröffentlicht als Lacher et al. (2021) im Journal Atmospheric Chemistry and Physics. In diesen Kapiteln sind die Analysen zu der im Jahr 2017 stattgefundenen INUIT-Jungfraujoch/CLACE-Kampagne präsentiert. Die Auswertung und Interpretation der während der Kampagne gewonnenen Messdaten erfolgte im Austausch mit anderen Kampagnenteilnehmern. Als Ergebnis dieser Kooperation sind große Teile der im Rahmen meiner Doktorarbeit durchgeführten Kampagnenauswertung in den wissenschaftlichen Artikel Lacher et al. (2021) eingeflossen. Dementsprechend findet sich in diesen Kapiteln eine Vielzahl an inhaltlicher und sprachlicher Übereinstimmungen mit dem Manuskript von Lacher et al. (2021), was insbesondere auf die Kapitel 4.1, 4.2.1, 4.3, 4.4.1.3, 4.6, 4.7 und B zutrifft.

Die Namen und Beiträge der einzelnen Autoren zu der Publikation Lacher et al. (2021)<sup>2</sup> sind (mit den jeweiligen Initialen der Autoren aufgelistet):

Larissa Lacher<sup>1,3</sup>, Hans-Christian Clemen<sup>2</sup>, Xiaoli Shen<sup>3,a</sup>, Stephan Mertes<sup>4</sup>, Martin Gysel-Beer<sup>5</sup>, Alireza Moallemi<sup>5</sup>, Martin Steinbacher<sup>6</sup>, Stephan Henne<sup>6</sup>, Harald Saathoff<sup>3</sup>, Ottmar Möhler<sup>3</sup>, Kristina Höhler<sup>3</sup>, Thea Schiebel<sup>3</sup>, Daniel Weber<sup>7,b</sup>, Jann Schrod<sup>7</sup>, Johannes Schneider<sup>2</sup>, und Zamin Kanji<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Atmospheric and Climate Science, ETH Zurich, Zurich, Switzerland

<sup>2</sup>Max Planck Institute for Chemistry, Mainz, Germany

<sup>3</sup>Institute of Meteorology and Climate Research, Karlsruhe Institute of Technology, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

<sup>4</sup>Leibniz Institute for Tropospheric Research, Leipzig, Germany

<sup>5</sup>Laboratory of Atmospheric Chemistry, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland

<sup>6</sup>Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Dübendorf, Switzerland

<sup>7</sup>Institute for Atmospheric and Environmental Sciences, Goethe University, Frankfurt am Main, Germany

<sup>a</sup>now at: Department of Earth, Atmospheric, and Planetary Sciences, Purdue University, West Lafayette, Indiana, United States

<sup>b</sup>now at: Federal Waterways Engineering and Research Institute, Karlsruhe, Germany

Mein eigener Anteil an der Veröffentlichung Lacher et al. (2021) ist wie folgt: Ich habe das Manuskript gemeinsam mit den anderen Autoren entworfen, einen Teil der Kapitel vorformuliert und die restlichen Kapitel kommentiert. Zudem habe ich die Messung, Datenauswertung und Interpretation der Ergebnisse rund um das Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA durchgeführt, sowie die ionenbasierte Analysemethode als zentralen Punkt der Studie entworfen und gemeinsam mit JS weiterentwickelt. Die Interpretation der Daten erfolgte in Abstimmung mit JS. Des Weiteren habe ich die Abbildungen mit den ALABAMA-Daten erstellt, die von SH zur Verfügung gestellten FLEXPART-Daten analysiert und die zeitaufgelösten Daten für die Präsentation im Manuskript aufbereitet bzw. die dazugehörigen Textpassagen ausformuliert. Die Anteile der anderen Autoren (deren Beitrag für meine Arbeit von Bedeutung war): LL war federführend bei der Erstellung und Ausformulierung des Manuskripts, zudem hat sie die HINC-Daten gemessen und analysiert, sowie die Daten (hier in dieser Arbeit nicht verwendeter) weiterer Messparameter zusammengetragen und für die Publikation aufbereitet. XS hat die Auswertungen rund um das Einzelpartikel-Massenspektrometer LAAPTOF durchgeführt und die dazugehörigen Textpassagen formuliert und die Abbildungen erstellt. SM bediente den Ice-CVI, analysierte die IPR-Größenverteilung (UHSAS und OPS) bzw. IPR-Konzentrationen, hat die Abbildungen zu den Größenverteilungen erstellt und das Kapitel (4.7.1) der Wolkencharakterisierung anhand der IPR-Größenverteilung ausformuliert. HS und ZK haben das Manuskript durchgesehen und bearbeitet. JS hat die Feldaktivitäten koordiniert und die Daten des ebenfalls von unserer Arbeitsgruppe betriebenen Aerosolmassenspektrometers (C-ToF-AMS) analysiert. MS führte die Spurengasmessungen durch und analysierte sie. LL, ich, XS, JS, SM, HS und ZK haben die Daten im Kontext der Zielstellung des Manuskripts interpretiert. JS und ZK beaufsichtigten das Projekt.

