

Reevaluierung und Erweiterung des Messverfahrens FRIDGE zur Bestimmung von Depositions-, Kondensations- und Immersionsgefrierkernen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim
Fachbereich 11 Geowissenschaften/Geographie
der Goethe-Universität
Frankfurt am Main

von

Diplom Meteorologin
Anja Danielczok
aus Frankfurt am Main

Frankfurt (2015) - (D30)

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit, die im Rahmen der *Ice Nuclei Research Unit* (INUIT) Forschergruppe erstellt wurde, war ursprünglich die saisonale und geographische Variabilität von bodennahen Eiskeimen zu untersuchen. Die Konzentrationen, Quellen und Zusammensetzung der Eiskern (ice nuclei, IN) sollte als Basis für Parametrisierungen dienen. Das Verständnis von Eiskeimen und deren Einfluss auf Wetter und Klima sind nur zum Teil bekannt und bedürfen daher noch weitgehender Forschung. Auch die Änderung der Eiskeimkonzentration mit der Zeit kann von Bedeutung sein, diese sollte durch die Fortführung einer Langzeitmessreihe untersucht werden. Durch Hinzuziehen von lokalen Parametern und Trajektorien sollten Proxies für die IN Konzentration ermittelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit taten sich jedoch Probleme am Messverfahren auf, weshalb die ursprünglichen Ziele in den Hintergrund gerieten und die Verbesserung und Neuaufnahme des Messverfahrens in den Vordergrund trat. Anhand von zielgerichteten Experimenten wurde ein Messfehler ermittelt, der durch die vorherige Fehlinterpretation von deliqueszierenden Partikeln und von Tröpfchen als vermeintliche Eiskristalle entstand. Dieser Fehler wurde charakterisiert und durch optische Analysen dessen Ursprung ermittelt. Datensätze, die durch diese hygroskopischen Partikel fehlerbehaftet waren, wurden korrigiert und reanalysiert. Ein in früheren Arbeiten am Taunus Observatorium/Kleiner Feldberg ermittelter Jahresgang in der Eiskeimkonzentration mit einem Maximum im Sommer und einem Minimum im Winter konnte bestätigt werden, die Absolutzahlen sind jedoch deutlich geringer als bisher angenommen. Lokale Parameter sowie Trajektorien wurden zur weiteren Analyse hinzugezogen.

Die Reevaluierung der Datensätze vom Taunus Observatorium führte zu keinem abschließenden Ergebnis. Ein allgemein gültiger Zusammenhang zwischen Eiskeimkonzentration und Parametern, welche das Staubvorkommen in der Atmosphäre quantifizieren (PM10 und Aerosol Optische Dicke), konnte nicht festgestellt werden. Da die Messungen bei relativ warmen Bedingungen ($\geq -18^\circ\text{C}$) durchgeführt wurden, Staub aber erst bei kälteren Temperaturen als effektiver Eiskeim gilt, ist dieses Ergebnis jedoch zu erwarten gewesen. Auch die Luftmassenherkunft scheint keinen eindeutigen Einfluss zu haben. Betrachtungen der Bodenfeuchte lieferten signifikante Korrelationen, welche jedoch monatsabhängig positiv oder negativ ausfallen können. Im Frühling ist eine hohe Bodenfeuchte mit einer erhöhten Konzentration von IN in Verbindung zu bringen, im Sommer liegt bei niedriger Bodenfeuchte eine tendenziell höhere Eiskeimkonzentration vor. Die Windrichtung hat für

die Eiskeimkonzentration einen Einfluss, wenn der Wind aus Südost zum Taunus Observatorium strömt. Anthropogenes Aerosol aus Frankfurt am Main hemmt hier vermutlich die Eisbildung, was zu einer signifikant niedrigeren mittleren Konzentration aus dieser Richtung führt.

Da das Messverfahren noch nicht in seinem vollen Potential genutzt wurde, wurde es um eine Analysemethode erweitert. Mittels Tröpfchengefrierexperimenten konnte ein weiterer Gefriermodus betrachtet werden. Nun deckt das hier genutzte Messverfahren drei der vier bekannten Gefriermoden ab. Anhand von Testsubstanzen wurde die Zuverlässigkeit der neu eingeführten Methode überprüft und nachgewiesen.

Erste Parallelproben der korrigierten Depositions- und Kondensationsgefriermessmethode und der neu eingeführten Immersionsgefriermessung wurden am Taunus Observatorium/Kleiner Feldberg genommen. Dabei wurde auch ein Staubereignis beprobt und detailliert ausgewertet. Zwischen lokalen Parametern und Eiskeimkonzentration fanden sich Zusammenhänge. Bei Messbedingungen $< -20^{\circ}\text{C}$ konnte ein signifikanter Zusammenhang zwischen PM10 und Eiskeimkonzentration im Immersions- und Kondensationsmodus gefunden werden. Der Depositionsgefriermodus blieb unauffällig. Zwischen Bodenfeuchte und IN-Konzentration konnten ebenfalls wie bei der Reevaluierung der alten Messdaten Signifikanzen festgestellt werden.

Die neu eingeführte Immersionsmessmethode und die korrigierte Methode zur Bestimmung von Depositions- und Kondensationsgefrierkernen liefern Messdaten, welche im Bereich anderer Eiskeimzähler liegen. Vergleiche mit Parametrisierungen zeigen, dass die Messwerte dem aktuellen Stand der Forschung entsprechen und davon ausgegangen werden kann, dass sie vertrauenswürdig und belastbar sind.

Abstract

The objectives of this dissertation, which was developed within framework of the Ice Nuclei Research Unit (INUIT), was to examine the seasonal and geographical variation of near surface ice nucleating particles (INP). The concentrations, sources and composition of ice nuclei were intended to serve as the basis for parameterizations. The understanding of ice nuclei and their influence on weather and climate still requires extensive research. As change in ice nucleus concentration over time may be important, it was to be investigated by the continuation of a long-term measurement series. By involving local parameters and trajectories, proxies for the IN concentration were to be determined.

In this work, however, problems with the measurement procedures were found. Therefore the initial objectives were of minor concern and instead, the improvement and adjusted resumption of the measuring method became top priority. By conducting of purposeful experiments, a measurement error was found which was associated with the misinterpretation of hygroscopic particles and their growth and droplet formation. This error has been characterized and determined by optical analyses. Older data sets that were incorrect because of these hygroscopic particles, have been corrected and reanalyzed. A seasonal cycle of IN concentrations at the Taunus Observatory/Kleiner Feldberg with a maximum in summer and a minimum in winter, which was investigated in previous works, was nevertheless qualitatively confirmed. Local parameters and trajectories were included for further analysis.

The re-evaluation of the data sets from the Taunus Observatory returned no conclusive findings. A general connection between ice nuclei concentrations and parameters quantifying the amount of dust in the atmosphere (PM10 and aerosol optical thickness) could not be found. Since the measurements were carried out at relatively warm conditions ($\geq -18^{\circ}\text{C}$), but dust is considered to be a more effective ice nucleus only at colder temperatures, this result was to be expected. The air mass origin seems to have no clear influence. Observations of soil moisture showed significant correlations, which can be positive or negative depending on the particular month. In spring, a high soil moisture is followed by an increased concentration of IN and in summer, low soil moisture can be found during a tendentious higher IN concentration. The wind direction has an influence as it reaches the Taunus Observatory from a southeastly direction. Anthropogenic aerosol from Frankfurt am Main probably inhibits the ice formation, resulting in a significantly lower mean ice nucleus concentration from this direction.

Since the measurement method has not yet been used to its full potential, it was extended by another analytical method. Using droplet freezing experiments allows for another mode (immersion) to be implemented. As a result, the measuring technique used here now covers three of the four known freezing modes. The reliability of the newly introduced method was verified on the basis of test substances.

Parallel samples of the corrected deposition and condensation freezing measurement method and the newly introduced immersion freezing method were taken at the Taunus Observatory / Kleiner Feldberg. A dust event was also sampled here and analyzed in detail. Correlations were found between local parameters and the IN concentration. For conditions below -20°C , a significant correlation between PM10 and ice nuclei concentrations was detected both in the immersion and in the condensation mode. The deposition freezing mode remained inconspicuous. As in the re-evaluated old data set, significance between soil moisture and IN concentration were observed.

The newly introduced immersion measurement method and the corrected method for the determination of deposition and condensation freezing IN provides measurement data that is in the range of other IN counters. Comparisons with parameterizations show that the measured values correspond to the current state of research. It can be assumed that they are reliable.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Motivation und Überblick	1
1.2. Theoretischer Hintergrund	4
1.2.1. Gefriermoden	4
1.2.2. Herkunft und Zusammensetzung von Eiskeimen	7
1.2.3. Bedeutung für Wetter und Klima	12
2. Depositions-/Kondensations-Eisnuklei	15
2.1. Messtechnik	15
2.1.1. Elektrostatischer Aerosolsammler	15
2.1.2. Probenanalyse	17
2.1.2.1. Messkammer	18
2.1.2.2. Wasserdampfquelle	19
2.1.3. Reinigung der Probenträger	21
2.2. Reevaluierung des Messverfahrens	23
2.2.1. Hygroskopisches Wachstum von Salzen	23
2.2.1.1. Analyse salzhaltiger Proben	25
2.2.1.2. Verbesserung der Bildauswertung	31
2.2.1.3. Hochaufgelöste Messungen von Objekten	32
2.2.2. Reanalyse alter Messdaten	37
2.2.2.1. Die Eiskeimkonzentration am Taunus Observatorium, Klei- ner Feldberg	37
2.2.2.2. PM10	41
2.2.2.3. Aerosol Optische Dicke	43
2.2.2.4. Rückwärtstrajektorien	45
2.2.2.5. Bodenfeuchte	50
2.2.2.6. Lokale Windrichtung und -geschwindigkeit	55
3. Immersions-Eisnuklei	58
3.1. FRIDGE im Immersionsgefriermodus	58
3.1.1. Probenträger, Probenahme- und Bearbeitung	58
3.1.2. Probenanalyse	62
3.1.3. Auswascheffizienz	64
3.2. Analyse und Vergleichsmessungen von Testsubstanzen	66
3.2.1. Vergleich von Impinger- und Filterproben	66

3.2.2. Dust Tank Campaign ETH Zürich	72
3.2.3. Illit NX	75
4. Eiskeimmessungen am TO	80
4.1. Probenahme und Probenübersicht	80
4.1.1. Depositions- und Kondensationsgefriermessungen	82
4.1.2. Immersionsgefriermessungen	88
4.2. Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Messprinzipien und Gefriermoden	91
4.3. Staubereignis vom 16.04.2015	94
5. Fazit und Ausblick	102
Literaturverzeichnis	104
A. Anhang	115
A.1. Abkürzungsverzeichnis	115
A.2. Korrelationsanalysen der reevaluierten Zeitreihendaten	118
A.3. Abbildungen zu Immersions-, Kondensations- und Depositionsmessungen am TO	124
B. Danksagung	126
C. Lebenslauf	128

Abbildungsverzeichnis

1.1. Gefriermoden	4
1.2. Gefriermoden im T-S-Diagramm	6
1.3. Effekt des Nukleationsmodus	6
1.4. IN-Konzentration in Abhängigkeit zur Feuchte	7
1.5. Eiskeim Zusammensetzung	11
1.6. Bergeron-Findeisen-Prozess	12
1.7. Verteilung mariner biogener Eiskeime	14
2.1. EAC Aufbau	16
2.2. FRIDGE Gesamtbild	17
2.3. FRIDGE Probestisch	18
2.4. FRIDGE Aufbau	20
2.5. Deliqueszenzwachstum Ammoniumsulfat	23
2.6. Deliqueszenzwachstum Seesalz	24
2.7. Feuchtesprektren von Salz und Silberiodid, alte Analyse- methode	26
2.8. Feuchtesprektren von Salz und AgI, logarithmische Darstellung, alte Analy- semethode	27
2.9. Objektwachstum	28
2.10. Messbild Silberiodid und Salz	29
2.11. Hygroskopiekurve	30
2.12. Änderung der Referenzbildnahme	31
2.13. Pixeleinfärbung	32
2.14. Verformung eines Partikels bei Wasserdampfzufuhr	34
2.15. Außenluftprobe mit Zoomobjektiv	34
2.16. Eiskristall	35
2.17. Eiskristall neben Deliqueszenztröpfchen	35
2.18. Lage des Kleinen Feldbergs	37
2.19. Einzelwerte der IN-Konzentration am TO	38
2.20. Monatsmittelwerte der IN-Konzentration am TO	39
2.21. Jahresmittelwerte der IN-Konzentration	40
2.22. Jahresgang der IN-Konzentration, Monatsmittelwerte	41
2.23. PM10 vs. Eiskeimkonzentration	42
2.24. AOD vs. Eiskeimkonzentration	44
2.25. Trajektorienklassen	45
2.26. Globale Zirkulation	46

2.27. Luftmassenherkunft und Anteil der Eiskeimkonzentration	47
2.28. Box-Whisker-Plot aller Trajektorienklassen	49
2.29. Box-Whisker-Plot der zusammengefassten Trajektorienklassen	49
2.30. Bodenfeuchte vs. IN-Konzentration, Monatsmittelwerte	52
2.31. Gesamtmittelwerte Bodenfeuchte und IN-Konzentration	53
2.32. Pearson Korrelationskoeffizient von Bodenfeuchte und IN-Konzentration . .	54
2.33. Einfluss der lokalen Windrichtung auf die IN-Konzentration	55
3.1. Vergleich Teflon- und Zellulosefilter	59
3.2. Zusammenfließen von Wassertröpfchen in Öl	60
3.3. Einfluss verschiedener Tröpfchenunterlagen auf die Gefrierkurven von Reinstwasser	61
3.4. FRIDGE im Immersionsmodus	62
3.5. Immersionsgefriermessung	64
3.6. Auswascheffizienz	65
3.7. Gefrierkurven von Impinger- und Filterproben	68
3.8. AF von Impinger- und Filterproben	68
3.9. Gefrierkurven Verdünnungsreihe Illit	70
3.10. AF von Impinger- und Filterproben Illit Verdünnung	70
3.11. AF DTC	73
3.12. AF Vergleich verschiedener Stäube DTC	74
3.13. ns Vergleich verschiedener Stäube DTC	75
3.14. Oberflächenverteilung Proben Illit NX	77
3.15. Aktivierte Oberfläche Illit NX	78
4.1. Probenahme TO	81
4.2. Wafer Eiskeimkonzentration Feuchteabhängig	83
4.3. Konzentrationsvergleich mit Parametrisierungen von Meyers und Phillips .	84
4.4. Waferproben Parallelmessungen	85
4.5. Immersionsproben TO	88
4.6. Immersions- und Kondensationsgefrierkernkonzentration	92
4.7. Wetterlage am 16.04.2015 um 12 UTC	94
4.8. Rückwärtstrajektorie und Staubbeladung 16.04.15	95
4.9. Vertikalschnitte der Staubkonzentration am 16.04.15	95
4.10. Vertikalprofil der Staubkonzentration am 16.04.15	96
4.11. Eiskeimkonzentration und Partikelmasse am 16.04.15	97
4.12. Vergleich von Messungen und Parametrisierung Wafer	99
4.13. Vergleich von Messungen und Parametrisierung Filter	99
4.14. Vergleich von Messungen und verschiedenen Parametrisierungen	101
A.1. TO Immersionsproben komplett	124
A.2. Scatterplot signifikanter Korrelationen (PM10 und Partikel >0,5 µm) . . .	124
A.3. Scatterplot zwischen Kondensationsmessungen und Bodenfeuchte	125

A.4. Scatterplot Immersions- und Kondensationsmessungen 125

Tabellenverzeichnis

2.1. Bildbearbeitung und Auswertung des Referenzbildes	25
2.2. Alte Messbedingungen in FRIDGE	30
3.1. Nitrozellulose- und Teflonfilter im Vergleich zu Reinstwasser	59
3.2. Auswascheffizienz, bestimmt mit Silberiodid bei -8°C	65
3.3. Probenübersicht Impinger- und Filterproben FIN-2	66
3.4. Partikelkonzentration pro Immersionströpfchen der Impinger- und Filterproben	67
3.5. Verdünnungsreihe der Illit Impingerprobe	69
3.6. Probenübersicht Dust Tank Campaign	73
4.1. Überblick über die am Taunus Observatorium parallel gesammelten Filter- und Waferproben	82
4.2. Korrelation von Depositions- und Kondensationsgefriermessungen mit lokalen Parametern am TO	86
4.3. Korrelation von Immersionsgefriermessungen mit lokalen Parametern	90
4.4. Korrelation von Depositions-, Kondensations- und Immersionsgefriermessungen	93
A.1. Abkürzungen	115
A.2. Korrelationskoeffizienten sowie t-Werte zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und PM10	118
A.3. Korrelationskoeffizienten zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und Aerosol optischer Dicke	119
A.4. Korrelationskoeffizienten zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und Bodenfeuchte, NOAH	120
A.5. Korrelationskoeffizienten zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und Bodenfeuchte, NOAH, Part2	121
A.6. Korrelationskoeffizienten zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und Bodenfeuchte, CLM	122
A.7. Korrelationskoeffizienten zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und Bodenfeuchte, CLM, Part2	123

1. Einleitung

1.1. Motivation und Überblick

Wetter und Klima werden von vielen Faktoren wie beispielsweise Solarstrahlung, Albedo oder Treibhausgasen beeinflusst. Auch Partikel in der Atmosphäre sind von Bedeutung, neben Wolkenkondensationskeimen (*cloud condensation nuclei CCN*), an welchen sich Wolkentröpfchen bilden, Eiskeime (*ice nucleating particles INP*), an welchen sich Eis auch bei Temperaturen über dem homogenen Gefrierpunkt bilden kann. Durch die Beeinflussung des Strahlungshaushaltes über die Wolken- und Niederschlagsbildung, das Ausregnen und Auflösen von Wolken, stellen Eiskeime eine wichtige Komponente des Aerosolvorkommens dar. Dass sich beispielsweise Eis in Mischphasenwolken bildet, ist auf das Vorhandensein von Eiskeimen zurückzuführen. Welche Partikel jedoch im Einzelnen als ein solcher Eiskeim wirken können, ist nur zum Teil bekannt und bedarf noch zusätzlicher Forschung. Derzeit existiert eine Vielzahl an unbeantworteten oder nur teilweise beantwortete Fragen: Welche Oberflächeneigenschaften hat ein Eiskeim (z.B. Kanji u. a. [2008])? Wie sieht seine chemische Zusammensetzung aus (z.B. Kamphus u. a. [2010])? Welche Konzentrationen sind in der Atmosphäre zu finden und wodurch werden sie beeinflusst (z.B. DeMott u. a. [2010])? Diese und viele weitere Fragen bieten Anlass zu tiefgehender Forschung.

Im Rahmen der von der Deutschen Forschungsgesellschaft geförderten INUIT (*Ice Nuclei Research Unit*) Forschergruppe wurden verschiedene Labor- und Feldmessungen sowie Modellierungen durchgeführt. Der Vergleich verschiedener Messverfahren, die Diskussion über die Bedeutung einzelner Substanzen, die Verknüpfung der drei genannten Forschungspunkte (Feld-, Labormessungen und Modellierung) und weitere Aspekte sollen zu Fortschritten im Verständnis der offenen Fragen führen. Mittels Modellrechnungen können die Einflüsse von Eiskeimen auf Wetter und Klima quantifiziert werden. Für Modellrechnungen werden belastbare Eiskeimmessungen benötigt. In der Literatur findet man je nach Messbedingung und Probenahmestandort und -zeit Eiskeimkonzentrationen von 0,01 bis an die 1000 Eiskeimen pro Liter Luftvolumen. Diese große Variabilität um bis zu fünf Größenordnun-

gen macht indirekte Vergleiche von Messwerten, die nicht anhand von Parallelmessungen durchgeführt wurden, schwierig. Es ist von großer Bedeutung, die Richtigkeit eines Messwertes zu überprüfen, indem das Messverfahren am selben Objekt mit anderen Verfahren direkt verglichen wird. Dabei ist der Grundgedanke, dass diese dann belastbar sind, wenn beide Verfahren zu ähnlichen Ergebnissen kommen. Innerhalb der Forschergruppe wurden unterschiedliche Messtechniken verglichen, darunter auch das im Rahmen dieser Arbeit genutzte Messverfahren FRIDGE (*Frankfurt Ice Deposition Freezing Experiment*). Da es jedoch kein Standardmaterial gibt, das eindeutige Eiskeimkonzentrationen liefert und alle Messprinzipien erhebliche Mängel haben können, ist eine Einordnung der Qualität von Messwerten schwierig. Während der Durchführung von Messungen für die genannte INUIT Forschergruppe taten sich Zweifel an der Zuverlässigkeit der mit FRIDGE ermittelten Daten auf. Die Reevaluierung und Korrektur eines Messprinzips, das Zweifel aufwirft, sollte stets im Vordergrund stehen, wenn das Verfahren weiter genutzt werden soll. Bei der Ermittlung von Eiskeimdaten sind unterschiedliche Messprinzipien von Bedeutung, da jedes Verfahren eine weitere Erkenntnis liefern kann. Die Nutzung verschiedener Techniken kann auch Aufschlüsse über einzelne Verfahrensprobleme bieten.

Die Eiskeimmessung mit FRIDGE bietet viele Vorteile. Proben werden offline analysiert und können gelagert und mehrfach gemessen werden. Die Aerosolabscheidung auf Siliziumwafern (vgl. Kap 2.1) bietet die Möglichkeit, die Zusammensetzung der gefundenen Eiskeime anhand von Elektronenmikroskopie zu analysieren. Diese und weitere Vorteile führten zu der Entscheidung, das Messverfahren FRIDGE zu überprüfen um die Zuverlässigkeit der Datenermittlung zu verbessern und bisher im System vorhandene Fehlerquellen auszuschließen. Die intensive Auseinandersetzung mit dem Messverfahren und der Auswertung führte dazu, FRIDGE zudem um die Komponente der Bestimmung von Immersionsgefrierkernen zu erweitern und die Messbereiche zu vergrößern.

Diese Arbeit gliedert sich in vier Kapitel. Zunächst wird in Kapitel 1 ein flüchtiger Einblick in die Grundlagen und den aktuellen Stand der Eiskeimforschung geliefert. Dabei wird nur in die für das Messverfahren wichtigsten Aspekte ein Einblick gegeben. Kapitel 2 befasst sich mit dem Messverfahren FRIDGE und den Gefriermoden, in welchen es früher und weiterhin genutzt wird. Der Aufbau und die Probenahme werden beschrieben, bevor auf die gefundenen Messfehler und deren Behebung eingegangen wird. Da FRIDGE bereits seit mehreren Jahren in Betrieb ist, wurden alte Datensätze aufgearbeitet und korrigiert. Das Messverfahren wurde um ein weiteres Messprinzip erweitert. Der im Rahmen dieser Arbeit neu aufgenommene Immersionsgefriermodus wird in Kapitel 3 eingeführt.

Diese neu eingeführte Methode wurde mit anderen Verfahren verglichen, um die Qualität der neu gewonnenen Daten einzuordnen. In Kapitel 4 wird beschrieben, wie FRIDGE zur Eiskeimdatenerfassung in allen korrigierten und neu eingeführten Moden am Taunus Observatorium eingesetzt wurde.

1.2. Theoretischer Hintergrund

1.2.1. Gefriermoden

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Bildung von Eis in der Atmosphäre. Eispartikel können durch unterschiedliche Prozesse entstehen, grob kann man diese unter homogener und heterogener Eiskondensation zusammenfassen. Bei der homogenen Nukleation bilden sich Eiskristalle direkt aus der Gasphase, indem sich Agglomerate aus Wassermolekülen bilden, die bei Überschreiten eines kritischen Punktes weiter zu Kristallen wachsen können. Für diesen Vorgang werden sehr hohe relative Feuchten (Übersättigungen von einigen 100%) benötigt, weshalb er in unserer Atmosphäre nicht von Bedeutung ist. Ein anderer Prozess der homogenen Eiskondensation ist das Gefrieren unterkühlter Wassertröpfchen. Bei Temperaturen unter etwa -38°C friert der Großteil der vorhandenen unterkühlten Tröpfchen (Pruppacher und Klett [1997]). Für die Bildung von Eis bei Temperaturen über -38°C ist heterogene Eiskondensation verantwortlich. Dabei bildet sich ein Eiskristall an einem vorhandenen Aerosolpartikel. Der Prozess des heterogenen Gefrierens wird in die nachfolgenden vier Gefriermoden unterteilt.

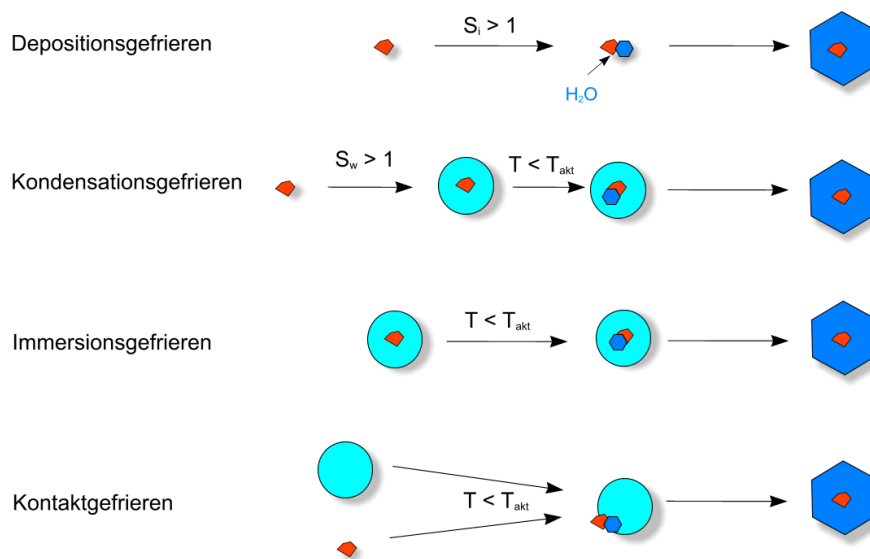


Abbildung 1.1.: Die vier Gefriermoden mit: S_i : Eissättigung; S_w : Wassersättigung; T : Temperatur; T_{akt} : Aktivierungstemperatur (nach Vali [2004])

- **Depositionsgefrieren:** Beim Depositionsgefrieren liegt Eisübersättigung ($S_i > 1$) und Wasseruntersättigung ($S_w < 1$) vor. Die Wassermoleküle lagern sich direkt als Eiskristall an den Eiskeim an, ohne in der Flüssigphase vorgelegen zu haben.
- **Kondensationsgefrieren:** Beim Kondensationsgefrieren herrscht zunächst Wasserübersättigung ($S_w > 1$), der Eiskeim wirkt als Wolkenkondensationskeim und es bildet sich meist bei bereits kalten Bedingungen ein Wassertröpfchen. Wird die Aktivierungstemperatur T_{akt} unterschritten, friert das Tröpfchen und es bildet sich ein Eiskristall. Das Gefrierereignis kann kurz nach der Tröpfchenbildung erfolgen.
- **Immersionsgefrieren:** Beim Immersionsgefrieren liegt bereits ein Tröpfchen mit einem eingeschlossenen Eiskeim vor. Im Unterschied zum Kondensationsgefrieren ist die Entstehung des Tröpfchens unklar. Sie erfolgt meist bei wärmeren Bedingungen lange Zeit vor dem Gefrierereignis. Zusätzlich zum Eiskeim kann sich in dem Tröpfchen auch noch ein Wolkenkondensationskeim befinden. Handelt es sich um ein lösliches Partikel, kann es auch in gelöster Form vorliegen. Der Eiskeim kann von außen in das bereits bestehende Tröpfchen gelangt sein oder bereits bei der Tröpfchenbildung vorgelegen haben. Wird die Aktivierungstemperatur T_{akt} unterschritten, bildet sich ein Eiskristall.
- **Kontaktgefrieren:** Beim Kontaktgefrieren kollidiert ein Eiskeim mit einem Flüssigwassertröpfchen. Liegt die Temperatur unter der Aktivierungstemperatur friert das Tröpfchen und es bildet sich ein Eiskristall.

Diese vier Prozesse sind in Abb. 1.1 und Abb. 1.2 dargestellt. Die vier Gefriermoden sind nicht gleich wirksam. Ein Partikel, das im Immersionsmodus ein Tröpfchen frieren lässt, kann im Depositionsmodus bei gleicher Temperatur möglicherweise keine Eisbildung hervorrufen. Immersionsgefrieren scheint nach Modellrechnungen der dominierende Prozess zu sein, für Ruß, welcher extern gemischt ist, also als einzelne Aerosolkomponente ohne Koagulation und Kondensation vorliegt, ist auch Kontaktgefrieren von Bedeutung (Hoose u. a. [2010]). Wann ein Partikel als Eiskeim wirkt, hängt neben seiner Zusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit auch von Temperatur, Feuchte und somit auch vom Gefriermodus ab. Abbildung 1.2 zeigt die Gefriermoden in einem Temperatur-Feuchte-Diagramm. Die durchgezogene Linie zeigt die Sättigung für Flüssigwasser, die gestrichelte untere Linie die Sättigung für Eis. Unter -38°C beginnt die homogene Nukleation, der Bereich wird durch die obere gestrichelte Linie gekennzeichnet. Ab diesem Punkt friert Flüssigwasser auch ohne enthaltenen Eiskeim.

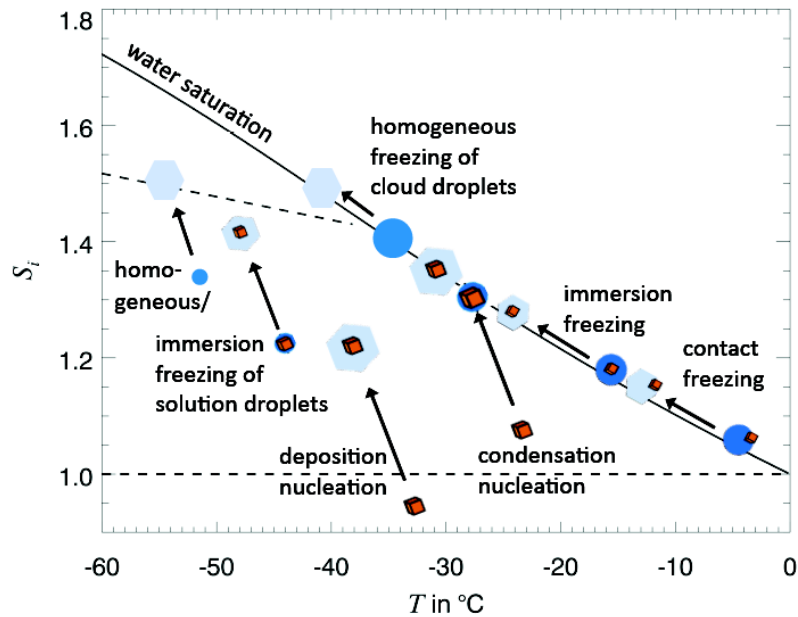


Abbildung 1.2.: Die vier Gefriermoden im Temperatur-Feuchte-Diagramm (Hoose und Möhler [2012])

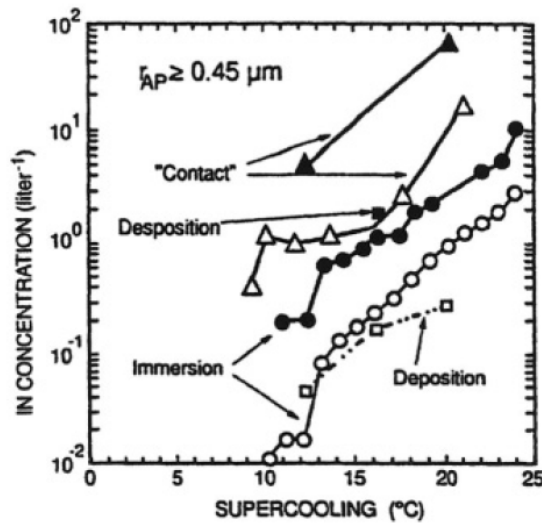


Abbildung 1.3.: Effekt des Nukleationsmodus auf die IN-Konzentration. Leere Symbole repräsentieren Messungen in Laramie (Wyoming) im Winter, gefüllte Symbole stellen Beobachtungen vom Elk Mt. (3400 m, Wyoming) dar (Pruppacher und Klett [1997])

Abbildung 1.3 zeigt Messungen der atmosphärischen Eiskeimkonzentration in Wyoming. Es wird zwischen Kontakt-, Deposition- und Immersionsgefrieren unterschieden. Kontaktgefrieren scheint hier der effektivste Modus zu sein. Zwischen Immersions- und Depositions-

onsgefrieren ist nur ein geringer Unterschied erkennbar. Die Anzahl der durch diese beiden Moden aktivierten Eiskeime liegt bis zu einer Größenordnung unter der Anzahl der durch Kontaktnukleation gefrorenen IN.

In Abbildung 1.4 ist die Eiskeimkonzentration im Depositions- und Kondensationsmodus als Funktion der Feuchte dargestellt. Generell steigt die Eiskeimkonzentration mit steigender Feuchte. Betrachtet man ausschließlich die Konzentration bei Wasseruntersättigung und bildet sie als Funktion der Eisübersättigung ab, wird keine Temperaturabhängigkeit mehr beobachtet (Abb. 1.4(b)).

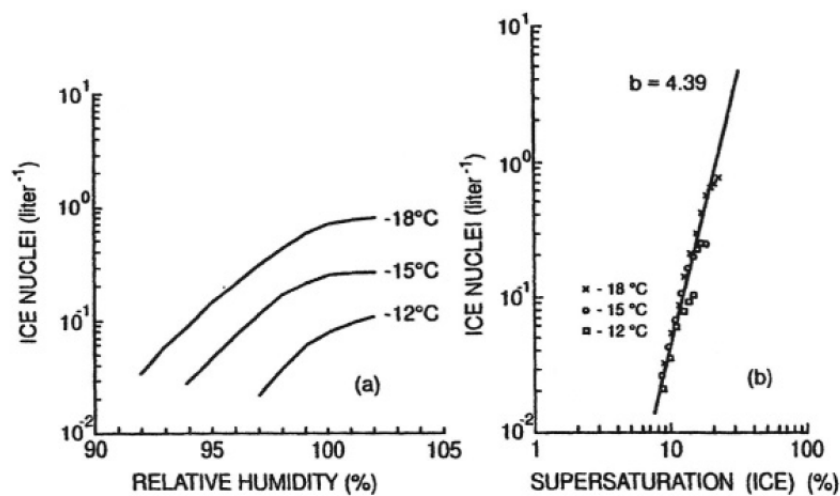


Abbildung 1.4.: IN Konzentration über St. Moritz (Schweiz) in Abhängigkeit der relativen Feuchte in Bezug auf Wasser (a) und in Abhängigkeit der Übersättigung in Bezug auf Eis (b). (Pruppacher und Klett [1997])

1.2.2. Herkunft und Zusammensetzung von Eiskeimen

Welche Eigenschaften ein Partikel haben muss, um als Eiskeim zu wirken, ist weitestgehend ungeklärt und variabel. Partikel mit eisähnlichen hexagonalen molekularen Strukturen scheinen meist gute Eiskeime zu sein, sie sind zudem nahezu wasserunlöslich (Levin und Cotton [2009]). Eine solche Struktur ist allerdings keine Notwendigkeit. Oberflächenstrukturen wie Risse und lokale chemische Eigenschaften können einen Einfluss haben (Pruppacher und Klett [1997]). Die Partikelgröße ist ebenfalls von Bedeutung (DeMott u. a. [2010], DeMott u. a. [2015]).

In zahlreichen Labor- und Feldexperimenten wurde gezeigt, dass Mineralstaub ein guter Eiskeim ist (Atkinson u. a. [2013], DeMott u. a. [2003b], Möhler u. a. [2006], DeMott u. a.

[2015]). Quellgebiete von Mineralstaub sind besonders die großen Wüstengebiete dieser Erde, wie beispielsweise die Sahara. Durch Winde wird Staub aufgewirbelt und bis in höhere Regionen der Atmosphäre transportiert. Luftgetragener Mineralstaub fern von den Quellen überdeckt einen Größenbereich von $0,1 \mu\text{m}$ bis $3 \mu\text{m}$, gelegentlich bis über $10 \mu\text{m}$, je nach Distanz von der Quellregion (Levin und Cotton [2009]). Durch trockene Deposition wird die Anzahl großer Partikel beim Transport durch die Atmosphäre verringert, weshalb sich das Maximum der Größenverteilung zu kleineren Partikeln verschiebt. Es liegt dann zwischen $1 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$ (Levin und Cotton [2009]). Staubemissionen unterliegen starken Schwankungen, der primäre die Staubemission beeinflussende Faktor ist die Windgeschwindigkeit in Bodennähe. Veränderungen von unter anderem der Vegetation und der Bodenfeuchte können ebenfalls Variationen hervorrufen.

DeMott u. a. [2003b] fanden einen starken Anstieg der IN (*ice nuclei*; Eiskeim) Konzentration beim Durchfliegen einer Staubschicht im Juli über Florida. Der Anstieg betrug das 20 bis 100fache des Hintergrundaerosols. Auch Chou u. a. [2011] fanden eine deutliche Erhöhung der IN-Konzentration von bis zu einer Größenordnung in einem Staubevent am Jungfraujoch. Sie fanden zudem eine gute Korrelation zwischen INP und Partikeln $>0,5 \mu\text{m}$. Stith u. a. [2009] konnten ebenfalls einen Anstieg der IN-Konzentration von bis zu einer Größenordnung in einer Staubschicht (Asian Dust) über dem Pazifik feststellen. Diese Erhöhung fanden sie bei Messungen über der Wassersättigung. Wurde bei niedrigeren Feuchten gemessen, war der Anstieg immernoch signifikant, jedoch deutlich niedriger. DeMott u. a. [2015] nutzen in ihrer Parametrisierung, in der die Immersionsgefrierkernkonzentration von Mineralstaub quantifiziert werden sollte, nur Partikelgrößen $>0,5 \mu\text{m}$. Zudem stellte sich heraus, dass die Eisnukleationsfähigkeit von Mineralstaub unabhängig von dessen Quellregion ist. Dies bestätigten auch Field u. a. [2006], indem sie Wüstenstäube aus der Sahara und aus Asien im Labor untersuchten und ein ähnliches Verhalten beider Stäube beobachten konnten. Connolly u. a. [2009] untersuchten hingegen drei verschiedene Stäube: Arizona Test Dust (ATD) und die Wüstenstäube Asian Dust und Saharan Dust. Während ATD bei warmen Temperaturen am effektivsten war und schon ab etwa $-12,5^\circ\text{C}$ Eisnukleation beobachtet werden konnten, wirkte Saharastaub erst ab etwa -24°C und Asian Dust ab -20°C . Depositionsgefrieren wurde in geringem Maße ebenfalls gefunden, Immersionsgefrieren überwog jedoch.

Für eine realistische Betrachtung muss jedoch beachtet werden, dass ein Mineralstaubpartikel auf seinem Weg durch die Atmosphäre verändert wird. Niedermeier u. a. [2010] beschichteten Mineralstaub mit Ammoniumsulfat, Schwefelsäure und Bernsteinsäure. Während eine

Beschichtung mit Bernsteinsäure oder nur wenig Schwefelsäure kaum Auswirkungen hatte, konnte besonders bei wärmeren Temperaturen eine stärkere Beschichtung mit Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat die IN-Konzentration um bis zu einer Größenordnung verringern. Eine deutliche Abnahme der IN-Aktivität von Mineralstaubpartikeln durch die Beschichtung mit Schwefelsäure fanden auch Sullivan u. a. [2010].

Welche Art von Mineralstaub am effektivsten ist bzw. welcher Bestandteil den dominierenden Faktor bildet, wird ebenfalls untersucht. Atkinson u. a. [2013] zeigten anhand von Tröpfchenfrierexperimenten, dass Feldspat die Eisnukleation in Mischphasenwolken dominiert, obwohl es einen eher geringen Anteil im Mineralstaubvorkommen hat. Tonminerale wie Kaolinit und Montmorillonit scheinen hingegen keine bedeutenden Eiskeime zu sein. Dass Feldspat den effektivsten Teil im Mineralstaub bildet, konnte auch von Yakobi-Hancock u. a. [2013] nachgewiesen werden. Tonminerale, insbesondere Kaolinit, sind laut Yakobi-Hancock u. a. [2013] ebenfalls effektive Eiskeime. Murray u. a. [2012] fanden ebenfalls anhand von Tröpfchenfrierexperimenten, dass die Wahrscheinlichkeit des Gefrierens mit der Konzentration von Kaolinit in den Tröpfchen steigt. Die Gefriereigenschaften von Kaolinit können auch je nach Kaolinitzusammensetzung variieren Wex u. a. [2014]. Augustin-Bauditz u. a. [2014] bestätigten die hohe Aktivität von Feldspat, Illit hat im Gegensatz dazu erst bei deutlich kälteren Bedingungen (unter -30°C) Einfluss.

Eine weitere Aerosolklasse, die zur Fraktion der Eiskeime beiträgt, sind biologische Partikel (Hoose u. a. [2010], Möhler u. a. [2007], Pratt u. a. [2009]). Sie können als primäre Partikel in die Atmosphäre emittiert werden, wie beispielsweise Pollen, Sporen oder Bakterien. Sie überdecken einen weiten Größenbereich von einigen Zehntel μm bis hin zu mehreren $10 \mu\text{m}$. Sekundäre organische Aerosole werden in der Atmosphäre gebildet. Organische Gase können zudem auf bereits vorhandenen Partikeln kondensieren und sie so verändern (Levin und Cotton [2009]). Sekundäres organisches Aerosol konnte von Prenni u. a. [2009] nicht als Eiskeim identifiziert werden. Die Beschichtung eines effizienten Eiskeims mit sekundärem organischem Aerosol hemmt dessen Eisaktivität (Möhler u. a. [2008]).

Prenni u. a. [2009] erklärten das IN-Vorkommen im Amazonas-Becken mit vorwiegend lokalen Emissionen biologischer Partikel, jedoch zusätzlich ergänzt durch den Eintrag von Saharastaub. Diehl u. a. [2001] untersuchten verschiedene Pollen (von Laub- und Nadelbäumen sowie Gräsern) und fanden keine atmosphärisch relevante IN-Aktivität im Depositionsmodus. Bei Wasserübersättigung im Kondensationsmodus zeigte sich jedoch eine Aktivität bereits ab -8°C . Experimente im Kontakt- und Immersionsmodus zeigten Gefrieren bei -5°C im Kontakt- bzw. -9°C im Immersionsmodus (Diehl u. a. [2002]). Dabei wurde

kein Unterschied zwischen getrockneten und frischen Pollen gefunden, was vermuten lässt, dass in diesem Fall Bakterien keine hervorstechende Bedeutung für die Eiskeimaktivität haben, da getrocknete standardisierte Pollen keine Bakterien enthalten sollten. Birkenpollen froren bei den wärmsten Temperaturen, auch Pollen von Erlen erwiesen sich als effektiv ab etwa -13°C (von Blohn u. a. [2005]). Pummer u. a. [2012] zeigten anhand von Waschwasserexperimenten, dass Pollen je nach Art starke Unterschiede in den Gefriereigenschaften aufweisen können. Pollen von Birken, Pinien und Wacholder erwiesen sich als effektiv. Der eisaktive Proteinkomplex Snomax[®] des Bakteriums *Pseudomonas syringae* kann bereits bei besonders warmen -2°C frieren (Wex u. a. [2015]). Pollen bzw. biologische Partikel sind folglich besonders bei warmen Bedingungen von Bedeutung, da andere Aerosole wie Mineralstaub oder Ruß hier noch keine Wirkung haben.

Ruß ist ein gutes Beispiel für die noch vorhandenen Wissenslücken im Bereich der Eiskeimforschung. Er kann aus der Nutzung fossiler Brennstoffe oder der Biomassenverbrennung stammen und hat unterschiedliche Eigenschaften und Zusammensetzungen, je nach Quelle und Brennstoff (Levin und Cotton [2009], Crawford u. a. [2011]).

Chou u. a. [2011] fanden keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen von Eiskeimen und von Ruß am Jungfraujoch. Auch Prenni u. a. [2009] konnten keinen Einfluss von Ruß auf die IN Konzentration feststellen. Im Gegensatz dazu fanden Fornea u. a. [2009] durchaus eine Aktivierung bei $-25,6^{\circ}\text{C}$ im Kontaktgefriermodus. Hoose u. a. [2010] stellten ebenfalls fest, dass Ruß im Kontaktgefriermodus von Bedeutung sein kann. Gorbunov u. a. [2001] fanden in Wolkenkammerexperimenten bei Temperaturen zwischen -5°C und -20°C , dass Ruß ein sehr wirksamer Eiskeim sein kann. Die aktivierte Fraktion, der Anteil an Aerosolpartikeln, der als Eiskeim aktiv ist, erreichte Werte von bis zu $8 \cdot 10^{-3}$, abhängig von der Größe der Rußpartikel, der Temperatur und der Sättigung über Eis.

Eine weitere stark vertretene Aerosolklasse ist Seesalz-Aerosol (sea spray-Partikel). Es wird vor allem durch Zerplatzen von sich im Ozean befindenden Luftblasen, die bei der Bildung von Schaumkronen eingetragen werden, in die Atmosphäre gebracht. Je höher dabei die Windgeschwindigkeit ist, desto größer ist der Eintrag von Partikeln. Durch diesen Prozess können auch andere unlösliche Partikel wie Bruchstücke von organischen Objekten und Partikel vom Oberflächen-Mikrofilm des Meeres in die Atmosphäre gelangen. Die Größenverteilung von Seesalz überdeckt einen Bereich von etwa $0,05 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ mit einem Maximum bei eher kleinen Partikeln (Levin und Cotton [2009]).

Im Bereich von 0°C bis -30°C wurde eine negative Korrelation zwischen Eiskeimkonzentrationen

tration und Seesalzkonzentration gefunden (Georgii [1959]). Es wurde davon ausgegangen, dass Seesalz demnach kein effizienter Eiskeim sein kann. Wise u. a. [2012] untersuchten NaCl im Depositionsmode bei kalten Bedingungen unter -30°C und fanden durchaus eine Eisaktivierung. Dabei erwies sich hydratisiertes NaCl als effektiver als trockenes. Burrows u. a. [2013] untersuchten anhand von Modellstudien die Wichtigkeit von marinen biogenen Aerosolen, die durch Sea Spray entstehen. Relativ zu Mineralstaub IN können diese marinen biologischen IN einen dominierenden Einfluss nahe der Meeresoberfläche haben. Nach Wilson u. a. [2015] ist insbesondere marines organisches Material als Eiskeim relevant. Material vom oberen Mikrofilm der Wasseroberfläche ist dabei deutlich effektiver als Proben, die unter der Oberfläche gesammelt werden. Der Mikrofilm kann durch das Zerplatzen von sich an der Oberfläche im Grenzbereich Wasser-Luft befindenden Luftblasen in die Atmosphäre getragen werden. Diese marinen Organika bilden eine große Eiskeimquelle für entfernte Meeresregionen.