Außerdem:

1. die CDP-Daten wurden von ██████████ (Universität Manchester - Arbeitsgruppe: Atmospheric Science) aufbereitet und den Kampagnen-Teilnehmern zur Verfügung gestellt.
2. Die Radon-Daten wurden von Franz Conen (Universität Basel, Departement Umweltwissenschaften, FG Alewell) aufbereitet und den Kampagnen-Teilnehmern zur Verfügung gestellt.
3. Die meteorologischen Daten wurden den Kampagnen-Teilnehmern von MeteoSchweiz zur Verfügung gestellt.
4. Das HYSPLIT Transport- und Dispersionsmodel, sowie die READY Webseite (<https://www.ready.noaa.gov>) ist ein Service der vom NOAA Air Resources Laboratory (ARL) betrieben und zur Verfügung gestellt wird.

Teile der Auswerteprozedur für die in **Kapitel 4.4.1.1** beschriebenen HYSPLIT-Trajektorien wurden mit Hilfe von Thomas Klimach erstellt.

Die in **Kapitel 4.4.1.2** beschriebene Kombination der HYSPLIT-Trajektorien mit den Landbedeckungskategorien geht auf die Idee von Petya Yordanova zurück und wurde von Thomas Klimach programmiertechnisch umgesetzt. Ich habe diesen Ansatz unter Genehmigung von Thomas Klimach aufgegriffen und für meinen Anwendungsfall der Ensemble-Trajektorien (also mit mehr als einer Trajektorie und mehr als einem Zeitpunkt) weiterentwickelt.

## DANKSAGUNG

---

Die Danksagung ist in der elektronischen Version dieser Dissertation aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten. Ich möchte mich bei allen *meinen Kollegen und Kolleginnen, meiner Familie und meinen Freunden* für ihre unschätzbare Unterstützung bedanken, ohne die diese Arbeit so nicht denkbar gewesen wäre.

Die Danksagung ist in der elektronischen Version dieser Dissertation aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Die Danksagung ist in der elektronischen Version dieser Dissertation aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.



## CURRICULUM VITAE

---

Das Curriculum Vitae ist in der elektronischen Version dieser Dissertation nicht enthalten.



## SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

---

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Textstellen aus veröffentlichten und unveröffentlichten Texten sowie alle aus mündlichen Quellen stammenden Informationen sind ordnungsgemäß angegeben und gemäß den bibliographischen Regeln aufgeführt. Bei der Durchführung dieser Untersuchung habe ich mich an die Regeln der üblichen wissenschaftlichen Praxis gehalten die in der Satzung der Johannes Gutenberg-Universität Mainz formuliert sind, um die Einhaltung wissenschaftlicher Standards zu gewährleisten.

*Mainz, 11.01.2022*

---

Hans-Christian Clemen