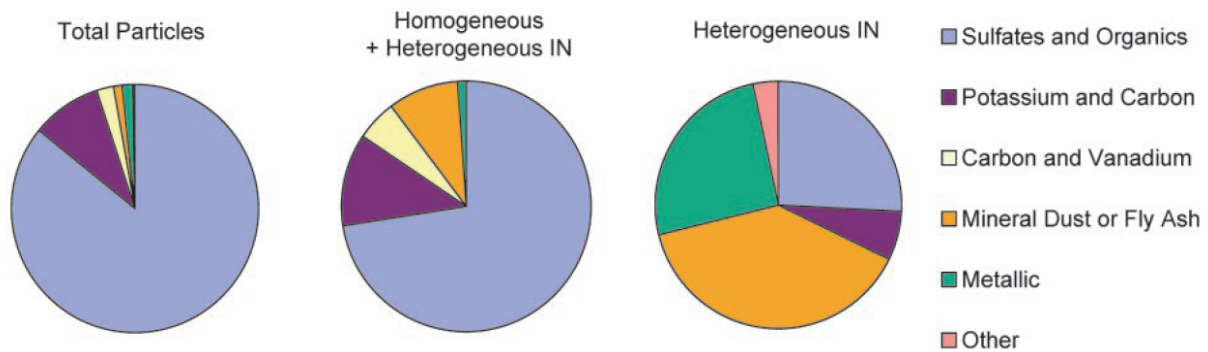


Abbildung 1.5.: Eiskeim Zusammensetzung (DeMott u. a. [2003a])

Abbildung 1.5 zeigt die Zusammensetzung von Eisresiduen, Partikeln, die in einem zuvor vorhandenen Eiskristall eingeschlossen waren. Es wurden Massenspektrometeranalysen der Eisresiduen am *Sorm Peak Laboratory* auf dem Mt. Werner in Colorado durchgeführt. Die gesamte Aerosolkomposition ist links dargestellt. Lagen Bedingungen vor, bei welchen homogenes Gefrieren dominierte, wurden die Residuen im mittleren Tortendiagramm zusammengefasst. Hier kann ein Tröpfchen auch ohne Vorhandensein eines Eiskeims gefroren sein. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass die Eiskristalle zuvor bereits heterogen entstanden sind, weshalb die Residuen mit *homogeneous + heterogeneous IN* klassifiziert wurden. Rechts ist die Zusammensetzung der Residuen gezeigt, als ausschließlich Bedingungen für heterogenes Gefrieren vorlagen. Um einen Eiskristall zu erzeugen, muss hier somit ein Eiskeim vorgelegen haben. Die Zusammensetzung der Gesamtpartikel und der

durch homogenes Gefrieren erzeugten Eisresiduen ähneln sich stark. Der Bereich Sulfate und Organika dominiert deutlich, während unter heterogenen Bedingungen Mineralstaub die Mehrheit bildet (DeMott u. a. [2003a]).

Auch wenn Mineralstaub der dominierende Eiskeim ist, können andere Substanzen lokal einen großen Einfluss haben.

1.2.3. Bedeutung für Wetter und Klima

Die Eisbildung bei wärmeren Temperaturen ist besonders in Mischphasenwolken von Bedeutung, da hier das parallele Vorliegen von Eis und Flüssigwasser den Bergeron-Findeisen-Prozess ermöglicht (Abb. 1.6), welcher zur Niederschlagsbildung beiträgt. Bei identischen

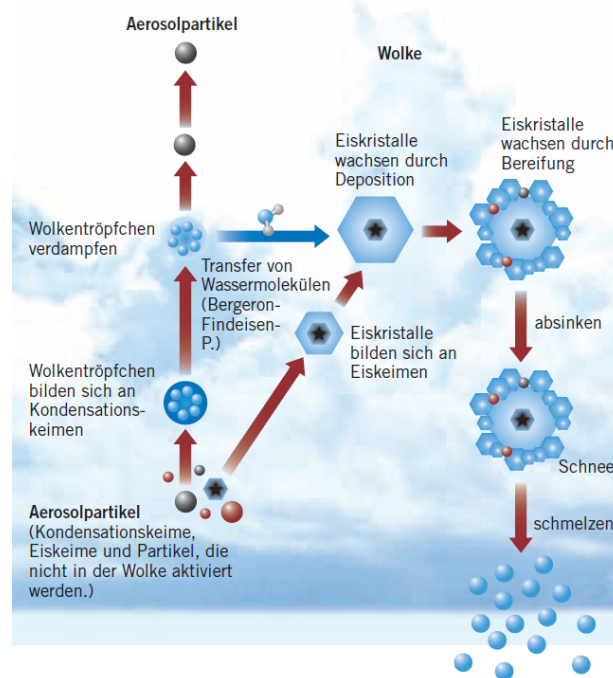


Abbildung 1.6.: Wolkenprozesse und der Bergeron-Findeisen-Prozess: Niederschlagsbildung in Mischphasenwolken (Curtius und Bingemer [2009])

Außenbedingungen (gleicher Temperatur und gleichem Wasserdampfpartialdruck) ist der Gleichgewichtsdampfdruck über einem Wassertröpfchen höher, als über einem Eiskristall. Somit herrscht für einen Eiskristall eine stärkere Übersättigung als für ein Wassertröpfchen. Der Eiskristall wächst stärker und es kann zu Untersättigung über einem Wassertröpfchen kommen. Die Tröpfchen verdampfen und der freigewordene Wasserdampf lagert sich an den Eiskristallen an, die dadurch weiter wachsen. Durch Bereifung nimmt das Wachstum

weiter zu, bis die Eiskristalle groß und schwer genug sind, um abzusinken und als fester oder flüssiger Niederschlag ausfallen (Curtius und Bingemer [2009]).

Nicht nur für das Wetter, auch für das Klima können Eiskeime von großer Bedeutung sein. Modellsimulationen zeigen, dass eine größere Anzahl von Eiskeimen zu vermehrtem Frieren von Wolkentröpfchen führt. Dies resultiert in einer optisch dünneren Wolke, was wiederum das Strahlungsbudget verändert (Prenni u. a. [2007]). Mehr Eiskeime in Mischphasenwolken können zu mehr Niederschlag führen, da der Bergeron-Findeisen-Prozess die Niederschlagsbildung begünstigt. Dies hätte eine geringere Lebensdauer der Wolke zur Folge (DeMott u. a. [2010]) und somit einen positiven Strahlungsantrieb, da das Auflösen der Wolke eine verringerte Reflektivität der Atmosphäre zur Folge hat. Eine Erhöhung der IN-Konzentration um eine Größenordnung könnte über diesen Mechanismus einen Anstieg des Wolkenstrahlungsantriebs um bis zu 1 W/m^2 bewirken. Derzeit wird der Strahlungsantrieb der Wolkenalbedo mit einer großen Unsicherheit mit etwa $-0,5 \text{ W/m}^2$ angegeben (IPCC [2014]). Der kühlende Effekt der Wolken wäre somit aufgehoben. Einen konkreten Einfluss von Eiskeimen auf das Klima vorherzusagen ist nach DeMott u. a. [2010] allerdings noch nicht möglich. Es liegen derzeit keine Anzeichen für eine langfristige Veränderung der IN-Konzentration vor und alle anhand von spekulativen Modellrechnungen ermittelten Aussagen können als unbewiesene Postulate betrachtet werden.

Anhand von Modellrechnungen zeigten Choi u. a. [2010], dass ein geringerer Flüssigwasseranteil in Mischphasenwolken meist einen positiven Strahlungsantrieb hervorruft. Somit würde eine Erhöhung der Eiskeimkonzentration einen erhöhten Strahlungsfluss und folglich eine Erwärmung bedeuten.

Wie in Kapitel 1.2.2 erwähnt, ist Mineralstaub der effektivste atmosphärische Eiskeim. Dieser wird durch die atmosphärische Zirkulation weit von seinen Ursprungsgebieten transportiert, er wird jedoch nicht gleichmäßig verteilt. Da die Quellregionen von Mineralstaub, die Wüsten, vorwiegend in mittleren Breiten liegen, und die globale Zirkulation im besonderen eine West-Ost-Verteilung ermöglicht, sind Bereiche in höheren Breiten weniger von Mineralstaub beeinflusst. In diesen Gebieten, in welchen vermutlich die IN-Konzentration niedriger ist, können auch andere Quellen von Bedeutung sein. Abbildung 1.7 zeigt, dass besonders in den südlichen Ozeanen biogene Aerosole, die durch starke Winde über Sea Spray in die Atmosphäre gelangen, einen großen Anteil der vorhandenen Eiskeime bilden. Die Absolutzahlen der IN-Konzentration sind jedoch vermutlich gering, was einen Einfluss auf Wolken- und Niederschlagsbildung unwahrscheinlich macht.

Burrows u. a. [2013] spekulieren, dass der Klimawandel zu insgesamt erhöhten Windge-

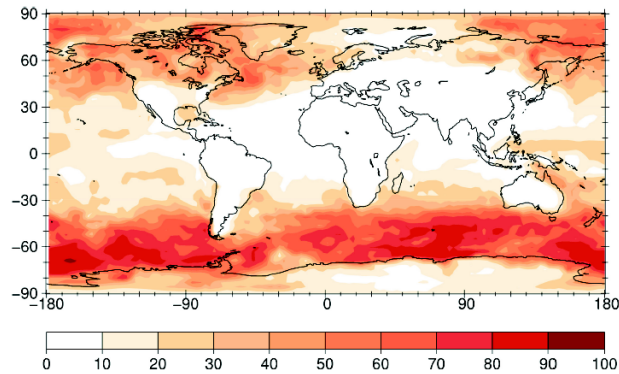


Abbildung 1.7.: Simulierte Verteilung der Konzentration biogener IN bei -15°C in der marinen Grenzschicht. Angaben in % der Summe aus Mineralstaub-IN und biologischen IN (Burrows u. a. [2013]).

schwindigkeiten führen könnte. Somit wäre im südlichen Ozean der Eintrag biogener Eiskeime aus Sea Spray Aerosol vermehrt und die Wolkeneigenschaften dieser Regionen würden verändert. Die oben aufgeführten Erkenntnisse lassen folglich den Schluss zu, dass sich hier eine positive Rückkopplung ergeben und der Strahlungsantrieb weiter verstärkt werden könnte.

Alle aufgeführten Postulate zur Änderung der Eiskeimkonzentration und deren Einfluss auf den Klimawandel müssen als unsicher und unbewiesen betrachtet werden.

2. Verfahren zur Messung von Depositions-/Kondensations- Eisnuklei

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein elektrostatischer Aerosolsammler (EAC *Electrostatic Aerosol Collector*) zur Anreicherung von Aerosolpartikeln auf Probenträgern sowie die statische Vakuumdiffusionskammer FRIDGE (*FRankfurt Ice Deposition freezinG Experiment*) zur Bestimmung der Eisnukleikonzentration auf den belegten Probenträgern genutzt. Das Verfahren dient der Ermittlung der Konzentration von Depositions- und Kondensationsgefrierkernen (Kap. 2.1). Des Weiteren wurden Filter mit Aerosol angereichert, um die daraus erzeugte Waschlösung auf Eiskeime im Immersionsmodus (Kap. 3.1) zu untersuchen.

2.1. Messtechnik

2.1.1. Elektrostatischer Aerosolsammler

Als Probenträger dienen Siliziumscheiben (Wafer) mit einem Durchmesser von 45 mm und einer Dicke von 0,7 mm (Klein u. a. [2010a]). Zur Anreicherung von repräsentativen Proben des atmosphärischen Aerosols auf Probenträgern für die nachfolgende Analyse der Eiskeime im Depositions-/Kondensationsmodus wurde ein Elektrostatischer Aerosolsammler (*Electrostatic Aerosol Collector EAC*) genutzt (Abb. 2.1).

Das Kernstück dieses Sammlers ist ein Hochspannungsfeld, das zwischen Probenträger und Koronaelektroden angelegt wird. Die Koronaelektroden bestehen aus zwölf kreisförmig um das Inlet angelegten Goldfäden. Die zu beprobende Luft wird mit 2 l/min durch den EAC geleitet. Dort passieren die Aerosolpartikel das Hochspannungsfeld, erhalten eine negative Ladung und werden so auf dem positiv geladenen Siliziumwafer abgeschieden (Klein u. a. [2010a]).

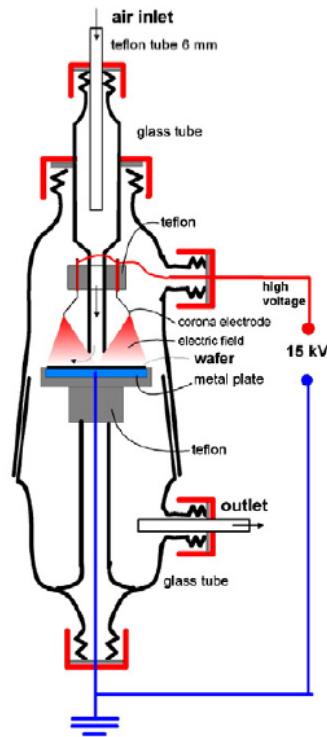


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau des elektrostatischen Aerosolsammlers (EAC) (Klein u. a. [2010a])

Des weiteren ist jeder EAC mit einer Pumpe und einem Rotameter (Key Instruments 0,4 - 5 lpm) zur Flusskontrolle ausgestattet. Ältere Modelle des Sammlers verfügen über einen einzelnen festen Probenstisch für einen Wafer. Neuere Modelle des EAC haben einen drehbaren Probensteller, der mit sieben Wafern bestückt werden kann. Bei diesem Teller kann jede Position unter den Sammelkopf gedreht werden. Der Ablauf kann mit Sammeldatum, -uhrzeit, -zeitraum, Sollmengenvorgabe und Position programmiert werden. Diese Sammler sind zusätzlich zum Rotameter mit einem elektronischen Flusssensor ausgestattet, der über die Pumpe den Durchfluss durch den EAC kontrolliert und regelt.

Im Laufe dieser Arbeit zeigten sich einige Probleme bei der Probenahme. Zum einen ist das Material des Sammelkopfes und des Tellers von großer Bedeutung. Bei der Probenahme entsteht durch die angelegte Hochspannung Ozon. Die im Sammler verwendeten Substanzen müssen dem zufolge ozonbeständig sein, damit eine Partikelbildung und Kontamination der Proben während der Sammelprozedur verhindert wird. Das zunächst verwendete Delrin entsprach dieser Voraussetzung nicht. Ein Niederschlag kleiner Partikel auf dem Wafer war die Folge. Der neue Sammelkopf besteht daher aus Glas, die Kunststoffteile

sind aus Teflon. Der Probenhalter ist aus Aluminium hergestellt, die Oberfläche ist eloxiert. Die Abscheideeffizienz des Sammlers konnte bis zum Abschluss der Arbeit nicht exakt bestimmt werden. Ursprünglich wurde sie bestimmt, indem die Anzahl an Partikeln, die den Sammler mit und ohne Zuschalten der Hochspannung passieren, ins Verhältnis gesetzt wurde. Dabei galt die Annahme, dass alle Partikel, die den Sammler bei eingeschaltetem Hochspannungsfeld nicht passieren, auf dem Wafer abgeschieden werden. Für eine realistische Bestimmung der Abscheideeffizienz muss hingegen ermittelt werden, welcher Anteil an Aerosolpartikeln tatsächlich auf dem Substrat abgeschieden wird (weitere Diskussion und Untersuchungen erfolgen in der Dissertation J. Schrod, vsl. 2017). Diese Unsicherheit geht jedoch bei der Betrachtung des Messfehlers mit ein.

2.1.2. Probenanalyse

FRIDGE wurde konstruiert, um Eiskeime im Depositions-/Kondensationsmode zu messen. Dabei wird der Probenträger auf einen gekühlten Probenhalter gelegt, die Kammer wird evakuiert und nach Erreichen der gewünschten Bedingungen wird die Probe Wasserdampf eines bestimmten Partialdruckes ausgesetzt. An den Eiskeimen auf dem Probenträger lagert sich Wasserdampf an und es bildet sich ein Eiskristall, der wächst und durch ein Fenster von einer Kamera fotografiert wird. Abbildung 2.2 zeigt die gesamte Messapparatur. Im

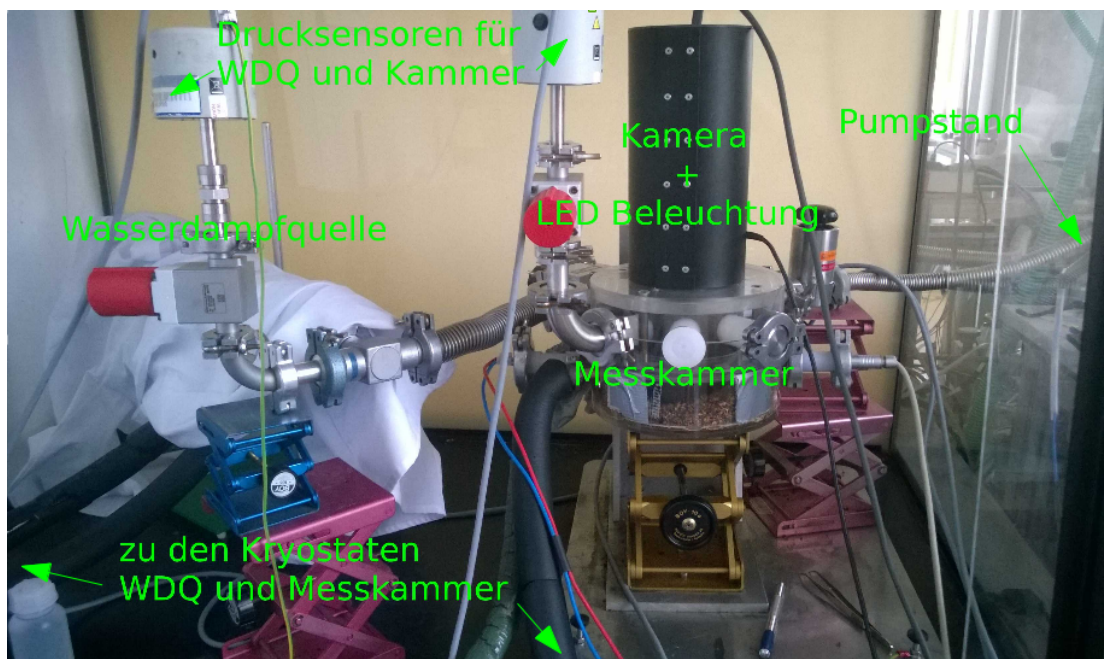


Abbildung 2.2.: FRIDGE Messapparatur inklusive Beschriftungen

Folgendes wird genauer beschrieben, wie die Kammer aufgebaut ist.

2.1.2.1. Messkammer

Die Kammer besteht aus einem zweigeteilten Messingzylinder von ca. 500 ml Inhalt (Innendurchmesser: 70 mm; Innenhöhe: 30 mm), der zum Probenwechsel geöffnet werden kann, indem der Probenstisch nach unten gedreht wird und der obere Teil mit der Optik fest bleibt. Im Zentrum der Kammer befindet sich der Probenstisch (Abb. 2.3 a)), der Platz für den

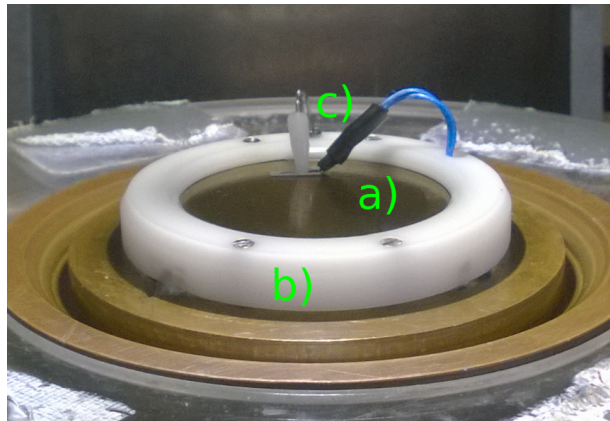


Abbildung 2.3.: Probenstisch (a) der FRIDGE Messkammer mit b) Teflonring und c) Temperatursensor mit Klemmvorrichtung

Siliziumwafer bietet. Unter dem Tisch ist ein Peltierelement eingebaut, das die Temperatur des Tisches steuert. Der Messingkörper des Kammerunterteils ist mit Kanälen versehen, durch die gekühltes Ethanol zirkuliert, um die Wärme des Peltierelements abzuführen und unterstützend zu kühlen. Ein Kryostat temperiert das Ethanol, die Temperatur des Ethanols wird etwa 3°C wärmer als die Messbedingung gewählt. Am Rand des Probenstisches ist ein Teflonring befestigt (Abb. 2.3 b)), der eine Messingplatte mit Wärmeleitpaste auf dem Peltierelement fixiert, um möglichst guten Wärmekontakt zu erreichen. An diesem Ring ist zudem eine Klemmvorrichtung installiert, die einen Temperatursensor (PT1000, Platin-Temperatursensor, Heraeus M1020) (Abb. 2.3 c)) von oben auf den Probenträger drückt, um dessen Oberflächentemperatur zu ermitteln. Des Weiteren befindet sich in einem Loch seitlich in der Messingplatte über dem Peltierelement ein weiterer Temperatursensor (PT1000), der die Temperatur des Probenstisches unter dem Wafer misst. Dieser dient der Kontrolle und der Temperaturregelung während eines Probenwechsels.

Der obere Teil der Messkammer besteht ebenfalls aus Messing. Tefloneinschraubungen sind installiert, um einen Drucksensor (Edwards Barocel[®]600) und die weiteren FRIDGE-

Bauelemente anschließen zu können. Die Messkammer ist an der Oberseite mit einer Glasscheibe abgeschlossen, über der ein LED-Ring (Schott VisiLED S40-55) zur Beleuchtung des Probenträgers und eine Kamera (AVT Stingray F-504C 2/3“ CCD bzw. ACT Oscar F-510C 2/3“ CCD) angeordnet sind. Die beiden Teile der Messkammer werden durch einen O-Ring gegeneinander abgedichtet und im Messbetrieb bei Vakuum durch den äußeren Atmosphärendruck gegeneinander gepresst.

2.1.2.2. Wasserdampfquelle

Die Wasserdampfquelle ist über ein manuell zu bedienendes Ventil mit der Messkammer verbunden. Sie besteht aus einem Durchflusskühler mit einer Kühlschlange und einem Kolben als Zusatzvolumen sowie einem Kryostat und einem Drucksensor. Durch die Kühlschlange strömt je nach Messbedingung temperiertes Ethanol aus einem Kryostat (Huber Petit Fleur). Im Kühler befindet sich eine geringe Menge Wasser, die sich an der inneren ethanolgekühlten Spirale anlagert und friert. Somit soll eine möglichst gleichmäßig temperierte Eisoberfläche hergestellt werden, die für den nötigen Wasserdampfdruck sorgt. Der gewünschte Wasserdampfdruck in der Quelle wird mit einem Drucksensor (Edwards Barocel[®]600) gemessen und durch Kontrolle der Kryostattemperatur eingeregelt.

Neben Wasserdampfquelle und Messkammer befindet sich ein Pumpstand, der für das nötige Vakuum sorgt. Alle Sensoren, die Steuerung der Temperaturen in Messkammer und Wasserdampfquelle sowie die Bild- und Messparameteraufnahme während einer Messung werden mittels LabView[™] (Version Spring2011, Vision, IMAQ1394) gesteuert und kontrolliert.

Um eine Messung durchzuführen, wird der Probentisch sowie der PT1000 Temperatursensor mit etwa 20 µl Öl (Pfeiffer P3 Mineralöl für Vakuumpumpen) benetzt, um einen guten Wärmekontakt zu erzielen. Der Wafer wird auf den Probentisch gelegt und der Sensor auf den Rand des Wafers geklemmt. Nach Schließen der Kammer wird sie evakuiert und der Wafer auf eine gewünschte Temperatur gekühlt. Sind Temperatur und Wasserdampfdruck konstant, wird die Wasserdampfquelle geöffnet und die Speicherung der Kamerabilder und Messparameter gestartet. Alle 10 Sekunden wird ein Bild gespeichert. Nach maximal 100 Sekunden wird die Verbindung zur Wasserdampfquelle geschlossen und die Messung gestoppt. Es können neue Bedingungen eingestellt und weitere Messungen durchgeführt werden.

Abbildung 2.4 zeigt den schematischen Aufbau der FRIDGE-Kammer. Hierbei ist zu beachten, dass die Messkammer von oben betrachtet wird. Über dem Wafer befindet sich die

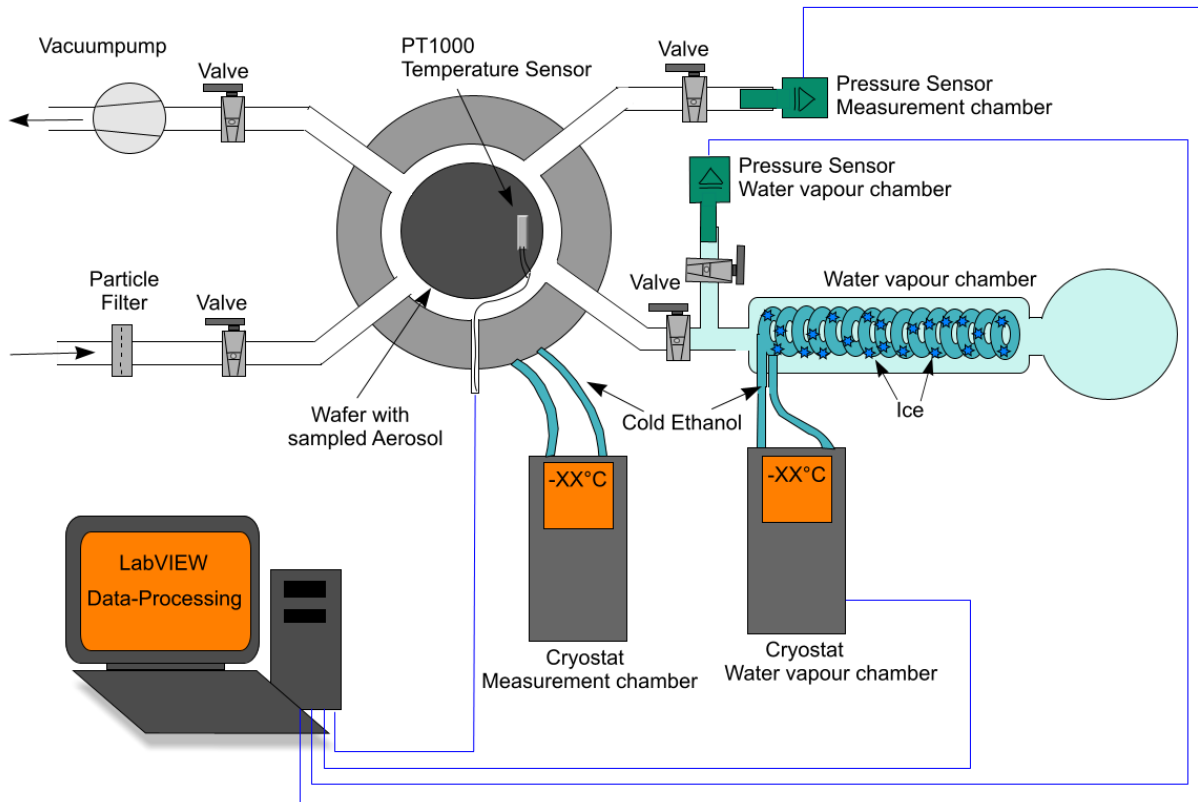


Abbildung 2.4.: FRIDGE schematischer Aufbau (nach Bundke u. a. [2008])

Kamera, die während einer Messung Bilder aufnimmt. Ebenfalls nicht dargestellt ist das unter dem Probenträger liegende Peltierelement. Eine Seitenansicht ist vergleichbar mit Abbildung 3.4, wobei die Kammer im Gegensatz zum in Kapitel 3.1 beschriebenen Immersionsmessverfahren geschlossen wird und sich auf dem Probenträger keine Tröpfchen befinden.

Die Eiskeimkonzentration bei einer Temperatur T und Feuchte RH errechnet sich aus der Anzahl der auf dem Probenträger gefundenen Eiskristalle INP , die mit der Zahl der Eiskeime gleichgesetzt wird, der Abscheideeffizienz des Aerosolsammlers f und dem gesammelten Luftvolumen V_L in L.

$$\frac{IN}{L}(T, RH) = \frac{INP(T, RH)}{f \cdot V_L} \quad (2.1)$$

Wie bereits erwähnt ist die Abscheideeffizienz f nicht eindeutig bestimmt. In dieser Arbeit wird ein Wert von $0,7 \pm 0,2$ verwendet. Derzeit laufende Tests zur Abscheideeffizienz zeigen, dass f sich in diesem Bereich befinden sollte (weiterführende Analysen erfolgen in

der Dissertation J. Schrod, vsl. 2017). Die Anzahl der Eiskeime auf einem Probenträger *INP* kann um etwa 20% bei einer Messbedingung variieren.

2.1.3. Reinigung der Probenträger

Vor Gebrauch der Probenträger müssen diese gereinigt werden, um die Verunreinigung und die damit verbundene Unsicherheit der zu ermittelnden Messdaten möglichst gering zu halten. Folgende Reinigungsschritte werden durchlaufen.

1. Dichlormethan

Da die Siliziumscheiben während der Messprozedur in FRIDGE mit Vakuümöl und gegebenenfalls auch während der Herstellung und Verpackung mit Fett in Berührung kommen, werden sie zunächst mehrfach in Dichlormethan gespült. Hierbei wird unterschiedlich reines Dichlormethan verwendet, wobei das reinste mit den geringsten Rückständen an letzter Stelle steht. Die Probenträger werden zu acht oder zehnt in Edelstahlhalterungen jeweils 5 Minuten in jeder der vier Dichlormethanstufen im Ultraschallbad gereinigt.

2. Säure

Um die zuvor auf den Probenträgern gesammelten Partikel zu lösen, werden die Siliziumscheiben in 10%iger Salzsäure ebenfalls 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Hierzu werden sie in Teflonhalterungen gegeben. Es wurde getestet, ob eine stärkere Säure geringere Verunreinigungen zurücklässt, ein Unterschied zur 10%igen Säure konnte jedoch nicht festgestellt werden. Damit die Säure und die damit gelösten Verunreinigungen nicht auf dem Wafer trocknen, werden die Probenträger anschließend direkt in Reinstwasser gestellt.

3. Reinstwasser

Um die gelösten Partikel restlos zu entfernen, werden die Wafer 2 - 4 mal in Reinstwasser (ca. 0,062 $\mu\text{S}/\text{cm}$) gewaschen, ebenfalls jeweils 5 Minuten im Ultraschallbad. Dabei wird das Wasser jedes mal erneuert. Es kann kochendes oder kaltes Wasser verwendet werden, wobei kochendes Wasser besser abfließt und Partikel so effektiver entfernt werden.

4. Aufbewahrung

Zur Aufbewahrung werden die Probenträger in Petrislides (Millipore Petri Slide, Cat.

Num. PD1504700) gelegt, welche zuvor mit Pressluft ausgeblasen und gegebenenfalls vor dem Ausblasen mit Reinstwasser und/oder Ethanol gespült wurden.

Die Reinheit der Probenträger muss für die Messung in FRIDGE gewährleistet sein. Um diese zu überprüfen, werden drei der acht bis zehn Siliziumwafer aus einem Reinigungssatz in FRIDGE bei der kältesten Temperatur und höchsten Feuchte, bei welcher im normalen Ablauf gemessen wird, überprüft.

Nach dem ursprünglich entwickelten Verfahren lag die Blindwertgrenze, die maximal erlaubte Anzahl an in FRIDGE gezählten Objekten auf einem sauberen Wafer, bei -18°C und 119% relativer Feuchte über Eis bei maximal 30 Counts. Im Rahmen dieser Arbeit ergaben sich jedoch Zweifel an der Richtigkeit der Analyse (vgl. Kap. 2.2). Die Messbedingungen wurden um deutlich kältere Temperaturen und höhere Feuchten erweitert. Die Blindwertgrenze wurde bei -30°C und etwa 132% relativer Feuchte über Eis bei etwa 20 Eiskeime gesetzt.

2.2. Reevaluierung des Messverfahrens

Im Rahmen dieser Arbeit erwiesen sich die Voreinstellungen der Parameter der Bildauswertung und -bearbeitung nach Klein [2010] als fehlerhaft. Sie wurden so gewählt, dass versehentlich auch Tröpfchen als Eiskristalle gezählt wurden. Im folgenden wird genauer darauf eingegangen.

2.2.1. Hygroskopisches Wachstum von Salzen

Die Analyse in FRIDGE beruht auf der optischen Auswertung von Bildern der aktivierten und zu Eiskristallen angewachsenen Eiskeime. Die Kriterien, ob ein Objekt als Eiskeim klassifiziert wird, bestehen aus einer Prüfung der Helligkeit einer Pixeleinfärbung und der Größe des fraglichen Objekts im Bezug zum Referenzbild, ein Bild, das vor Einlass des Wasserdampfes aufgenommen wird. FRIDGE wurde ausschließlich bei relativen Feuchten unter der Wassersättigung betrieben, um zu verhindern, dass durch Kondensation an Salzen gebildete Tröpfchen irrtümlich als Eiskeim gezählt werden.

Abbildung 2.5 mit den Wachstumsfaktoren einer Ammoniumsulfat-Succinylsäure-Mischung bei relativen Feuchten zwischen 80% und 100% über Wasser (trockener Ausgangsdurchmesser 250 μm) zeigt jedoch, dass Partikel schon weit unterhalb von 100% relativer Feuchte signifikant wachsen. Daher muss im folgenden erörtert werden, ob solche Partikel derart anwachsen können, dass sie irrtümlich als Eiskristalle gezählt werden können. Bei einer Feuch-

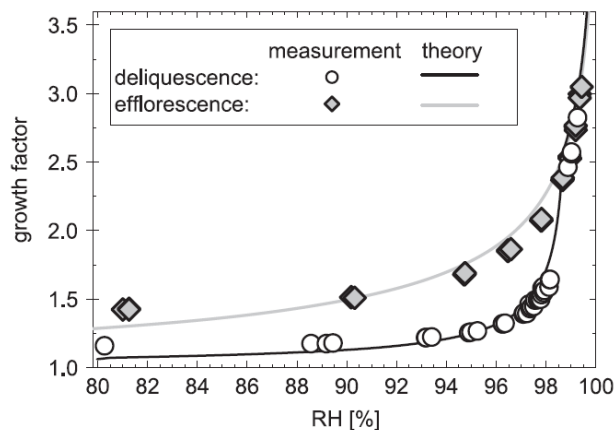


Abbildung 2.5.: Wachstumsfaktor von Ammoniumsulfat mit Succinylsäure bei Deliquescenz und Kristallisation (trockene Ausgangsgröße 250 nm), dargestellt gegen die Feuchte über Wasser (Wex u. a. [2008])

te von etwa 98% beträgt der Wachstumsfaktor maximal 3, das bedeutet, ein Ammoniumsulfatpartikel wächst bei genannter Bedingung auf das dreifache seiner Ursprungsgröße. Die Wachstumsfaktoren von Seesalz oder NaCl sind etwas höher. Hier können bei 90% schon Werte von 2,4 erreicht werden (Abb. 2.6), während die Ammoniumsulfat-Succinylsäure-Mischung nur etwa 1,25 erreicht. Es muss jedoch beachtet werden, dass Deliquescenz auch von der Temperatur abhängt. Mit sinkender Temperatur steigt bei festgehaltenem Partikeldruck die relative Feuchte, bei welcher das hygroskopische Wachstum beginnt (Seinfeld und Pandis [2006]). Da das Maximum der Größenverteilung von Sulfaten und Seesalz in

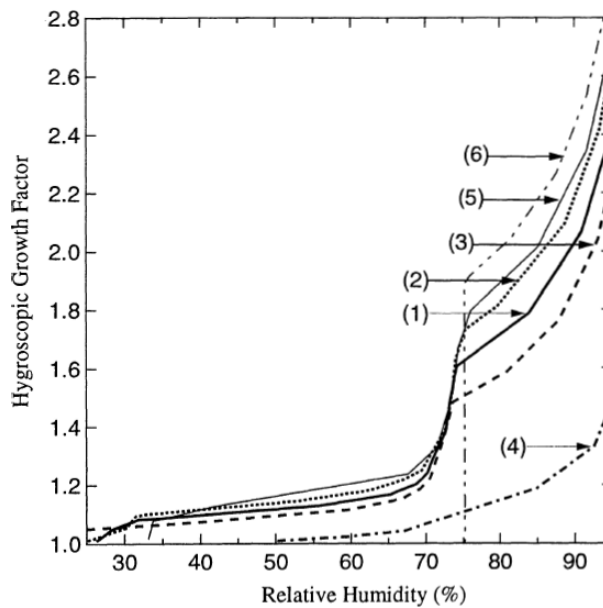


Abbildung 2.6.: Wachstumsfaktor verschiedener Mischungen bei 298 K, dargestellt gegen die relative Feuchte über Wasser: (1) 30% Organika 70% Salz; (2) 10% Organika 90% Salz; (3) 50% Organika 50% Salz; (4) 100% Organika; (5) 100% Salz aus Meerwasser; (6) 100% NaCl (Ming und Russel [2001])

der Atmosphäre bei eher kleinen Partikeln liegt (deutlich unter $1 \mu\text{m}$) (Levin und Cotton [2009]), konnte davon ausgegangen werden, dass Tröpfchen durch hygroskopischen Wachstum während der Messung in FRIDGE unterhalb Wassersättigung unter einer Größe von mehreren $10 \mu\text{m}$ bleiben.

Die genutzte Kamera (AVT Stingray F-504C 2/3" CCD) hat mit dem verwendeten Objektiv (L-1625P 1" C-Mount Präzisionsobjektiv) eine Pixelauflösung von etwa $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$. Damit ein Objekt gezählt wurde, musste es im Bezug zum Referenzbild einen Bereich von 4 Pixeln einfärben. Um bei der Analyse der Messbilder auch mit bloßem Auge etwas erkennen zu können, wurde das Referenzbild optisch verändert. Tabelle 2.1 zeigt die

Tabelle 2.1.: Bildbearbeitung und Auswertung des Referenzbildes

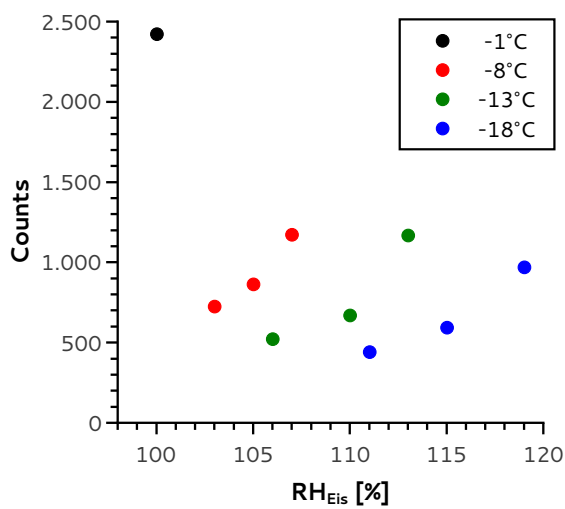
Parameter	Defaultwert	Einstellwert	Auswirkung
Amplitude	1	45	alle Graulevel werden mit dem Faktor 45 multipliziert
Brightness	128	90	alle Graulevel werden um den Wert 38 verringert
Contrast	45	45	keine Veränderung
Gamma	1	1,3	bei $\text{Gamma} > 1$ wird der Kontrast bei Pixeln mit niedrigen Grauleveln erhöht und bei Pixeln mit hohen Grauleveln verringert
Threshold		210	erreicht ein mit den o.g. Parametern verstärkter Pixelbereich der minimalen Objektgröße den genannten Schwellenwert, wird es gezählt
Object Size		4	

Bildbearbeitungsparameter, die früher angewendet wurden, um alle Objekte sichtbar zu machen. Zudem sind die von der LabViewTM Auswertungssoftware genutzten Defaultwerte angegeben, die das unbearbeitete Referenzbild repräsentieren. Durch die starke Bearbeitung und Veränderung des Originalbildes war nur noch eine geringe Anzahl von Grauleveln für die Einordnung der Objekthelligkeit vorhanden. Durch den Amplitudenwert von 45 und die übrigen in Tabelle 2.1 genannten Parameter blieb nur noch ein Arbeitsbereich von insgesamt 6 Grauleveln, wobei ab einer Helligkeitsänderung von 6 Einheiten auf dem Originalbild ein Sättigungswert von 217 auf dem bearbeiteten Bild herausgegeben wird. Ein Objekt, das somit in Wahrheit kaum eine Helligkeitsänderung vollzieht, erscheint auf dem verstärkten Bild weiß. Üblicherweise gibt es 256 Grauwerte, wobei 0 schwarz und 255 weiß entspricht.

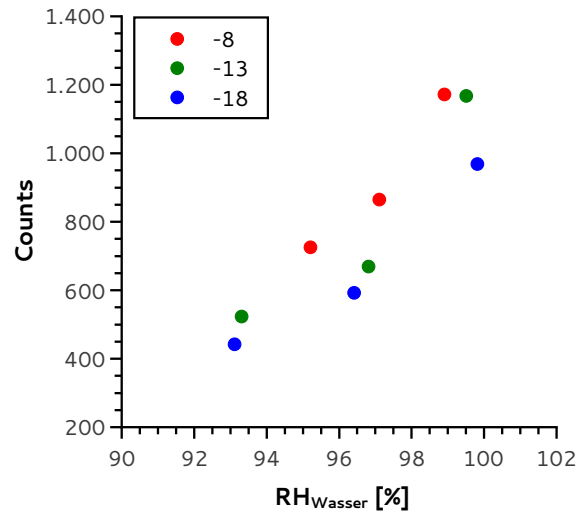
2.2.1.1. Analyse salzhaltiger Proben

Beobachtungen bei der Analyse von Umweltproben weckten den Verdacht auf systematische Messfehler des Verfahrens und eine Überschätzung der Eiskern-Zahl durch die Erfassung von Objekten, die keine Eiskristalle waren. Befand sich Salz auf einer Probe (beispielsweise Streusalz im Winter oder Aerosol aus der marinen Grenzschicht bei Schiffskampagnen), waren die Counts sehr hoch, besonders bei warmen Temperaturen $> -18^\circ\text{C}$. Da Salze eher als ineffiziente Eiskeime gelten (Pruppacher und Klett [1997], vgl. auch

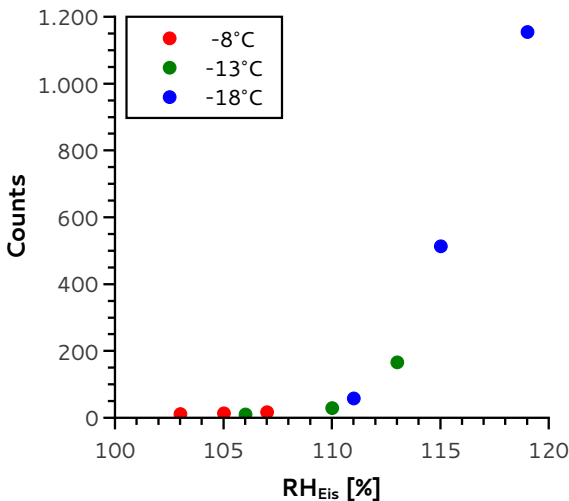
Kap. 1.2.2), führten diese Ergebnisse zu Zweifeln an der Korrektheit der Analyse­methode. Zudem ergaben sich Temperatur-Feuchte-Spektren, die nicht zu der als gesichert gelten­den Beobachtung passten, dass die Eiskeimkonzentration mit sinkender Temperatur steigt (Pruppacher und Klett [1997]). Bei den wärmsten Temperaturen wurden die meisten Ob­jekte gezählt, je kälter die Messbedingungen wurden, desto weniger Counts waren sichtbar.



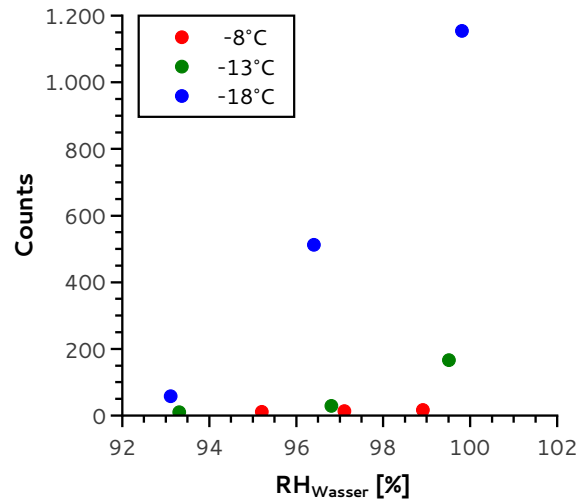
(a) Seesalz Counts vs Feuchte über Eis



(b) Seesalz Counts vs Feuchte über Wasser



(c) Silberiodid Counts vs Feuchte über Eis



(d) Silberiodid Counts vs Feuchte über Wasser

Abbildung 2.7.: (a) und (b) Feuchtespektren einer versprühten Seesalzprobe, (c) und (d) Feuchtespektren einer Silberiodidprobe bei verschiedenen Temperaturen, analysiert mit den ursprünglichen Messparametern

Abbildung 2.7 zeigt Feuchtespektren von Proben von Salz (NaCl)- und Silberiodid (AgI)-Testaerosol, analysiert mit den Einstellwerten aus Tabelle 2.1, aufgetragen gegen die Feuchte über Eis (a), (c) und die Feuchte über Wasser (b), (d).

Besonders zu beachten ist der Wert der Salzprobe bei -1°C und etwa 100% Feuchte über Eis in Abbildung 2.7 (a). Trotz der deutlich geringeren Feuchte sind hier die Counts mit Abstand am höchsten. Mit abnehmender Temperatur sollte die Anzahl zunehmen, wenn es sich um Eiskeime handelt, es ist jedoch zu erkennen, dass mit abnehmender Temperatur die maximale Anzahl stagniert oder sogar abnimmt. Deutlicher zu erkennen ist dies in Abbildung 2.7 (b). Hier wurden die Counts gegen die Relative Feuchte über Wasser abgebildet. Unabhängig von der Temperatur ist ein Zusammenhang zwischen der Feuchte über Wasser und der Anzahl erkennbar.

Betrachtet man im Gegensatz dazu die Feuchtespektren einer Silberiodidprobe bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 2.7 (c) und (d)), verhält es sich anders. Silberiodid gilt als effizienter Eiskeim (Pruppacher und Klett [1997]). Mit sinkender Temperatur steigt die Anzahl der Objekte deutlich an.

Bei einer Abbildung der Anzahl in Abhängigkeit der Feuchte über Eis in logarithmischer Darstellung (Abb. 2.8), werden weitere Unterschiede zwischen Silberiodid und Salz deutlich. Bei Silberiodid (Abb. 2.8 (a)) ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Feuchte über Eis und der Anzahl der als Eiskeime klassifizierten Objekte erkennbar. Dieser Zusam-

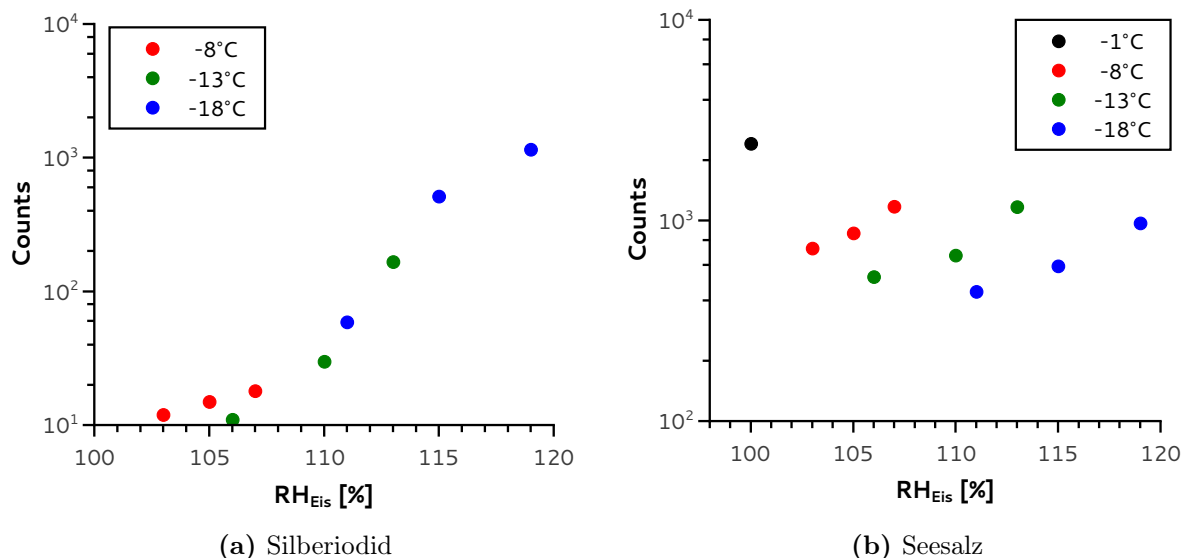


Abbildung 2.8.: Logarithmische Darstellung der Feuchtespektren von Silberiodid und Salz bei verschiedenen Temperaturen, analysiert mit den ursprünglichen Messparametern

menhang scheint fast unabhängig von der Temperatur zu sein, was für Depositionsgefrieren natürlich ist (Pruppacher und Klett [1997], vgl. auch Abb. 1.4). In Abbildung 2.8 (b) sind die Ergebnisse der Salzprobe in logarithmischer Darstellung gezeigt. Hier ist kein Zusammenhang zwischen der Feuchte über Eis und der Anzahl der Objekte festzustellen.

Die oben genannten Unterschiede zwischen Salz und Silberiodid lassen vermuten, dass bei der Analyse hygroskopische Partikel fälschlich als Eiskristalle gezählt werden, und besonders bei warmen Temperaturen zu viele Objekte als Eiskeim klassifiziert werden.

Ein weiteres Indiz, warum es sich bei den in der Salzprobe gefundenen Objekte nicht um Eiskristalle handelt, ist die Wachstumsrate. Ein Eiskristall, der bei einer deutlichen Übersättigung entsteht, sollte bei bleibender Übersättigung kontinuierlich wachsen. Besonders bei dem niedrigen Druck in FRIDGE sollte das Wachstum sichtbar sein. Da Wasseruntersättigung herrscht, können Tröpfchen nur mittels Deliquescenz wachsen. Diese Wachstumsrate ist deutlich geringer. Abbildung 2.9 zeigt, in welcher Fläche sich die Helligkeit durch das Wachstum von Objekten einer Salzprobe (blau) und einer Silberiodidprobe (rot) in dem Maße verändert, dass sie als Eis gewertet wird. 2.9 (a) zeigt die Fläche in Pixeln, die auf dem gesamten Wafer den Helligkeits- und Größengrenzwert überschreitet. Sie steigt für Salz zwischen 10 und 20 Sekunden an und bleibt anschließend konstant. Die Fläche, die durch die Objekte auf der Silberiodidprobe als Eis gewertet wird, wächst kontinuierlich. Betrachtet man die durchschnittliche Partikelgröße während der Messdauer von 50 Sekunden (2.9 (b)), wird deutlich, dass die anfängliche Vergrößerung der Fläche, die durch die

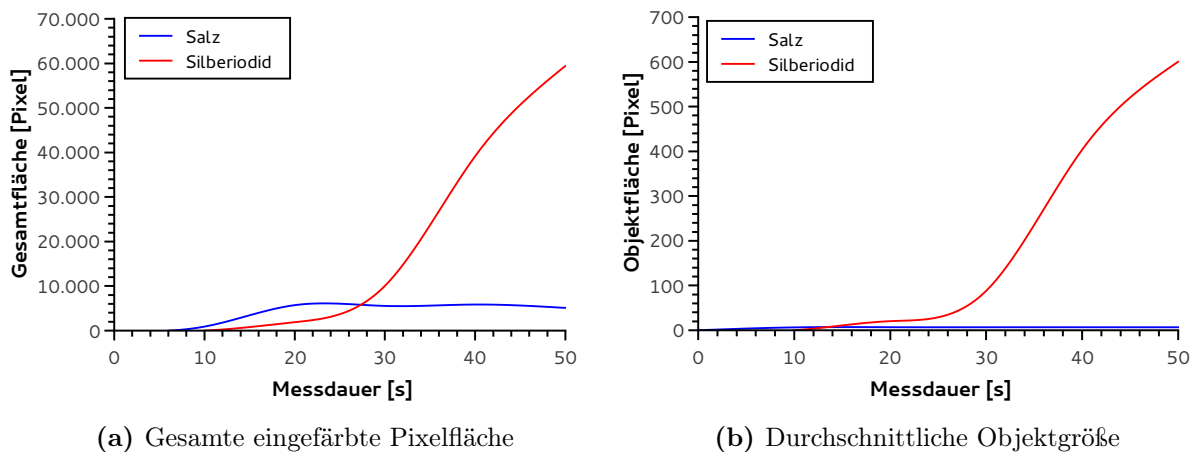


Abbildung 2.9.: Fläche, die anhand von Helligkeit und Größe als Eis klassifiziert wird, von Objekten einer Silberiodid- (rot) und einer Salzprobe (blau). (a) gesamte Pixeleinfärbung aller Objekte (b) durchschnittliche Objektgröße

Objekte der Salzprobe gewertet wird, nicht durch das Größenwachstum der Objekte hervorgerufen wird, sondern durch einen Anstieg der Anzahl. Die Größe der Objekte liegt im Durchschnitt zu jedem Messzeitpunkt bei etwa 7 Pixeln. Die Objekte der Silberiodidprobe wachsen dagegen kontinuierlich.

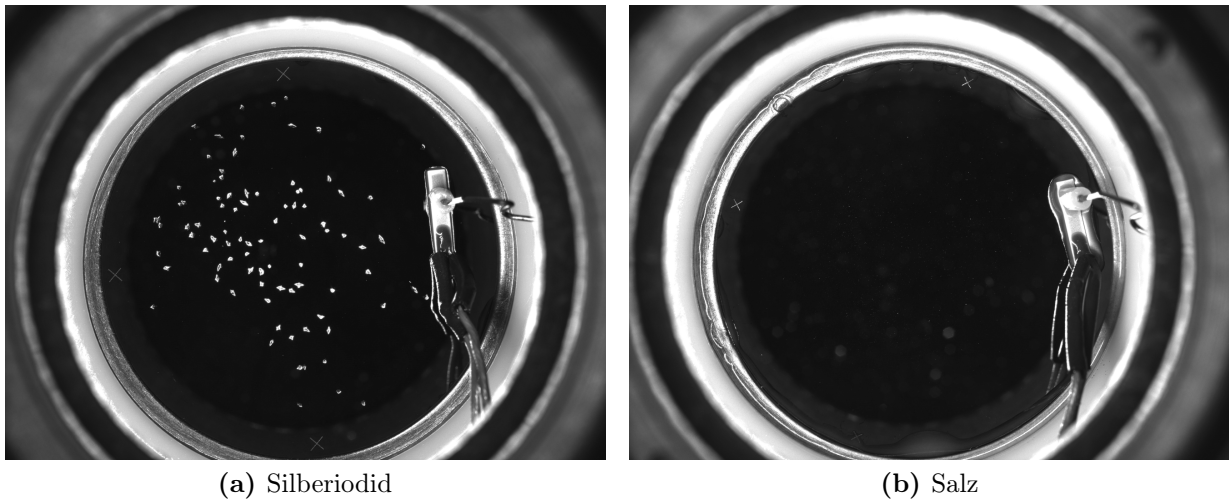


Abbildung 2.10.: FRIDGE Kamerabild einer Silberiodidprobe (a) und einer Salzprobe (b) während einer Messung, nach 50 Sekunden Wasserdampfzufuhr

Der Unterschied wird auch beim Betrachten der Bilder der FRIDGE Kamera deutlich (Abb. 2.10). (a) zeigt eine Silberiodidprobe, nachdem etwa 50 Sekunden Wasserdampf zugeführt wurde, (b) zeigt eine Salzprobe nach einer ähnlichen Messzeit. Auf der Silberiodidprobe sind deutlich große Eiskristalle zu erkennen, während die Salzprobe optisch wie eine Blindprobe wirkt.

Um festzustellen, wie der Effekt quantitativ von der relativen Feuchte abhängt, wurde eine Salzprobe bei -1°C verschiedenen Feuchten ausgesetzt (Abb. 2.11). Die Temperatur wurde während einer Messreihe konstant gehalten, die Feuchte wurde zunächst schrittweise erhöht, bis etwa 100% über Wasser erreicht war, anschließend wurde sie wieder schrittweise verringert. Die maximale Anzahl an registrierten Objekten dient als Referenz (in diesem Fall 3495 Counts). Bereits ab sehr niedrigen Feuchten von 30% sind erste Objekte sichtbar. Ab etwa 75% wird der Anstieg der Anzahl deutlicher. Bei 97% relativer Feuchte über Wasser ist ungefähr die Hälfte der bei 100% vorhandenen Objekte sichtbar. Betrachtet man die Anzahl der Objekte bei sinkender Feuchte, wird deutlich, dass sie länger bestehen bleiben. Es zeigt sich ein Hystereseeffekt, der dafür spricht, dass es sich bei den mit der alten

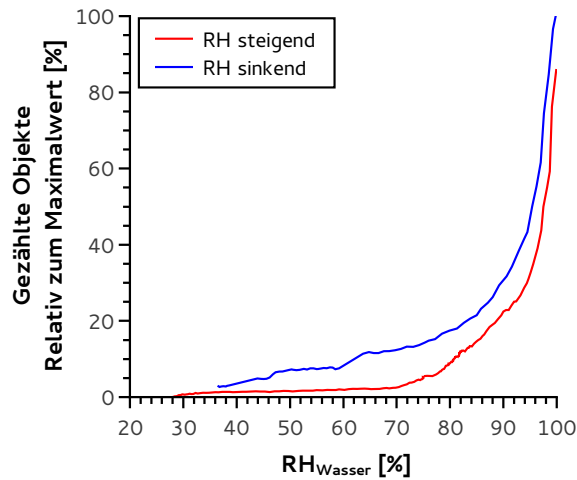


Abbildung 2.11.: Zunahme bzw. Abnahme der gezählten Objekte einer Salzprobe bei zunehmender bzw. abnehmender relativer Feuchte über Wasser, aufgenommen bei -1°C

Tabelle 2.2.: Alte Messbedingungen in FRIDGE

Temperatur	RH _{Eis}	RH _{Wasser}
-8°C	103%	95,2%
	105%	97,1%
	107%	98,9%
-13°C	106%	93,3%
	110%	96,8%
	113%	99,5%
-18°C	111%	93,1%
	115%	96,4%
	119%	99,8%

Einstellung gezählten Objekten tatsächlich um Salzpartikel handelt, die durch Deliquescenz wachsen und bei sinkender Feuchte wieder auskristallisieren.

Die alten Messbedingungen in FRIDGE lagen immer weit über 90% Feuchte über Wasser (vgl. Tab. 2.2), teilweise auch deutlich über 97%. Daher ist von einem starken Einfluss hygroskopischer Partikel auf die unter den alten Bedingungen ermittelte Eiskeimanzahl auszugehen. Zunächst wurde vermutet, dass sich dieser Einfluss auf Salze beschränkt. In Proben von natürlicher Luft wurden jedoch größtenteils Objekte gefunden, die von im Labor versprühten Salzen optisch mit dem ursprünglichen Kamerasystem nicht zu unterscheiden waren. Bei anderen Testsubstanzen wie beispielsweise Stäuben oder Silberiodid

zeigte sich dieses Problem nicht.

2.2.1.2. Verbesserung der Bildauswertung

Die Tests mit salzhaltigen Proben ließen den Schluss zu, dass Partikel durch hygroscopisches Wachstum eine Größe erreichen, die von der Kamera registriert wird. Da diese Objekte nach dem ersten Erscheinen nicht weiter wachsen, wurde ein neues Bildauswertungsschema eingeführt, zunächst um den Effekt quantitativ zu studieren, vor allem aber um ihn beim zukünftigen Zählen der Objekte zu eliminieren. Dazu wurde als Referenzbild, gegen das immer die Veränderung der Bilder während eines Messzyklus registriert wird, nicht wie sonst ein Bild vor dem Einlassen von Wasserdampf genommen, sondern eines einige Sekunden nach dem Einlassen von Wasserdampf.

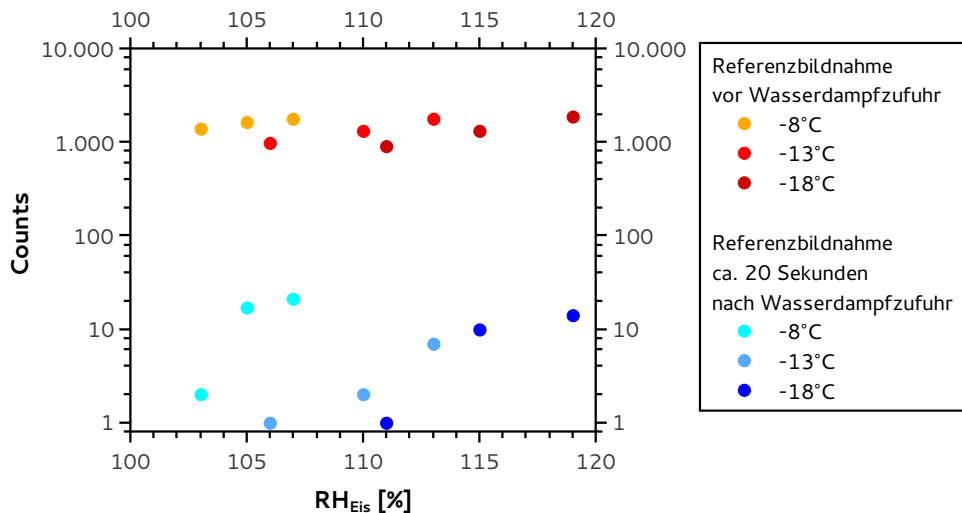


Abbildung 2.12.: Änderung der gezählten Objekte einer Salzprobe mit Referenzbildnahme vor (rot) und ca. 20 Sekunden nach (blau) Öffnen der Wasserdampfquelle

Abbildung 2.12 zeigt den Unterschied der gezählten Objekte einer im Labor versprühten Seesalzlösung, wenn man das Referenzbild vor Öffnen der Wasserdampfquelle nimmt (rot) und wenn es etwa 20 Sekunden nach Einlass des Wasserdampfes genommen wird (blau). Nach etwa 20 Sekunden ändert sich die Anzahl und Größe der Salzobjekte nicht mehr (vgl. Abb. 2.9). Bei Verwendung eines nach 20 Sekunden gemachten Bildes als Referenz verringert sich die Anzahl der identifizierten Objekte um etwa zwei Größenordnungen. Zuvor lagen die Counts temperaturunabhängig im Bereich von über 1000. Mit dem Referenzbild

nach Öffnen der Wasserdampfquelle wurde der Großteil der zuvor gezählten Objekte ausgelöscht und die Anzahl der Counts auf maximal 20 erniedrigt. Die Signale werden auf ca. 1% des Ursprungswertes reduziert. Jedoch ist auch nach dieser Korrektur keine Temperaturabhängigkeit erkennbar. In allen drei Fällen steigt die Anzahl mit steigender Feuchte an und erreicht ihr Maximum bei der höchsten Feuchte, welche bei jeder Temperatur etwa 99% über Wasser beträgt. Dies lässt vermuten, dass eine spätere Referenzbildnahme zwar den Großteil, nicht jedoch alle fälschlicherweise als Eiskeim klassifizierten Objekte eliminiert. Möglicherweise handelt es sich bei den bei -18°C übrig gebliebenen Objekten tatsächlich um Eiskeime, bei den wärmeren Messbedingungen müsste jedoch im Vergleich dazu eine deutlich geringe Anzahl vorliegen.

2.2.1.3. Hochaufgelöste Messungen von Objekten

Um konkretere Aussagen über die Form und Art der gezählten Objekte machen zu können, wurde die Kamera mit einem hochauflösenden Objektiv ausgestattet (Navitar 12x Zoom 1-50486 Makroobjektiv) und auf den Probenträger gerichtet, während Wasserdampf in die Messkammer geleitet wurde. Ein Waferausschnitt wurde markiert und anschließend mit dem bei normalen Messungen genutzten Objektiv mit der Referenzbildnahme vor der Wasserdampzufuhr ausgewertet. Abbildung 2.13 zeigt das Ergebnis dieser Analyse. Das Hintergrundbild entstammt dem Zoomobjektiv. Die roten Linien stellen die Grenzen

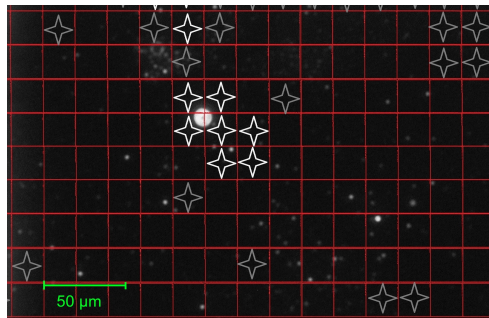


Abbildung 2.13.: Pixeleinfärbung der FRIDGE Kamera. In rot: Grenzen der Pixel der normalen Kamera. Im Hintergrund: Bild der hochauflösenden Kamera. Je nach Sternfarbe (grau/weiß) wurden die Pixel der FRIDGE Kamera eingefärbt

der einzelnen Pixel des Standardobjektivs dar. Befindet sich innerhalb der rot umrandeten Pixelflächen keine Markierung, wurden sie mit den Bildbearbeitungsparametern der Steuerungssoftware schwarz eingefärbt. Diese Flächen durchliefen keine Helligkeitsänderung im Vergleich zum Referenzbild. Befindet sich innerhalb der Pixelumrandung ein grauer Stern,

wurde diese Fläche nach der alten Analysemethode grau eingefärbt. Diese Pixelflächen wurden in Bezug zum Referenzbild heller, erreichten jedoch nicht den Helligkeitsgrenzwert, der zum Zählen eines Objektes festgelegt war. Befindet sich ein weißer Stern innerhalb der roten Pixelumrandung, erreichte der Pixel den Helligkeitsgrenzwert. Liegen mindestens vier weiße Pixel nebeneinander, werden sie nach der alten Zählmethode als Eiskristall klassifiziert. Deutlich zu erkennen ist das weiße sphärische Objekt in der Mitte des Bildes, das einen Durchmesser von etwa 10 μm aufweist. Mit der alten Auflösung wird die Größe des Objekts deutlich überschätzt. Hier wurde ursprünglich ein Eiskeim gezählt, obwohl die wahre Größe des Objekts weit unter dem Grenzwert liegt. Auch die übrigen Einfärbungen machen deutlich, dass die Stingray Kamera in ihrem Bildverarbeitungsmodus mit dem Standardobjektiv viele Flächen falsch beurteilt. Ursache hierfür sind die gewählten Bildverarbeitungsparameter. Das Bild wurde durch Änderungen der Helligkeit, des Kontrastes, des Gamma-Wertes und im besonderen der Amplitude optisch so verstärkt, dass auch kleinste Änderungen im Bezug zum Referenzbild sichtbar wurden (vgl. Tab. 2.1). Da eine Pixellänge etwa 20 μm beträgt, wurde davon ausgegangen, dass Tröpfchen nicht gesehen werden, da sie durch Deliquescenz eine solche Größe nicht erreichen können. Diese Annahme erwies sich jedoch dahingehend als falsch, dass auch deutlich kleinere Objekte ein großes Areal an Pixeln einfärben konnten. Warum eine so große Fläche durch ein einzelnes Tröpfchen eingefärbt wird, ist noch weitestgehend ungeklärt (siehe auch Abb. 2.13, ein Tröpfchen, das kleiner als ein Pixel ist, färbt insgesamt 7 Pixel ein). Ein maßgebender Faktor könnte sein, dass es sich bei der AVT Stingray um eine Farbkamera handelt, die die Graustufen über Extraktion des grünen Kanals ermittelt. Vor jedes Pixel des CCD Chips wird ein Farbfilter gelegt, dabei werden bei vier Chippixeln je ein blauer, ein roter und zwei grüne Farbfilter verwendet (Bayer Matrix) (Böhringer u. a. [2014]). Die effektive Auflösung wird kombiniert aus je vier Chippixeln. Somit stehen weniger Pixel zur Helligkeitsanalyse zur Verfügung, als wenn es sich um eine schwarz-weiß Kamera handeln würde.

Die Ergebnisse von Kapitel 2.2.1.2 legten auch die Vermutung nahe, dass es sich bei den gezählten Objekten nicht ausschließlich um deliqueszierende Salztröpfchen handelt. Abbildung 2.14 zeigt ein Objekt vor und während des Einlassens von Wasserdampf in die Messkammer. Das betrachtete Partikel befand sich auf einer Außenluftprobe.

Die Verformung während der Wasserdampfung erfolgte direkt nach Öffnen der Wasserdampfquelle. Die Gestalt des Objektes blieb nach dieser ersten Änderung gleich, auch wenn der Wasserdampf noch mehrere 100 Sekunden zugeführt wurde. Nach dem Schließen der Wasserdampfquelle und dem Evakuieren der Messkammer nahm das Objekt wieder die

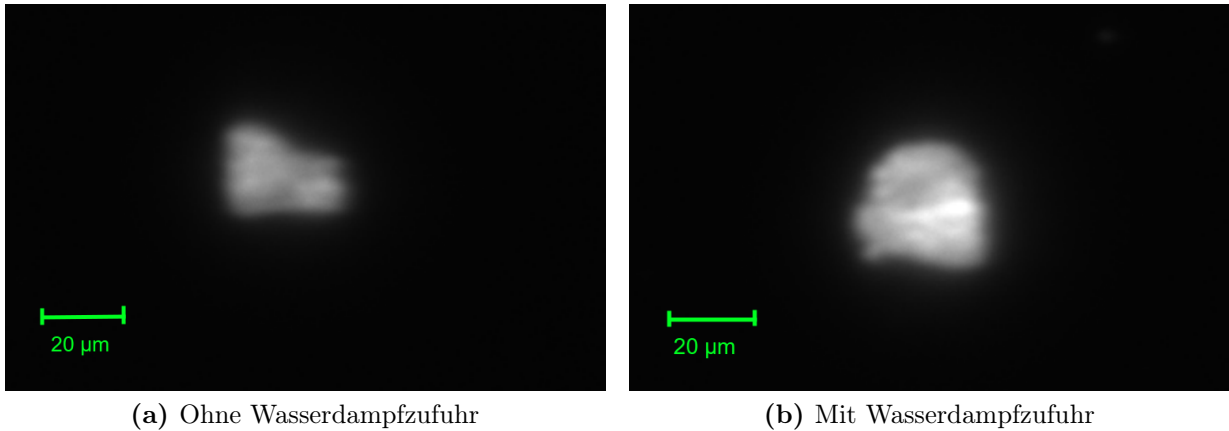


Abbildung 2.14.: Form eines Partikels auf einer Außenluftprobe, aufgenommen mit Zoom-objektiv

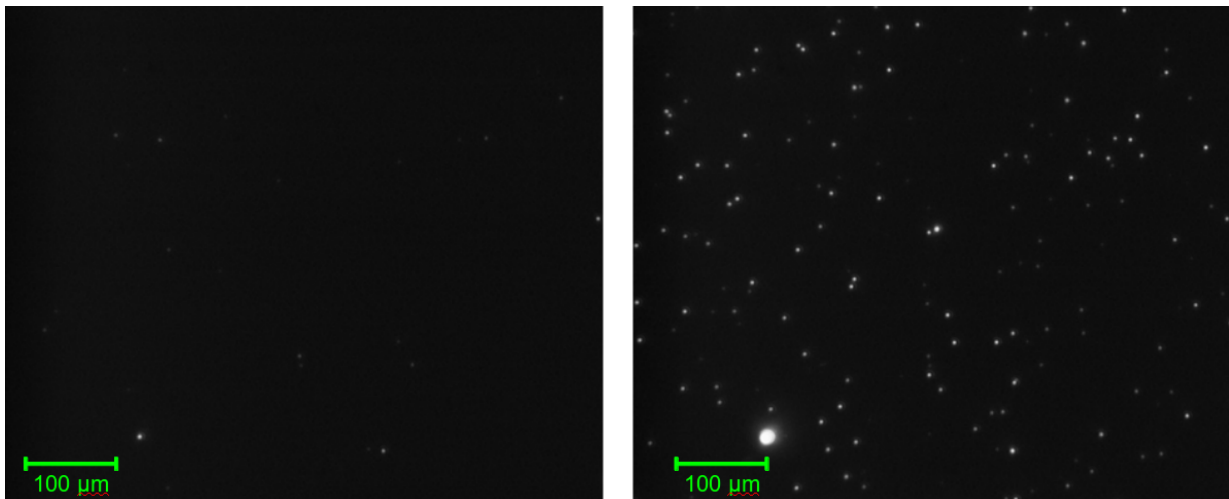


Abbildung 2.15.: Außenluftprobe vor und nach der Wasserdampfzufuhr, gemessen bei -8°C und 107% Feuchte über Eis, aufgenommen mit Zoomobjektiv

Ursprungsform an (Abb. 2.14 (a)). Das Objekt wird durch die Wasserdampfzufuhr größer, zudem ändern sich die Graulevel auch an Stellen, an welchen das ursprüngliche Partikel liegt. Dieses Objekt wäre nach der alten Analyse-methode als Eiskeim klassifiziert worden. Es handelt sich nicht um ein Salztröpfchen, sondern um ein schon ursprünglich großes Partikel, das durch die Aufnahme von Wasserdampf seine Form ändert.

Betrachtet man eine Außenluftprobe mit dem Zoomobjektiv vor und nach der Zufuhr von Wasserdampf (Abb. 2.15) wird deutlich, dass vor der Zufuhr von Wasserdampf nur wenige Objekte sichtbar sind. Bei der Öffnung der Wasserdampfquelle bilden sich eine Vielzahl

von kleinen Objekten. Objekte, die vorher schon sichtbar waren, werden teilweise größer. Die Veränderung des Bildes erfolgt nur direkt nach der Zugabe von Wasserdampf. Auch nach mehreren Minuten ändert sich die Größe der Objekte nicht mehr. Somit erscheint die Verwendung eines kurz nach Einlassen des Wasserdampfes gewonnenen Referenzbildes als gerechtfertigt.

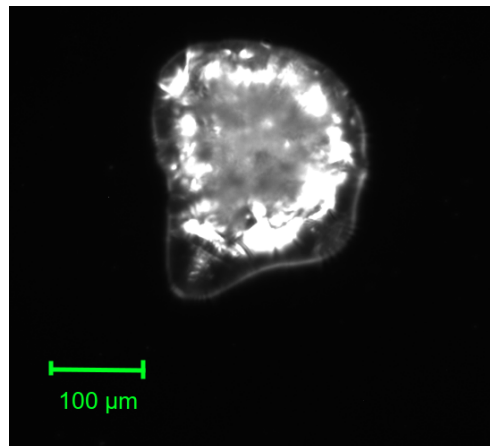


Abbildung 2.16.: Eiskristall, aufgenommen mit Zoomobjektiv

Abbildung 2.16 zeigt einen Eiskristall, aufgenommen mit dem Zoomobjektiv. Bei Zufuhr von Wasserdampf begann er zu wachsen und änderte bis zum Schließen der Wasserdampfquelle stetig seine Größe. Der Kristall erreichte schon nach wenigen Sekunden eine Größe von über 100 µm. Der eigentliche Eiskeim war mit der Zoom-Optik nicht zu erkennen.

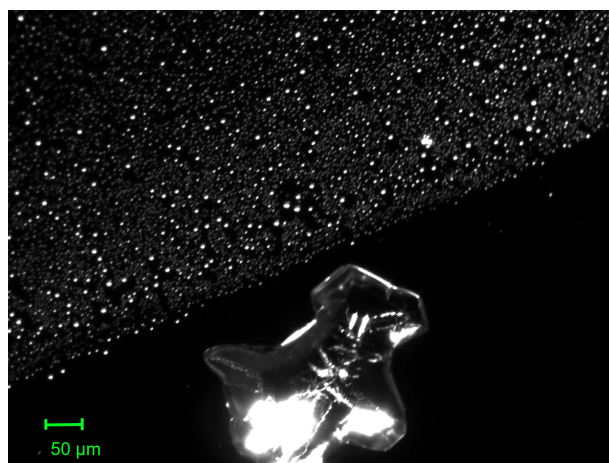


Abbildung 2.17.: Eiskristall neben Deliquescenztröpfchen, aufgenommen mit Zoomobjektiv

Für weitere Erkenntnisse mittels Bildanalyse wurde ein Wafer auf einer Hälfte mit Salz und auf der anderen Hälfte mit Silberiodid belegt. Abbildung 2.17 zeigt einen Ausschnitt dieser Probe während einer Messung.

Deutlich im unteren Bildabschnitt ist ein Eiskristall zu erkennen, der bei der Öffnung der Wasserdampfquelle zu wachsen begann und stetig seine Größe änderte. Im oberen Bildbereich ist eine Vielzahl von Deliqueszenztröpfchen entstanden, die bei der Zufuhr von Wasserdampf anwuchsen, sich im weiteren Messablauf jedoch nicht mehr veränderten.

Die mit dem Zoomobjektiv und unterstützend mit einem Mikroskop erworbenen Ergebnisse und die Analysen von Salz- und Silberiodidproben, führten zu dem Schluss, dass alle kleinen nicht wachsenden Signale, die von der Optik registriert wurden, fälschlicherweise als Eiskeim klassifiziert worden sind. Als Folge dieser Erkenntnis wurden die Bildbearbeitungsparameter der FRIDGE Software dahingehend verändert, dass das Referenzbild nicht mehr verstärkt wird und die Defaultwerte für Helligkeit, Kontrast und Gammakorrektur angewendet werden (vgl. Tab. 2.1 “Defaultwerte”).

2.2.2. Reanalyse alter Messdaten

Im Rahmen einer Dissertation von Klein [2010] wurden über mehrere Jahre Eiskeimmessungen am Taunus Observatorium/Kleiner Feldberg durchgeführt. Der Kleine Feldberg liegt nordwestlich von Frankfurt (50,22°N; 8,45°E) in einer Höhe von etwa 825 m ü. NN. In Abhängigkeit von der lokalen Anströmung ist die Aerosolzusammensetzung am Taunus Observatorium nur wenig von anthropogenen Einflüssen bestimmt.

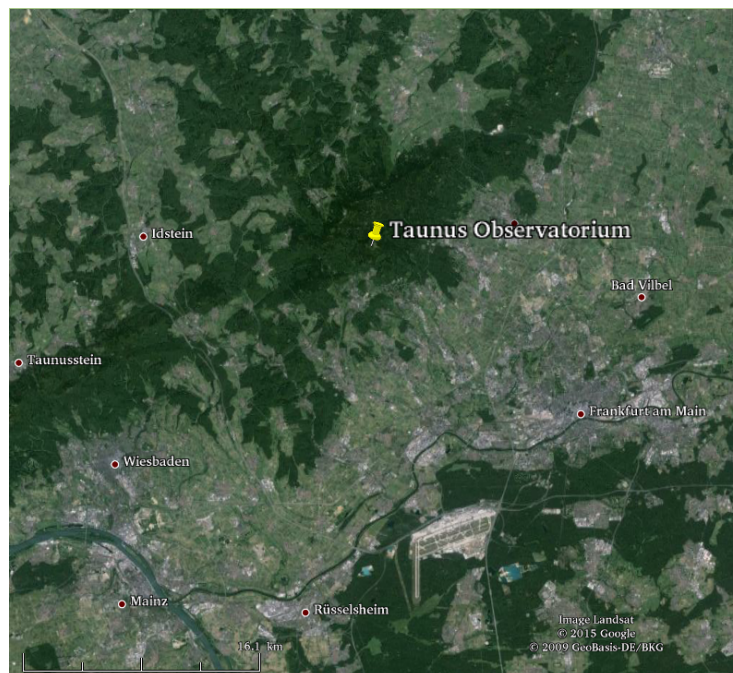
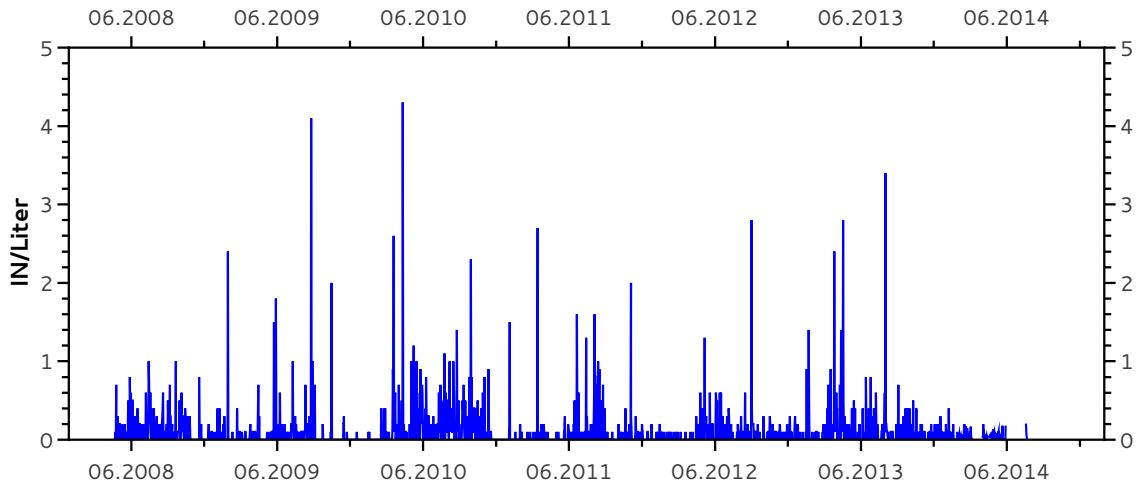


Abbildung 2.18.: Lage des Kleinen Feldbergs, Taunus [GoogleEarth]

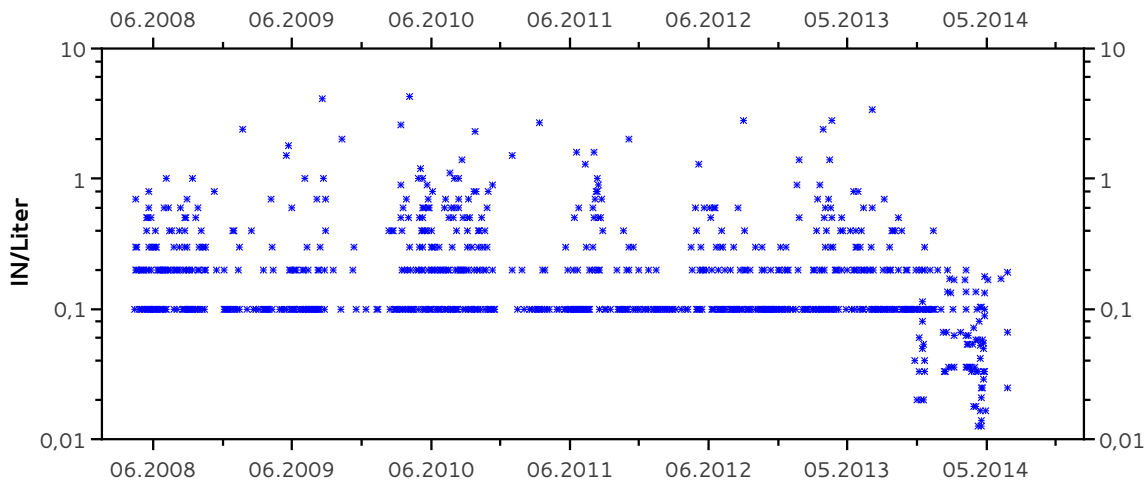
2.2.2.1. Die Eiskeimkonzentration am Taunus Observatorium, Kleiner Feldberg

Da sich im Rahmen dieser Arbeit herausstellte, dass mit dem FRIDGE Depositions- und Kondensationsgefriermessverfahren fälschlicherweise Tröpfchen als Eiskeime klassifiziert wurden, wurden alte Messdaten reanalysiert und neu eingeordnet, im besonderen die von Klein [2010] am Taunus Observatorium/Kleiner Feldberg ermittelte Zeitreihe der Eiskeimkonzentration. Klein [2010] fand eine jahreszeitenabhängige Eiskeimkonzentration mit einem Maximum im Sommer und einem Minimum im Winter. Die mittlere Konzentration der gezählten Objekte lag im Zeitraum von April 2008 bis April 2013 bei $26 \pm 43 \text{ \#/Liter}$ bei -18°C und 119% relativer Feuchte über Eis. Das Maximum im Sommer zeigte im Mittel eine etwa 10fach höhere Konzentration als das Minimum im Winter. Von 2008 bis April

2013 erfolgten die Messungen bei -18°C und 119% relativer Feuchte über Eis. Da die 119% Feuchte über Eis sehr nah an der Wassersättigung liegen, wurde von Mai 2013 bis Februar 2014 bei -18°C und 118% gemessen. Anschließend wurde bei -20°C und 120% analysiert.



(a) Zeitreihe auf linearer Skala



(b) Zeitreihe auf logarithmischer Skala

Abbildung 2.19.: Einzelwerte der Eiskeimkonzentration am Taunusobservatorium (Analysebedingungen: 04.2008-04.2013: -18°C 119% RH_{Eis} ; 05.2013-02.2014: -18°C 118% RH_{Eis} ; 02.2014-07.2014: -20°C 120% RH_{Eis})

Alle Bilder der am Taunus Observatorium genommenen 2306 Proben wurden erneut ausgewertet und im Hinblick auf kontinuierlich wachsende Objekte untersucht. Aufgrund der relativ warmen Messbedingung von -18°C und des geringen Probenvolumens von 10 Litern ist die Anzahl der gefundenen Eiskristalle niedrig, auf etwa 60% der Proben waren keine

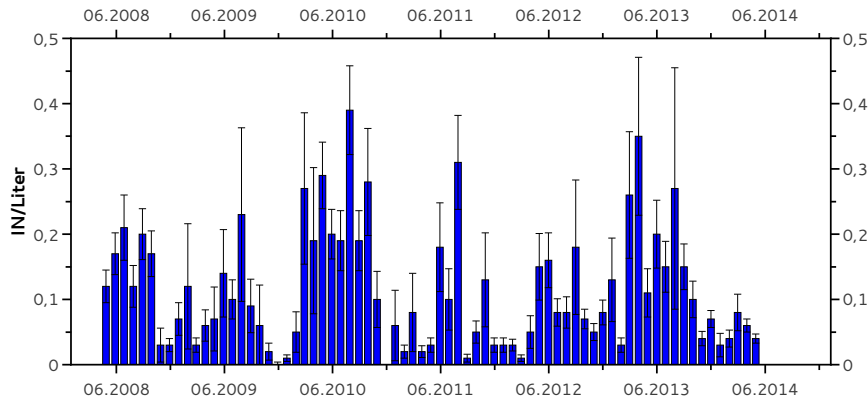


Abbildung 2.20.: Eiskeimkonzentration am Taunusobservatorium, Monatsmittelwerte von 2008 bis 2014

Eiskeime zu finden. Der Blindwert, die Anzahl an Eiskeimen auf einer gereinigten Probe, ist bei den Messbedingungen von -18°C im Mittel als deutlich unter eins anzunehmen. Abbildung 2.19 zeigt die reanalysierten Daten der Eiskeimkonzentration am Taunus Observatorium. Ab Februar 2013 wurde das Probenvolumen von 10 Liter auf 30-240 Liter erhöht. Hohe Probenvolumen von über 100 Liter wurden ab 2014 gewählt.

Die mittlere Eiskeimkonzentration über den gesamten Messzeitraum beträgt $0,11 \pm 0,31$ IN/l. Dennoch ist ein Jahresgang erkennbar, mit einem Maximum im Sommer und einem Minimum im Winter. Die Konzentration von Juni bis August beträgt im Mittel $0,18 \pm 0,08$ IN/l während von Dezember bis Februar der Mittelwert bei $0,05 \pm 0,04$ IN/l liegt. Somit ergibt sich im Sommer eine etwa 4fach höhere IN-Konzentration gegenüber den Wintermonaten. Die gefundenen Mittelwerte liegen im Größenbereich von anderen publizierten Eiskeimkonzentrationen. López und Ávila [2013] konnten in Cordoba von April bis Juli bei -20°C im Depositionsmodus Eiskeimkonzentrationen zwischen 0,1 und 1 IN/Liter messen. Huffman u. a. [2013] machten Untersuchungen zur IN-Konzentration während Regen im August in einem Pinienwald in den Rocky Mountains. Mit maximal 0,8 IN/Liter bei -15°C bei Niederschlag und bei Trockenheit 0,01 bis 0,02 IN/Liter stimmen die Werte gut mit den am Taunus Observatorium gemessenen Konzentrationen überein. Die von Patade u. a. [2014] ermittelten Eiskeimkonzentrationen von 0,1 bis 1 IN/Liter über Indien bei 120% relativer Feuchte über Eis liegen im selben Größenbereich. Ardon-Dryer u. a. [2011] machten Messungen in der Antarktis. Mit 0,1 bis 1 IN/Liter bei -19°C sind die Konzentrationen deutlich höher als die der Wintermonate am Taunus Observatorium. Da es sich bei den Konzentrationen von Ardon-Dryer u. a. [2011] um Immersionsmesswerte handelt, ist

dieser Unterschied zu erklären.

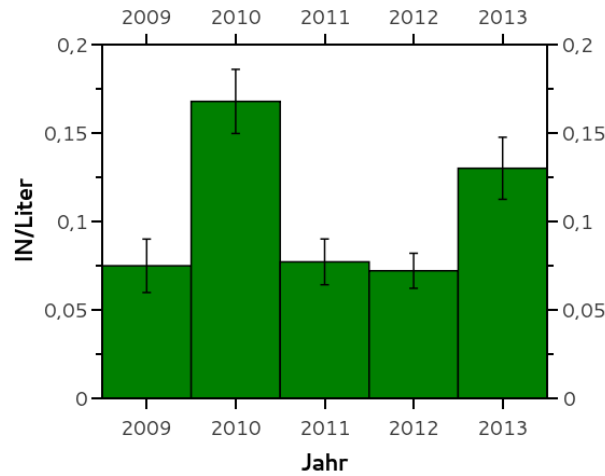


Abbildung 2.21.: Jahresmittelwerte der Eiskeimkonzentration am Taunusobservatorium von 2009 bis 2013

Die Jahresmittelwerte der Eiskeimkonzentration variieren in den Jahren 2009 bis 2013 zwischen $0,07 \pm 0,01$ IN/Liter und $0,17 \pm 0,02$ IN/Liter (Abb. 2.21). Dabei weisen die Jahre 2009, 2011 und 2012 Mittelwerte von etwa $0,07$ IN/Liter auf, während in den Jahren 2010 und 2013 signifikant höher sind. Die Ursache dieses Unterschiedes konnte nicht abschließend geklärt werden. Es wurden sogenannte *Teleconnections*-Indizes für Korrelationsanalysen genutzt. Sie beschreiben großskalige Anomalien, die die atmosphärische Zirkulation beeinflussen können [NOAA]. Die *North Atlantic Oscillation* (NOA) wird anhand von Luftdruckanomalien zwischen dem Azorenhoch und dem Islandtief errechnet. Die *Atlantic Multidecadal Oscillation* (AMO) beschreibt Anomalien der Nordatlantischen Oberflächentemperatur. Signifikante Korrelationen zwischen *Teleconnections*-Indizes und den Jahresmittelwerten der Eiskeimkonzentration konnten nicht festgestellt werden. Jahresmittelwerte der Temperatur und des Niederschlags am Taunus Observatorium konnten ebenfalls nicht mit der Eiskeimkonzentration in Verbindung gebracht werden.

In Abbildung 2.22 sind die über die Jahre gemittelten durchschnittlichen monatlichen IN-Konzentrationen bei -18°C bzw. -20°C dargestellt. Der Jahresgang der IN-Konzentration ist hier deutlich zu erkennen. Die Ursache dieses Jahresganges soll im Folgenden anhand lokaler Parameter und Einflüssen von Ferntransport untersucht werden. Die Eiskeimkonzentration kann verschiedenen Einflüssen ausgesetzt sein. DeMott u. a. [2010] fanden einen Zusammenhang zwischen der IN-Konzentration und Partikeln $>0,5 \mu\text{m}$. Ein Maß für das Vorhandensein großer Partikel kann die Partikelmasse genutzt werden, in diesem Fall PM10

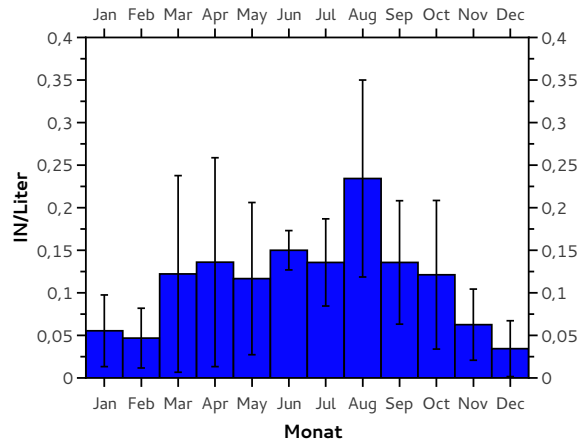


Abbildung 2.22.: Jahresgang der Eiskeimkonzentration am Taunusobservatorium, Monatsmittelwerte von 2008 bis 2014

(*Particulate Matter*). Die lokale Bodenfeuchte kann auf die Eiskeimkonzentration durch erhöhte Staubmobilisation bei Trockenheit oder durch erhöhte biologische Aktivität bei feuchten Bedingungen wirken. Niederschlag, Windrichtung- und Geschwindigkeit können ebenfalls von Bedeutung sein. Neben der Betrachtung der Einzelwerte und Monatsmittelwerte wurde aufgrund der vielfältigen Parameter eine Analyse in Abhängigkeit der Jahreszeiten durchgeführt. Der Einfluss von beispielsweise PM10 könnte sich je nach Jahreszeit relativ zu anderen Parametern ändern.

Die Messungen der Eiskeimkonzentration wurden bei -18°C durchgeführt, kältere Bedingungen wurden nicht betrachtet. Mineralstaub ist jedoch erst ab etwa -20°C ein effektiver Eiskern (vgl. Kap. 1.2.2), daher ist ein direkter Zusammenhang zwischen dem Staubvorkommen und der Eiskeimkonzentration nicht zu erwarten. Da jedoch Klein [2010] eine signifikante Korrelation zwischen der Aerosol-optischen Dichte, die ein Maß für das Staubvorkommen ist, und der Eiskeimkonzentration fand ($R^2 > 0,9$; $n=12$), soll dies im folgenden geprüft werden. Ebenso verhält es sich mit der Eiskeim- und der PM10-Konzentration während einer Saharastaubepisode ($R=0,888$, $n=8$) (Klein u. a. [2010b]).

2.2.2.2. PM10

Bei PM10 (*Particulate Matter*) handelt es sich um Feinstaub bis zu einem aerodynamischen Partikeldurchmesser von $10\ \mu\text{m}$. PM10 wird in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben. Da sich die Masse in dritter Potenz mit dem Durchmesser verändert, erfolgt eine Erhöhung der PM10-Werte bei verstärktem Vorhandensein von groben Partikeln. Somit ist PM10 ein Indikator für ein

erhöhtes Vorkommen großer Partikel.

Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen der Eiskeimkonzentration am Kleinen Feldberg bei -18°C bis -20°C und der PM10-Konzentration untersucht. Die PM10 Daten stammen von einer Messstation des HLUG (*Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie*; HLUG), die sich ebenfalls am Taunus Observatorium befindet. Es wurden Halbstundenmittelwerte von Dezember 2009 bis Mai 2014 genutzt.

Eine Betrachtung der über 1700 verfügbaren Einzelmesswerte ergab keine signifikante Korrelation. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der zuvor beschriebenen Messverfahrensprobleme und der getätigten Reanalyse etwa 60% der gemessenen Eiskeimkonzentrationen kein Signal liefern. Verwendet man für die Korrelationsanalyse ausschließlich Eiskeimdaten, die größer als Null sind, ändert dies an der ersten Aussage nichts. Es kann über den gesamten Messzeitraum keine signifikante Korrelation gefunden werden. Auch eine Berechnung der Monatsmittelwerte von Eiskeimdaten und PM10 lässt keine weiteren Rückschlüsse zu. Es wurde ebenfalls keine Signifikanz gefunden.

Für weitere Analysen wurden Monatsmittelwerte der Eiskeimkonzentration sowie der PM10 Daten errechnet und jeweils nach Kalendermonaten über die Jahre 2008 bis 2014 gemittelt. Abbildung 2.23 zeigt die gemittelten Eiskeimkonzentrationen in Abhängigkeit der PM10 Werte, aufgeschlüsselt nach Monaten. Als Fehlerbalken sind die Fehler des Mittelwertes dargestellt.

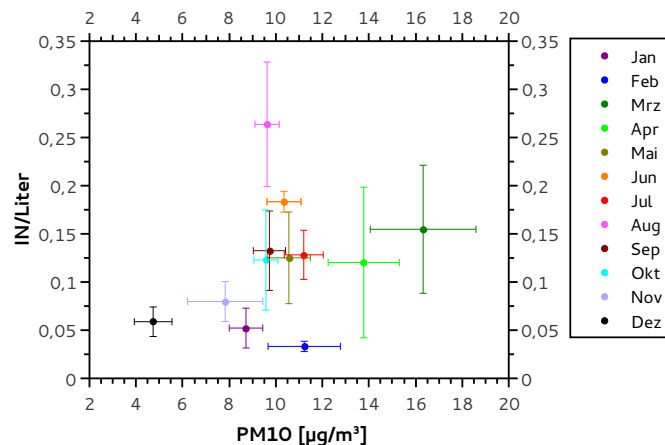


Abbildung 2.23.: Scatterplot der Monatsmittelwerte der Konzentrationen von Eiskeimen und PM10

Auch bei dieser Korrelationsanalyse konnte keine Signifikanz festgestellt werden ($R=0,292$; $n=12$). Dennoch lassen sich zu Abbildung 2.23 einige Anmerkungen machen. Die Eiskeim-

konzentration und die PM10 Werte sind im Winter minimal, während im März und April PM10 sein Maximum erreicht. Die großen Fehlerbalken lassen jedoch keine genauen Rückschlüsse zu. Der August bildet mit der vergleichsweise hohen Eiskeimkonzentration und einem mittleren PM10 Wert eine Ausnahme, ebenso der Februar in gegenteiliger Form. Würde man diese beiden Monate von der Analyse ausschließen, ergäbe sich eine signifikante Korrelation auf dem 5% Niveau (ohne Berücksichtigung der Fehlerbalken). Im August könnte ein von PM10 unabhängiger Parameter die IN-Konzentration beeinflussen. Welcher dies sein könnte, kann nur spekuliert werden.

Für alle Monate wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt um festzustellen, ob der Einfluss von PM10 möglicherweise monatsabhängig variiert, er könnte beispielsweise von einem anderen Parameter dominiert werden. Dazu wurden die Einzelwerte aller Jahre eines Monats zusammengefasst. Es kann jedoch ebenfalls keine abschließende Aussage getroffen werden. Für die Auswertung wurden die Daten (in- und exklusive der Null-Werte) nach Monaten aufgeschlüsselt und eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Betrachtet man die Analyse inklusive der Nullsignale, könnte ein Einfluss der PM10-Konzentration auf die IN-Konzentration im Oktober möglich sein. Da jedoch ein Ausschluss der Nullsignale keine signifikante Korrelation zeigt, ist diese Aussage nicht zu bestätigen. Eine Aufspaltung nach Jahreszeiten ergibt ebenfalls keine signifikante Korrelation. Dies bestätigt die Vermutung, dass bei den warmen Messbedingungen (-18°C) kein Einfluss von PM10 vorliegt, da Staub erst bei kälteren Bedingungen als Eiskeim aktiv ist (vgl. Kap. 1.2.2).

Eine Zusammenfassung aller Korrelationsanalysen zu PM10 findet sich im Anhang (Tab. A.2).

2.2.2.3. Aerosol Optische Dicke

Ein weiterer Indikator für Staubvorkommen ist neben PM10 die Aerosol Optische Dicke (AOD). Da Staub im Allgemeinen als effektiver Eiskeim gilt (vgl. Kap. 1.2.2) und Klein [2010] einen eindeutigen Zusammenhang zwischen AOD und der Eiskeimkonzentration am kleinen Feldberg fand, wird im Folgenden die Eiskeimkonzentration in Abhängigkeit von der Aerosol Optische Dicke betrachtet. Als Grundlage für eine Korrelationsanalyse dienten die Daten der AERONET (*Aerosol Robotic Network*; AERONET) Station in Mainz (49,99°N; 8,3°E), da dies der zum Taunusobservatorium nächstgelegene Standort ist. Die Aerosol Optische Dicke kann als ein direkter Proxy für das Mineralstaubvorkommen in der Atmosphäre betrachtet werden, integriert über die Luftsäule, jedoch nicht als unmittelbares Maß für die Staubkonzentration an der Erdoberfläche.

Mit der Aerosol Optischen Dicke wurde ähnlich verfahren wie zuvor mit PM10. Zunächst wurden Tagesmittelwerte der AOD Daten und die zugehörigen Datenpunkte der Eiskeimkonzentration analysiert. Wie bei PM10 konnte auch hier keine signifikante Korrelation festgestellt werden, sowohl unter Einbezug als auch unter Ausschluß der Nullsignale der IN-Konzentration.

Mit einem Pearson Korrelationskoeffizient von $R=0,101$ ($n=12$) zwischen den über die Jahre gemittelten Monatsmittelwerten der Optischen Dicke und der Eiskeimkonzentration konnte kein linearer Zusammenhang zwischen Mineralstaubvorkommen und IN-Konzentration gefunden werden. Abbildung 2.24 zeigt die Aerosol Optische Dicke auf der Abszisse, auf der Ordinate dagegen aufgetragen die Eiskeimkonzentration pro Liter. Die Fehlerbalken zeigen den Fehler des Mittelwertes.

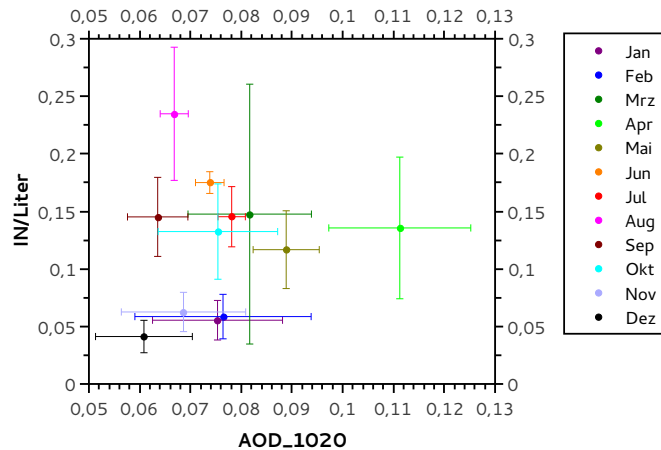


Abbildung 2.24.: Scatterplot der Mittelwerte der Eiskeimkonzentration und der Aerosol Optischen Dicke

Die Größe der Fehlerbalken lässt keine sichere Aussage über den Zusammenhang von AOD und IN/Liter zu. Jedoch verhält sich die Aerosol Optische Dicke zur Eiskeimkonzentration ähnlich wie PM10. Von November bis Februar sind beide Werte niedrig, im Frühling (April) gibt es ein Maximum. Im August ist die IN-Konzentration maximal, während die Werte der Aerosol Optischen Dicke eher gering sind.

Auch die Korrelationsanalyse der ungemittelten Datensätze mit und ohne Nullsignale in Abhängigkeit der Monate ergibt keine Signifikanz. Ein Einfluss der Aerosol Optischen Dicke auf die Eiskeimkonzentration bei -18°C konnte folglich nicht nachgewiesen werden.

Eine Zusammenfassung aller Korrelationsanalysen zur Aerosol Optischen Dicke findet sich im Anhang (Tab. A.3).

Die von Klein [2010] gefundenen Korrelationen zwischen der Aerosol Optischen Dicke und der Eiskeimkonzentration erweisen sich somit als falsch, weil die zugrunde gelegten Eiskeimkonzentrationen fehlerhaft waren.

2.2.2.4. Rückwärtstrajektorien

Der Jahresgang der Eiskeimkonzentration am Kleinen Feldberg im Taunus kann lokale Ursachen haben oder durch die Luftmassenbeschaffenheit verschiedener Herkunftsregionen beeinflusst werden. Um die Luftmassenherkunft und deren Einfluss zu bestimmen, wurden mit dem NOAA HYSPLIT Model (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) Rückwärtstrajektorien vom Kleinen Feldberg zum Zeitpunkt der Eiskeimprobenahme berechnet. Es wurde ein Zeitraum von 120 Stunden gewählt sowie unterschiedliche An-
kunftshöhen (50 m, 1000 m und 2000 m über dem Boden). Die Rückwärtstrajektorien wurden in sieben verschiedene Klassen eingeteilt, die in Abbildung 2.25 dargestellt sind. Die Einteilung erfolgte nach Klein [2010].



Abbildung 2.25.: Einteilung der Rückwärtstrajektorien in die Klassen 1-7, die Linien markieren die Zentren der jeweiligen Klasse (Karte: GoogleEarth, Einteilung nach Klein [2010])

Für die weitere Auswertung wurden diese Trajektorienklassen teilweise zusammengefasst, dabei bilden die Klassen 1, 2 und 3 den Bereich Norden und Osten, die Klassen 4 und 5 decken Luftmassen aus der Sahara und dem Süden ab und die Klassen 6 und 7 Strömungen aus Westen vom Atlantik.

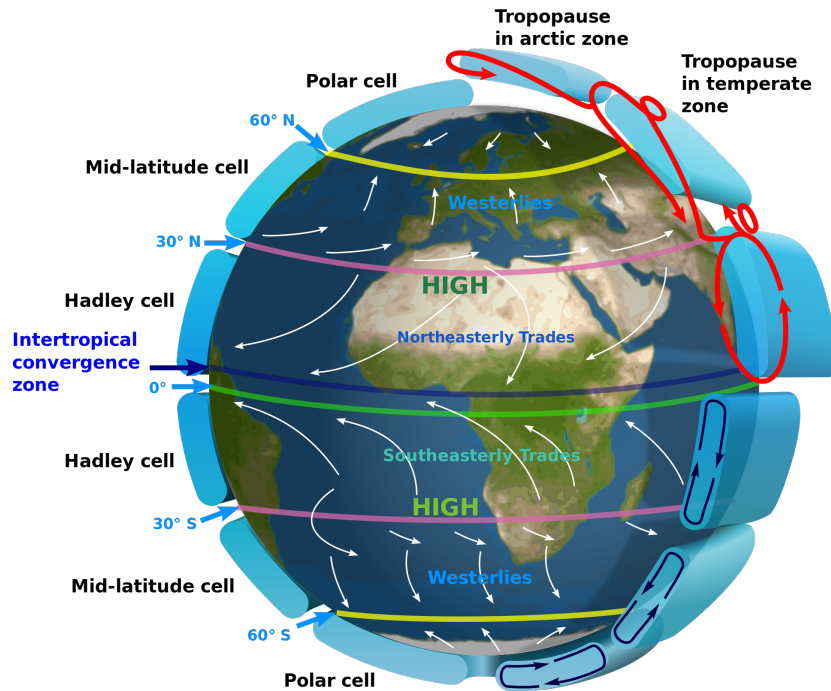


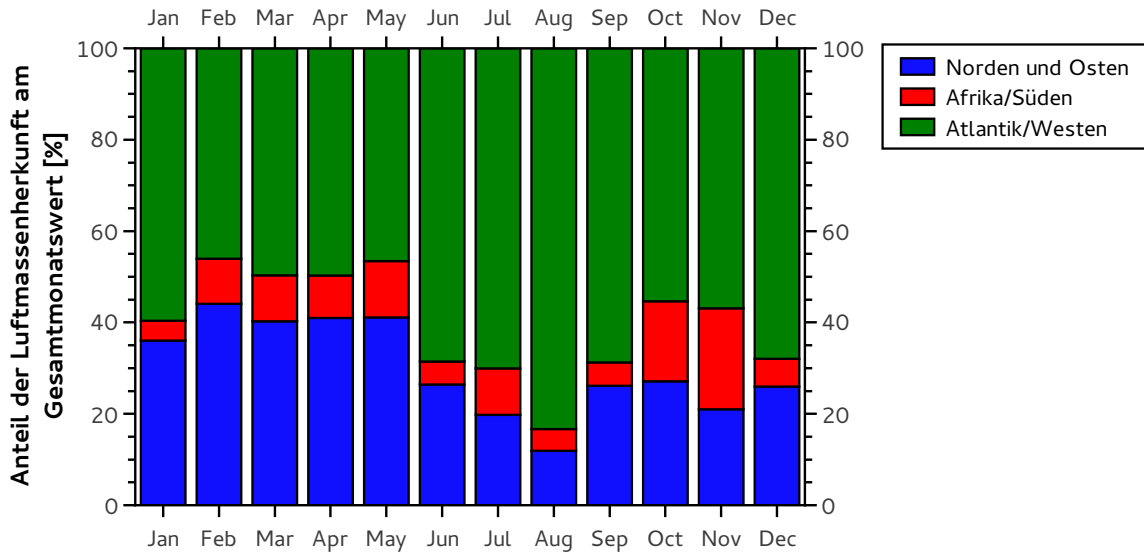
Abbildung 2.26.: Globale Zirkulation [NASA [b]]

Aufgrund der globalen Zirkulation (Abb. 2.26) liegt Mitteleuropa im Bereich der außertropischen Westwindzone. Im Bereich der Innertropischen Konvergenzzone bewirkt die Sonneneinstrahlung eine starke Erwärmung, was zum Aufsteigen von Luftmassen führt, die sich in Richtung der Pole bewegen. An den Polen sinkt die kalte Luft wieder ab und strömt zurück in Richtung Äquator. Aufgrund der Erdrotation kann eine solche Strömung jedoch nicht entstehen, die Luftmassen werden abgelenkt und es bilden sich Zirkulationszellen [NASA [b]]. Eine dieser Zellen befindet sich im Bereich von etwa 30°-60° Nord und verursacht die in Mitteleuropa vorherrschende Strömung von West nach Ost.

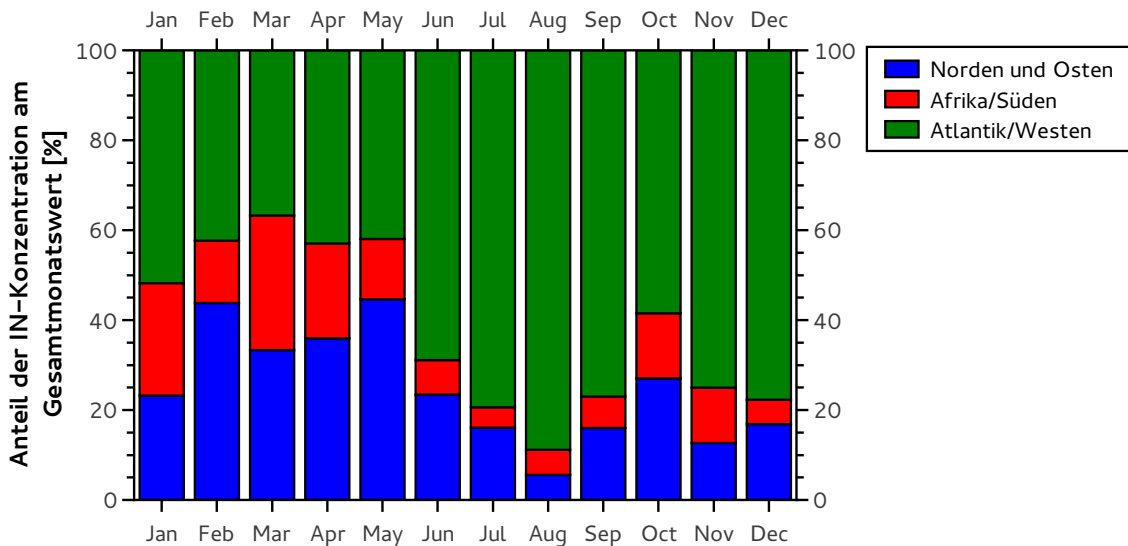
Der Großteil der betrachteten Luftmassen am Taunus Observatorium sollte somit vom Atlantik nach Zentraleuropa geströmt sein. Abbildung 2.27 (a) zeigt den Anteil der jeweiligen Luftmassenherkunft an der Gesamtanzahl der ermittelten Trajektorien. Dabei wurde der Anteil der Herkunft $X_{i,m}$ einer Richtung i im Monat m nach Gleichung 2.2 berechnet.

$$X_{i,m}[\%] = \frac{n_{i,m}}{n_{ges,m}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

$n_{i,m}$ ist die Anzahl der Trajektorien aus der Richtung i im Monat m und $n_{ges,m}$ ist die Gesamtanzahl der Trajektorien aus dem Monat m .



(a) Anteil der Luftmassenherkunft



(b) Anteil der Eiskeimkonzentration

Abbildung 2.27.: (a) Häufigkeit der Luftmassenherkunft zu Zeiten der IN-Probennahme am Kleinen Feldberg von April 2008 bis Mai 2014; (b) Anteil der Eiskeimkonzentration am Gesamtwert am Kleinen Feldberg von April 2008 bis Mai 2014, aufgeschlüsselt nach Luftmassenherkunft

Die Mehrheit der Luftmassen am kleinen Feldberg kommt vom Atlantik, nur ein sehr geringer Anteil gelangt über das Mittelmeer bis zum Taunusobservatorium.

Für die weitere Analyse der Eiskeimkonzentration wurden Ausreißer mit einem Wert grö-

ßer als 1 IN/Liter nicht beachtet. Dies umfasst insgesamt 24 Messwerte. Jeder Monat weist mindestens einen, maximal vier solcher Extremwerte auf. Diese Werte wurden nicht beachtet, da sonst die zugehörige Trajektorie auf der Grundlage eines Einzelwertes einen deutlich erhöhten Anteil aufweisen würde. Der Anteil der Eiskeimanzahl am Gesamtwert (Abb. 2.27 (b)) errechnet sich analog zu Gleichung 2.2.

$$AIN_{i,m}[\%] = \frac{INP_{i,m}}{INP_{ges,m}} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Dabei ist $AIN_{i,m}$ der Anteil der Eiskeimanzahl aus Richtung i im Monat m . $INP_{i,m}$ ist die Anzahl an Eiskeimen aus Richtung i im Monat m und $INP_{ges,m}$ ist die Gesamteiskeimanzahl im Monat m . Betrachtet man den Anteil der Eiskeimkonzentration der einzelnen Herkunftsgebiete am Gesamtwert (Abb. 2.27 (b)), wird deutlich, dass der Großteil der gemessenen Eiskeime unabhängig von der Luftmassenherkunft zu sein scheint. Kommt in einem Monat der Großteil der Luftmassen vom Atlantik (beispielsweise im August), überwiegt auch der Anteil der Eiskeimkonzentration aus dieser Trajektorienrichtung. Nur ein geringer Teil der gemessenen Eiskeime wurden in Luftmassen aus dem Süden gesammelt, welche das Taunusobservatorium nur selten erreichen.

Im Detail finden sich jedoch Unterschiede. Im Frühjahr ist der Anteil der aus Süden kommenden Trajektorien nicht erhöht, die Eiskeimkonzentration dieser Luftmassen macht aber einen größeren Anteil der Gesamteiskeimkonzentration als im Rest des Jahres aus. Gegenteiliges gilt für Luftmassen aus Norden im Herbst und Winter. Während der Anteil der Luftmassen aus diesen Richtungen bei etwa 30% liegt, ist die Eiskeimkonzentration im Vergleich zu den Frühjahr- und Sommermonaten geringer. Zusammenfassend lässt sich somit schließen, dass die IN-Konzentration am Kleinen Feldberg im Frühjahr durch Luftmassen aus Süden verstärkt beeinflusst werden könnte. Luftmassen aus Osten und Norden transportieren im Herbst und Winter scheinbar anteilig weniger Eiskeime als im Frühjahr und Sommer. Generell überwiegen jedoch sowohl in der Häufigkeit als auch in der anteiligen Eiskeimkonzentration Luftmassen vom Atlantik.

Betrachtet man Box-Whisker-Plots der Eiskeimkonzentration einzelner Trajektorienklassen (Abb. 2.28 und Abb. 2.29), kann ebenfalls auf eine erhöhte Eiskeimkonzentration bei Luftmassen aus Süden geschlossen werden. Abbildung 2.28 zeigt Box-Whisker-Plots aller Trajektorienklassen, während in Abbildung 2.29 die Einzelklassen wie oben beschrieben zusammengefasst wurden. Enthalten sind hier auch die Ausreißer >1 IN/Liter, die für die zuvor durchgeführte Analyse ausgelassen wurden. Innerhalb der Box befinden sich 90% der Datenpunkte, die Antenne umfasst 95%. Abbildung 2.28 (b) zeigt zur Übersicht den

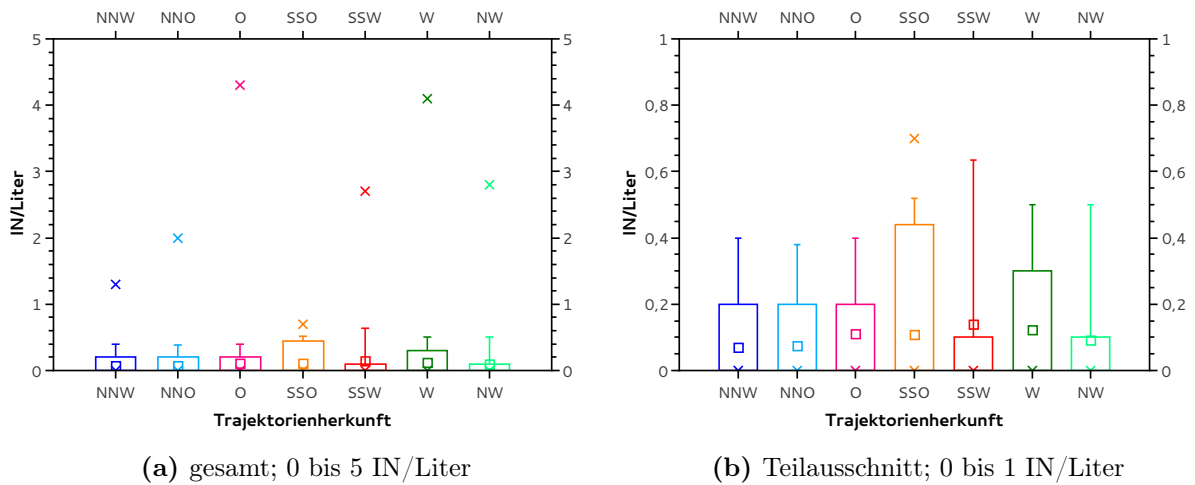


Abbildung 2.28.: Box-Whisker-Plot der IN Konzentration aller sieben Trajektorienklassen

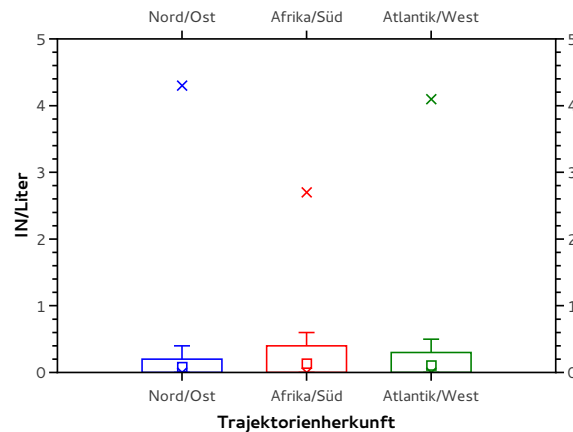


Abbildung 2.29.: Box-Whisker-Plot der IN Konzentration der zusammengefassten Trajektorienklassen

Ausschnitt der Box-Whisker-Diagramme von Abbildung 2.28 (a) von 0 bis 1 IN/Liter. In Luftmassen aus Süd-Süd-Ost (Abb. 2.28) beinhaltet die 90% Box die meisten IN/Liter im Vergleich zu den übrigen Trajektorienklassen. Jedoch ist die Box der Luftmassen aus Süd-Süd-West am kleinsten, die Antenne und der relativ hohe Mittelwert lassen vermuten, dass wenige hohe Konzentrationen einen starken Einfluss haben. Luftmassen aus Westen transportieren mehr Eiskeime als Luftmassen aus Norden. Ein Einfluss von Saharastaub ist auch hier nicht komplett auszuschließen. Der Großteil der staubbeladenen Luftmassen wird jedoch direkt über das Mittelmeer nach Europa transportiert (Moulin u. a. [1998]). Bei

Südströmung kann im Vergleich zu Wetterlagen, die Luftmassen aus Norden zum Taunus Observatorium transportieren, milderes Wetter vorliegen. Die biologische Aktivität kann durch solche Südwestlagen erhöht sein und die Anzahl der Eiskeime unabhängig von Wüstenstaub vergrößern. Die Zusammenfassung der einzelnen Trajektorienklassen verdeutlicht die Vermutung, dass Luftmassen aus Süden eine etwas erhöhte Eiskeimkonzentration transportieren, während Luftmassen aus Norden und Osten eine geringere Konzentration aufweisen. Die Unterschiede sind jedoch nur gering und der Transport aus Süden selten, eine abschließende Aussage, ob die Luftmassenherkunft die Eiskeimkonzentration deutlich beeinflusst, kann nicht getroffen werden.

Der Jahresgang der Eiskeimkonzentration am kleinen Feldberg ist durch die Luftmassenherkunft nur schwer zu erklären. Beim Maximum im Sommer kommt der Großteil der Luftmassen aus Westen vom Atlantik, der Transport aus Süden ist gering. Falls es einen Einfluss der Trajektorienherkunft gibt, ist die Ursache des Maximums im Sommer in der Beschaffenheit der Luftmassen vom Atlantik zu suchen. Die Analyse von Rückwärtstrajektorien, die länger als 5 Tage zurückreichen, könnte möglicherweise weitere Erkenntnisse liefern.

2.2.2.5. Bodenfeuchte

Niederschläge können die Eiskeimkonzentration beeinflussen. Nach Regen wurde eine signifikante Erhöhung der IN-Konzentration festgestellt, auch die Anzahl biologischer Partikel steigt während und nach einem Niederschlagsereignis deutlich an (Huffman u. a. [2013]). Der Anstieg der Eiskeimkonzentration war in diesen Fällen auf die starken Bioaerosol-Emissionen zurückzuführen. Bigg u. a. [2015] untersuchten in Australien den Einfluss von Eiskeimen auf die Niederschlagsbildung und fanden einen Zusammenhang. Die durch ein Niederschlagsereignis freigesetzten Eiskeime können zu weiterem Regen führen. Ein Einfluss von Niederschlagsereignissen auf die Eiskeimkonzentration konnte nicht untersucht werden, da eine Analyse von Konzentrationsmittelwerten in diesem Fall zu keinem Ergebnis führen würden. Die Einzelwerte der Eiskeimkonzentration weisen zu oft Nullsignale auf und sind zu unsicher, um Aussagen treffen zu können. Des Weiteren wurde an den meisten Tagen nur eine Probe gesammelt. Um Rückschlüsse auf den Einfluss eines Niederschlagsereignisses auf die IN-Konzentration machen zu können, bedarf es einer Referenzprobe, die vor dem einsetzenden Regen genommen werden sollte. Eine oder mehrere Proben während und weitere nach dem Ereignis sind notwendig, welche hier nicht vorlagen.

Niederschlag erhöht auch die Bodenfeuchte. Diese ist jedoch im Bereich der Eiskeimfor-

schung noch weitestgehend unbeachtet. Eine hohe Bodenfeuchte kann auch Niederschlag auslösen (Guillod u. a. [2015]), wobei jedoch der Niederschlag selbst über trockeneren Regionen fällt. Die Bodenfeuchte könnte die Eiskeimkonzentration auf verschiedene Weisen beeinflussen:

- Eine hohe Bodenfeuchte kann durch erhöhte Verdunstung zu Niederschlag führen, der in der Erhöhung der Bioaerosole, beispielsweise über erschütterungsbedingte Emissionen durch Regentropfen (Huffman u. a. [2013]), und somit in einer Erhöhung der Eiskeime resultiert.
- Eine hohe Bodenfeuchte kann eine Emission von biogenen flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (BVOCs) hervorrufen (Wu u. a. [2015]), die die Konzentration biogener Aerosolpartikel anhand sekundärer organischer Aerosole erhöhen können. Sekundäre organische Aerosolpartikel sind jedoch nicht als Eiskeime bekannt (Prenni u. a. [2009]).
- Unabhängig von biogenen Sekundärpartikeln könnte eine niedrige Bodenfeuchte die Eiskeimanzahl erhöhen. Die Aufwirbelung von Staub kann bei trockenem Boden begünstigt werden. Dieser Bodenstaub kann als Eiskeim wirken.

Um eine mögliche Abhängigkeit der Eiskeimkonzentration von der regionalen Bodenfeuchte zu ermitteln, wurden Datensätze von zwei verschiedenen Modellen des *Global Land Data Assimilation Systems (GLDAS)* verwendet. Das *Community Land Model (CLM)* und das *NOAH Land Surface Model* nutzen die selben Eingangsparameter und simulieren neben der Bodenfeuchte auch andere Parameter wie beispielsweise Bodentemperatur oder Schneeschmelze (Liu u. a. [2009]). Die hier genutzte vertikale Auflösung beträgt 1° . Während das NOAH Modell 4 Schichten betrachtet (0-10 cm, 10-40 cm, 40-100 cm und 100-200 cm), ist die Auflösung des CLM Modells mit insgesamt 10 Schichten zwischen 0 und 3,433 m deutlich höher (NASA [a]). Bei beiden Modellen wurde die oberste Schicht genutzt (NOAH: 0-10 cm; CLM: 0-1,8 cm). Die Bodenfeuchte wird über die Schicht gemittelt und in diesem Fall in kg Wasser pro m^2 Oberfläche angegeben. Da die obere Schicht des NOAH Modells etwa 10 mal so dick ist, wie die obere Schicht des CLM Modells, weichen die Absolutwerte der Bodenfeuchte stark voneinander ab. Tendenziell verhalten sich beide Modelle jedoch ähnlich.

Je niedriger die Bodenfeuchte ist, desto trockener ist die Oberfläche, was Aufwirbelungen von Staub wahrscheinlicher macht. Eine hohe Bodenfeuchte kann eine höhere biologische

Aktivität zu Folge haben, da mehr Wasser für das Pflanzenwachstum vorliegt. Im Folgenden wurden Korrelationen von Bodenfeuchte der beiden genannten Modelle und Eiskeimkonzentration untersucht.

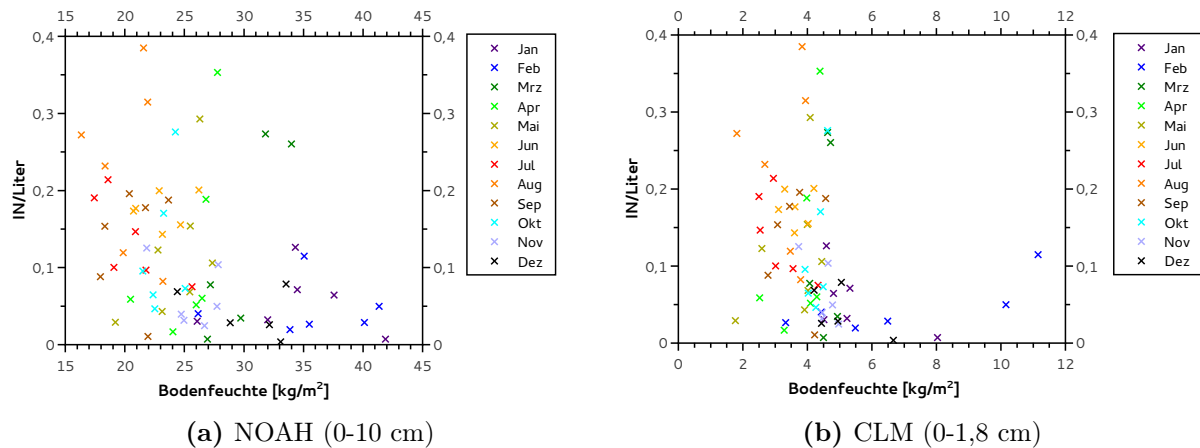


Abbildung 2.30.: Eiskeimkonzentration in Abhängigkeit von der lokalen Bodenfeuchte, Monatsmittelwerte aus den Jahren 2008 bis 2014

Abbildung 2.30 zeigt die Monatsmittelwerte der Eiskeimkonzentration pro Jahr, aufgetragen gegen die zugehörigen Mittelwerte der Bodenfeuchte. Die Wintermonate sind in Blautönen dargestellt, die Sommermonate rot. Beide Modelle zeigen ein Maximum der Bodenfeuchte im Winter und ein Minimum im Sommer. Frühling und Herbst liegen im mittleren Bereich. Der Verlauf der IN-Konzentration ist gegenteilig, hier liegt das Maximum im Sommer und das Minimum im Winter. Führt man eine Korrelationsanalyse über alle Monate durch, ergibt sich für beide Modelle eine Signifikanz (Tab. A.6, Tab. A.4). Bei geringer Bodenfeuchte liegt eine erhöhte IN-Konzentration vor.

Des weiteren findet sich für beide Modelle eine signifikante negative Korrelation zwischen den über alle Jahre nach Kalendermonaten gemittelten Werten der Eiskeimkonzentration und der Bodenfeuchte (Abb. 2.31) (NOAH: $R=-0,807$; $n=12$; CLM: $R=-0,777$; $n=12$). Eine Ursache für die gefundene negative Korrelation zwischen Bodenfeuchte und IN-Konzentration ist vermutlich, dass bei trockenerem Boden die Staubaufwirbelung begünstigt wird. Eine niedrige Bodenfeuchte und ein daraus erleichtertes Aufwirbeln von Bodensubstanzen könnte neben Staub zusätzlich andere biologische Partikel in die Luft tragen, die auch bei warmen Messbedingungen (-18°C) eine Beeinflussung der Eiskeimkonzentration bewirken.

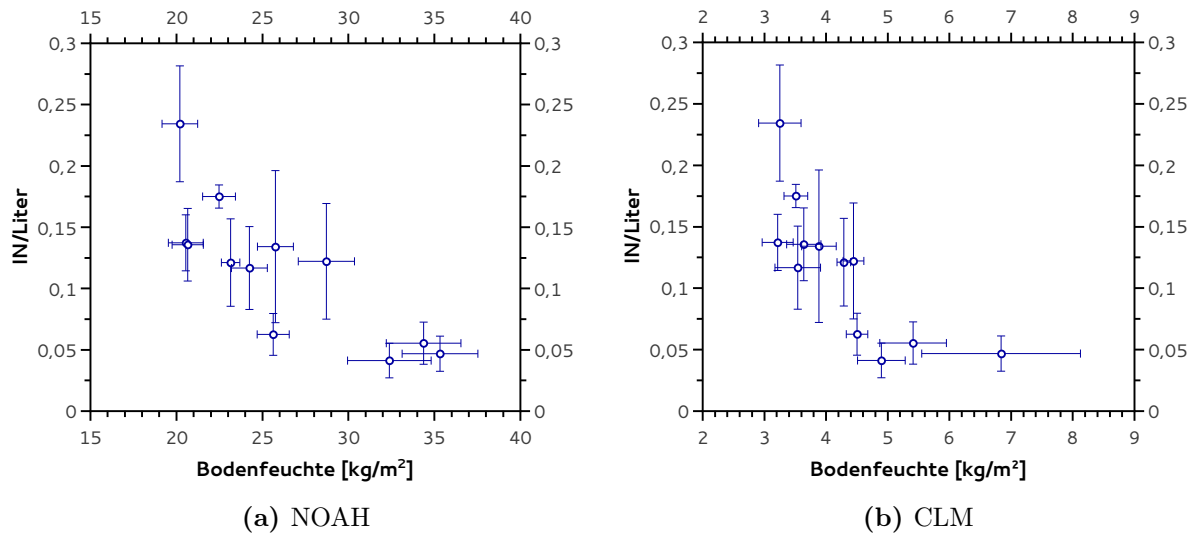


Abbildung 2.31.: Gesamtmonatsmittelwerte der Bodenfeuchte und IN-Konzentration

Neben der Analyse des Gesamtjahresgangs ist es möglich, die Einzelmonate zu betrachten, um herauszufinden, ob die Eiskeimkonzentration in bestimmten Monaten verstärkt von der Bodenfeuchte beeinflusst wird. Dabei ist jedoch zu beachten, dass, falls die biologische Aktivität und das Pflanzenwachstum über die Bodenfeuchte Einfluss auf die Eiskeimkonzentration hat, dies vermutlich einer Phasenverschiebung unterliegt, da die stehende Pflanzenmasse nicht unmittelbar auf Änderungen der Bodenfeuchte reagiert. Es wurden dreistündige Modellwerte der Bodenfeuchte mit den Eiskeimdaten abgeglichen. Für beide Modelle wurde über alle Jahre betrachtet eine positive signifikante Korrelation in den Monaten April und Mai festgestellt. Andere Monate zeigten vereinzelt ebenfalls signifikante Zusammenhänge. Da diese aber nicht bei beiden Modellen auftreten, werden sie nicht als vertrauenswürdig angesehen. Die positive Korrelation im Frühling könnte auf einen Einfluss biologischer Partikel zurückgeführt werden.

Eine weitere Analyse wurde durchgeführt, indem die Variabilität der Monatsmittelwerte über die 6 Jahre umfassende Zeitreihe betrachtet wurde. Damit ergeben sich pro Korrelation nur 5-7 Datenpunkte, was eine große Unsicherheit bedeutet. Dennoch ist eine Analyse interessant, da möglicherweise Vermutungen angestellt werden können, ob beispielsweise ein Monat, der in einem Jahr eine hohe Bodenfeuchte hat, in einem anderen Jahr mit niedriger Bodenfeuchte eine andere Eiskeimkonzentration aufweist. Die Korrelationskoeffizienten der einzelnen Monate (Abb. 2.32, Tab. A.5, Tab. A.7) sind modellabhängig unterschiedlich. Das CLM-Modell weist im Februar eine signifikante positive Korrelation auf, während dies

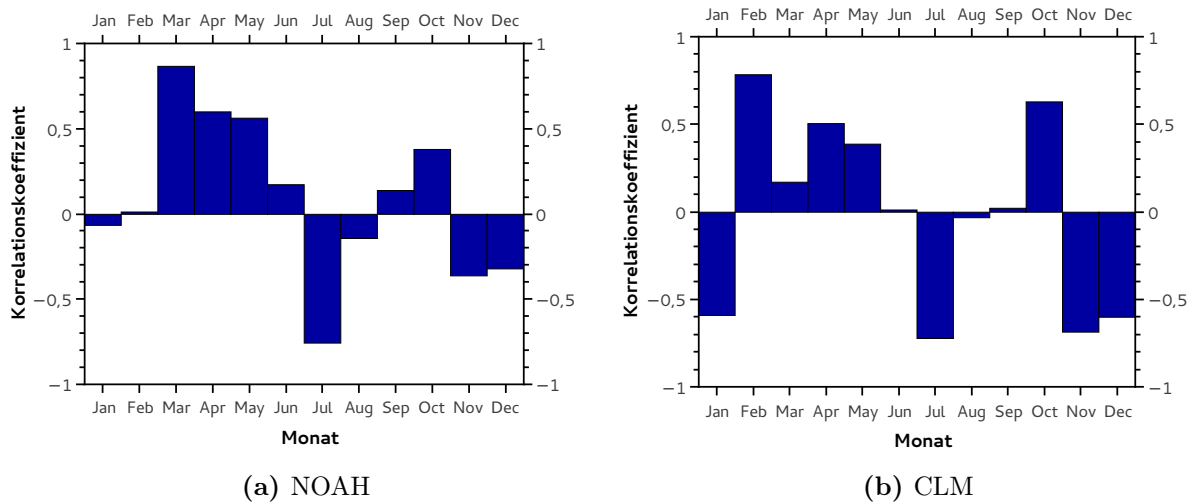


Abbildung 2.32.: Pearson Korrelationskoeffizient monatsabhängig von Bodenfeuchte und IN-Konzentration, Monatsmittelwerte aus den Jahren 2008 bis 2014

für das NOAH-Modell im März gilt. Die Steigung der Regressionsgeraden der Korrelation der IN-Konzentration mit der Bodenfeuchte des CLM-Modells im Februar ($R=0,783$; $n=6$; 5%-Niveau) ist jedoch so gering, dass eine starke Erhöhung der Bodenfeuchte in diesem Monat nur einen geringen Effekt auf die Eiskeimkonzentration hat (vgl. Abb. 2.30 (b)). Alle übrigen Korrelationen sind nicht signifikant. Beide Modelle zeigen jedoch tendenziell eine positive Korrelation im Frühling, eine negative im Juli, eine positive im Oktober und abschließend eine negative Korrelation im Winter. Um relevante Aussagen treffen zu können, muss die Zeitreihe am Taunus Observatorium fortgeführt werden.

Fasst man die Einzelmonate der Zeitreihe in Jahreszeiten zusammen, findet sich anhand des NOAH-Modells eine positive signifikante Korrelation im Frühling, was mit der Analyse der Einzelwerte für April und Mai übereinstimmt. Ein Frühling mit einer hohen Bodenfeuchte könnte somit die Freisetzung von Eiskeimen begünstigen, während ein trockener Frühling weniger Eiskeime hervorruft. Ob tatsächlich ein Effekt der Bodenfeuchte auf die Produktion biologischer Primär-Eiskeime vorliegt, kann nicht abschließend geklärt werden, da die Vegetation Tage bis Wochen benötigt, um mit Wachstum auf eine erhöhte Bodenfeuchte zu reagieren.

Abschließend ist die signifikante negative Korrelation zwischen Bodenfeuchte und den über die Jahre gemittelten Monatsmittelwerten (Abb. 2.31) hervorzuheben. Eine niedrige Bodenfeuchte bewirkt vermutlich über Erosion die Freisetzung von Eiskeimen.

2.2.2.6. Lokale Windrichtung und -geschwindigkeit

Ardon-Dryer u. a. [2011] fanden eine starke positive Korrelation zwischen Windgeschwindigkeit und IN-Konzentration, allerdings am Südpol. Eine hohe Windgeschwindigkeit bewirkt eine stärkere Aufwirbelung von Bodenaerosol und trägt Partikel in höhere Bereiche, wo sie als Eiskeim wirken können.

Die Anströmungsrichtung ans Taunusobservatorium könnte ebenfalls einen Einfluss auf die Eiskeimkonzentration haben. Luftmassen aus Südost sind von anthropogenen Stadtemissionen aus Frankfurt am Main beeinflusst, während Luft aus Nordost eher ländlichen Regionen entstammen. Strömungen aus westlicher Richtung überwiegen deutlich (Abb. 2.33 (a)). In südwestlicher Richtung befinden sich Wiesbaden und Mainz, die übrigen Bereiche im Westen sind eher ländlich geprägt.

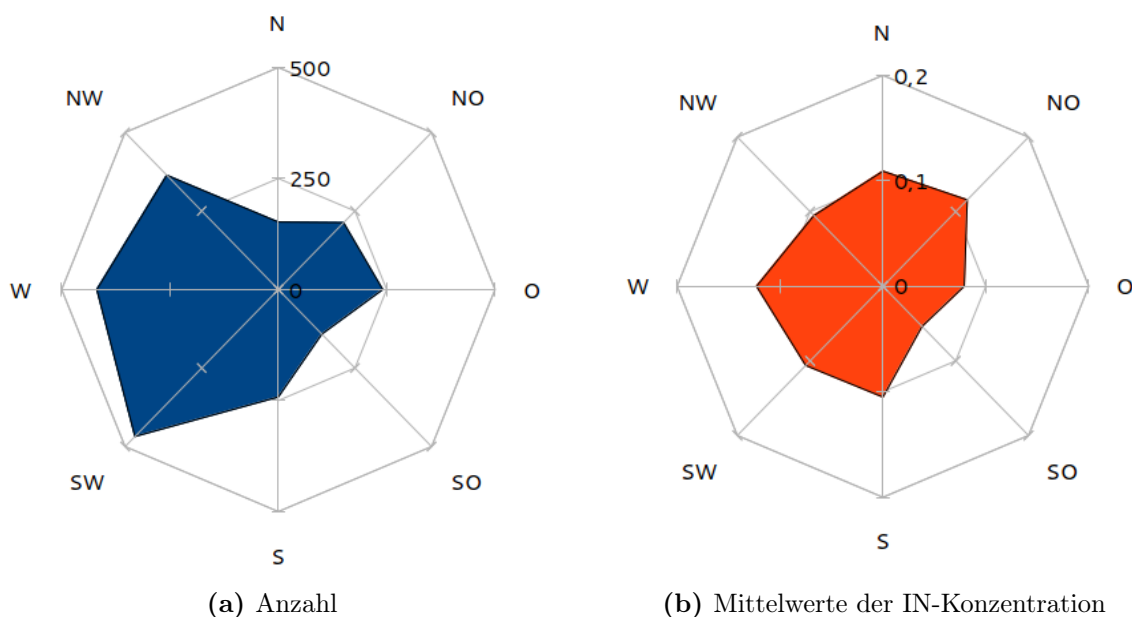


Abbildung 2.33.: Lokale Windrichtung; (a): Häufigkeit der jeweiligen Windrichtung zu Probenahmezeitpunkten; (b): Mittelwerte der Eiskeimkonzentration

Die Eiskeimkonzentration in Abhängigkeit der lokalen Windrichtung (Abb. 2.33 (b)) lässt nur wenige Schlüsse zu. Während die Mittelwerte in alle Himmelsrichtungen etwa gleichverteilt sind, fällt ausschließlich der Südosten auf. Hier ist die mittlere IN-Konzentration mit etwa 0,05 IN/Liter um die Hälfte niedriger. Um die Signifikanz dieses Unterschiedes zu untersuchen, wurde ein Test für die Mittelwertunterschiede von zwei unabhängigen Stichproben durchgeführt. Der Mittelwert der Eiskeimkonzentration aus Osten zeigte keinen signifikanten

ten Unterschied zum betrachteten Mittelwert von 0,05 IN/Liter aus Südost. Luftmassen aus Osten könnten auch unter dem Einfluss der städtischen Luft aus Frankfurt stehen. Die Mittelwerte der Eiskeimkonzentrationen aus allen übrigen Windrichtungen weisen signifikant höhere Mittelwerte als die Luftmassen aus Südost auf. Ein Einfluss anthropogener Luftmassen aus Frankfurt auf die Eiskeimkonzentration ist wahrscheinlich. Anthropogenes Aerosol gilt als hemmend für die Eiskeimaktivität (Szyrmer und Zawadzki [1997], Lohmann [2002]). Durch die Beschichtung mit Sulfat oder Ammoniak wird die Eiskeimaktivität herabgesetzt (Pruppacher und Klett [1997]). Ein solcher Einfluss ist auch bei den Luftmassen aus Richtung Frankfurt zu vermuten.

Für die Analyse der Windgeschwindigkeit wurden Halbstundenmittelwerte, gemessen vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) am Taunus Observatorium verwendet. Über die gesamten Einzelwerte, sowohl in- als auch exklusive der Nullsignale, ist kein Zusammenhang zwischen Windgeschwindigkeit und Eiskeimkonzentration festzustellen. Jedoch findet sich eine positive signifikante Korrelation zwischen lokaler Windgeschwindigkeit und IN-Konzentration im April ($R=0,146$; $n=199$; 5%-Niveau). Dies bedeutet, bei hoher Windgeschwindigkeit steigt die Konzentration der Eisnuklei. Dabei ist zu bemerken, dass im April auch die Bodenfeuchte signifikant positiv mit der Eiskeimkonzentration korreliert ist. Bildet man das Produkt der beiden Parameter und analysiert die Korrelation dieses Wertes mit der Eiskeimkonzentration, lassen sich möglicherweise Aussagen treffen, ob ein verstärkter Wind und eine hohe Bodenfeuchte gemeinsam zu einer Erhöhung der Eiskeimkonzentration führen. Bei hoher Bodenfeuchte und dadurch hervorgerufener biologischer Aktivität können durch verstärkten Wind aufgewirbelte Pollen oder andere biologische Partikel einfacher in die Luft gelangen und somit die IN-Konzentration beeinflussen. Die Auswertung dieser Fragestellung ergibt jedoch zwar ebenfalls eine positive signifikante Korrelation ($R=0,186$; $n=184$; 5%-Niveau), die Güte der Korrelation verbessert sich jedoch nicht deutlich. Daher ist nicht davon auszugehen, dass beide Parameter gemeinsam Einfluss haben, sondern jeder für sich einen Anstieg der Eiskeime hervorruft. Die erhöhte Bodenfeuchte mit der verstärkten biologischen Aktivität steigert die Eiskeimkonzentration. Unabhängig davon ist auch bei niedriger Bodenfeuchte die Pollendichte und das Vorhandensein anderer biologischer Partikel im April hoch, welche durch verstärkten Wind aufgewirbelt werden können. Der Wind kann abgesehen davon auch die Konzentration von Bodenstaub lokal erhöhen.

Ein negativer Zusammenhang zwischen Windgeschwindigkeit und IN-Konzentration konnte im Oktober gefunden werden. Bei niedriger Windgeschwindigkeit ist die Eiskeimkon-

zentration höher ($R=-0,157$; $n=193$; 5%-Niveau). Warum eine hohe Windgeschwindigkeit die Eiskeimkonzentration verringern könnte, kann nur spekuliert werden. Bildet man den Quotienten aus Bodenfeuchte und Windgeschwindigkeit, lässt sich feststellen, ob bei niedriger Bodenfeuchte und hoher Windgeschwindigkeit bzw. hoher Bodenfeuchte und niedriger Windgeschwindigkeit eine Beeinflussung der Konzentration von Eiskern vorliegt. Im Oktober, wo zuvor eine negative Korrelation zwischen Windgeschwindigkeit und IN-Konzentration angedeutet wurde, findet sich nun ein signifikanter positiver Zusammenhang ($R=0,350$; $n=189$; 1%-Niveau). Dies bedeutet, dass entweder eine niedrige Windgeschwindigkeit kombiniert mit einer hohen Bodenfeuchte die Eiskeimkonzentration erhöht, oder gegenteilig eine hohe Windgeschwindigkeit zusammen mit einer niedrigen Bodenfeuchte ebendies bewirkt. Zu vermuten ist, dass der letztgenannte Mechanismus wirkt. Im Oktober, wenn die Felder abgeerntet sind, kann bei trockenem Boden durch Winderosion viel Staub mobilisiert werden. Jedoch ist anzumerken, dass die Signifikanz von einem Extremwert ausgelöst wird, ohne den kein Zusammenhang festgestellt werden kann. Die Güte der Korrelation ist somit anzuzweifeln. Abschließende Aussagen sind nicht zu treffen.

3. Verfahren zur Messung von Immersions-Eisnuklei

3.1. FRIDGE im Immersionsgefriermodus

Für die Messungen im Immersionsmodus wurde FRIDGE als Cold Stage genutzt, eine kalte Platte, die mit konstanter Rate kühlen kann. Die mittels Filtration des atmosphärischen Aerosols gesammelten Proben werden ausgewaschen und die so erstellte Suspension der Partikel als Tröpfchen mit konstanter Rate gekühlt. Aus den Gefriertemperaturen, der Tropfenanzahl und den zugehörigen Volumina von Flüssigkeit, Tropfen und beprobter Luft wird die Eiskeimkonzentration berechnet.

3.1.1. Probenträger, Probenahme- und Bearbeitung

Um ein geeignetes Filtermaterial zu finden, wurde untersucht, wie stark ein unbelegter und für 10 min im Ultraschallbad ausgewaschener Filter die Gefriereigenschaften von Reinstwasser verschiebt. Als Testfilter dienten FluoroporeTM PTFE Membran Filter mit 0,2 µm Porengröße und 47 mm Durchmesser (Millipore FGLP04700, Teflon) und Nitrozellulose Membranfilter mit 0,45 µm Porengröße und ebenfalls 47 mm Durchmesser (Millipore HABP04700, Nitrozellulose). Abbildung 3.1 zeigt in blau die Gefrierkurve von Reinstwasser und im Vergleich dazu die Gefrierkurven von Wasser, in dem der jeweilige Filter ausgewaschen wurde (siehe auch Kap. 3.1.2). Während die Kurve des Teflonfilters bei einer ähnlichen Temperatur startet wie das Reinstwasser, ist die Kurve mit dem Zellulosefilter deutlich zu wärmeren Temperaturen verschoben. Beim Teflonfilter ergeben sich erst zu kälteren Temperaturen hin Unterschiede, der Gesamtanteil der Tröpfchen ist etwa 3°C früher gefroren. Tabelle 3.1 zeigt zusammenfassend die Unterschiede.

Als Probenträger werden somit FluoroporeTM Membran Filter mit 0,2 µm Porengröße verwendet. Durch den mit dem Filter bestückten Filterhalter wird die zu beprobende Luftmasse mit konstanter Flussgeschwindigkeit gepumpt. Um ausreichend Aerosolpartikel an-

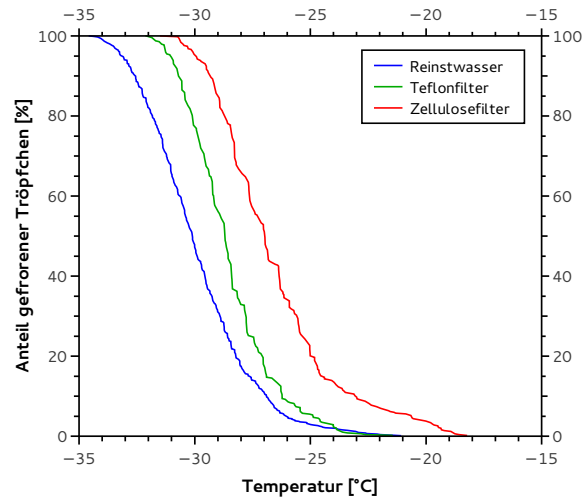


Abbildung 3.1.: Verunreinigung von Reinstwasser durch Teflon- und Zellulosefilter

Tabelle 3.1.: Nitrozellulose- und Teflonfilter im Vergleich zu Reinstwasser

Filter	Tröpfchenanzahl	5% gefroren	50% gefroren	100% gefroren
Reinstwasser	756	-26,0°C	-30,1°C	-34,6°C
Nitrozellulose	503	-20,6°C	-26,9°C	-31,5°C
Fluoropore	489	-24,9°C	-28,7°C	-32,5°C

zureichern, wurden bei Außenluftproben mindestens 400 l gesammelt.

Nach der Belegung des Filters wird dieser ausgewaschen. Dazu wird er in 10 ml Reinstwasser getaucht und für mindestens 10 min in ein Ultraschallbad gelegt. Zwischen den Messdurchgängen wird das Probenröhrchen geschüttelt oder abermals in ein Ultraschallbad gelegt, um eine mögliche Sedimentation oder Verklumpen der gesammelten Partikel zu vermeiden.

Im Vorfeld wurde nach einem geeigneten Substrat für die Tröpfchen gesucht. Dazu wurden verschiedene hydrophobe Materialien sowie hydrophobe Beschichtungen untersucht. Bei nicht wasserabweisenden Untergründen bildet sich stärkerer Beschlag, der nach Berührung mit Eis friert und somit die Oberfläche komplett bereift und Tröpfchen durch den Kontakt gefrieren lässt. Getestet wurden aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften P3 Mineralöl für Drehschieberpumpen, Rhodorsil Silikonöl, Vaseline, eine Folie aus Polyvinylfluorid (Tedlarfolie) und mit Dichlordimethylsilan bedampfte Wafer. Vali und Stansbury [1966] nutzten als Substrat für erste Tröpfchenfrierexperimente eine mit Öl bedeckte Aluminium-

folie. Silanisierte Glas- oder Quarzsubstrate werden unter anderem von Murray u. a. [2010] und Knopf und Lopez [2009] verwendet. Ein dünner hydrophober Glasträger eignet sich ebenfalls als Untergrund (Budke und Koop [2015]).

Das Auftragen der Öle erfolgte mit einer Eppendorf Pipette, es wurden etwa 200 μl auf den Messingtisch in FRIDGE aufgetragen und anschließend mit einem behandschuhten (Nitril Labor-Handschuhe) Finger verteilt. Dies kann eine weitere Quelle für Verunreinigungen gewesen sein. Da die Handschuhe auch für den medizinischen Gebrauch zugelassen sind, wird die Möglichkeit als relativ gering eingestuft. Das Auftragen der Tröpfchen auf das Öl mit einer Pipette erwies sich im Gegensatz zu den übrigen Untergründen als schwieriger, da die Tröpfchen im Öl schwimmen und sich bewegen und verschieben können. Sind sie zu eng beieinander, fließen sie zusammen und sind nicht mehr auswertbar (Abb. 3.2). Das

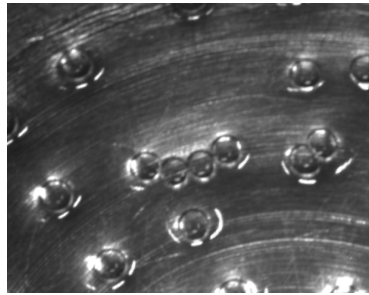


Abbildung 3.2.: Zusammenfließen von Wassertröpfchen in Öl

Silikonöl ist viskoser als das Pumpenöl, ein Zusammenfließen den Tröpfchen wurde dadurch jedoch nicht verhindert, allenfalls hinausgezögert.

Die Vaseline wurde mit einem behandschuhten Finger auf den Messingtisch gestrichen. Zur homogenen Verteilung wurde der Tisch anschließend auf etwa 50°C erwärmt. Beim Auftragen der Tröpfchen, was bei 10°C erfolgt, können durch Unachtsamkeit mit der Pipettenspitze Verletzungen der Oberfläche erzeugt werden, was zu einem verfrühten Gefrieren führen kann. Im Gegensatz zu den Ölen ist die Vaseline deutlich fester, die Tröpfchen schwimmen nicht und können somit nicht zusammenfließen.

Für einen guten thermischen Kontakt zwischen Tedlarfolie und Messingtisch wurde Öl verwendet. Die Folie wurde auf den geölten Tisch gelegt und mit einem behandschuhten Finger angeedrückt, um gleichmäßigen Kontakt herzustellen und eingeschlossene Luftblasen zu eliminieren. Die Folie erwies sich jedoch als nicht ausreichend hydrophob. Friert ein Tröpfchen, breitet sich in dessen Umfeld Reif aus, der benachbarte Tröpfchen frieren lässt. Daher wird sie im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Als weitere Tröpfchenunterlage diente ein Siliziumwafer. Um den Beschlag auf dem Wafer

gering zu halten, wird dieser zuvor silanisiert. Dazu wird ein gereinigter Siliziumwafer (siehe Kap. 2.1.3) in einem Vakuum-Desiccator mit etwa 20 μl Dichlordimethylsilan bedampft. Vor Gebrauch wird der silanisierte Wafer mit Ethanol abgewischt und mit einem sauberen flusenfreien Tuch poliert.

Abbildung 3.3 zeigt die Gefrierkurven von Reinstwasser der unterschiedlichen Tröpfchenunterlagen. Alle Untergründe mit Ausnahme des Wafers haben den Nachteil, dass die optische

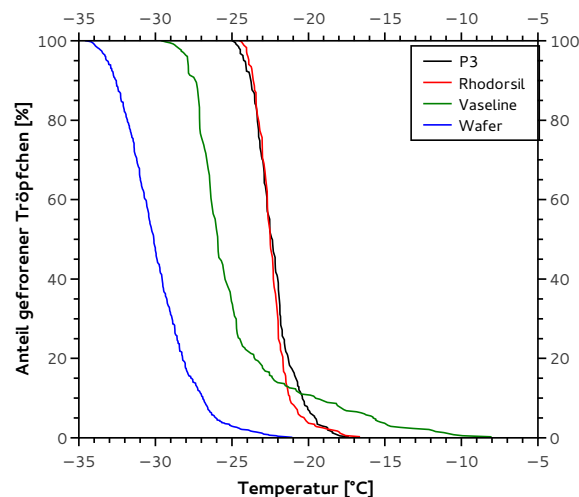


Abbildung 3.3.: Einfluss verschiedener Tröpfchenunterlagen auf die Gefrierkurven von Reinstwasser

Auswertung unter den Bedingungen nicht möglich ist. Da der Messinguntergrund hell ist, sind Beschlag oder wachsende Eiskristalle nur schwer erkennbar. Es ist nicht auszuschließen, dass der Großteil der Gefrierereignisse durch die Berührung mit bereits wachsendem Eis hervorgerufen wurde. Diente der Wafer als Unterlage, konnten solche Ereignisse ausgeschlossen werden.

Die beiden Öle ähneln einander stark, während das Gefrieren bei der Vaseline früher beginnt, aber auch deutlich später endet. Die frühen Gefrierereignisse könnten durch kleinste Verletzungen in der Vaselineoberfläche hervorgerufen worden sein. Die mit Abstand beste Tröpfchenaufgabe bilden die silanisierten Wafer, die für alle folgenden Experimente genutzt wurden. Ob die anderen Materialien aufgrund von Verunreinigungen durch den Auftragsprozess, Bereifung oder andere Ursachen zu einem verfrühten Gefrieren der Reinstwassertröpfchen geführt haben, wurde nicht weiter untersucht.

3.1.2. Probenanalyse

Bis zu 160 0,5 µl Tröpfchen der erzeugten Suspension werden mittels Eppendorf Pipette auf den im FRIDGE liegenden silanisierten Wafer getropft. Wie im Depositions- und Kondensationsmodus wird die Temperatur des Wafers an der Oberfläche mit einem PT1000 Temperatursensor ermittelt (Abb. 3.4). Als Kontaktmittel zwischen Sensor und Wafer bzw. Wafer und Tisch dient Öl (Pfeiffer P3 Mineralöl für Vakuumpumpen). Um das Verdampfen der Tropfen beim Auftragen zu verringern, wird der Wafer auf 10°C gekühlt. Sind die Tropfen vollständig aufgetragen, wird der Wafer zunächst zügig auf 0°C und anschließend konstant mit 1°C/min von 0°C bis -35°C gekühlt. Alle 10 Sekunden nimmt die sich über dem Wafer befindende Kamera ein Bild auf, die Wafertemperatur wird ebenfalls gespeichert.

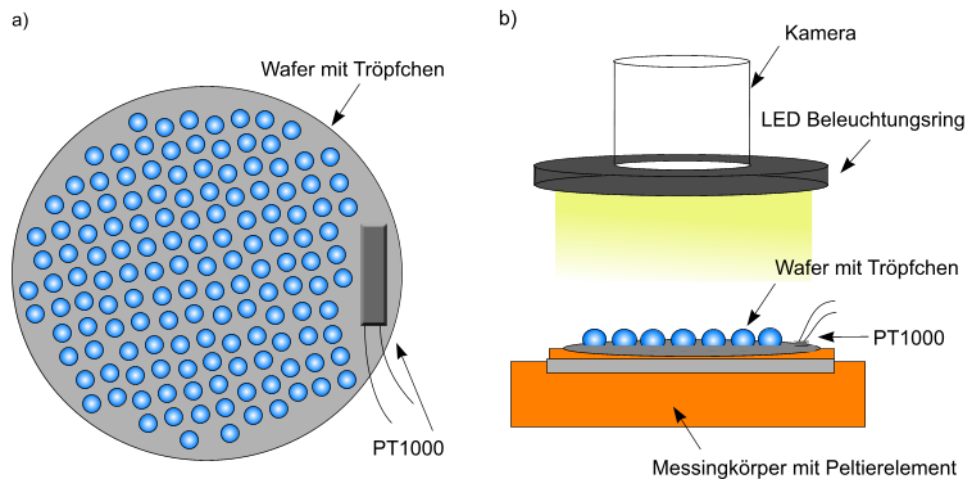


Abbildung 3.4.: FRIDGE im Immersionsmodus: a) Aufsicht; b) Seitenansicht

Die Eiskeimkonzentration wird aus der Anzahl der gefrorenen Tröpfchen, dem beprobten Luftvolumen, Tröpfchenvolumen und Wasservolumen berechnet (Gl.3.1) (Ardon-Dryer u. a. [2011]).

$$IN(T) = \frac{1}{V_d} [\ln(N_0) - \ln(N(T))] \frac{V_W}{V_L} \quad (3.1)$$

wobei folgende Variablen gelten

- $IN(T)$: kummulative Eiskeimkonzentration pro Liter gesammelter Luft
- V_d : Tropfenvolumen in Liter
- N_0 : Gesamtanzahl der betrachteten Tröpfchen

- $N(T)$: Anzahl der nicht gefrorenen Tröpfchen bei einer Temperatur T
- V_W : Wasservolumen, in welchem das Aerosol vom Filter gelöst wurde in Liter
- V_L : Luftvolumen, welches durch den Filter gesammelt wurde in Liter

Der Fehler dieser Messung berechnet sich mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung (Gleichung 3.2).

$$\Delta IN(T) = \pm \sqrt{\left(\frac{aV_W\Delta V_d}{V_L V_d^2}\right)^2 + \left(\frac{V_W\Delta a}{V_L V_d}\right)^2 + \left(\frac{a\Delta V_W}{V_L V_d}\right)^2 + \left(\frac{aV_W\Delta V_L}{V_d V_L^2}\right)^2} \quad (3.2)$$

wobei $a = \ln(N_0) - \ln(N(T))$ und $\Delta a = \pm \sqrt{(\Delta N/N_0)^2 + (\Delta N/N(T))^2}$. Die Fehler für Luft- und Tröpfchenvolumen wurden mit etwa 10% geschätzt, der Fehler der Wassermenge, in welcher der Filter ausgewaschen wird, mit $\pm 0,5$ ml. ΔN beträgt in den folgenden Auswertungen 5 Tröpfchen.

Nicht alle Elemente von FRIDGE werden für die Messung im Immersionsmodus genutzt. Die Wasserdampfquelle, die für die Depositionsmessungen notwendig ist, wird abgekoppelt und nur der Probenstisch inklusive Peltierelement, Kryostat und PT1000 Temperatursensor verwendet. Das Kryostat wird für die Messung auf -35°C oder kälter geregelt, damit die Temperierung des Peltierelements nicht von Kühlen auf Heizen springen muss, was eventuelle Abweichungen von einer linearen Kühlrate zur Folge hätte. Des weiteren verringert die im Vergleich zum Wafer sehr kalte Messingfläche als Kühlfalle ein Beschlagen des Wafers. Bei sehr feuchter Laborluft müssen zusätzlich vereinzelt Silicagelkügelchen neben dem Wafer plaziert werden, um Beschlag zu minimieren.

Abbildung 3.5 zeigt zwei Bilder während einer Immersionsgefriermessung. Abb. 3.5 (a) wurde zu Beginn der Messung aufgenommen, als noch kein Tröpfchen gefroren war. Die Lichtreflektionen in den Tröpfchen stammen vom LED-Ring, der von vier Seiten beleuchtet. Bei (b) sind die matt grau verfärbten Tröpfchen gefroren, die Lichtreflexionen sind bei den gefrorenen Objekten nicht mehr zu erkennen. Des weiteren ist zu erkennen, dass kein oder nur sehr geringer Beschlag vorhanden ist, der durch Reifbildung das Ergebnis verfälschen könnte.

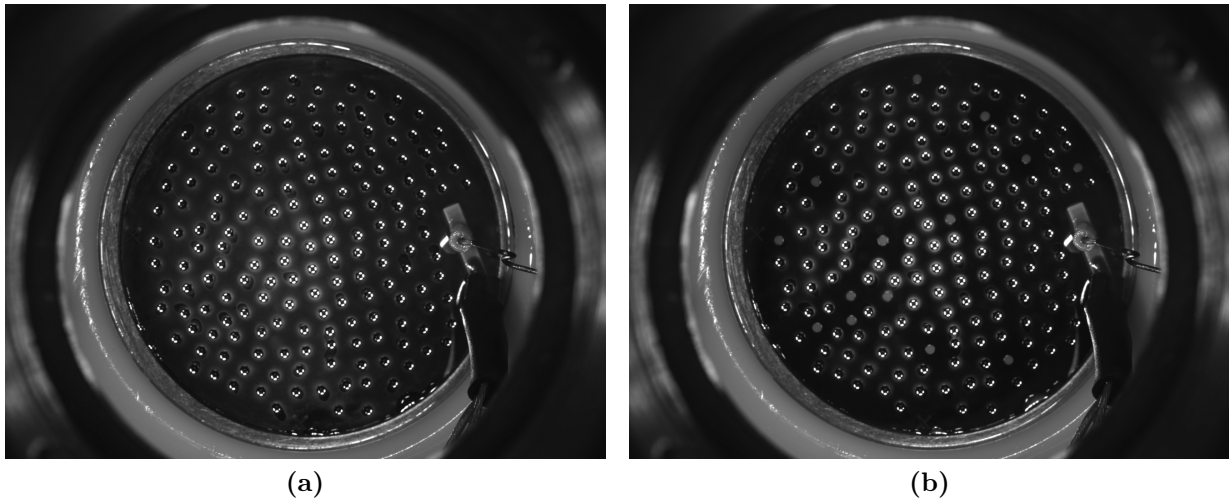


Abbildung 3.5.: Immersionsgefriermessung, (a) Messbeginn ohne gefrorene Tröpfchen, (b) vereinzelt gefrorene Tröpfchen

3.1.3. Auswascheffizienz

Um eine Abschätzung über die Effizienz der Extraktion der gesammelten Substanz aus dem Teflonfilter treffen zu können, wurde ein Filter mit einem effizienten Eiskeim-Material belegt und anschließend mehrfach in frischem Reinstwasser je 10 Minuten im Ultraschallbad ausgewaschen und die Waschlösung analysiert. Als Substanz wurde Silberiodid gewählt. Ein Teflonfilter wurde mit einer Flussrate von 3,4 Litern pro Minute für 105 Minuten bei einer Konzentration von etwa 5 Partikeln/ccm belegt. Zunächst wurde der Silberiodidfilter in ein Probenröhrchen mit 10 ml frischem Reinstwasser gegeben und für 10 Minuten ins Ultraschallbad gelegt. Nach der Messdurchführung wurde der Filter entnommen und in ein neues mit 10 ml Reinstwasser gefülltes Probenröhrchen gegeben. Diese Prozedur wurde insgesamt vier mal durchgeführt. Bei der Entnahme des Filters aus einem zuvor genutzten Probenröhrchen ist davon auszugehen, dass Tröpfchen mit stärker konzentriertem Silberiodid aus der vorigen Suspension am Filter hängen blieben. Daher ist die hier ermittelte Auswascheffizienz als die untere Grenze der tatsächlichen Effizienz anzusehen. Vermutlich liegt die wirkliche Auswascheffizienz deutlich höher, einige der gefundenen frühen Gefrierereignisse aus den Waschungen 2-4 sind auf am Filter hängen gebliebene Reste aus der vorigen Lösung zurückzuführen. Abbildung 3.6 zeigt den kumulativen gefrorenen Tröpfchenanteil nach jeder Waschung. Zum Vergleich ist die Gefriertrate der Waschung eines sauberen Filters dargestellt.

Bereits nach der 2. Waschung sind deutliche Unterschiede im Vergleich zur 1. Waschung

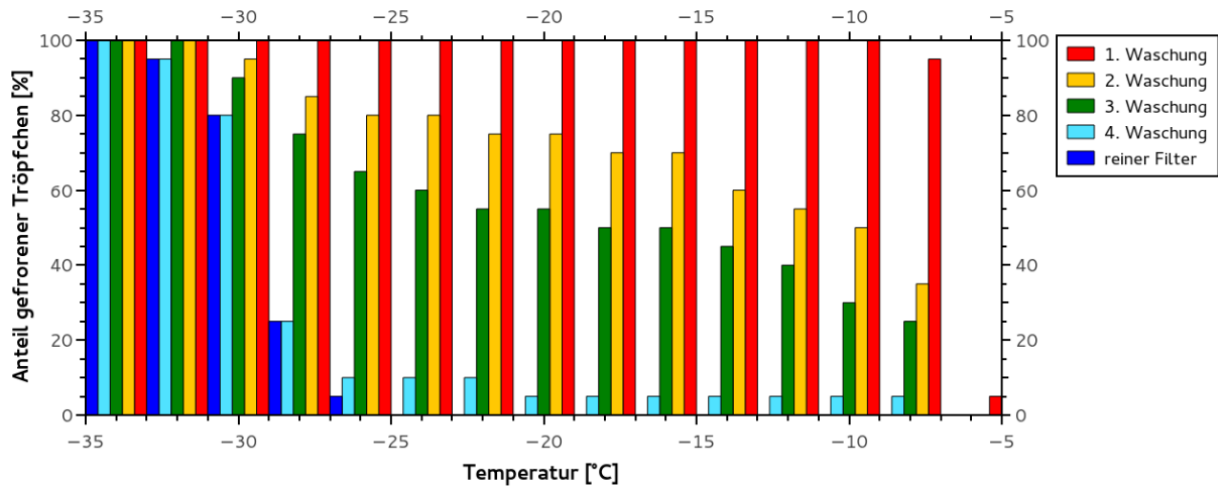


Abbildung 3.6.: Auswascheffizienz aus einem mit Silberiodid belegten Teflonfilter. Jede Waschung hatte eine Dauer von je 10 Minuten.

sichtbar. Während bei -8°C das vorhandene Silberiodid das Wasser nach dem ersten Waschen bereits zu 95% frieren lässt, sind es nach der 2. Waschung 35%. Nach der vierten Waschung bleibt nur ein sehr geringer Anteil von etwa 5% übrig. Die ersten Gefrierereignisse der Lösungen 2-4 erfolgen etwas später als die der Ursprungslösung. Des Weiteren stimmt der 100%-Wert bereits nach der zweiten Waschung mit dem reinen Filter überein. Hier sind folglich schon Tröpfchen vorhanden, die keine Fremdsubstanzen enthalten bzw. nur solche, die nicht als Eiskeime bis -32°C wirken.

Berechnet man die Eiskeimkonzentration nach Gleichung 3.1 bei einer Temperatur, bei der alle vier Waschungen Gefrierereignisse aufzeigen, in diesem Fall -8°C , und setzt die Konzentrationen zueinander ins Verhältnis, lässt sich eine minimale Auswascheffizienz abschätzen, die bei etwa 86% liegt. Die wahre Effizienz liegt vermutlich aufgrund der genannten Tröpfchenrückstände auf dem Filter deutlich über diesem Wert.

Tabelle 3.2.: Auswascheffizienz, bestimmt mit Silberiodid bei -8°C

Waschung	summierte Zeit im Ultraschallbad	Restanteil an Silberiodid	Auswascheffizienz
1	10 min	100%	86,3%
2	20 min	13,7%	90,6%
3	30 min	9,4%	98,5%
4	40 min	1,5%	

3.2. Analyse und Vergleichsmessungen von Testsubstanzen

Um das FRIDGE Messverfahren, insbesondere die neu eingeführte Messmethode im Immersionsmodus, zu überprüfen, wurden verschiedene Testsubstanzen untersucht und mit anderen Messverfahren verglichen. Da mineralischer Staub ein effizienter Eiskeim ist und bei dem, anders als bei biologischen Partikeln, kein Risiko einer positiven oder negativen bakteriellen Beeinflussung besteht, wurden in allen Vergleichskampagnen verschiedene Stäube untersucht.

3.2.1. Vergleich von Impinger- und Filterproben

Im Rahmen des *Fifth International Ice Nucleation Workshop* (FIN-2) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) konnten parallel Impinger- und Filterproben aus der NAUA Aerosolkammer belegt werden. Die Partikelkonzentration innerhalb der Kammer wurde mit einem CPC gemessen. Anhand der gewonnenen Daten können Rückschlüsse auf die Qualität der Probenahme für die FRIDGE Immersionsmethode gemacht werden.

Bei der Probenahme mit Impingern bzw. Waschflaschen werden luftgetragene Aerosolpartikel mittels eines Tauchrohres durch eine Flüssigkeit geleitet. Die Partikel werden so ausgewaschen und befinden sich anschließend in der Flüssigkeit (Spurny [1999]). Im Falle der hier durchgeführten Messungen handelt es sich bei der Flüssigkeit um Reinstwasser. Mit den so gesammelten Proben wurde verfahren wie in Kapitel 3.1 beschrieben: die Suspension wurde in 0,5 µl Tröpfchen auf einen silanisierten Wafer pipettiert, mit 1°C pro Minute gekühlt und anhand der Gefrierereignisse die Eiskeimkonzentration berechnet.

Tabelle 3.3.: Probenübersicht Impinger- und Filterproben FIN-2

Material	Partikelkonzentration [# / ccm Luft]			Luftvolumen [l]		
	Impinger	Filter1	Filter2	Impinger	Filter1	Filter2
Illit NX	17990	1822	693	3200	79,92	59,9
Argentinian Soil Dust	3988	4667	847	3030	8,7	203,7
Tunesian Soil Dust	2491	2198	2923	3140	13,8	34,62
Microcline	7331	19367	17791	3012	6,9	13,84

Tabelle 3.4.: Partikelkonzentration pro Immersionströpfchen der Impinger- und Filterproben

Material	Impinger	Filter1	Filter2
Illit NX	799556	7281	2076
Argentinian Soil Dust	167828	2030	8627
Tunesian Soil Dust	108635	1517	5060
Microcline	306680	6682	12311

Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht über die gesammelten Impinger- und Filterproben, die gesammelten Substanzen, das Sammelvolumen und die mittlere Partikelkonzentration, die bei der Probenahme in der Aerosolkammer vorlag. Die Partikelkonzentration variierte stark zwischen 700 und fast 20000 Partikeln/ccm. Während das Sammelvolumen der Impinger Proben bei etwa 3000 l lag, wurden die Filter mit deutlich weniger Aerosol belegt. Die Waschflaschen wurden mit 35-40 ml Wasser befüllt, die Teflonfilter wurden mit 10 ml Wasser ausgewaschen. Durch das höhere Sammelvolumen beinhaltet ein Tröpfchen einer Impingerprobe deutlich mehr Partikel als die Tröpfchen einer Filterprobe. Tabelle 3.4 zeigt eine Übersicht über die mittlere Partikelkonzentration pro Immersionströpfchen, angenommen werden 100% Sammel- und Auswascheffizienz. Bei allen vier Materialien befindet sich in den Tröpfchen der Impingerprobe am meisten Material. Da davon ausgegangen wird, dass nur das erste wirksame Partikel pro Tröpfchen für den Gefrierprozess verantwortlich ist, sollte dies keinen bedeutenden Unterschied in der abschließend berechneten Eiskeimkonzentration hervorrufen. Die Tröpfchen mit den stärker konzentrierten Partikeln sollten früher gefrieren, da die Wahrscheinlichkeit, dass ein Eiskeim vorhanden ist, welcher auch bei wärmeren Temperaturen wirkt, größer ist. Durch den Einbezug des Probenluftvolumens wird dieser Effekt der Konzentration bzw. Verdünnung der Probe berücksichtigt.

Abbildung 3.7 zeigt die Gefrierkurven aller aufgeführten Filter- und Impingerproben. In den meisten Fällen frieren die Tröpfchen der Impingerproben deutlich früher als die Tröpfchen der Filterproben. Die zweite *Microcline* Filterprobe bildet eine Ausnahme. Wurden zwei Filterproben von einem Material genommen, frieren jene Tröpfchen bei wärmeren Temperaturen, welche durchschnittlich mehr Material enthalten. Eine Ausnahme ist hier *Tunesian Soil*, wo die geringer belegte Probe im Vergleich zur stärker belegten bereits bei wärmeren Temperaturen friert. Zu beachten ist, dass reines Wasser in diesem Messaufbau bereits ab etwa -22°C gefrieren kann (vgl. Abb. 3.1) und Werte bei kälteren Messbedingun-

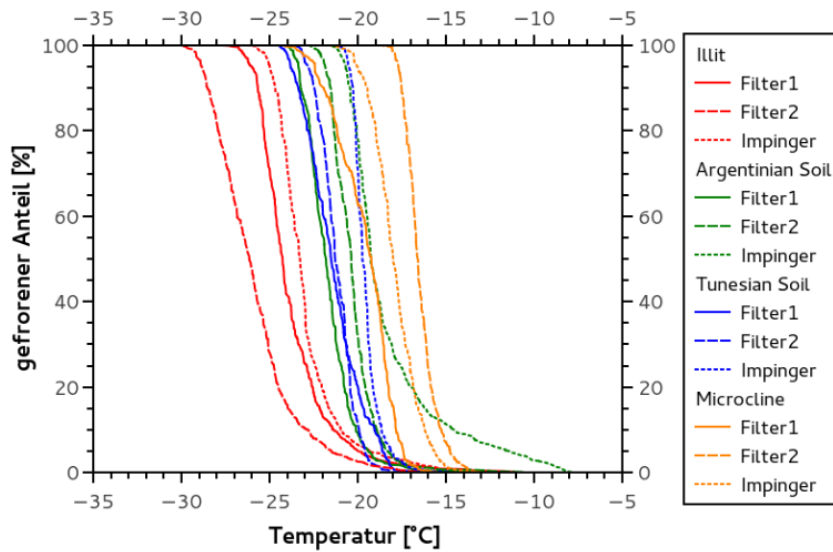


Abbildung 3.7.: Gefrierkurven verschiedener Impinger- und Filterproben

gen daher fehlerbehaftet sein können.

Abbildung 3.8 zeigt die aktivierten Fraktionen der Impinger- und Filterproben, den Anteil an Partikeln, welcher als Eiskeim wirkt. Auf Fehlerbalken wurde in dieser Abbildung aus Übersichtsgründen verzichtet.

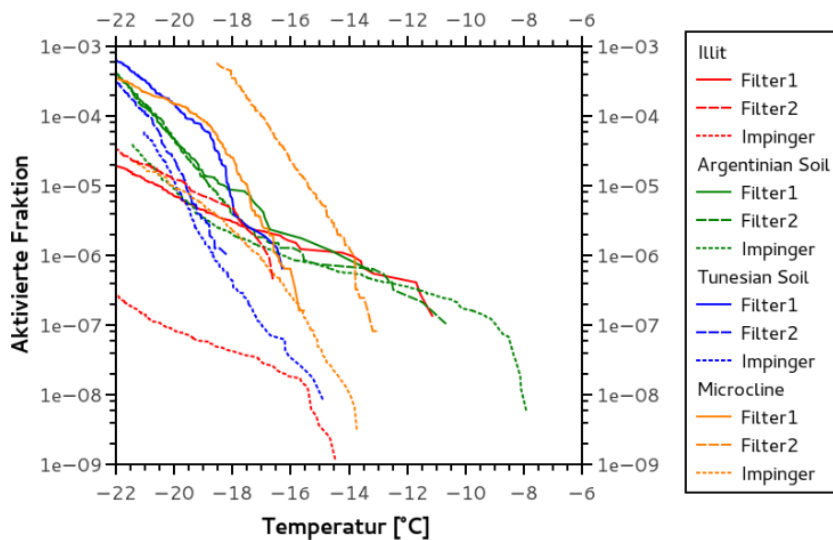


Abbildung 3.8.: Aktivierte Fraktion von Impinger- und Filterproben

Die Impinger- und Filterproben, die *Argentinian Soil* beinhalten, stimmen sehr gut überein. Beide Filterproben liefern nahezu identische aktivierte Fraktionen, die Impingerprobe

verläuft in einem ähnlichen Bereich.

Bei *Tunesian Soil* ist die Impingerprobe mit der zweiten Filterprobe vergleichbar. Die erste Filterprobe zeigt höhere aktivierte Fraktionen. Wie bereits in Abbildung 3.7 sichtbar, zeigt diese Probe ein ungewöhnliches Verhalten, da trotz geringerer Partikelkonzentration pro Tröpfchen der Gefrierprozess früher beginnt. Möglicherweise liegt hier eine leichte Kontamination vor, was jedoch nicht abschließend geklärt werden konnte.

Ähnlich verhält es sich mit *Microcline*. Die Impingerprobe ist gut mit der ersten Filterprobe vergleichbar, die zweite Filterprobe weist deutlich höhere aktivierte Fraktionen auf. Eine Kontamination ist auch hier nicht auszuschließen.

Bei den drei bis hier genannten Materialien ist mindestens eine Filterprobe mit der Impingerprobe vergleichbar. Warum sich einige Filterproben so stark voneinander unterscheiden, ist bisher unklar.

Die Ergebnisse von Filter- und Impingerprobenahme der Illitproben lassen sich nicht vergleichen. Hier stimmen zwar beide Filterproben sehr gut überein, die Impingerprobe weist jedoch eine deutlich niedrigere aktivierte Fraktion auf. Die Impingerprobe beinhaltet im Vergleich zu allen übrigen Testsubstanzen mit Abstand die meisten Partikel (vgl. Tab. 3.4). Um auszuschließen, dass hier möglicherweise eine Beeinflussung des Messergebnisses durch eine zu hohe Partikelkonzentration pro Tröpfchen vorliegt, wurde die Impingerprobe mit Reinstwasser mehrfach verdünnt und nochmals ausgewertet. In Tabelle 3.5 sind die verwendeten Verdünnungen und somit erzeugte Konzentrationen pro Tröpfchen aufgelistet.

Tabelle 3.5.: Verdünnungsreihe der Illit Impingerprobe

Verdünnungsrate	Partikel pro Tröpfchen
unverdünnt	799556
1:1	399778
1:3	199889

Mit der 1:3 Verdünnung liegt die Partikelkonzentration pro Tröpfchen im Bereich der anderen Impingerproben. Die Gefrierkurven (Abb. 3.9) lassen vermuten, dass es durch die Verdünnung zu einer geringfügigen Verunreinigung der Probe kam. 100% der Tröpfchen bei beiden verdünnten Lösungen sind deutlich früher gefroren als bei der unverdünnten Probe. Der Zusatz von Reinstwasser sollte einen gegenteiligen Effekt bewirken, die Gefrierkurve der Verdünnungen sollte deutlich links von der ursprünglichen Impingerprobe liegen. Die

Verunreinigung scheint jedoch erst ab etwa -20°C einen Einfluss zu haben, da bei wärmeren Messbedingungen die Verdünnungen im Vergleich zur unverdünnten Probe später frieren. Auch in der stärkeren Verdünnung sind deutlich mehr Partikel pro Tröpfchen vorhanden, als in den Filterproben, was bei den anderen drei Testsubstanzen jedoch keinen Einfluss hat.

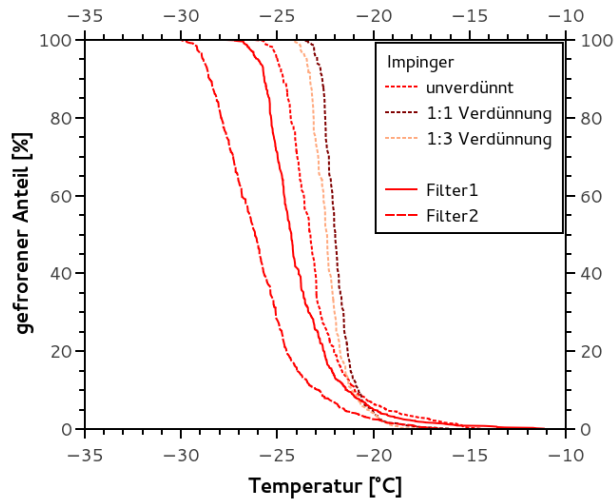


Abbildung 3.9.: Gefrierkurven der verdünnten und unverdünnten Illit-Impingerprobe sowie beider Filterproben

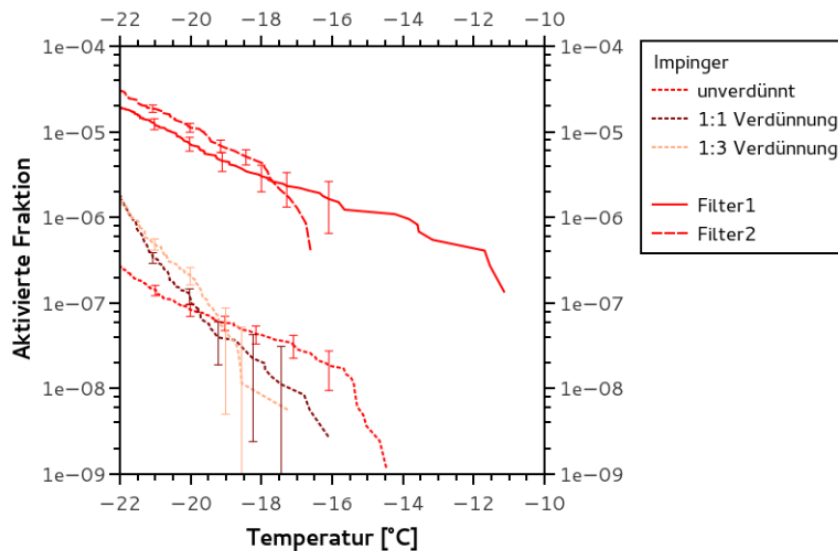


Abbildung 3.10.: Illit Aktivierte Fraktion von der verdünnten Impingerproben und Filterproben

Berechnet man die Eiskeimkonzentration nach Gleichung 3.1 und daraus die aktivierte

Fraktion (Abb. 3.10) wird deutlich, dass die Partikelkonzentration pro Tröpfchen wenn überhaupt nur einen geringen Einfluss hat und das Messergebnis nicht verfälscht. Die beiden Verdünnungen ergeben zwar im Vergleich zur unverdünnten Probe leicht andere aktivierte Fraktionen, was jedoch vermutlich auf eine leichte Verunreinigung während des Verdünnungsprozesses zurückzuführen ist. Dies ist auch anzunehmen, da sich die Steigung der aktivierten Fraktion bei den Verdünnungen vergrößert hat. Obwohl die unverdünnte Lösung deutlich niedrigere aktivierte Fraktionen aufweist als die Filterproben, sind die Steigungen der drei Proben nahezu identisch. Bis -20°C stimmen die aktivierten Fraktionen der verdünnten und unverdünnten Impingerprobe im Rahmen der Fehlerbalken überein.

Warum die aktivierten Fraktionen, die mit der Filtermethode bestimmt wurden, so deutlich über den Werten liegen, welche mittels Impinger gemessen wurden, ist unklar. Ein Vergleich der hier gefundenen Daten für Illit NX mit Werten, die für Kapitel 3.2.3 ermittelt wurden, lässt den Schluss zu, dass die Filterproben vermutlich der Wahrheit näher kommen als die Impingerprobe. Für Illit NX wurden unabhängig von der Impinger Messreihe Aktivierte Fraktionen im Immersionsmodus von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ bei -20°C gemessen. Da die von Hiranuma u. a. [2015] veröffentlichten FRIDGE-Daten im Bereich anderer Messverfahren liegen, ist zu vermuten, dass die Filterproben verlässlichere Werte als die Impingerprobe liefern. Erste weitere Vergleiche von etablierten Immersionsgefriermessverfahren mit der hier aufgeführten Methode zeigen sehr gute Übereinstimmungen (pers. Mitteilung J. Schrod und D. Weber).

Mit fast 18000 Partikeln/ccm lag im Vergleich zu den übrigen Impingerproben eine deutlich höhere Partikelkonzentration vor. Möglicherweise konnte durch die Waschflasche nicht das komplette Aerosol ausgewaschen werden. Bei einer zu kurzen Tauchphase bei einer derart hohen Partikelkonzentration könnte ein Teil der Partikel durch die Flüssigkeit, eingeschlossen in Luftblasen, wieder in den luftgetragenen Zustand übergegangen sein.

Die Vergleiche mit der Impingerprobenahme ergeben, dass die Filterprobenahme grundsätzlich funktioniert. Kontaminationen und Verunreinigungen stellen ein Problem dar, das die Eiskeimkonzentration möglicherweise überschätzen lässt. Dies ist im besonderen bei der zweiten *Microcline* Filterprobe zu bemerken. Alle übrigen Filterproben, abgesehen von Illit, liegen im Bereich der Impingerergebnisse. Bei Illit führte vermutlich nicht die Filterprobenahme, sondern die Impingerprobenahme zu Problemen. Der hier durchgeführte Test wird somit als positiv gewertet.

Mögliche Verunreinigungen sind durch eine äußerst saubere Arbeitsweise minimal zu halten. Des Weiteren kann eine Teilung eines belegten Filters und eine separate Analyse beider

Hälften Aufschluss auf eine Kontamination während der Probenbearbeitung geben. Eine parallele Probenahme von mehreren Filtern und eine Akzeptanz der Ergebnisse bei Übereinstimmung aller Parallelproben kann zusätzlich Sicherheit liefern.

3.2.2. Dust Tank Campaign ETH Zürich

Im Rahmen einer Kampagne an der ETH Zürich (*Dust Tank Campaign DTC*) wurden vier verschiedene luftgetragene Stäube gesammelt. Ziel der Kampagne war es ursprünglich, die FRIDGE Immersionsdaten mit Gefrierdaten einer Kombination von IMCA (*Immersion Mode Cooling Chamber*) und ZINC (*Zurich Ice Nucleation Chamber*) zu vergleichen. ZINC wurde zur Messung von Depositionsgefrierkernen verwendet. Die Kammer besteht aus parallelen, innen mit Eis bedeckten Platten, die individuell temperiert werden können, sodass Feuchte und Temperatur unabhängig voneinander geregelt werden (Stetzer u. a. [2008]). IMCA dient als Erweiterung zu ZINC. In dieser Kammer wird ein Aerosolpartikel zu einem Tröpfchen aktiviert (Lüönd u. a. [2010]). Das aktivierte Tröpfchen wird in ZINC auf seine Eiskeimfähigkeit getestet. Mit dieser Methode können sehr hohe aktivierte Fraktionen gemessen werden, da sich in einem Tröpfchen nur ein Aerosolpartikel befindet.

Bei den Messungen im FRIDGE Immersionsmodus werden hingegen viele Partikel in einem Tröpfchen eingeschlossen. Das Tröpfchen friert somit dann, wenn der aktivste eingeschlossene Eiskeim wirkt. Der auflösbare Temperaturbereich ist somit wärmer als bei IMCA, eine aktivierte Fraktion von 1 (alle vorhandenen Partikel wirken als Eiskeim) kann nicht gemessen werden, da davon ausgegangen wird, dass mit dem effizientesten Eiskeim jeweils nur ein Eiskeim auslösend wirksam ist.

Während die aktivierten Fraktionen im FRIDGE Immersionsmodus bis -22°C bestimmt werden können, beginnt der Messbereich der IMCA-ZINC-Kombination im Falle der betrachteten Stäube erst ab -26°C . Zudem liegen die messbaren aktivierten Fraktionen im FRIDGE Immersionsmodus bei etwa $1 \cdot 10^{-3}$. Die Messungen von IMCA-ZINC beginnen jedoch erst bei etwa $1 \cdot 10^{-1}$, mit großen Unsicherheiten zu niedrigeren Fraktionen.

Neben IMCA wurde auch PINC (*Portable Ice Nucleation Chamber*) verwendet. PINC ist eine portable Version von ZINC und besteht ebenfalls aus zwei parallelen Platten, die unabhängig voneinander gekühlt werden können (Chou u. a. [2011]). Der Temperaturbereich, in welchem PINC zuverlässig messen kann, liegt deutlich unter dem der FRIDGE Immersionsmodus-Messungen. Aufgrund dessen ergab sich keine Überlappung der Messbereiche beider Verfahren. Diese schließen jedoch aneinander an und erlauben so eine gewisse Konsistenzprüfung beider Verfahren.

Die Probennahme erfolgte mit einem Fluss von 1 Standardliter/min. Die Sammeldauer variierte je nach Partikelkonzentration und möglichem Sammelzeitfenster zwischen 120 min und 205 min. Tabelle 3.6 gibt eine Übersicht über die gesammelten Proben.

Tabelle 3.6.: Probenübersicht Dust Tank Campaign

Staub	Fluss [sL/min]	Sammeldauer [min]	Partikelkonzentration [# /ccm]
Egypt	1	120	200
Atacama milled	1	189	810
Namib	1	200	698
Taklamakan	1	205	235

Abbildung 3.11 zeigt die Ergebnisse der FRIDGE Immersionsmessungen und der PINC-Messungen. Die Aktivierungskurven von FRIDGE und PINC stimmen sowohl bezüglich der Reihung der verschiedenen Materialien wie auch hinsichtlich der Steigung der Kurven zwischen beiden Verfahren gut überein. Während *Atacama milled* nach beiden Methoden

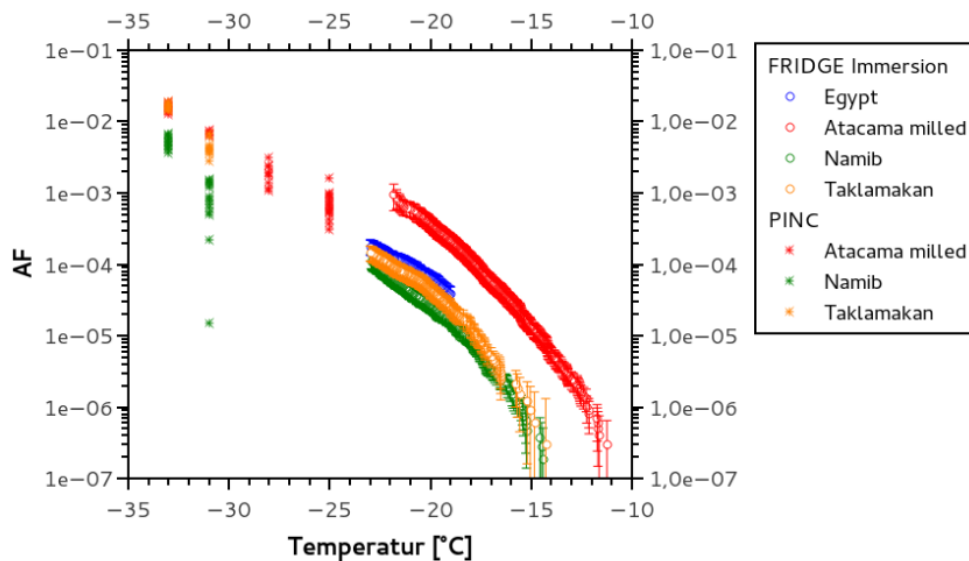


Abbildung 3.11.: Aktivierte Fraktion verschiedener Stäube, FRIDGE Immersion und PINC

am aktivsten ist, wirkt *Namib* am wenigsten, *Taklamakan* liegt dazwischen. Führt man die Kurven der FRIDGE Messungen weiter, wird scheinbar eine höhere aktivierte Fraktion erreicht. Die Unterschiede im Gefriermodus, FRIDGE betrachtet hier den Immersionsmodus, während PINC bei leichter Wasserübersättigung im Kondensationsmodus misst, könnten

die Ursache hierfür sein. PINC konnte bei wärmeren Temperaturen keine Daten liefern während FRIDGE im kälteren Bereich im Immersionsmodus nicht messen kann, da hier das Reinstwasser bereits deutlich zu frieren beginnt. Im Fall von *Atacama milled* sind 100% der Tröpfchen bereits vor Erreichen der Reinstwassergrenze gefroren. Anhand der PINC-Daten kann somit keine abschließende Aussage über die Qualität der FRIDGE Messungen getroffen werden.

Als weiterer Vergleich dienen Daten von Niemand u. a. [2012]. Die Gefriereigenschaften unterschiedlicher Stäube im Immersionsgefriermodus wurden in Expansionsexperimenten untersucht. Verwendet wurden Bodestaub aus der Taklamakan Wüste (AD), Bodestaub aus Ägypten (SD), Staub aus Lanzarote (CID), Staub aus Israel (ID) sowie Arizona Test Dust (ATD) (Abb. 3.12). Die FRIDGE Immersionsdaten fügen sich gut in die Ergebnisse

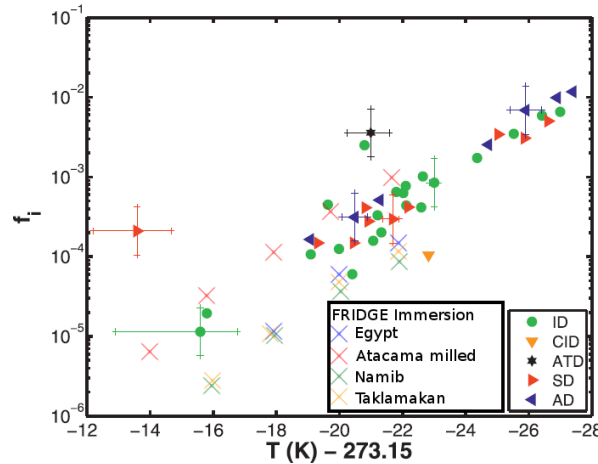


Abbildung 3.12.: Aktivierte Fraktion verschiedener Stäube in Expansionsexperimenten an der AIDA (KIT) (Niemand u. a. [2012]); zusätzlich FRIDGE Immersionsdaten verschiedener Stäube der Dust Tank Campaign Zürich

von Niemand u. a. [2012] ein, bzw. schließen an sie an. Während *Atacama milled* leicht oberhalb der übrigen Daten liegt, zeigen die übrigen Stäube eine etwas geringere aktivierte Fraktion. Die Steigungen der Kurven sind gut vergleichbar. Der Unterschied zwischen *Atacama milled* und den übrigen Stäuben kann möglicherweise aus der Beschaffenheit und Zusammensetzung resultieren.

Niemand u. a. [2012] entwickelten eine Parametrisierung für die IN-Oberflächendichte von Wüstenstäuben (Gl. 3.3), wobei T die Temperatur in Kelvin ist.

$$n_s(T) = e^{(-0,517(T-273,15)+8,934)} \quad [\text{m}^{-2}] \quad (3.3)$$

Betrachtet man die aktivierte Oberfläche (n_s) der mit FRIDGE gemessenen Stäube mit der von Niemand u. a. [2012] aus Messungen an anderen Stuben entwickelten Parametrisierung (Abb. 3.13) bestätigt sich dieses Bild.

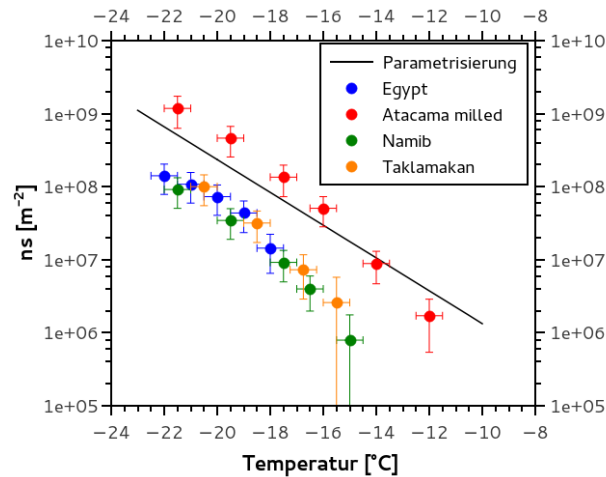


Abbildung 3.13.: Aktivierte Oberfläche verschiedener Stäube, FRIDGE Immersion und Parametrisierung von Niemand u. a. [2012]

Atacama milled liegt leicht oberhalb der Parametrisierung, die aktivierte Oberfläche der übrigen Stäube leicht darunter. Die von Niemand u. a. [2012] verwendeten Stäube lassen sich nach Herkunft jedoch eher mit den DTC Stuben *Taklamakan* und *Egypt* vergleichen. Demnach wäre die mit dem FRIDGE Immersionsexperiment bestimmte Aktivierung etwas niedriger als erwartet, die Steigung stimmt jedoch gut überein.

3.2.3. Illit NX

Von Hiranuma u. a. [2015] wurden Vergleiche verschiedener Methoden zur Messung von Eiskeimen initiiert, um Unterschiede und Gemeinsamkeiten der jeweiligen Techniken herauszuarbeiten. Diese Messungen bieten eine gute Möglichkeit, um die Qualität und Vergleichbarkeit der korrigierten FRIDGE Depositions- und Kondensationsgefriermessung und der neu entwickelten Immersionsgefriermessmethode zu überprüfen. Als Material für die Vergleichsmessungen wurde Illit NX (Arginotec, NX Nanopowder) als Ersatz für natürlichen Staub gewählt. Wüstenstäube sind oft reich an Illit, zusätzlich zu anderen Mineralen (Broadley u. a. [2012]). Insgesamt wurden 17 Techniken verglichen. Darunter befanden sich verschiedene Suspensionsmessmethoden, wobei das Material in Wasser suspendiert wird und die Gefriereigenschaften der Flüssigkeit untersucht werden (z.B. BINARY (Budke und

Koop [2015])). Diese Methoden sind mit der FRIDGE Immersionsmethode vergleichbar, die ebenfalls die Gefriereigenschaften der suspendierten Lösung betrachtet. Zum Vergleich mit der korrigierten FRIDGE Depositions- und Kondensationsgefriermessung lagen andere Methoden vor, die ebenfalls das trocken dispergierte Aerosol mit Wasserdampf zu Eiskristallen aktivieren (z.B. PINC (Chou u. a. [2011]), AIDA (Möhler u. a. [2006]) oder LACIS (Hartmann u. a. [2011])).

Als Vergleichsgröße wurde die aktivierte Oberfläche (*ice nucleation active surface-site density* (n_s)) gewählt (Gl. 3.4).

$$n_{s_{geo}}(T) \approx \frac{N_{ice}(T)}{S_{total}} \quad (3.4)$$

wobei hier die geometrische Oberfläche verwendet wird. N_{ice} ist die Anzahl der Eiskeime pro cm^3 und S_{total} die gesamte Aerosoloberfläche in m^2 (Hiranuma u. a. [2015]).

Die Proben für die Depositions- und Kondensationsmessungen wurden der AIDA (*Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere*) Aerosolkammer entnommen und mit einem Elektrostatischen Aerosolsammler auf Siliziumwafern abgeschieden (vgl. Kap. 2.1.1). Es wurde monodisperses Aerosol (Partikeldurchmesser $d_p = 300 \text{ nm}$ und $d_p = 500 \text{ nm}$) und polydisperses Aerosol betrachtet. Es wurden zwei monodisperse und eine polydisperse Probe genommen. Die Proben wurden knapp über der Wassersättigung gemessen. Wasserdampf kondensiert auf den vorhandenen trockenen Partikeln und bildet entweder einen Tropfen und anschließend einen Eiskristall oder direkt einen Eiskristall, ohne die Flüssigphase zu durchlaufen.

Die Immersionsproben wurden am Frankfurter Aerosolgenerator erzeugt, indem Illit anhand von Magnetprüher und Pressluft trocken verstäubt und luftgetragen auf Filtern abgeschieden wurde, womit anschließend durch Auswaschung in Reinstwasser eine Suspension hergestellt werden konnte. Die Oberflächenbestimmung erfolgte mit einem *Optical Particle Sizer* (TSI OPS 3330). 811 Tröpfchen wurden betrachtet, die mit einer konstanten Rate von 1°C pro Minute gekühlt wurden. Bei Messbedingungen $< -22^\circ\text{C}$ wurde eine Korrektur eingeführt. Der Anteil, der bei diesen Bedingungen bereits durch einen im Reinstwasser ausgewaschenen sauberen Filter gefriert, wurde subtrahiert.

Die Größenverteilung des an der AIDA erzeugten Aerosols und des im Frankfurt Aerosolgenerator verstäubten Aerosols unterschied sich deutlich voneinander (Abb. 3.14). Das Maximum der Verteilung bei der Immersionsprobenahme in Frankfurt (Abb. 3.14 (b)) ist deutlich zu größeren Durchmessern hin verschoben. Eine Ursache hierfür könnten Agglomerate sein. Eine Zusammenballung von vielen einzelnen Aerosolpartikeln zu mehreren großen Agglomeraten könnte eine solche Verteilung erklären. Die so ermittelte Oberfläche

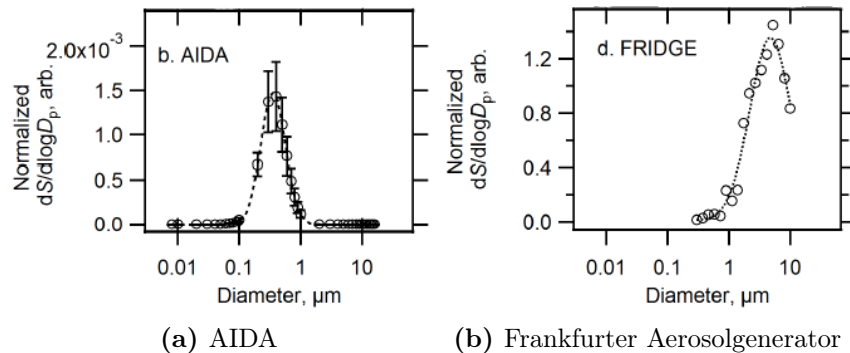


Abbildung 3.14.: Oberflächenverteilung der Illit NX Proben (a) Probenahme an AIDA für Depositions- und Kondensationsgefriermessung; (b) Probenahme am Frankfurter Aerosolgenerator für Immersionsgefriermessungen (Hiranuma u. a. [2015])

ist kleiner als bei einer Vielzahl von Einzelpartikeln. Würden diese Agglomerate bei einer Messung nicht mehr verändert werden, wäre vermutlich kein Effekt sichtbar. Da jedoch die gesammelten Filter ausgewaschen werden, könnten die Agglomerate wieder zerlegt werden, die bestimmte Oberfläche wäre unterschätzt worden und somit die berechnete aktivierte Oberfläche n_s zu hoch.

Abbildung 3.15 zeigt einen Überblick über alle Messmethoden. Die aktivierte Oberfläche n_s wurde zwischen $-10,1^\circ\text{C}$ und $-37,5^\circ\text{C}$ bestimmt, wobei die FRIDGE Messungen zwischen -18°C und -25°C liegen. Die FRIDGE Depositions- und Kondensationsgefriermessungen zeigen eine um etwa eine Größenordnung höhere aktivierte Oberfläche als die Immersionsmessungen. Bei -18°C liegen keine Vergleichsdaten von trocken dispergierten Partikeln anderer Methoden vor, jedoch lassen die recht ähnlichen Ergebnisse von MRI-DCECC (grüne Raute in Abb. 3.15) (Tajiri u. a. [2013]), einer Wolkenexpansionskammer des *Meteorological Research Institute*, Japan, vermuten, dass die FRIDGE Depositions- und Kondensationsgefriermessung bei -18°C realistisch sind. Zudem stehen in FRIDGE nicht ausschließlich Wassertröpfchen, die durch Kondensation gebildet wurden, zum Gefrieren zur Verfügung, auch Partikel die zuvor keine Tröpfchen gebildet haben, können einen Eiskristall wachsen lassen. Da hier somit im Gegensatz zu Immersionsmessmethoden zwei Gefriermoden wirken, könnte die IN-Konzentration höher als bei anderen Eiskeimzählern sein. Die Messungen bei -25°C liegen im Bereich der übrigen Trockenpartikelmessungen.

Die Messungen der Suspensionen liegen im Allgemeinen sowie für die FRIDGE Messungen im speziellen bei den wärmeren Messbedingungen deutlich unter den trocken dispergierten Messungen. Möglicherweise findet innerhalb der Suspensionen eine Oberflächenverände-

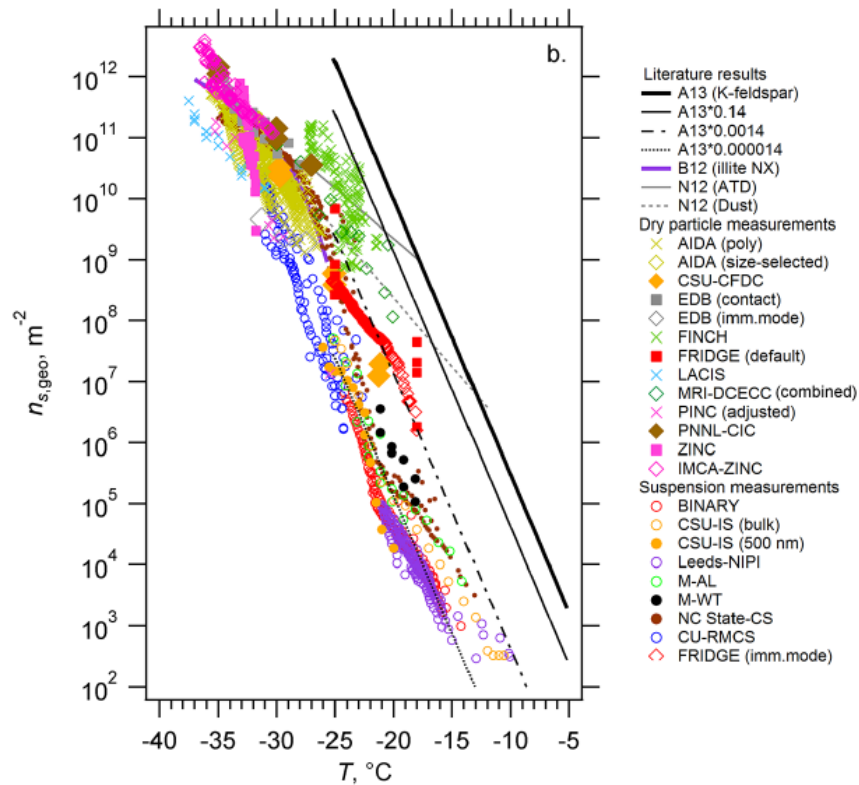


Abbildung 3.15.: Aktivierte Oberfläche von Illit NX, bestimmt durch 17 unterschiedliche Eiskeimzähler (Hiranuma u. a. [2015])

rung statt, beispielsweise eine Auslösung von Ionen, welche die Anzahl der eiskeimfähigen Oberflächen vermindert (Hiranuma u. a. [2015]). Auch Emersic u. a. [2015] fanden bei Wolkenkammerexperimenten Unterschiede zwischen trocken dispergierten und suspendierten Partikeln. Bei Kaolinit, K-Feldspat und NX Illit war bei kalten Messbedingungen die aktivierte Oberfläche n_s vergleichbar mit Ergebnissen von Cold Stage Tröpfchenimmersionsgefrierexperimenten. Bei wärmeren Messbedingungen hingegen lieferten die Wolkenkammerexperimente deutlich höhere Werte als Suspensionsmessungen. Bei Verwendung von Suspensionsdaten für die Modellrechnungen während der Wolkenkammerexperimente, wurde die Anzahl der Eiskristalle deutlich unterschätzt. Emersic u. a. [2015] vermuten, dass der Unterschied zwischen Suspension und trockenem Aerosol aus der Koagulation von Partikeln in der Flüssigkeit resultiert. Durch Koagulation wird die Gesamtoberfläche verringert, was eine Unterschätzung der aktivierten Oberfläche zur Folge hat. Des weiteren wird Sedimentation in der Suspension vermutet, was die Partikelanzahl vermindert (Emersic u. a. [2015]). Um Sedimentation in der Flüssigkeit zu vermeiden, wurde die Lösung bei den

FRIDGE Immersionsmessungen regelmäßig per Hand geschüttelt und im Ultraschallbad neu durchmischt. Dieser Effekt kann somit für die FRIDGE Daten ausgeschlossen werden. Die FRIDGE Immersionsdaten liegen besonders im wärmeren Temperaturbereich um etwa eine Größenordnung über den anderen Suspensionsmessungen. Eine Ursache hierfür könnte z.B. der bereits erwähnte Effekt von Agglomeraten sein. Die FRIDGE-Temperaturmessung ist auf 0,2°C genau, ein Angleichen der Tröpfchentemperatur an die Substrattemperatur könnte zu einer Verzögerung des Gefrierzeitpunktes führen, der die Gefrierkurve aber zu wärmeren Temperaturen verschieben würde. Im Allgemeinen ist jedoch zu bemerken, dass die aktivierte Oberfläche von Illit NX je nach Messmethode über mehrere Größenordnungen streuen kann. Die FRIDGE Messungen liegen bis auf kleine Unterschiede gut im Bereich der anderen Methoden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit der eingeführten Immersionsmessmethode ein weiterer Gefriermodus zu FRIDGE hinzugefügt werden. Die ersten Testmessungen liefern vielversprechende Ergebnisse, die Daten liegen gut im Bereich anderer Verfahren. Zu beachten ist, dass Kontaminationen während der Probenahme und der Probenbearbeitung möglichst vermieden werden, da dies zur Verfälschung der Messergebnisse führt.

4. Eiskeimmessungen am Taunus Observatorium Kleiner Feldberg

Von Klein [2010] wurden wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben Eiskeimmessungen am Taunus Observatorium/Kleiner Feldberg durchgeführt. Die Messstation erwies sich als vorteilhaft, da sie größtenteils entkoppelt von anthropogenen Einflüssen ist und je nach Wetterlage aufgrund ihrer Höhe oberhalb der planetaren Grenzschicht liegt (Klein [2010]). Die ermittelten Daten und die gefundene Variabilität der Eiskeimkonzentration bieten eine gute Grundlage für weitere Messungen, da die Ursache des Jahresganges nicht abschließend geklärt werden konnte und das gewählte Temperatur- und Feuchtespektrum erweitert werden sollte. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und getestete Methode des Tröpfchenimmersionsgefrierens bietet eine Erweiterung zu den zuvor durchgeführten Depositions- und Kondensationsgefriermessungen. Da der Immersionsgefriermodus je nach Partikel und Temperatur als effektiver gilt (vgl. Kap. 1.2.2), ist die Ergänzung um diesen Mode von Interesse. Die Unterschiede zwischen den Gefriermoden können herausgearbeitet werden.

4.1. Probenahme und Probenübersicht

Zwischen November 2014 und Mai 2015 wurden insgesamt 20 Proben gesammelt. Die Probenahme erfolgte am Taunus Observatorium/Kleiner Feldberg aus dem Fenster des Messcontainers. Während einer Probenahme wurden parallel Immersionsproben, Depositions-/Kondensationsproben sowie Partikeldaten erfasst. Dabei waren die Inlets der Sammelaperturen etwa 1 m von der Containerwand entfernt und befanden sich in geringem Abstand zueinander.

Die Depositions-/Kondensationsprobenahme erfolgte mit dem in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Elektrostatischen Aerosolsammler. Es handelte sich um einen Einzelsammler, der mit 2 l/min bepumpt wurde. Für die Immersionsproben wurden die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Teflonfilter verwendet. Sie wurden in einem offenen Filterhalter belegt und mit etwa

30 l/min bepumpt, da für die Analyse ein großes Luftvolumen benötigt wird. Die Partikelgrößenverteilung wurde von einem Optischen Partikelzähler (TSI OPS 3330) bei dem Großteil der Probenahmen erfasst. Abbildung 4.1 zeigt schematisch einen Überblick über die Probenahme am Taunus Observatorium.

Partikelmessung Immersionsprobenahme Depositions-/Kondensationsprobenahme

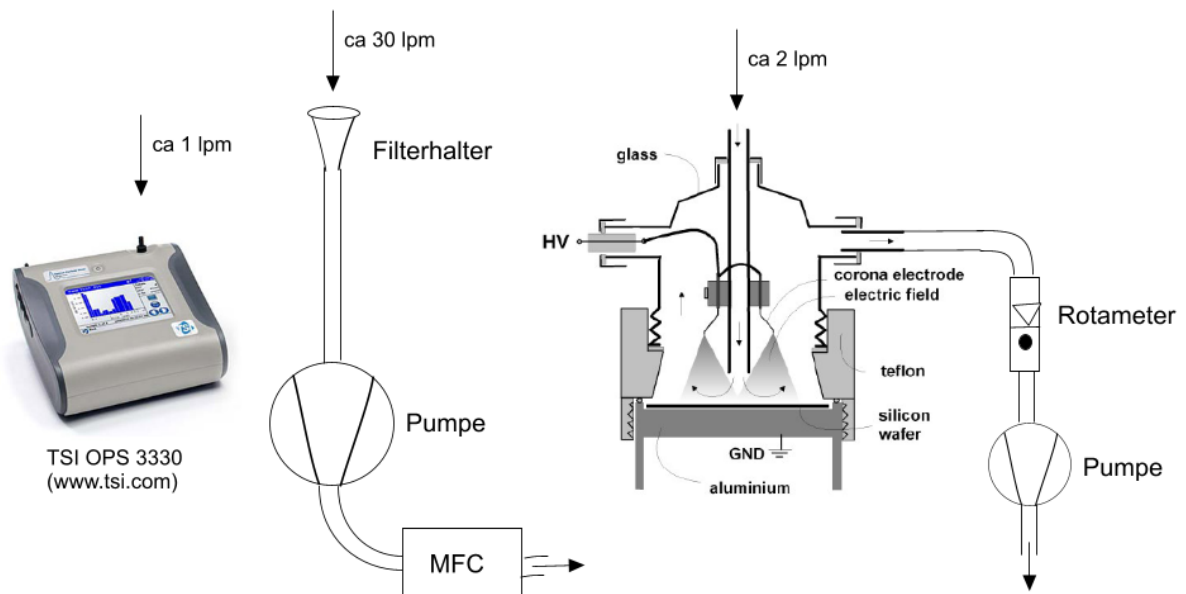


Abbildung 4.1.: Schematische Überblick der Probenahme von Immersions-, Depositions- und Kondensationsproben am Taunus Observatorium

In Tabelle 4.1 ist ein Überblick über die gesammelten Proben aufgeführt. Vereinzelt gab es Kontaminationen von Filtern oder feuchtigkeitsbedingte Spannungsüberschläge und Brandflecken bei der Waferbelegung. Diese Proben werden bei der Auswertung nicht eingeschlossen. Am 16.04.15 wurde eine erhöhte Staubkonzentration aufgrund von Ferntransport aus der Sahara erwartet, daher wurde hier die Probenfrequenz erhöht. Auf das Staubeignis wird in Kapitel 4.3 weiter eingegangen.

Im Folgenden werden aus Übersichtsgründen zunächst Filter- und Waferproben unabhängig voneinander betrachtet.

Tabelle 4.1.: Überblick über die am Taunus Observatorium parallel gesammelten Filter- und Waferproben

Datum	Anzahl	Probenummern	Anmerkung
18.11.14	1	TO-01	keine Aerosolklassifikation
19.11.14	2	TO-02 und TO-03	keine Aerosolklassifikation
16.12.14	2	TO-04 und TO-05	keine Aerosolklassifikation, Spannungsüberschläge bei beiden Wafern aufgrund von Feuchtigkeit, Wafer nicht auswertbar
24.02.15	1	TO-06	vermutlich Kontamination der Filterprobe
07.03.15	2	TO-07 und TO-08	
16.04.15	9	TO-09 bis TO-17	vermutlich Kontamination von Filterprobe 17
05.05.15	3	TO-18 bis TO-20	sehr hohe Konzentrationen auf Filterprobe 19 und 20, Konatmination nicht auszuschließen

4.1.1. Depositions- und Kondensationsgefriermessungen

Die Belegung der Wafer erfolgte parallel zur Filterprobenahme bei 2 l/min. Das Sammelvolumen betrug 40 l, nur Probe TO-02 wurde mit 50 l belegt, da die Filterprobenahme versehentlich verlängert wurde. Wie bereits in Tabelle 4.1 erwähnt, konnten die Proben TO-04 und TO-05 nicht ausgewertet werden, da es aufgrund von feuchtigkeitsbedingten Spannungsüberschlägen im elektrostatischen Aerosolsammler zur Bildung von Brandflecken auf den Wafern kam, die das Messergebnis stark verfälschen. An der verbrannten und möglicherweise angerauhten Oberfläche bildete sich bei der Messung bevorzugt Eis, das fälschlicherweise als Eiskeim gewertet wurde.

Alle Proben wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (-16°C bis -24°C in 2°C-Schritten) und Feuchten (97%, 99% und 101% relative Feuchte über Wasser) ausgewertet. Vereinzelt wurden auch niedrigere Feuchten sowie wärmere und kältere Temperaturen betrachtet.

Abbildung 4.2 zeigt die Eiskeimkonzentration in Abhängigkeit der relativen Feuchte über Eis, die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen -14°C und -26°C durchgeführt. Aus Übersichtsgründen wurde für die Abbildung meist nur eine Probe von jedem Probenstag ausgewählt sowie zwei Proben für den 16.04.15. Abbildung 4.2 (b) zeigt übersichtshalber für die Einzeltage entwickelte Fitkurven sowie eine über alle Proben entwickelte Gesamtparametrisierung. Das Gesamtmittel wurde mit dem Kehrwert der Probenanzahl pro Tag gewichtet. Für den 16.04.15 wurde hier nur eine Kurve eingezeichnet, da TO-12 und TO-16

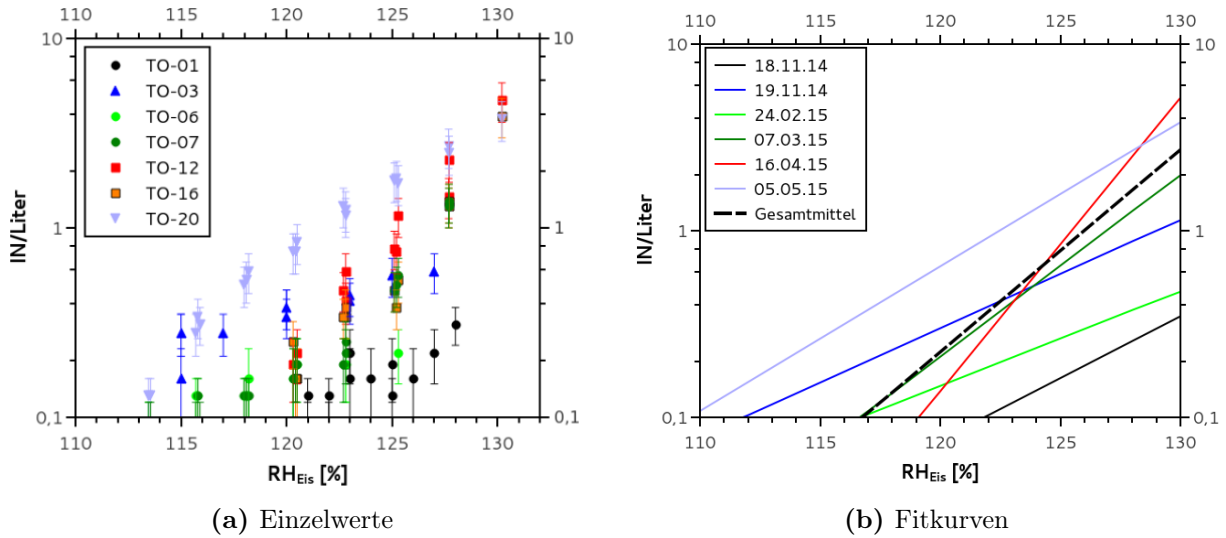


Abbildung 4.2.: Eiskeimkonzentration gemessen auf einzelnen Wafern, dargestellt in Abhängigkeit der relativen Feuchte über Eis; (a) ausgewählte Einzelproben; (b) Fitkurven für die Tagesmittelwerte der Einzelproben

sehr nah beieinander liegen.

Die Gesamtparametrisierung für die feuchteabhängige Eiskeimkonzentration hat die Gleichung

$$IN(S_{Eis}) = a_s \cdot \exp(b_s \cdot S_{Eis}) \quad (4.1)$$

wobei $a_s = 2,12 \cdot 10^{-14} L^{-1}$ und $b_s = 0,2499$ ist. S_{Eis} wird in % angegeben.

Wie bereits in Kapitel 1.2.1 erwähnt, lässt sich die Eiskeimkonzentration im Depositionsgefriermodus als Funktion der relativen Feuchte über Eis darstellen. Dies trifft auch auf die am Taunus Observatorium durchgeführten Messungen von Außenluft zu. Je nach Aerosolzusammensetzung variiert die Steigung der Eiskeimkonzentration mit der Feuchte. Die Proben TO-12 und TO-16 wurden am 16.04.15 gesammelt, als Mineralstaub aus der Sahara erwartet wurde. Bei diesen Proben ist der Anstieg mit der Feuchte im Vergleich zu allen übrigen Proben am stärksten.

Wurden mehrere Proben an einem Tag gesammelt, unterscheiden sich die gemessenen Eiskeimkonzentrationen nur geringfügig voneinander. Dies lässt unter anderem vermuten, dass bei der Waferprobenahme Kontamination keinen großen Einfluss hatte.

Meyers u. a. [1992] entwickelten eine Parametrisierung für Depositions- und Kondensa-

tionsgefriermessungen, die nur von der Eisübersättigung S_i abhängt (Gl. 4.2).

$$N_{ice} = \exp\{a + b[100(S_i - 1)]\} \quad (4.2)$$

mit $a = -0,639$ und $b = 0,1296$. Die Datengrundlage für die empirische Parametrisierung von Meyers u. a. [1992] entstammt der kontinentalen Grenzschicht. Da die Eiskeimkonzentration mit der geographischen Lage und Höhe und der Aktivität der jeweiligen Quellen und Senken variieren kann, können an anderen Orten auch deutlich niedrigere Konzentrationen vorherrschen. Phillips u. a. [2007] führten daher für die genannte Parametrisierung von Meyers u. a. [1992] einen Korrekturfaktor von $\Psi = 0,06$ für Temperaturen zwischen 243 K und 268 K ein.

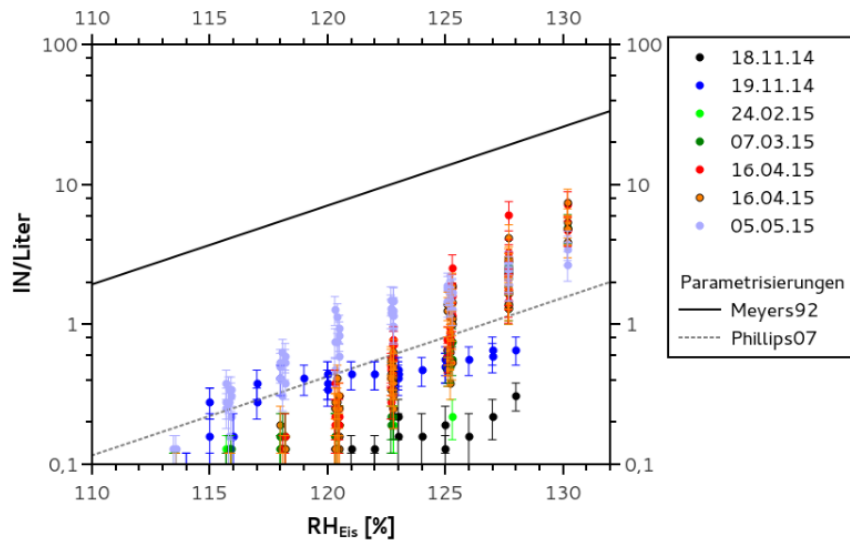


Abbildung 4.3.: Vergleich der am TO gemessenen Eiskeimkonzentrationen mit den Parametrisierungen von Meyers u. a. [1992] und Phillips u. a. [2007]

Vergleicht man die anhand der am Taunus Observatorium mit FRIDGE gemessenen Konzentrationen mit den Parametrisierungen von Meyers u. a. [1992] und Phillips u. a. [2007] (Abb. 4.3) fällt zunächst auf, dass die Werte deutlich unter der Berechnung von Meyers u. a. [1992] liegen. Die Messwerte befinden sich etwa eine Größenordnung unter der genannten Parametrisierung. Anders verhält es sich, wenn der Korrekturfaktor von Phillips u. a. [2007] mit einbezogen wird. Dann liegen alle Messwerte im Bereich der Berechnung. Die staubreichen Proben liegen bei hohen Feuchten etwas über der Parametrisierung, andere Proben liegen leicht darunter.

Das Taunus Observatorium kann aufgrund seiner Lage je nach Wetterlage oberhalb der pla-

netaren Grenzschicht liegen. Des weiteren kann es als ländliche Hintergrundstation (Quass u. a. [2007]) betrachtet werden. Dies könnte bewirken, dass die hier gewonnenen Daten nicht unbedingt mit der Parametrisierung von Meyers u. a. [1992] vergleichbar sind.

Abbildung 4.4 zeigt einen Überblick über alle auf den Wafern gemessenen Eiskeimkonzentrationen, gemessenen bei unterschiedlichen Temperaturen und relativen Feuchten. Gleichfarbige Symbole bedeuten gleiche Probenage. Die Proben vom 16.04.15 wurden farblich in Vormittags (rot) und Nachmittags (orange mit schwarzem Rahmen) unterteilt. Übersichtshalber werden die Konzentrationen auf linearer und logarithmischer Skala abgebildet.

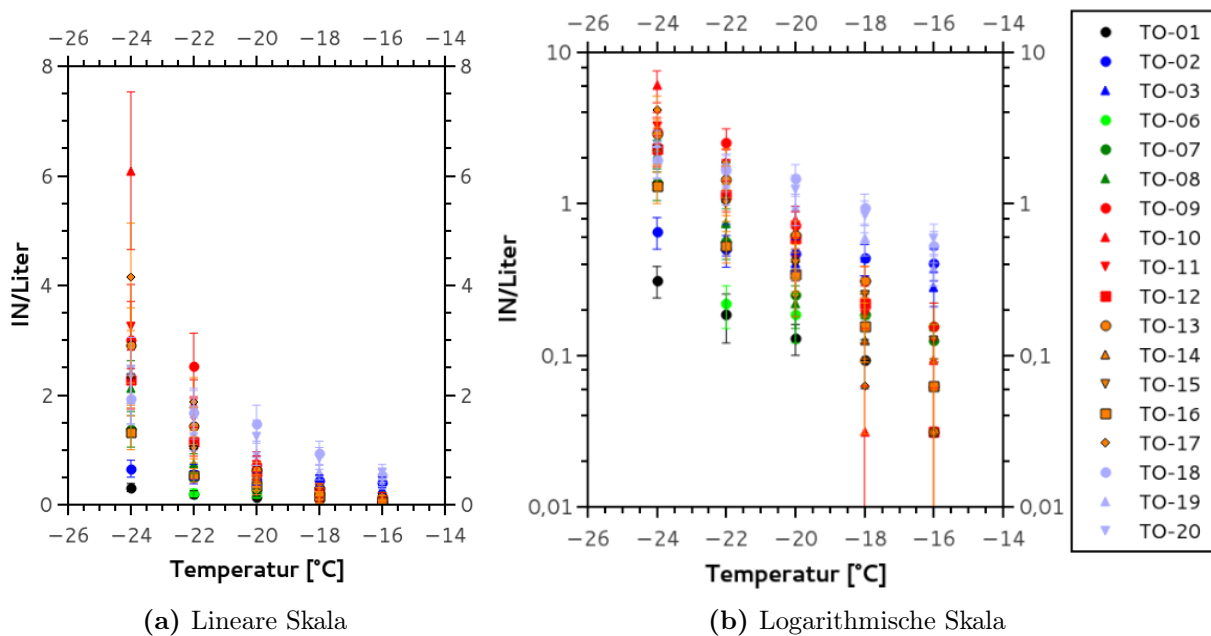


Abbildung 4.4.: Gemessene Eiskeimkonzentration auf den am Taunusobservatorium gesammelten Wafer, auf (a) linearer und (b) logarithmischer Skala; Gleichfarbige Symbole entsprechen dem Sammeldatum aus Abb. 4.3

Der Anstieg der Eiskeimkonzentration mit sinkender Temperatur ist mit dem Verlauf mit der relativen Feuchte über Eis (Abb. 4.2) vergleichbar. Die höchste Konzentration wurde am 16.04.15 während eines Staubereignisses gemessen. Die Proben TO-18 bis TO-20 vom 05.05.15 weisen bei warmen Temperaturen höhere Konzentrationen auf.

Errechnet man wie zuvor für die Feuchte nun für die Temperatur eine Parametrisierung, erhält man unter Verwendung der bei 101% relativer Feuchte über Wasser gemessenen Daten

$$IN_{101}(T) = a_t \cdot \exp(b_t \cdot T) \quad (4.3)$$

mit $a_t = 5,6295 \cdot 10^{-4} \text{ L}^{-1}$ und $b_t = -0,3334 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Die Temperatur T wird in $^\circ\text{C}$ angegeben. Auf die hier gefundene Parametrisierung wird zu späterem Zeitpunkt erneut eingegangen.

Um eine Abhängigkeit der Eiskeimkonzentration von lokalen Parametern (Bodenfeuchte, PM10 und Partikel $>0,5 \mu\text{m}$) zu untersuchen, wurden Korrelationsanalysen durchgeführt. Als Datengrundlage diente für PM10 die Messreihe des HLUG am Kleinen Feldberg, die Bodenfeuchtedaten stammen von GLDAS, verwendet wurden 3-Stunden-Werte des NOAA Modells. Die Konzentration von Partikeln $>0,5 \mu\text{m}$ wurden parallel zur Probenahme mit einem Optischen Partikelzähler (TSI OPS 3330) ermittelt.

Tabelle 4.2.: Korrelation von Depositions- und Kondensationsgefriermessungen mit lokalen Parametern bei verschiedenen Temperaturen und Feuchten; Signifikanzniveau $\alpha=0,01$; Signifikanzniveau $\alpha=0,05$; nicht signifikant

Relative Feuchte über Wasser 101%			
Temperatur	PM10 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Bodenfeuchte [kg/m^2]	Partikel $>0,5 \mu\text{m}$ [$\#/\text{ccm}$]
-16 $^\circ\text{C}$	R=-0,20 ; n=18	R=0,54 ; n=15	R=-0,62; n=14
-18 $^\circ\text{C}$	R=-0,06 ; n=18	R=0,20 ; n=15	R=-0,53; n=14
-20 $^\circ\text{C}$	R=0,44 ; n=18	R=-0,62 ; n=15	R=-0,09; n=14
-22 $^\circ\text{C}$	R=0,80 ; n=18	R=-0,70 ; n=15	R=0,54; n=14
-24 $^\circ\text{C}$	R=0,72 ; n=16	R=-0,59 ; n=13	R=0,67; n=14
Relative Feuchte über Wasser 99%			
Temperatur	PM10 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Bodenfeuchte [kg/m^2]	Partikel $>0,5 \mu\text{m}$ [$\#/\text{ccm}$]
-16 $^\circ\text{C}$	R=-0,21 ; n=18	R=0,55 ; n=15	R=-0,67; n=14
-18 $^\circ\text{C}$	R=-0,23 ; n=18	R=0,53 ; n=15	R=-0,62; n=14
-20 $^\circ\text{C}$	R=-0,14 ; n=18	R=0,21 ; n=15	R=-0,57; n=14
-22 $^\circ\text{C}$	R=0,11 ; n=18	R=-0,47 ; n=15	R=-0,38; n=14
-24 $^\circ\text{C}$	R=0,23 ; n=16	R=-0,62 ; n=13	R=-0,47; n=14
Relative Feuchte über Wasser 97%			
Temperatur	PM10 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Bodenfeuchte [kg/m^2]	Partikel $>0,5 \mu\text{m}$ [$\#/\text{ccm}$]
-16 $^\circ\text{C}$	R=-0,20 ; n=18	R=0,45 ; n=15	R=-0,24; n=14
-18 $^\circ\text{C}$	R=-0,35 ; n=18	R=0,57 ; n=15	R=-0,71; n=14
-20 $^\circ\text{C}$	R=-0,28 ; n=18	R=0,49 ; n=15	R=-0,68; n=14
-22 $^\circ\text{C}$	R=-0,02 ; n=18	R=-0,02 ; n=15	R=-0,42; n=14
-24 $^\circ\text{C}$	R=0,05 ; n=16	R=-0,64 ; n=13	R=-0,57; n=14

In Tabelle 4.2 sind die berechneten Korrelationskoeffizienten aufgeführt. Die Farbcodierung zeigt das jeweilige Signifikanzniveau an. Allgemein ist zu bemerken, dass bei der niedrigsten Analysefeuchte (97% über Wasser) die Korrelationen am schwächsten sind. Ei-

ne Ursache könnte die Datenmenge sein, da bei dieser Feuchte viele Nullsignale vorkamen und die IN-Counts bei warmen Temperaturen sehr gering sind. Aus diesen Gründen sind die Ergebnisse der genannten Bedingungen mit großer Unsicherheit behaftet. Für exaktere Aussagen muss die Datengrundlage stark erweitert werden. Dennoch lassen sich einige Zusammenhänge konstruieren.

Hier bestätigt sich die in Kapitel 2.2.2.2 durchgeführte Analyse (der Zusammenhang zwischen PM10 und Daten der Eiskeimzeitreihe am TO), die keine signifikante Korrelation bei -18°C und etwa 99% relativer Feuchte über Wasser zeigte. Bei Temperaturen $>-20^{\circ}\text{C}$ hängt die Eiskeimkonzentration nicht von PM10 ab. Dies war zu erwarten, da Mineralstaub, je nach Staubart, erst ab etwa -20°C beginnt als Eiskeim zu wirken. Dass bei niedrigen Feuchten kein signifikanter Zusammenhang gefunden werden kann, könnte u.a. daran liegen, dass Staub im Depositionsmodus nicht so aktiv ist wie im Kondensationsgefriermodus (Hoose u. a. [2010]).

Die Korrelationsanalysen der Bodenfeuchte liefert verschiedene interessante Aspekte. Die Art der Korrelation ist bei wärmeren Bedingungen tendenziell positiv, bei hoher Bodenfeuchte liegt folglich eine höhere Eiskeimkonzentration vor. Dies deckt sich mit den in Kapitel 2.2.2.5 gefundenen Ergebnissen für Frühjahr. Für März bis Mai wurde eine tendenziell positive Korrelation zwischen der Bodenfeuchte (des NOAA-Modells) und der Eiskeimkonzentration bei -18°C gefunden (die Signifikanz dieser Analyse ist jedoch fraglich). Eine hohe Bodenfeuchte könnte die Konzentration biologischer Eiskeime erhöhen, die auch bei warmen Temperaturen Eis bilden. Bei kälteren Bedingungen kehrt sich die Korrelation zum negativen. Eine niedrige Bodenfeuchte bewirkt eine Erhöhung der Eiskeimkonzentration. Durch die niedrige Bodenfeuchte und den somit trockeneren Boden ist das Aufwirbeln von Bodenstaub wahrscheinlicher, welcher als IN wirken kann.

Die Analyse der Partikel $>0,5\ \mu\text{m}$ wirft Fragen auf. Zu erwarten ist die signifikante positive Korrelation bei kälteren Messbedingungen und 101% relativer Feuchte über Wasser. Dies deckt sich mit den PM10-Werten, die hier ebenfalls einen positiven Zusammenhang vermuten lassen. Die übrigen Werte der Partikelkonzentration ergeben jedoch tendenziell einen negativen Einfluss. Möglicherweise ist wie zuvor erwähnt die Datengrundlage bei warmen Temperaturen und niedrigen Feuchten nicht ausreichend genug für aussagekräftige Korrelationsanalysen.

4.1.2. Immersionsgefriermessungen

Wie in Tabelle 4.1 angemerkt, lagen bei den Filterproben 06 und 17 vermutlich Kontaminationen vor. Der Ursprung der Kontamination wurde nicht untersucht, jedoch unterscheiden sich die gemessenen Eiskeimkonzentrationen stark von den Konzentrationen der übrigen Proben. Teilweise lagen bei Probe 06 Werte von über 100 IN/Liter bei -17°C vor, 100% der Tröpfchen waren bereits bei -21°C gefroren. Probe 17 begann deutlich bei -13°C zu frieren, während alle anderen an diesem Tag (16.04.15) genommenen Proben erste Gefrierereignisse bei -16°C zeigen. Zudem berührte Probe 17 bei der Entnahme aus dem Filterhalter den Tisch. Da die gemessenen Konzentrationen dieser beiden Proben stark von den übrigen Ergebnissen abweichen und eine Kontamination nicht völlig auszuschließen ist, werden sie hier nicht weiter betrachtet. Abbildung A.1 im Anhang beinhaltet alle Proben.

Abbildung 4.5 zeigt einen Überblick über die übrigen gemessenen Immersionsproben. Die Messungen werden bis -22°C dargestellt, da bei kälteren Bedingungen der Einfluss des gefrierenden Reinstwassers die Ergebnisse verfälscht.

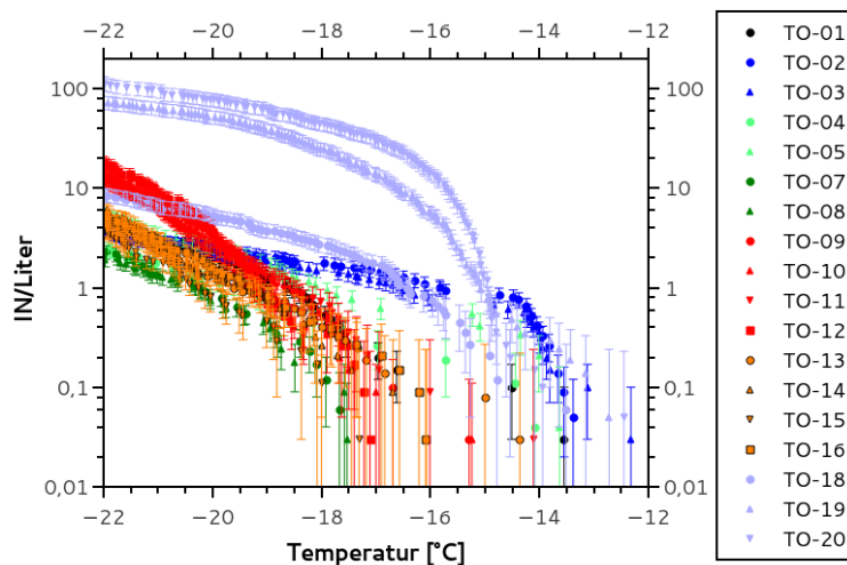


Abbildung 4.5.: Immersionsproben Taunus Observatorium. Gleichfarbige Symbole entsprechen dem Sammeldatum aus Abb. 4.3

Alle Ergebnisse eines Proben Tages liegen sehr nah beieinander, mit Ausnahme der letzten beiden Proben (TO-19 und TO-20). Diese Proben wurden nur kurz nach Probe 18 genommen. Warum sie eine so stark abweichende Konzentration zeigen, ist unklar. Eine Kontamination ist nicht auszuschließen. Aus diesen Gründen wurde die weitere Analyse ohne die beiden genannten Proben durchgeführt.

Entwickelt man über alle Messwerte eine Parametrisierung, erhält man Gleichung 4.4.

$$IN_i(T) = a_i \cdot \exp(b_i \cdot T) \quad (4.4)$$

wobei $a_i = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ L}^{-1}$ und $b_i = -0,601 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ist. Die Temperatur T wird in $^\circ\text{C}$ angegeben. Vergleicht man diese Werte mit denen der Parametrisierung für die Eiskeimkonzentration bei 101% relativer Feuchte über Wasser, abhängig von der Temperatur ($a_t = 5,63 \cdot 10^{-4} \text{ L}^{-1}$; $b_t = -0,33 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; Gleichung 4.3), sind Unterschiede zu bemerken. Während a im Immersionsmodus kleiner ist, als im Kondensationsmodus, verhält es sich für b genau umgekehrt. a gibt an, wo die Kurve auf der Ordinate liegt. Ist der Wert größer, sind folglich mehr Eiskeime im warmen Temperaturbereich zu finden, was hier somit für den Kondensationsmodus gelten könnte. b gibt die Steigung der Kurve an. Im Immersionsmodus steigt die Eiskeimkonzentration folglich schneller mit sinkender Temperatur.

Die hier für die Immersionsproben gefundene Abschätzung stimmt mit der von Fletcher [1962] entwickelten Parametrisierung für die allgemeine Eiskeimkonzentration in der Atmosphäre überein, die ebenfalls mit einem exponentiellen Anstieg bei sinkender Temperatur rechnet (Gl. 4.5).

$$N_{IN} = A \exp(\beta \Delta T) \quad (4.5)$$

wobei $A = 10^{-5} \text{ L}^{-1}$, $\beta = 0,6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ und $\Delta T = T_0 - T$ ist. Die Parameter für A bzw. a_i und β bzw. $|b_i|$ sind nahezu identisch. β ist im Fall von Fletcher [1962] positiv, da die Temperatur mit $T_0 - T$ positiv eingeht. Im Fall der eigens entwickelten Parametrisierung hat T ein negatives Vorzeichen, weshalb auch b_i negativ ist. Die Parameter der Kondensationsgefrierparameter weichen leicht ab. Die von Bowdle u. a. [1985] im hohen Flachland in Montana (USA) gefundenen Parameter für Fletchers Gleichung liegen mit $A = 2 \cdot 10^{-4}$ und $\beta = 0,3$ näher an der hier entwickelten Parametrisierung für den Kondensationsgefriermodus.

Tabelle 4.3 zeigt die Korrelationen der anhand der Filterproben bestimmten Immersions-eiskeimkonzentration und den lokalen Parametern Bodenfeuchte, PM10-Konzentration und Partikelkonzentration $>0,5 \text{ } \mu\text{m}$.

Tabelle 4.3.: Korrelation von Immersionsgefriemessungen mit lokalen Parametern bei verschiedenen Temperaturen; Signifikanzniveau $\alpha=0,01$; Signifikanzniveau $\alpha=0,05$; nicht signifikant

Temperatur	PM10 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Bodenfeuchte [kg/m^2]	Partikel $>0,5 \mu\text{m}$ [$\#/\text{ccm}$]
-16°C	R=-0,51 ; n=16	R=0,50 ; n=15	R=-0,38; n=16
-18°C	R=-0,28 ; n=16	R=0,35 ; n=15	R=-0,33; n=16
-20°C	R=0,25 ; n=16	R=-0,20 ; n=15	R=0,15; n=16
-21°C	R=0,67 ; n=16	R=-0,48 ; n=15	R=0,60; n=16
-22°C	R=0,77 ; n=16	R=-0,58 ; n=15	R=0,75; n=16

Allgemein ist zu bemerken, dass bei den wärmeren Messbedingungen die Datengrundlage geringer ist als bei Temperaturen kälter -20°C, da viele Messwerte bei Null liegen. Die Fehler in diesem Bereich sind deutlich größer, die gemessenen Konzentrationen folglich unsicherer. Die genannten Korrelationen sind somit mit einer großen Unsicherheit behaftet. Bei den wärmeren Messbedingungen ist kein Zusammenhang zwischen der Eiskeimkonzentration im Immersionsmodus und den genannten Parametern zu finden. Erst ab -21°C zeigen sich erste Signifikanzen. PM10 und Partikel $>0,5 \mu\text{m}$ stimmen gut überein. Hier liegt eine signifikante positive Korrelation vor. Staub kann von Bedeutung sein, der entweder durch Ferntransport oder durch lokale Aufwirbelung die Eiskeimkonzentration beeinflusst.

Die Bodenfeuchte ist bei kalten Messbedingungen signifikant negativ mit der Eiskeimkonzentration korreliert. Wie bereits erwähnt kann eine niedrige Bodenfeuchte das Aufwirbeln von Staub begünstigen, der als Eiskern wirken kann. Interessant ist auch, dass bei wärmeren Bedingungen die Korrelation tendenziell positiv ist, eine Signifikanz konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Die Korrelationsanalysen der Immersionsproben und der Kondensationsproben (Tab. 4.2, 101%) führen zu vergleichbaren Ergebnissen. Eine Korrelation zwischen PM10 und Eiskeimkonzentration und Partikeln $>0,5 \mu\text{m}$ und Eiskeimkonzentration ist nur bei Temperaturen niedriger als -20°C zu finden. Die Bodenfeuchte korreliert bei kalten Messbedingungen negativ mit der Eiskeimkonzentration. Bei trockenem Boden kann Bodestaub leichter aufgewirbelt werden. Handelt es sich um mineralischen Bodestaub, der erst bei kälteren Bedingungen aktiv ist, ist dieses Ergebnis zu erklären. Die Signifikanz der Korrelation scheint bei den Kondensationsmessungen größer zu sein als im Immersionsmodus, besonders bei wärmeren Bedingungen. Die Bodenfeuchte hat möglicherweise im Kondensationsmodus

sationsmodus einen bedeutenderen Einfluss als im Immersionsmodus. Um hier konkretere Aussagen treffen zu können, muss die Datengrundlage erweitert werden.

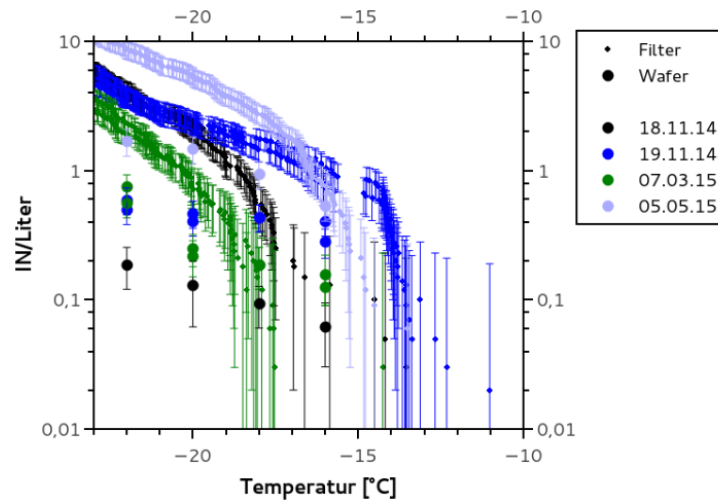
4.2. Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Messprinzipien und Gefriermoden

Zum Vergleich der verschiedenen Gefriermoden untereinander liegen insgesamt 14 Proben vor. Abbildung 4.6 zeigt alle Ergebnisse der Immersionsproben sowie die Eiskeimkonzentrationen der Waferproben gemessen bei 101% relativer Feuchte über Eis und verschiedenen Temperaturen. Zur besseren Übersicht wurden die Ergebnisse auf zwei Grafiken aufgeteilt. Abbildung 4.6 (a) zeigt die Proben TO-01 bis TO-03, TO-07 und TO-08 sowie TO-18. Proben, die am selben Tag genommen wurden, sind in der gleichen Farbe abgebildet. Die Ergebnisse bei kurz hintereinander genommenen Proben unterscheiden sich nur wenig, was ein wichtiges Indiz für die relativ kontaminationsfreie Probenahme und Auswertung ist.

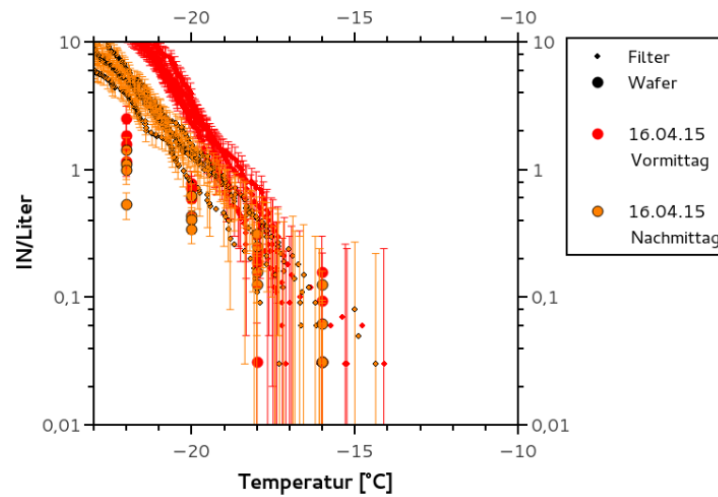
Die Ergebnisse von Kondensations- und Immersionsproben sind unterschiedlich. Während bei den wärmeren Messbedingungen im Rahmen der großen Fehlerbalken übereinstimmende Konzentrationen gemessen wurden, driften die Messwerte bei kälteren Bedingungen weiter auseinander. Bei den Waferproben sind die Konzentrationen niedriger. Da der Immersionsmodus im Allgemeinen als der effektivste Gefriermodus betrachtet wird (Hoose u. a. [2010]), war dies zu erwarten. Jedoch sind die Verläufe und Steigungen der Kurven miteinander vergleichbar. Die Steigung der Konzentration mit fallender Temperatur ist für beide Gefriermoden am 18.11.14, 07.03.15 und 05.05.15 stärker im Vergleich zum 19.11.14. Abgesehen vom 18.11.14 ist auch die Lage der Kurven zueinander vergleichbar. Am 05.05.15 wurde die höchste Konzentration gemessen. Bei warmen Messbedingungen liegt die Konzentration vom 19.11.14 über der vom 07.03.15. Bei kälteren Bedingungen nähern sich die beiden Werte an.

Bei den Proben TO-09 bis TO-16 (Abb. 4.6 (b)) verhält es sich ähnlich. Bei wärmeren Bedingungen liegen Kondensations- und Immersionsmessungen in einem vergleichbaren Bereich. Je kälter die Messbedingung wird, desto weiter driften die Werte auseinander, wobei die Immersionsproben höhere Konzentrationen als die Kondensationsproben zeigen. Am Vormittag des 16.04.15 war die IN-Konzentration im kälteren Bereich höher als am Nachmittag, was mit den PM10-Werten gut übereinstimmt. Dies wird in beiden Gefriermoden widergespiegelt.

Allgemein ist zu bemerken, dass die Konzentration der Immersions- und Kondensations-



(a) TO-01 bis TO-03, TO-07 und TO-08, TO-18



(b) TO-09 bis TO-16

Abbildung 4.6.: Eiskeimkonzentrationen verschiedener Proben im Immersions- und Kondensationsgefriermodus (101% relative Feuchte über Wasser)

gefrierkerne meist in Zusammenhang stehen. Führt man Korrelationsanalysen zwischen Immersions- und Kondensations- bzw. Depositionseiskeimkonzentration durch, erhält man die in Tabelle 4.4 aufgeführten Ergebnisse. Die Proben TO-04 und TO-05 wurden aufgrund der Brandflecken auf den Wafern nicht in die Auswertung aufgenommen, ebenso wurden TO-06, TO-17, TO-19 und TO-20 wegen nicht auszuschließender Kontamination der Filterproben ausgeschlossen.

Bei 101% relativer Feuchte über Wasser sind alle Konzentrationen mit der Immersionsgefrierkernkonzentration signifikant korreliert. Bei niedrigeren Feuchten trifft das nicht immer

Tabelle 4.4.: Korrelation von Depositions-, Kondensations- und Immersionsgefriermessungen

101% RH _{Wasser} und Immersion			
Temperatur	R	n	Signifikanzniveau
-16°C	0,872	14	0,01
-18°C	0,895	14	0,01
-20°C	0,819	14	0,01
-22°C	0,680	14	0,01
Temperaturunabhängig	0,840	56	0,01
99% RH _{Wasser} und Immersion			
Temperatur	R	n	Signifikanzniveau
-16°C	0,590	14	0,05
-18°C	0,918	14	0,01
-20°C	0,555	14	0,05
-22°C	0,144	14	-
Temperaturunabhängig	0,514	56	0,01
97% RH _{Wasser} und Immersion			
Temperatur	R	n	Signifikanzniveau
-16°C	-0,190	14	-
-18°C	0,865	14	0,01
-20°C	0,430	14	-
-22°C	0,035	14	-
Temperaturunabhängig	0,438	56	0,01

zu, abgesehen insbesondere von -18°C, wo sogar bei 97% relativer Feuchte über Wasser ein Zusammenhang festgestellt werden kann. Möglicherweise wirken die vorhandenen Eiskeime bei dieser Temperatur gleichermaßen in allen betrachteten Gefriermoden. Aufgrund der Größe der Datenmenge und der Tatsache, dass unabhängig von Feuchte und Gefriermodus die IN-Konzentration mit sinkender Temperatur steigt, ergibt sich bei einer temperaturunabhängigen Betrachtung immer eine signifikante Korrelation.

Der Kondensations- und der Immersionsgefriermodus sind physikalisch in der Regel schwer zu unterscheiden. Hat ein Eiskeim zuvor als Wolkenkondensationskeim gewirkt und Wasser angelagert, bildet sich die Voraussetzung für einen Immersionsgefrierprozess. Der Depositionsgefrierprozess muss hingegen gesondert betrachtet werden. Partikel, die gute Gefriereigenschaften im Immersionsmodus haben, müssen nicht in den anderen Gefriermoden wirken und umgekehrt.

Ingesamt ergibt sich ein Mittelwert von Immersionsmessungen und Kondensationsgefrieremessungen bei 101% relativer Feuchte über Wasser von etwa $1,6 \pm 1,1$ IN/Liter bei -20°C . Diese Größenordnung ist vergleichbar mit anderen Feldmessungen. Richardson u. a. [2007] stellten im Frühling am Storm Peak (Colorado, USA) ähnliche Werte fest. Huffman u. a. [2013] konnten während und nach Niederschlagsereignissen etwa 0,8 IN/Liter bei -20°C messen. Auch der Vergleich mit Parametrisierungen (vgl. Kap. 4.1.1) zeigt gute Übereinstimmungen. Dies führt zu dem Schluss, dass die mit FRIDGE gewonnenen Daten in einer realistischen Größenordnung liegen und vertrauenswürdig sind.

4.3. Staubereignis vom 16.04.2015

Am 16.04.2015 lag ein Staubereignis vor. In Abbildung 4.7 ist die Wetterlage am besagten Tag um 12 UTC dargestellt.

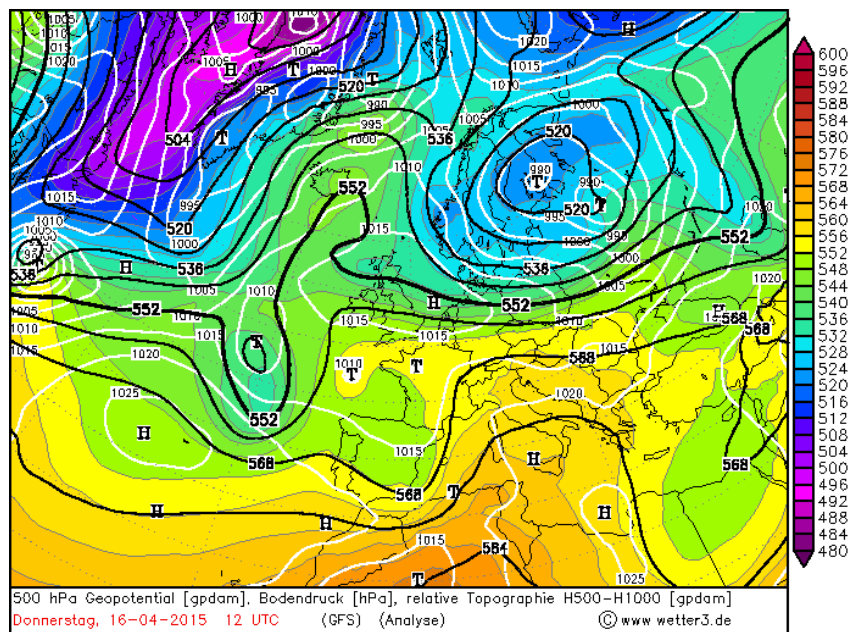


Abbildung 4.7.: Wetterlage am 16.04.2015 um 12 UTC [Wetter3]

Es befindet sich ein Tiefdruckgebiet über dem Atlantik sowie ein leichter Trogausläufer über Spanien. Dieser verursacht eine Luftströmung von Afrika über Südfrankreich und Teile Südeuropas.

Mit dem NOAA Hysplit Trajektorienmodell wurden 240 stündige Rückwärtstrajektorien für den 16. April 12 UTC ermittelt (Abb. 4.8 (a)). Bodennah scheinen die Luftmassen nicht aus Afrika zu stammen. Die Trajektorie, die in 2 km Höhe am Taunus Observatorium

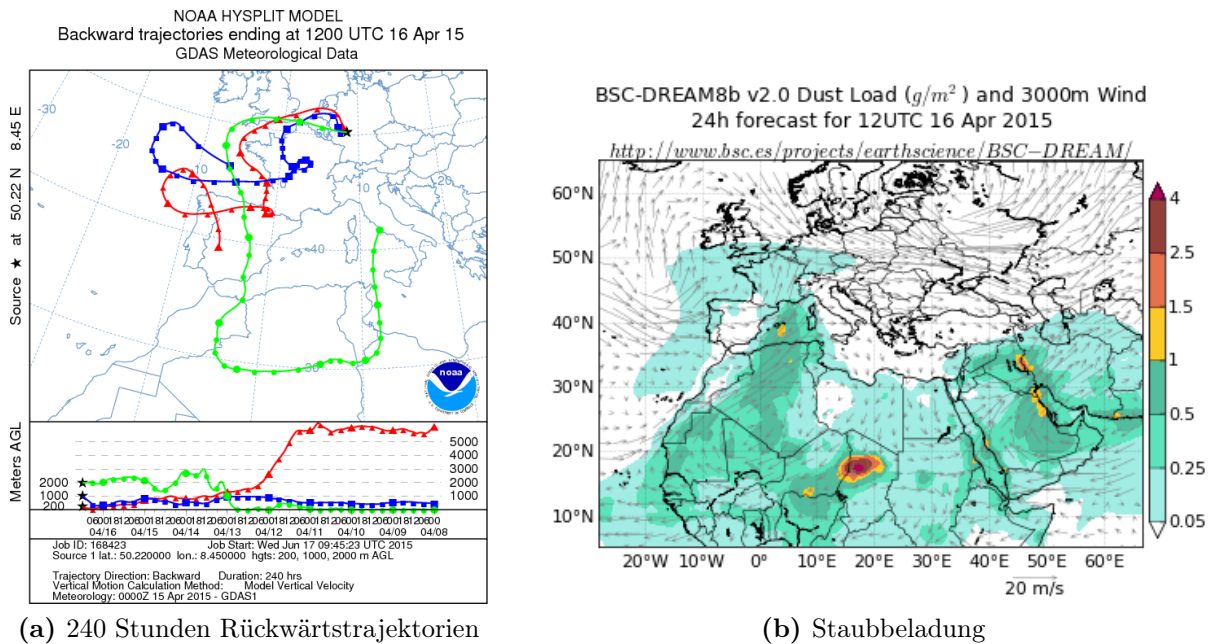
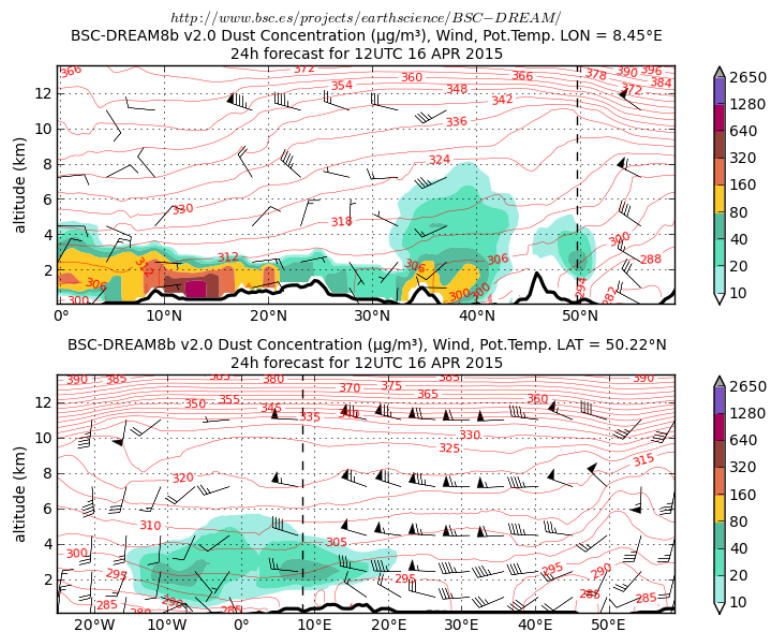


Abbildung 4.8.: (a) 240 Stunden Rückwärtstrajektorie vom 16.04.15 um 12 UTC in 200 m (rot), 1000 m (blau) und 2000 m (grün) über dem Boden [HYSPLIT]; (b) Staubbeladung in g/m^2 am 16.04.15 12 UTC, 24h Vorhersage vom 15.04.15 [DREAM]



eintrifft, transportiert jedoch von Saharastaub beeinflusste Luftmassen.

Abbildung 4.8 (b) zeigt die vom DREAM Modell (*Dust REgional Atmospheric Model*) vorhergesagte Staubbeladung in g/m^2 . Hier ist ebenfalls der Einfluss des erwähnten Troges sichtbar. Von Süden ziehen staubbeladene Luftmassen über Frankreich und reichen bis Süd- und Mitteldeutschland.

In Abbildung 4.9 sind zwei Vertikalschnitte der Staubkonzentration des DREAM Modells von Süd nach Nord sowie von West nach Ost dargestellt. Die vertikale gestrichelte Linie markiert die Lage des Taunus Observatoriums. Hier wird bestätigt, dass sich in etwa 1,5 km bis 5 km Höhe eine Staubschicht mit maximal $40\text{-}80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Staub befindet.

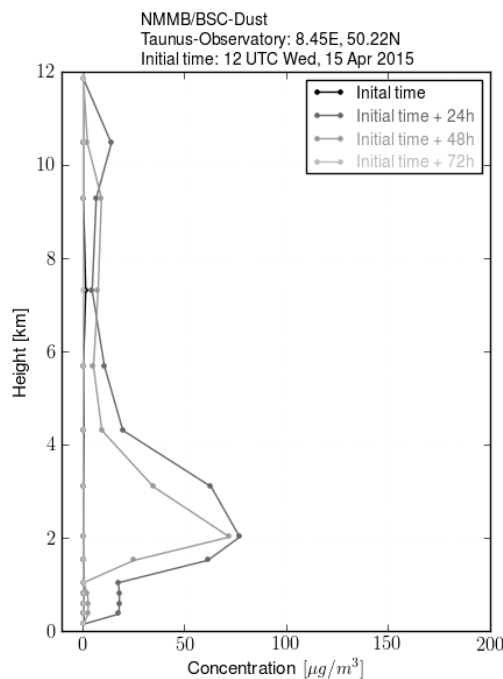


Abbildung 4.10.: Vertikalprofil der Staubkonzentration am Taunus Observatorium am 16.04.2015 [DREAM]

Ein Vertikalprofil, das die Staubbeladung am Taunus Observatorium vom 15.04.15 12 UTC bis zum 18.04.15 12 UTC in 24 Stunden Schritten zeigt (Abb. 4.10), verdeutlicht den Staubverlauf mit der Höhe. Am 16.04.15 ist das Maximum der Staubschicht in 2 km Höhe mit etwa $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zu finden. Insgesamt reicht die Staubschicht von wenigen 100 m bis ca 6 km Höhe, somit ist mit einem starken Einfluss am Taunus Observatorium zu rechnen. Am 17.04.15 verringert sich die Staubbeladung, 24 Stunden später ist keine Staubschicht im Vertikalprofil zu erkennen.

In Abbildung 4.11 ist der zeitliche Verlauf der Eiskeimkonzentration sowie der Partikelmasse am 16.04.15 dargestellt. Als Eiskeimkonzentrationen wurden Immersionsdaten bei diskreten Temperaturwerten (Rauten) und Ergebnisse der Kondensationsgefriermessungen bei 101% relativer Feuchte über Wasser und verschiedenen Temperaturen (Kreise) gewählt. Die Werte der IN-Konzentrationen sind auf der linken Achse in blau abzulesen. Als Partikelmasse dienen zum einen Messwerte von PM10 des HLUG, zum anderen die parallel zur Probenahme durchgeführte Erfassung der Partikeldaten mittels eines TSI OPS 3330, der die Partikelmasse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ umfassen. Die rechte Achse zeigt in rot in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ die jeweilige Masse. Die Partikelmasse sinkt im Tagesverlauf deutlich ab. Dies ist besonders an den

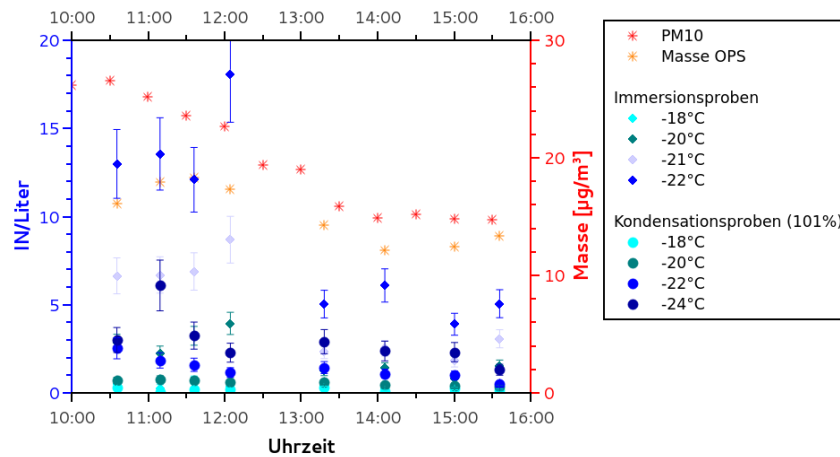


Abbildung 4.11.: Zeitlicher Verlauf der Eiskeimkonzentration am Taunus Observatorium und der Partikelmasse (PM10 und OPS-Daten) am 16.04.15

PM10-Werten sichtbar, die zu Beginn der Messreihe bei etwa $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen und auf ca. $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ absinken. Am Vormittag sinkt die Masse kontinuierlich, während die Werte am Nachmittag stagnieren. Die mit dem OPS bestimmte Partikelmasse ist Vormittags auch höher als am Nachmittag, der Verlauf ist jedoch nicht so deutlich ausgeprägt wie im Fall von PM10.

Die Immersionseiskeimkonzentration bei -21°C und -22°C ist am Vormittag deutlich höher als am Nachmittag, was mit der Partikelmasse gut übereinstimmt. Bei -20°C kann man einen Unterschied erahnen, die wärmste Temperatur hingegen scheint gänzlich unbeeinflusst von PM10 zu sein. Für die Kondensationsgefriermessungen finden sich ähnliche Resultate. Bei -18°C befindet sich die IN-Konzentration kontinuierlich an der unteren Messgrenze. Erreicht man -20°C , lässt sich ein leichtes Absinken der Konzentration im Laufe des Tages vermuten, aufgrund der Fehlerbalken sind hier jedoch keine konkreten Aussagen

möglich. Bei -22°C und -24°C sind am Vormittag mehr IN vorhanden als am Nachmittag. Der Unterschied ist im Gegensatz zu den Immersionseiskeimkonzentrationen hingegen weniger ausgeprägt.

An diesem Tag wurde die im Vergleich zu den übrigen Proben höchste IN-Konzentration bei kalten Temperaturen gemessen, was vermuten lässt, dass PM10 bzw. Mineralstaub hier einen Einfluss hatte. Dies gilt jedoch nur für Messbedingungen unter -20°C , sowohl im Immersions- als auch im Kondensationsmodus. Bei niedrigeren relativen Feuchten über Wasser (97%) konnte kein Einfluss festgestellt werden. Die Ursache dafür könnte aber auch in den niedrigen gemessenen Absolutzahlen liegen. Für konkretere Aussagen hätte die Eiskeimanzahl auf dem Wafer durch ein größeres Probenvolumen stark erhöht werden müssen.

DeMott u. a. [2015] entwickelten eine Parametrisierung (Gleichung 4.6) um die Immersionseiskeimaktivität von Mineralstaubpartikeln zu quantifizieren. Dazu wurden Labor- und Feldmessungen verwendet, die bei einer relativen Feuchte über Wasser von 105% gemessen wurden.

$$n_{INP}(T_k) = (cf)(n_{a>0,5\mu\text{m}})^{(\alpha(273,16-T_k)+\beta)} \exp(\gamma(273,16 - T_k) + \delta) \quad (4.6)$$

wobei $n_{a>0,5\mu\text{m}}$ die Konzentration von Partikeln $>0,5 \mu\text{m}$ in ccm^{-1} und T_k die Temperatur in K ist. Von DeMott u. a. [2015] wurden folgende Parameter ermittelt: $cf = 1$; $\alpha = 0$; $\beta = 1,25$; $\gamma = 0,46$ und $\delta = -11,6$. Bei cf handelt es sich um einen Kalibrationsfaktor, der bei scheinbar feuchtebedingter Unterschätzung der Ergebnisse erhöht werden kann.

Diese Parametrisierung wurde auf die Messwerte vom Staubereignis am 16.04.15 angewendet. Da es sich um eine Parametrisierung für Immersionsmessungen bei 105% relativer Feuchte über Wasser handelt, wurden die Depositions- und Kondensationsproben, die bei 97% und 99% relativer Feuchte über Wasser gemessen wurden, nicht betrachtet.

Abbildung 4.12 zeigt den Vergleich der gemessenen IN-Konzentration bei 101% relativer Feuchte über Wasser und der mittels Parametrisierung berechneten erwarteten Werte bei unterschiedlichen Temperaturen auf logarithmischer Skala. Die 1:1-Linie dient als Anhaltspunkt. Alle Werte liegen leicht über der 1:1-Linie, was bedeutet, dass die gemessenen Konzentrationen niedriger als die berechneten sind. Es ergibt sich ein eindeutig signifikanter Zusammenhang mit $R=0,93$ ($n=45$). Die Parametrisierung führt zu einem Ergebnis, das etwa um einen Faktor 1,9 über den Messergebnissen liegt. Da die Proben bei 101% relativer Feuchte über Wasser gemessen wurden, die Parametrisierung jedoch auf Daten

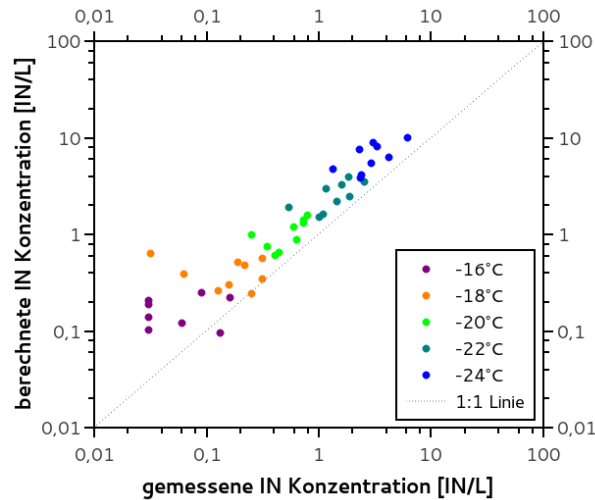


Abbildung 4.12.: Vergleich von Messergebnissen und Parametrisierung, Kondensationsproben bei 101% relativer Feuchte über Wasser gemessen; Daten vom 16.04.15

basiert, die bei einer 4% höheren Feuchte ermittelt wurden, ist eine niedrigere gemessene Konzentration sinnvoll.

Für die Tröpfchenimmersionsmessungen wurde ähnlich verfahren. Da die Parametrisierung auf Daten basiert, die bei 105% RH_{Wasser} gemessen wurden, wird neben dem für die obige Analyse genutzten Kalibrationsfaktor von $cf = 1$ zusätzlich ein höherer von $cf = 3$

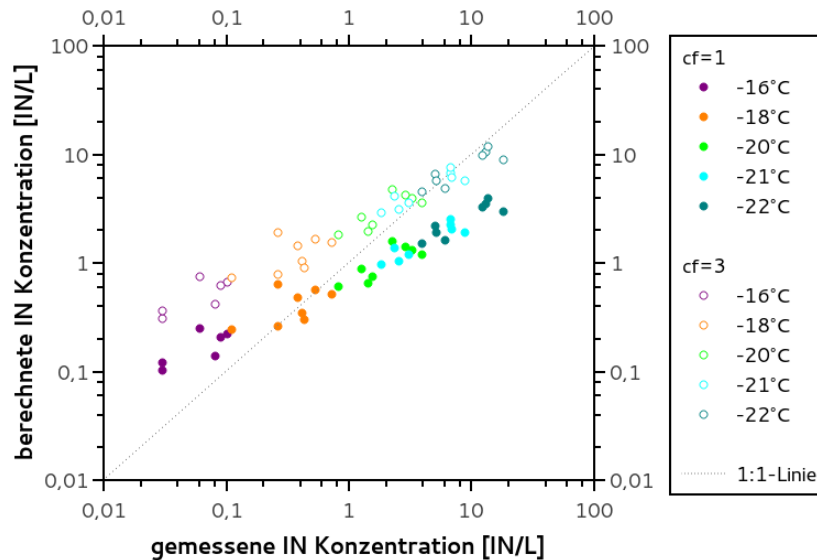


Abbildung 4.13.: Vergleich von Messergebnissen und Parametrisierung, Immersionsmessungen; Daten vom 16.04.15

verwendet. Abbildung 4.13 zeigt die Ergebnisse. Auch für die Immersionsmessungen kann ein signifikanter Zusammenhang festgestellt werden ($R=0,93$; $n=40$). Mit einem Kalibrationsfaktor von $cf = 1$ liegt der Großteil der gemessenen Konzentrationen über den berechneten. Bei niedrigeren Konzentrationen nähern sich die Datenpunkte der 1:1-Linie an, bei den niedrigen Messwerten von -16°C ist die gemessene Konzentration sogar niedriger als die erwartete. Dazu ist anzumerken, dass die Messfehler in diesem Bereich sehr hoch sind und teilweise über dem Messwert liegen. Bei -18°C macht der Messfehler etwa $2/3$ des Messwertes aus.

Mit einem Kalibrationsfaktor von $cf = 3$ verschieben sich die Datenpunkte in Richtung der berechneten Konzentration. Messdaten in den kälteren Temperaturbereichen werden gut durch die Parametrisierung wiedergegeben, während die Distanz in den wärmeren Bereichen größer wird.

Eine Ursache hierfür könnte neben der Größe der Messfehler auch die Staubbeladung sein. Es handelte sich nur um ein schwaches Staubereignis. Wäre die Staubbeladung höher, könnte dies die Steigung der Kurve erhöhen, da die Eiskeimkonzentration bei kalten Messbedingungen größer wäre. Zudem können auch biologische Partikel vorliegen, die die IN-Konzentration im warmen Temperaturbereich beeinflussen.

Es konnte jedoch sowohl für die Kondensationsgefriermessung mit den Siliziumscheiben als auch für die Immersionsgefriermessung, die anhand von Filterproben durchgeführt wurde, ein eindeutig signifikanter Zusammenhang mit der von DeMott u. a. [2015] publizierten Parametrisierung gefunden werden. Somit entsprechen die Messwerte dem aktuellen Stand der Forschung und das Messverfahren kann als vertrauenswürdig eingestuft werden.

In Abbildung 4.14 ist ein Vergleich der Messdaten vom 16.04.15 mit verschiedenen Parametrisierungen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Für die Parametrisierung von DeMott u. a. [2015] (Gl. 4.6) wurde $cf = 1$ und ein Mittelwert für $n_{a>0,5\mu\text{m}} = 7$ gewählt. Da die Parametrisierung von Niemand u. a. [2012] für Staub entwickelt wurde (Gl. 3.3), wurde für die Berechnung eine Oberfläche von $10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ verwendet. Dabei wird angenommen, dass es sich bei etwa der Hälfte der Partikel $>0,5 \mu\text{m}$ um Mineralstaub handelt. Die Parametrisierung von Phillips u. a. [2007] (Gl. 4.2 mit dem Faktor $\Psi = 0,06$) wurde für jede Temperatur bei 101% relativer Feuchte über Wasser berechnet.

Wie bereits diskutiert und aus den Abbildungen 4.13 und 4.12 ersichtlich, liegt die Parametrisierung von DeMott u. a. [2015] leicht oberhalb der Kondensationsmessungen und im

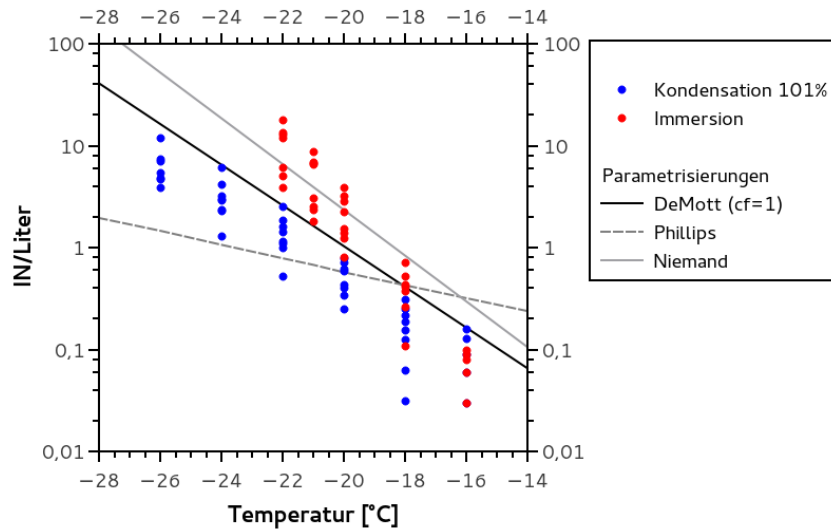


Abbildung 4.14.: Vergleich von Messergebnissen und Parametrisierungen von DeMott u. a. [2015], Phillips u. a. [2007] und Niemand u. a. [2012]; Daten vom 16.04.15

kalten Temperaturbereich unter den Immersiongefriermessungen. Die Parametrisierung für Immersionsgefrieren von Niemand u. a. [2012] stimmt im kalten Temperaturbereich gut mit den Immersionsgefriermessungen überein. Da die Berechnungen jedoch auf der Annahme beruhen, dass die Stauboberfläche durch etwa die Hälfte der Partikel $>0,5 \mu\text{m}$ gegeben ist, ein anderer Wert aber auch möglich sein könnte, ist die gute Übereinstimmung anhand weiterer Messungen zu überprüfen. Die Parametrisierung von Phillips u. a. [2007] liegt deutlich unter den Messwerten. Da es sich jedoch um eine Parametrisierung für allgemeine atmosphärische Messungen handelt, die unabhängig von Staubereignissen sind, ist auch dies als realistisch zu werten.

Auch der Vergleich mit weiteren Parametrisierungen zeigt, dass die Korrektur des FRIDGE Depositions- und Kondensationsmessverfahrens und die Erweiterung um den Immersionsmodus als vertrauenswürdig eingestuft werden können.

5. Fazit und Ausblick

Diese Arbeit diente in erster Linie der Verbesserung und Reevaluierung des Messverfahrens FRIDGE zur Bestimmung von Depositions- und Kondensationsgefrierkernen. Mittels optischer Experimente und der Analyse verschiedener Testsubstanzen konnte ein Messfehler ermittelt und behoben werden, der zuvor die Eiskeimkonzentration um mehr als eine Größenordnung überschätzen ließ. Die korrigierten Messdaten bestätigen einen Jahresgang der Eiskeimkonzentration in Zentraleuropa, der ein Maximum im Sommer und ein Minimum im Winter aufweist. Die Absolutwerte der IN Konzentration wurden durch die Korrektur deutlich herabgesetzt. Eine Ursache für diesen Jahresgang konnte nicht eindeutig festgestellt werden, jedoch scheint die Bodenfeuchte im betrachteten Temperatur- und Feuchtebereich von -18°C und 119% relativer Feuchte über Eis von Bedeutung zu sein. Anthropogenes Aerosol scheint eine hemmende Wirkung auf die Eiskeimkonzentration zu haben. Bei den genannten Messbedingungen ist der Einfluss von Staub unerheblich. Da die Bodenfeuchte bisher nur in sehr geringem Maße in Bezug auf Eiskeime beachtet wird, sollte dieser Aspekt weiter verfolgt und detaillierter betrachtet werden. Ebenso sollte der Einfluss von Luftmassen aus Südost (Frankfurt am Main) genauer untersucht werden, auch in Bezug auf weitere Temperaturen und Feuchten.

Die Korrektur des Messverfahrens wurde erfolgreich abgeschlossen. Die Eiskeimkonzentrationen liegen im Bereich anderer Messmethoden und werden als zuverlässig betrachtet. Um eine konkretere Aussage über die Einflüsse lokaler Parameter auf den Jahresgang der Eiskeimkonzentration zu finden, muss die Probenahme und -analyse verändert bzw. erweitert werden. Das für die Zeitreihe genutzte Sammelvolumen von 10 Litern ist zu gering, um statistisch relevante Anzahlen an Eiskeimen auf einer Probe bei -18°C zu finden. Eine Vergrößerung des Sammelvolumens ist unerlässlich, wenn weiterhin bei dieser oder einer ähnlich warmen Temperatur Aussagen getroffen werden sollen. Erste Änderungen wurden bereits eingeführt. Ein Volumen von 40 Litern ergibt aussagekräftigere Ergebnisse bei etwa -20°C und Feuchten nahe der Wassersättigung. Um bei Bedingungen wie etwa -12°C messen zu können, muss das Volumen weiter erhöht werden. Des Weiteren ist eine Erweiterung des

Temperaturbereichs, bei dem eine Probe gemessen wird, sinnvoll. Auch kalte Messbedingungen bis etwa -30°C können relevante Ergebnisse liefern, im besonderen in Bezug auf PM10 und Staub. Dies wurde ebenfalls bereits teilweise umgesetzt.

Die Ergebnisse der parallel zu den Immersionsproben gesammelten Wafer zeigen, dass eine Auswertung über Wassersättigung bei Außenluftproben im Vergleich zu den anderen Feuchten realistische Werte liefert. Eine Analyse bei diesen Bedingungen sollte somit ebenfalls in Zukunft mit aufgenommen werden. Weitere Tests in Bezug auf eine mögliche maximale Belegungsgrenze sollten durchgeführt werden.

Des Weiteren kann die Neueinführung des Tröpfchenimmersionsgefriermodus als Erfolg gewertet werden. Es ergeben sich realistische mit anderen Messverfahren vergleichbare Werte. Jedoch ist ein besonderes Augenmerk auf Kontaminationen zu werfen, die unbemerkt die Eiskeimkonzentrationen verfälschen können. Um kontaminationsbedingte Unsicherheiten zu verringern sollten möglichst zwei Proben parallel gesammelt und eine Hälfte eines Filters für erneute Analysen aufbewahrt werden.

Da der Auswertungsprozess relativ langwierig ist, sollte an einer Vereinfachung der Pipettierung gearbeitet werden. Eine von FRIDGE unabhängige Apparatur wäre für die Analysekapazitäten von Vorteil. Mögliche Kontaminationen, die durch die Auswertung einer Depositionsprobe hervorgerufen werden können, würden vermieden.

Die Zeitreihe am Taunusobservatorium sollte mit den genannten Modifikationen weitergeführt werden, um den Ursprung des Jahresgangs genauer feststellen zu können. Eine Erweiterung der Probenahme um den Immersionsmodus ist wünschenswert. So können Daten über einen dritten Gefriermodus ermittelt werden, der weitere Informationen über die Art der Eiskeime und die Unterschiede der Gefriermoden liefern kann. Ein umfangreicher vielfältiger Datensatz ist von Bedeutung für das Verständnis von Eiskeimen und für die Weiterentwicklung von Modellrechnungen für die Vorhersage des Eiskeimvorkommens und dessen Einfluss auf Wetter und Klima.

Literaturverzeichnis

- [DREAM] *DREAM Dust model.* – URL <http://www.bsc.es/earth-sciences/mineral-dust-forecast-system/bsc-dream8b-forecast/north-africa-europe-and-middle-ea-0>. – data and/or images from the BSC-DREAM8b (Dust REgional Atmospheric Model) model, operated by the Barcelona Supercomputing Center (<http://www.bsc.es/projects/earthscience/BSC-DREAM/>)
- [Wetter3] : *Wetter3.de.* – URL <http://www1.wetter3.de/>
- [AERONET] AERONET: *Aerosol Robotic Network: Aerosol Optical Depth.* – URL http://aeronet.gsfc.nasa.gov/cgi-bin/type_one_station_opera_v2_new?site=Mainz
- [Ardon-Dryer u. a. 2011] ARDON-DRYER, K. ; LEVIN, Z. ; LAWSON, P.: Characteristics of immersion freezing nuclei at the south pole station in Antarctica. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011), S. 4015–4024
- [Atkinson u. a. 2013] ATKINSON, J. D. ; MURRAY, B. J. ; T. WOODHOUSE, M. ; WHALE, T. F. ; BAUSTIAN, K. J. ; CARSLAW, K. S. ; DOBBIE, S. ; O’SULLIVAN, D. ; MALKIN, T. L.: The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds. In: *Nature* 498 (2013), S. 355–358
- [Augustin-Bauditz u. a. 2014] AUGUSTIN-BAUDITZ, S. ; WEX, H. ; KANTER, S. ; EBERT, M. ; NIEDERMEIER, D. ; STOLZ, F. ; PRAGER, A. ; STRATMANN, F.: The immersion mode ice nucleation behavior of mineral dusts: A comparison of different pure and surface modified dusts. In: *Geophysical Research Letters* 41 (2014), S. 7375–7382
- [Bigg u. a. 2015] BIGG, E. K. ; SOUBEYRAND, S. ; MORRIS, C. E.: Persistent after-effects of heavy rain on concentrations of ice nuclei and rainfall suggest a biogenic. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015), S. 2313–2326

- [von Blohn u. a. 2005] BLOHN, N. von ; MITRAA, S.K. ; DIEHL, K. ; BORRMANN, S.: The ice nucleating ability of pollen Part III: New laboratory studies in immersion and contact freezing modes including more pollen types. In: *Atmospheric Research* 78 (2005), S. 182–189
- [Bowdle u. a. 1985] BOWDLE, D. A. ; HOBBS, P. V. ; RADKE, L. F.: Particles in the lower troposphere over the High Plains of the United States. Part III: Ice Nuclei. In: *Journal of Climate and applied Meteorology* 24 (1985), S. 1370–1376
- [Broadley u. a. 2012] BROADLEY, S. L. ; MURRAY, B. J. ; HERBERT, R. J. ; ATKINSON, J. D. ; S.DOBIE ; MALKIN, T. L. ; CONDLIFFE, E. ; NEVE, L.: Immersion mode heterogeneous ice nucleation by an illite rich powder representative of atmospheric mineral dust. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), S. 287–307
- [Budke und Koop 2015] BUDKE, C. ; KOOP, T.: BINARY: an optical freezing array for assessing temperature and time dependence of heterogeneous ice nucleation. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 8 (2015), S. 689–703
- [Bundke u. a. 2008] BUNDKE, U. ; B.NILLIUS ; JAENICKE, R. ; WETTER, T. ; H.KLEIN ; H.BINGEMER: The Fast Ice Nucleus Chamber FINCH. In: *Atmospheric Research* 90 (2008), S. 180–186
- [Burrows u. a. 2013] BURROWS, S.M. ; HOOSE, C. ; PÖSCHL, U. ; LAWRENCE, M.G.: Ice nuclei in marine air: biopartic particles or dust? In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), S. 245–267
- [Böhringer u. a. 2014] BÖHRINGER, Joachim ; BÜHLER, Peter ; SCHLAICH, Patrick ; SINNER, Dominik: *x.media.press: Kompendium der Mediengestaltung: II. Medientechnik*. Springer Vieweg, Springer Science+Business Media, 2014
- [Choi u. a. 2010] CHOI, Y. ; LINDZEN, R.S. ; HO, C. ; KIM, J.: Space observations of cold-cloud phase change. In: *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America (PNAS)* 107 (2010), S. 11211–11216
- [Chou u. a. 2011] CHOU, C. ; STETZER, O. ; WEINGARTNER, E. ; JURÁNYI, Z. ; KANJI, Z. A. ; LOHMANN, U.: Ice nuclei properties within a Saharan Dust Event at the Jungfraujoch in the Swiss Alps. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011), S. 4725–4738

- [Connolly u. a. 2009] CONNOLLY, P. J. ; MÖHLER, O. ; FIELD, P. R. ; SAATHOFF, H. ; BURGESS, R. ; CHOULARTON, T. ; GALLAGHER, M.: Studies of heterogeneous freezing by three different desert dust samples. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 9 (2009), S. 2805–2824
- [Crawford u. a. 2011] CRAWFORD, I. ; MÖHLER, O. ; SCHNAITER, M. ; SAATHOFF, H. ; LIU, D. ; MCMEEKING, G. ; LINKE, C. ; FLYNN, M. ; BOWER, K. N. ; CONNOLLY, P. J. ; GALLAGHER, M. W. ; ; COE, H.: Studies of propane flame soot acting as heterogeneous ice nuclei in conjunction with single particle soot photometer measurements. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011), S. 9549–9561
- [Curtius und Bingemer 2009] CURTIUS, J. ; BINGEMER, H.: Wie in Wolken der Regen entsteht : Kristallisationskeime als Schlüssel. In: *Forschung Frankfurt* 3 (2009), S. 29–33
- [DeMott u. a. 2015] DEMOTT, P. J. ; PRENNI, A. J. ; MCMEEKING, G. R. ; SULLIVAN, R. C. ; PETTERS, M. D. ; TOBO, Y. ; NIEMAND, M. ; MÖHLER, O. ; SNIDER, J. R. ; WANG, Z. ; KREIDENWEIS, S. M.: Integrating laboratory and field data to quantify the immersion freezing ice nucleation activity of mineral dust particles. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015), S. 393–409
- [DeMott u. a. 2003a] DEMOTT, P.J. ; CZICZO, D.J. ; PRENNI, A.J. ; MURPHY, D.M. ; KREIDENWEIS, S.M. ; THOMSON, D.S. ; BORYS, R. ; ROGERS, D.C.: Measurements of the concentration and composition of nuclei for cirrus formation. In: *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America (PNAS)* 100 (2003), S. 14655–14660
- [DeMott u. a. 2010] DEMOTT, P.J. ; PRENNI, A.J. ; LIU, X. ; KREIDENWEIS, S.M. ; PETTERS, M.D. ; TWOHY, C.H. ; RICHARDSON, M.S. ; EIDHAMMER, T. ; ROGERS, D.C.: Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. In: *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America (PNAS)* 107 (2010), S. 11217–11222
- [DeMott u. a. 2003b] DEMOTT, P.J. ; SASSEN, K. ; POELLOT, M.R. ; BAUMGARDNER, D. ; ROGERS, D.C. ; BROOKS, S.D. ; PRENNI, A.J. ; KREIDENWEIS, S.M.: African dust aerosols as atmospheric ice nuclei. In: *Geophysical Research Letters* 30 (2003), S. ASC1–1–ASC1–4

- [Diehl u. a. 2002] DIEHL, K. ; MATTHIAS-MASER, S. ; JAENICKE, R. ; MITRA, S.K.: The ice nucleating ability of pollen: Part II. Laboratory studies in immersion and contact freezing modes. In: *Atmospheric Research* 61 (2002), S. 125–133
- [Diehl u. a. 2001] DIEHL, K. ; QUICK, C. ; MATTHIAS-MASER, S. ; MITRA, S.K. ; JAENICKE, R.: The ice nucleating ability of pollen Part I: Laboratory studies in deposition and condensation freezing modes. In: *Atmospheric Research* 58 (2001), S. 75–87
- [Emersic u. a. 2015] EMERSIC, C. ; CONOLLY, P.J. ; BOULT, S. ; CAMPANA, M. ; LI, Z.: Investigating the discrepancy between wet-suspension and dry-dispersion derived ice nucleation efficiency of mineral particles. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 15 (2015), S. 887–929
- [Field u. a. 2006] FIELD, P. R. ; MÖHLER, O. ; CONNOLLY, P. ; KRÄMER, M. ; COTTON, R. ; HEYMSFIELD, A. J. ; SAATHOFF, H. ; SCHNAITER, M.: Some ice nucleation characteristics of Asian and Saharan desert dust. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006), S. 2991–3006
- [Fletcher 1962] FLETCHER, N. H. ; PRESS, Cambridge U. (Hrsg.): *Physics of rain clouds*. N. H. Fletcher, 1962
- [Fornea u. a. 2009] FORNEA, A.P. ; BROOKS, S.D. ; DOOLEY, J.B. ; SAHA, A.: Heterogeneous freezing of ice on atmospheric aerosols containing ash, soot, and soil. In: *Journal of Geophysical Research* 114 (2009), S. D13201
- [Georgii 1959] GEORGII, H. W.: Ber. Deutsch. Wetter Dienst, U. S. Zone. 8 No 58 (1959)
- [GoogleEarth] GOOGLEEARTH: *Google Earth 2011 (v.6.1.0.4857 (beta))*. – URL earth.google.de
- [Gorbunov u. a. 2001] GORBUNOV, B. ; BAKLANOV, A. ; KAKUTKINA, N. ; WINDSOR, H. L. ; TOUMI, R.: Ice nucleation on soot particles. In: *Journal of Aerosol Science* 32 (2001), S. 199–215
- [Guillod u. a. 2015] GUILLOD, B.P. ; ORLOWSKY, B. ; MIRALLES, D.G. ; TEULING, A.J. ; SENEVIRATNE, S.I.: Reconciling spatial and temporal soil moisture effects on afternoon rainfall. In: *Nature Communications* 6 (2015), S. 6443

- [Hartmann u. a. 2011] HARTMANN, S. ; NIEDERMEIER, D. ; VOIGTLÄNDER, J. ; CLAUSS, T. ; SHAW, R. A. ; WEX, H. ; KISELEV, A. ; STRATMANN, F.: Homogeneous and heterogeneous ice nucleation at LACIS: operating principle and theoretical studies. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011), S. 1753–1767
- [Hiranuma u. a. 2015] HIRANUMA, N. ; AUGUSTIN-BAUDITZ, S. ; BINGEMER, H. ; BUDKE, C. ; CURTIUS, J. ; DANIELCZOK, A. ; DIEHL, K. ; DREISCHMEIER, K. ; EBERT, M. ; FRANK, F. ; HOFFMANN, N. ; KANDLER, K. ; KISELEV, A. ; KOOP, T. ; LEISNER, T. ; MÖHLER, O. ; NILLIUS, B. ; PECKHAUS, A. ; ROSE, D. ; WEINBRUCH, S. ; WEX, H. ; BOOSE, Y. ; DEMOTT, P. J. ; HADER, J. D. ; HILL, T. C. J. ; KANJI, Z. A. ; KULKARNI, G. ; LEVIN, E. J. T. ; MCCLUSKEY, C. S. ; MURAKAMI, M. ; MURRAY, B. J. ; NIEDERMEIER, D. ; PETTERS, M. D. ; OSULLIVAN, D. ; SAITO, A. ; SCHILL, G. P. ; TAJIRI, T. ; TOLBERT, M. A. ; WELTI, A. ; WHALE, T. F. ; WRIGHT, T. P. ; YAMASHITA, K.: A comprehensive laboratory study on the immersion freezing behavior of illite NX particles: a comparison of 17 ice nucleation measurement techniques. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015), S. 1–30
- [HLUG] HLUG: *Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie; Station Kleiner Feldberg*. – URL <http://www.hlug.de/?id=7122&station=675>
- [Hoose u. a. 2010] HOOSE, C. ; KRISTJANSSON, J.E. ; CHEN, J.-P. ; HAZRA, A.: A Classical-Theory-Based Parameterization of Heterogeneous Ice Nucleation by Mineral Dust, Soot, and Biological Particles in a Global Climate Model. In: *Journal of the Atmospheric Science* 67 (2010), S. 2483–2503
- [Hoose und Möhler 2012] HOOSE, C. ; MÖHLER, O.: Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), S. 9817–9854
- [Huffman u. a. 2013] HUFFMAN, J. A. ; PRENNI, A. J. ; DEMOTT, P. J. ; PÖHLKER, C. ; MASON, R. H. ; ROBINSON, N. H. ; FRÖHLICH-NOWOISKY, J. ; TOBO, Y. ; DESPRÉS, V. R. ; GARCIA, E. ; GOCHIS, D. J. ; HARRIS, E. ; MÜLLER-GERMANN, I. ; RUZENE, C. ; SCHMER, B. ; SINHA, B. ; DAY, D. A. ; ANDREAE, M. O. ; JIMENEZ, J. L. ; GALLAGHER, M. ; KREIDENWEIS, S. M. ; BERTRAM, A. K. ; PÖSCHL, U.: High concentrations of biological aerosol particles and ice nuclei during and after rain. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), S. 6151–6146

- [HYSPLIT] HYSPLIT: NOAA National Oceanic and Atmospheric Administration, Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model. – URL <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- [IPCC 2014] IPCC: AR5: Climate Change: The Scientific Basis / Intergovernmental Panel on Climate Change. 2014. – Forschungsbericht
- [Kamphus u. a. 2010] KAMPHUS, M. ; ETTNER-MAHL, M. ; KLIMACH, T. ; DREWNICK, F. ; KELLER, L. ; CZICZO, D. J. ; MERTES, S. ; BORRMANN, S. ; CURTIUS, J.: Chemical composition of ambient aerosol, ice residues and cloud droplet residues in mixed-phase clouds: single particle analysis during the Cloud and Aerosol Characterization Experiment (CLACE 6). In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), S. 8077–8095
- [Kanji u. a. 2008] KANJI, Z. A. ; FLOREA, O. ; ABBATT, J. A. P.: Ice formation via deposition nucleation on mineral dust and organics: dependence of onset relative humidity on total particulate surface area. In: *Environmental Research Letters* 3 (2008), S. 025004
- [Klein u. a. 2010a] KLEIN, H. ; HAUNOLD, W. ; BUNDKE, U. ; NILLIUS, B. ; WETTER, T. ; SCHALLENBERG, S. ; BINGEMER, H.: A new method for sampling of atmospheric ice nuclei with subsequent analysis in a static diffusion chamber. In: *Atmospheric Research* 96 (2010), S. 218–224
- [Klein u. a. 2010b] KLEIN, H. ; NICKOVIC, S. ; HAUNOLD, W. ; BUNDKE, U. ; NILLIUS, B. ; EBERT, M. ; WEINBRUCH, S. ; SCHUETZ, L. ; LEVIN, Z. ; BARRIE, L. A. ; BINGEMER, H.: Saharan dust and Ice Nuclei over Central Europe. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), S. 10211–10221
- [Klein 2010] KLEIN, Holger: *Variabilität der Eiskeimkonzentration über Zentraleuropa*, Goethe Universität Frankfurt, Dissertation, 2010
- [Knopf und Lopez 2009] KNOPF, D. A. ; LOPEZ, M. D.: Homogeneous ice freezing temperatures and ice nucleation rates of aqueous ammonium sulfate and aqueous levoglucosan particles for relevant atmospheric conditions. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), S. 8056–8068
- [Levin und Cotton 2009] LEVIN, Z. ; COTTON, W.R. ; LEVIN, Z. (Hrsg.) ; COTTON, W.R. (Hrsg.): *Aerosol Pollution Impact on Precipitation: A Scientific Review*. Springer Science+Business, 2009

- [Liu u. a. 2009] LIU, Y. Y. ; MCCABE, M. F. ; EVANS, J. P. ; DIJK, A. I. J. M. van ; JEU, R. A. M. de ; 5, H. S.: Comparison of soil moisture in GLDAS model simulations and satellite observations over the Murray Darling Basin. In: *Modelling and Simulation Society of Australia and New Zealand and International Association for Mathematics and Computers in Simulation*, 2009
- [Lohmann 2002] LOHMANN, U.: Possible Aerosol Effects on Ice Clouds via Contact Nucleation. In: *Journal of the Atmospheric Science* 59 (2002), S. 647–656
- [López und Ávila 2013] LÓPEZ, M. L. ; ÁVILA, E. E.: Measurements of natural deposition ice nuclei in Córdoba, Argentina. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), S. 3111–3119
- [Lüönd u. a. 2010] LÜÖND, F. ; STETZER, O. ; WELTI, A. ; LOHMANN, U.: Experimental study on the ice nucleation ability of size[U+2010]selected kaolinite particles in the immersion mode. In: *Journal of Geophysical Research* 115 (2010), S. D14201
- [Meyers u. a. 1992] MEYERS, M. P. ; DEMOTT, P.J. ; COTTON, W.R.: New Primary Ice-Nucleation Parameterizations in an Explicit Cloud Model. In: *Journal of Applied Meteorology* 31 (1992), S. 708–721
- [Ming und Russel 2001] MING, Y. ; RUSSEL, L.M.: Predicted hygroscopic growth of sea salt aerosol. In: *Journal of Geophysical Research* 106 (2001), S. 28259–28274
- [Moulin u. a. 1998] MOULIN, C. ; LAMBERT, C. E. ; DAYAN, U. ; MASSON, V. ; RAMONET, M. ; BOUSQUET, P. ; LEGRAND, M. ; BALKANSKI, Y. J. ; GUELLE, W. ; BERGAMETTI, B. ; DULAC, F.: Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. In: *Journal of Geophysical Research* 103 (1998), S. 13137–13144
- [Murray u. a. 2010] MURRAY, B. J. ; BROADLEY, S. L. ; WILSON, T. W. ; BULL, S. J. ; WILLS, R. H. ; CHRISTENSON, H. K. ; MURRAY, E. J.: Kinetics of the homogeneous freezing of water. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), S. 10380–10387
- [Murray u. a. 2012] MURRAY, B. J. ; WILSON, T. W. ; BROADLEY, S. L. ; WILLS, R. H.: Heterogeneous freezing of water droplets containing kaolinite and montmorillonite particles. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 10 (2012), S. 9695–9729

- [Möhler u. a. 2008] MÖHLER, O. ; BENZ, S. ; SAATHOFF, H. ; SCHNAITER, M. ; WAGNER, R. ; SCHNEIDER, J. ; WALTER, S. ; EBERT, V. ; WAGNER, S.: The effect of organic coating on the heterogeneous ice nucleation efficiency of mineral dust aerosols. In: *Environmental Research Letters* 3 (2008), S. 025007
- [Möhler u. a. 2007] MÖHLER, O. ; DEMOTT, P. J. ; VALI, G. ; ; LEVIN, Z.: Microbiology and atmospheric processes: the role of biological particles in cloud physics. In: *Biogeosciences* 4 (2007), S. 1059–1071
- [Möhler u. a. 2006] MÖHLER, O. ; FIELD, P. R. ; CONNOLLY, P. ; BENZ, S. ; SAATHOFF, H. ; SCHNAITER, M. ; WAGNER, R. ; COTTON, R. ; KRAMER, M. ; MANGOLD, A. ; HEYMSFIELD, A. J.: Efficiency of the deposition mode ice nucleation on mineral dust particles. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006), S. 3007–3021
- [NASA a] NASA: *Average Layer Soil Moisture*. – URL http://disc.gsfc.nasa.gov/hydrology/data-holdings/parameters/average_layer_soil_moisture_hsb.shtml
- [NASA b] NASA: *Climate Science Investigations (CSI): Global wind patterns*. – URL <http://www.ces.fau.edu/nasa/content/resources/global-wind-patterns.php>
- [Niedermeier u. a. 2010] NIEDERMEIER, D. ; HARTMANN, S. ; SHAW, R. A. ; COVERT, D. ; MENTEL, T. F. ; SCHNEIDER, J. ; POULAIN, L. ; REITZ, P. ; SPINDLER, C. ; CLAUSS, T. ; KISELEV, A. ; HALLBAUER, E. ; WEX, H. ; MILDENBERGER, K. ; STRATMANN, F.: Heterogeneous freezing of droplets with immersed mineral dust particles – measurements and parameterization. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), S. 3601–3614
- [Niemand u. a. 2012] NIEMAND, M. ; MÖHLER, O. ; VOGEL, B. ; VOGEL, H. ; HOOSE, C. ; CONNOLLY, P. ; KLEIN, H. ; BINGEMER, H. ; DEMOTT, P. ; SKROTZKI, J. ; LEISNER, T.: A Particle-Surface-Area-Based Parameterization of Immersion Freezing on Desert Dust Particles. In: *Journal of the Atmospheric Science* 69 (2012), S. 3077–3092
- [NOAA] NOAA: *National Oceanic and Atmospheric Administration, Teleconnections*. – URL <http://www.ncdc.noaa.gov/teleconnections/>
- [Patade u. a. 2014] PATADE, S. ; NAGARE, B. ; WAGHA, S. ; MAHESKUMAR, R.S. ; PRABHA, T.V. ; KUMAR, P.P.: Deposition ice nuclei observations over the Indian region during CAIPEEX. In: *Atmospheric Research* 149 (2014), S. 300–314

- [Phillips u. a. 2007] PHILLIPS, V. ; DONNER, L. J. ; GARNER, S. T.: Nucleation Processes in Deep Convection Simulated by a Cloud-System-Resolving Model with Double-Moment Bulk Microphysics. In: *Journal of the Atmospheric Science* 64 (2007), S. 738–761
- [Pratt u. a. 2009] PRATT, K.A. ; DEMOTT, P.J. ; FRENCH, J.R. ; WANG, Z. ; WESTPHAL, D.L. ; HEYMSFIELD, A.J. ; TWOHY, C.H. ; PRENNI, A.J. ; PRATHER, K.A.: In situ detection of biological particles in cloud ice-crystals. In: *Nature Geoscience* 2 (2009), S. 398–401
- [Prenni u. a. 2007] PRENNI, A.J. ; HARRINGTON, J.Y. ; M.TJERNSTRÖM ; DEMOTT, P.J. ; AVRAMOV, A. ; LONG, C.N. ; KREIDENWEIS, S.M. ; OLSSON, P.Q. ; J.VERLINDE: Can Ice-Nucleating Aerosols affect arctic seasonal climate? In: *Bulletin of the American Meteorological Society BAMS* 88 (2007), S. 541–550
- [Prenni u. a. 2009] PRENNI, A.J. ; PETTERS, M.D. ; KREIDENWEIS, S.M. ; HEALD, C.L. ; MARTIN, S.T. ; ARTAXO, P. ; GARLAND, R.M. ; A.G.WOLLNY ; PÖSCHL, U.: Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin. In: *Nature Geoscience* 2 (2009), S. 402–405
- [Pruppacher und Klett 1997] PRUPPACHER, Hans R. ; KLETT, James D.: *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer Academic Publishers, 1997
- [Pummer u. a. 2012] PUMMER, B. G. ; BAUER, H. ; BERNARDI, J. ; BLEICHER, S. ; GROTHE, H.: Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), S. 2541–2550
- [Quass u. a. 2007] QUASS, U. ; JOHN, A. ; KUHLBUSCH, T.: Quellenzuordnung für Feinstaub in Hessen: Frankfurt/Main und Kleiner Feldberg. In: *Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), Auftraggeber: Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz LP 41/2007* (2007)
- [Richardson u. a. 2007] RICHARDSON, M.S. ; DEMOTT, P.J. ; KREIDENWEIS, S.M. ; CZICZO, D.J. ; DUNLEA, E.J. ; JIMENEZ, J.L. ; THOMSON, D.S. ; ASHBAUGH, L.L. ; BORYS, R.D. ; WESTPHAL, D.L. ; CASUCCIO, G.S. ; LERSCH, T.L.: Measurements of heterogeneous ice nuclei in the western United States in springtime and their relation to aerosol characteristics. In: *Journal of Geophysical Research* 112 (2007), S. D02209
- [Seinfeld und Pandis 2006] SEINFELD, J.H. ; PANDIS, S.N.: *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change, 2nd ed.* John Wiley & Sons, Inc., 2006

- [Spurny 1999] SPURNY, Kvetoslav R. ; SPURNY, Kvetoslav R. (Hrsg.): *Analytical Chemistry of Aerosols: Science and Technology*. CRC Press, 1999
- [Stetzer u. a. 2008] STETZER, O. ; BASCHEK, B. ; LÜÖND, F. ; LOHMANN, U.: The Zurich Ice Nucleation Chamber (ZINC)-A New Instrument to Investigate Atmospheric Ice Formation. In: *Aerosol Science and Technology* 42 (2008), S. 64–74
- [Stith u. a. 2009] STITH, J. L. ; RAMANATHAN, V. ; COOPER, W. A. ; ROBERTS, G. C. ; DEMOTT, P. J. ; CARMICHAEL, G. ; HATCH, C. D. ; ADHIKARY, B. ; TWOHY, C. H. ; ROGERS, D. C. ; BAUMGARDNER, D. ; PRENNI, A. J. ; CAMPOS, T. ; GAO, RuShan ; ANDERSON, J. ; FENG, Y.: An overview of aircraft observations from the Pacific Dust Experiment campaign. In: *Journal of Geophysical Research* 114 (2009), S. D05207
- [Sullivan u. a. 2010] SULLIVAN, R. C. ; PETTERS, M. D. ; DEMOTT1, P. J. ; KREIDENWEIS, S. M. ; WEX, H. ; NIEDERMEIER, D. ; T. CLAUSS, S. H. adn ; STRATMANN, F. ; REITZ, P. ; SCHNEIDER, J. ; SIERAU, B.: Irreversible loss of ice nucleation active sites in mineral dust particles caused by sulphuric acid condensation. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), S. 11471–11487
- [Szyrmer und Zawadzki 1997] SZYRMER, W. ; ZAWADZKI, I.: Biogenic and anthropogenic sources of ice-forming nuclei: A review. In: *Bulletin of the American Meteorological Society BAMS* 78 (1997), S. 209–228
- [Tajiri u. a. 2013] TAJIRI, T. ; YAMASHITA, K. ; MURAKAMI, M. ; ORIKASA, N. ; SAITO, A. ; KUSUNOKI, K. ; LILIE, L.: A Novel Adiabatic-Expansion-Type Cloud Simulation Chamber. In: *Journal of the Meteorological Society of Japan* 91 (2013), S. 687–704
- [Vali 2004] VALI, G.: *Ice Observations, 1949-2004, Part 1 - Historical*. 2004. – Ice Initiation Workshop
- [Vali und Stansbury 1966] VALI, G. ; STANSBURY, E. J.: Time-dependet characteristics of the heterogeneous nucleation of ice. In: *Canadian Journal of Physics* 44 (1966), S. 477–502
- [Wex u. a. 2015] WEX, H. ; AUGUSTIN-BAUDITZ, S. ; BOOSE, Y. ; BUDKE, C. ; CURTIUS, J. ; DIEHL, K. ; DREYER, A. ; FRANK, F. ; HARTMANN, S. ; HIRANUMA, N. ; JANTSCH, E. ; KANJI, Z. A. ; KISELEV, A. ; KOOP, T. ; MÖHLER, O. ; NIEDERMEIER, D. ; NILLIUS, B. ; RÖSCH, M. ; ROSE, D. ; SCHMIDT, C. ; STEINKE, I. ; STRATMANN, F.:

- Intercomparing different devices for the investigation of ice nucleating particles using Snomax as test substance. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015), S. 1463–1485
- [Wex u. a. 2014] WEX, H. ; DEMOTT, P. J. ; TOBO, Y. ; HARTMANN, S. ; RÖSCH, M. ; CLAUSS, T. ; TOMSCHE, L. ; NIEDERMEIER, D. ; STRATMANN, F.: Kaolinite particles as ice nuclei: learning from the use of different kaolinite samples and different coatings. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (2014), S. 5529–5546
- [Wex u. a. 2008] WEX, H. ; STRATMANN, F. ; HENNIG, T. ; HARTMANN, S. ; NIEDERMEIER, D. ; NILSSON, E. ; OCSKAY, R. ; ROSE, D. ; SALMA, I. ; ZIESE, M.: Connecting hygroscopic growth at high humidities to cloud activation for different particle types. In: *Environmental Research Letters* 3 (2008), S. 035004
- [Wilson u. a. 2015] WILSON, T. W. ; LADINO, L. A. ; ALPERT, P. A. ; BRECKELS, M. N. ; BROOKS, I. M. ; BROWSE, J. ; BURROWS, S. M. ; CARSLAW, K. S. ; HUFFMAN, J. A. ; JUDD, C. ; KILTHAU, W. P. ; MASON, R. H. ; MCFIGGANS, G. ; MILLER, L. A. ; NÁJERA, J. J. ; POLISHCHUK, E. ; RAE, S. ; SCHILLER, C. L. ; SI, M. ; TEMPRADO, J. V. ; WHALE, T. F. ; S.WONG, J. P. ; WURL, O. ; YAKOBI-HANCOCK, J. D. ; ABBATT, J. P. D. ; ALLER, J. Y. ; BERTRAM, A. K. ; KNOPF, D. A. ; MURRAY, B. J.: A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. In: *Nature* 525 (2015), S. 234–251
- [Wise u. a. 2012] WISE, M.E. ; BAUSTIAN, K.J. ; KOOP, T. ; FREEDMAN, M.A. ; JENSEN, E.J. ; TOLBERT, M.A.: Depositional ice nucleation onto crystalline hydrated NaCl particles: a new mechanism for ice formation in the troposphere. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), S. 1121–1134
- [Wu u. a. 2015] WU, C. ; PULLINEN, I. ; ANDRES, S. ; CARRIERO, G. ; FARES, S. ; GOLDBACH, H. ; HACKER, L. ; KASAL, T. ; KIENDLER-SCHARR, A. ; KLEIST, E. ; PAOLETTI, E. ; WAHNER, A. ; WILDT, J. ; MENTEL, T.F.: Impacts of soil moisture on de novo monoterpene emissions from European beech, Holm oak, Scots pine, and Norway spruce. In: *Biogeosciences* 12 (2015), S. 177–191
- [Yakobi-Hancock u. a. 2013] YAKOBI-HANCOCK, J. D. ; LADINO, L. A. ; ABBATT, J. P. D.: Feldspar minerals as efficient deposition ice nuclei. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), S. 11175–11185

A. Anhang

A.1. Abkürzungsverzeichnis

Tabelle A.1.: Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung	Erläuterung
AERONET	Aerosol Robotic Network	Sonnenphotometer-Netzwerk der NASA
AgI	Silberiodid	
AIDA	Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere	Wolkenkammer des KIT Karlsruhe
AMO	Atlantik Multidekadische Oszillation	
AOD	Aerosol Optische Dicke	Maß für Staubvorkommen in der Atmosphäre
APS	Aerosol Particle Sizer	Partikelmessgerät zur Aufnahme von Aerosolgrößenverteilungen
ATD	Arizona Test Dust	Teststaub für Labormessungen
BINARY	Bielefeld Ice Nucleation Array	Cold Stage zur Tröpfchenimmersionsgefriermessung
CCN	Cloud Condensation Nuclei	Wolkenkondensationskeim
CFDC	Continuous Flow Diffusion Chamber	Eiskeimzähler, u.a. genutzt von DeMott
DFG	Deutsche Forschungsgesellschaft	
DREAM	Dust Regional Atmospheric Model	Staubmodell
DWD	Deutscher Wetterdienst	
EAC	Electrostatic Aerosol Collector	Aerosolsammler für FRIDGE Proben

ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope	Rasterelektronenmikroskop
ETH	Eidgenössische Technische Hoch- schule Zürich	
FIN-2	Fifth International Ice Nucleation Workshop	Internationale Vergleichsmess- kampagne für Eiskeimzähler am KIT
FINCH	Fast Ice Nucleus Chamber	Eiskeimzähler der Uni Frankfurt
FRIDGE	Frankfurt Ice Deposition Freezing Experiment	Eiskeimzähler der Uni Frankfurt
GLDAS	Global Land Data Assimilation System	Daten Assimilationssystem der NASA für die Erdoberfläche
HLUG	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	
HYSPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangi- an Integrated Trajectory	System zur Berechnung von Tra- jektorien
IAU	Institut für Atmosphäre und Um- welt	der Goethe Universität Frankfurt
IMCA	Immersion Mode Cooling Cham- ber	Kammer der ETH Zürich, um tro- ckene Partikel zu Tröpfchen zu aktivieren
IMK	Institut für Meteorologie und Kli- maforschung	des KIT
IN	Ice Nuclei	Eiskeim
INP	Ice Nucleating Particle	Eiskeim
INUIT	Ice Nuclei Research Unit	DFG Forschergruppe
KIT	Karlsruher Institut für Technolo- gie	
MFC	Mass Flow Controller	Instrument zur Gasflussregelung
NaCl	Natriumchlorid	Salz
NAO	Nord Atlantik Oszillation	
NASA	National Aeronautics and Space Administration	Nationale Luft- und Raumfahrt- behörde

NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration	
OPS	Optical Particle Sizer	Optischer Partikelzähler zur Ermittlung der Aerosolgrößenverteilung
PINC	Portable Ice Nuclei Chamber	Eiskeimzähler der ETH Zürich
PM10	Particulate Matter	Feinstaub bis zu einem aerodynamischen Durchmesser von 10 μm
TO	Taunus Observatorium	Messstation am Kleinen Feldberg Taunus
ZINC	Zurich Ice Nuclei Chamber	Eiskeimzähler der ETH Zürich

A.2. Korrelationsanalysen der reevaluierten Zeitreihendaten

Tabelle A.2.: Korrelationskoeffizienten sowie t-Werte zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und PM10

	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Einzelwerte	-0,009	1712	-
Einzelwerte ohne Null	0,001	665	-
DJF	-0,284	13	-
MAM	-0,152	13	-
JJA	-0,281	12	-
SON	0,308	12	-
Monatsmittelwerte	0,083	50	-
Monatsmittelwerte über Jahre gemittelt	0,292	12	-
Einzelwerte Monatsweise			
Jan	0,036	153	-
Feb	-0,087	135	-
Mrz	-0,067	148	-
Apr	0,008	165	-
Mai	-0,041	193	-
Jun	-0,186	131	0,05
Jul	-0,057	125	-
Aug	-0,053	130	-
Sep	-0,053	120	-
Okt	0,215	133	0,05
Nov	0,008	127	-
Dez	-0,006	152	-
Einzelwerte Monatsweise ohne Null			
Jan	0,264	28	-
Feb	-0,135	30	-
Mrz	-0,137	49	-
Apr	0,008	68	-
Mai	-0,020	92	-

Tab. A.2 Fortsetzung	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Jun	-0,190	66	-
Jul	-0,157	57	-
Aug	0,014	73	-
Sep	-0,146	50	-
Okt	0,206	62	-
Nov	0,077	45	-
Dez	0,073	45	-

Tabelle A.3.: Korrelationskoeffizienten zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und Aerosol optischer Dicke

	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Einzelwerte	0,025	707	-
Einzelwerte ohne Null	0,054	333	-
Monatsmittelwerte	-0,053	61	-
Einzelwerte Monatsweise			
Jan	0,156	33	-
Feb	-0,259	17	-
Mrz	0,216	22	-
Apr	0,049	57	-
Mai	0,198	98	-
Jun	-0,058	93	-
Jul	-0,104	97	-
Aug	-0,049	94	-
Sep	0,107	74	-
Okt	-0,105	53	-
Nov	-0,236	35	-
Dez	0,157	34	-
Einzelwerte Monatsweise ohne Null			
Jan	0,010	9	-
Feb	-0,508	5	-
Mrz	0,137	12	-
Apr	0,154	24	-

Tab. A.3 Fortsetzung	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Mai	0,226	41	-
Jun	0,038	49	-
Jul	-0,193	53	-
Aug	-0,022	50	-
Sep	0,149	34	-
Okt	-0,125	33	-
Nov	-0,198	12	-
Dez	0,169	11	-

Tabelle A.4.: Korrelationskoeffizienten zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und Bodenfeuchte, NOAH

	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Einzelwerte	-0,064	2246	0,01
Einzelwerte ohne Null	0,027	820	-
Monatsmittelwerte	-0,340	71	0,01
Monatsmittelwerte über Jahre gemittelt	-0,807	12	0,01
Einzelwerte Monatsweise			
Jan	0,080	184	-
Feb	0,010	163	-
Mrz	0,115	172	-
Apr	0,214	192	0,01
Mai	0,155	245	0,05
Jun	0,115	186	-
Jul	-0,047	186	-
Aug	0,135	188	-
Sep	0,098	178	-
Okt	0,131	193	-
Nov	-0,075	189	-
Dez	-0,258	188	0,01

Tab. A.4 Fortsetzung	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Einzelwerte Monatsweise ohne Null			
Jan	0,397	36	0,05
Feb	0,121	33	-
Mrz	0,068	55	-
Apr	0,281	71	0,05
Mai	0,231	107	0,05
Jun	0,197	92	-
Jul	0,012	93	-
Aug	0,090	105	-
Sep	0,038	72	-
Okt	0,176	81	-
Nov	-0,163	47	-
Dez	0,028	46	-

Tabelle A.5.: Korrelationskoeffizienten zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und Bodenfeuchte, NOAH, Part2

	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Monatsmittelwerte, Jahresabhängig			
Jan	-0,067	6	-
Feb	0,011	6	-
Mrz	0,866	5	0,05
Apr	0,512	6	-
Mai	0,562	7	-
Jun	0,171	6	-
Jul	-0,758	6	-
Aug	-0,144	6	-
Sep	0,137	6	-
Okt	0,378	6	-
Nov	-0,363	6	-
Dez	-0,323	5	-

Tab. A.5 Fortsetzung

	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Monatsmittelwerte in Jahreszeiten aufgegliedert, Jahresabhängig			
DJF	-0,031	17	-
MAM	0,499	18	0,05
JJA	-0,266	18	-
SON	-0,268	18	-

Tabelle A.6.: Korrelationskoeffizienten zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und Bodenfeuchte, CLM

	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Einzelwerte	0,054	2264	0,05
Einzelwerte ohne Null	0,024	839	-
Monatsmittelwerte	-0,274	71	0,05
Monatsmittelwerte über Jahre gemittelt	-0,777	12	0,01
Einzelwerte Monatsweise			
Jan	-0,131	184	-
Feb	0,019	163	-
Mrz	-0,068	172	-
Apr	0,178	192	0,05
Mai	0,140	245	0,05
Jun	0,096	186	-
Jul	0,029	186	-
Aug	0,140	188	-
Sep	0,027	178	-
Okt	0,126	193	-
Nov	-0,002	189	-
Dez	-0,103	188	-
Einzelwerte Monatsweise ohne Null			
Jan	-0,226	36	-
Feb	0,249	33	-
Mrz	-0,132	55	-
Apr	0,267	71	0,05

Tab. A.6 Fortsetzung	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Mai	0,137	108	-
Jun	0,117	92	-
Jul	0,079	93	-
Aug	0,097	105	-
Sep	-0,035	72	-
Okt	0,181	81	-
Nov	-0,062	47	-
Dez	0,095	46	-

Tabelle A.7.: Korrelationskoeffizienten zwischen IN-Konzentration der TO Zeitreihe und Bodenfeuchte, CLM, Part2

	Korrelationskoeffizient	n	Signifikanzniveau α
Monatsmittelwerte, Jahresabhängig			
Jan	-0,593	6	-
Feb	0,783	6	0,05
Mrz	0,169	5	-
Apr	0,504	6	-
Mai	0,386	7	-
Jun	0,010	6	-
Jul	-0,724	6	-
Aug	-0,034	6	-
Sep	0,020	6	-
Okt	0,628	6	-
Nov	-0,688	6	-
Dez	-0,602	5	-
Monatsmittelwerte in Jahreszeiten aufgegliedert, Jahresabhängig			
DJF	0,165	17	-
MAM	0,331	18	-
JJA	-0,155	18	-
SON	-0,206	18	-

A.3. Abbildungen zu Immersions-, Kondensations- und Depositionsmessungen am TO

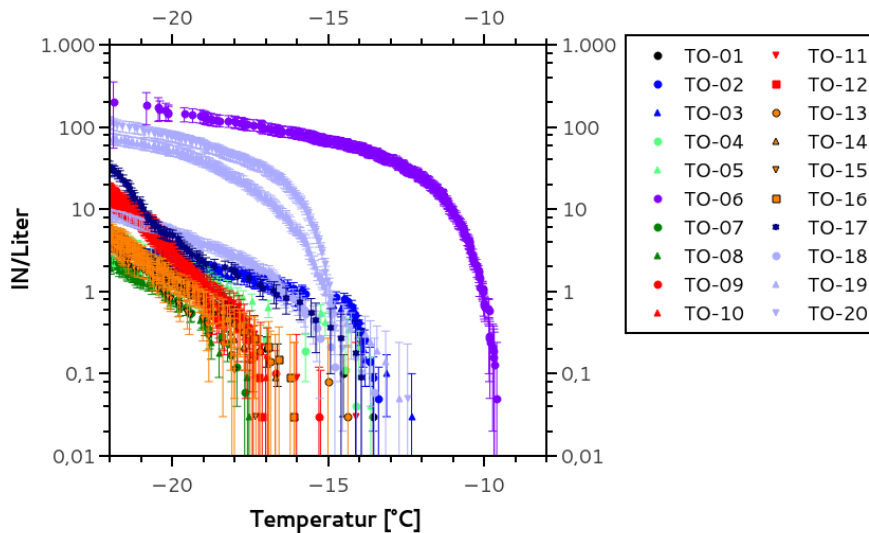


Abbildung A.1.: Alle am TO genommenen Immersionsproben

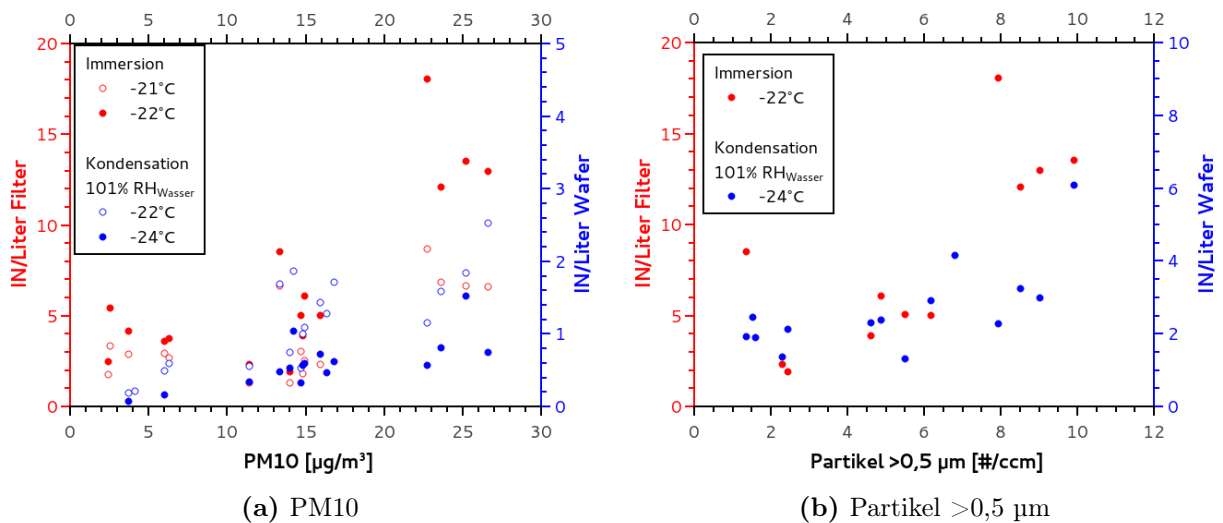


Abbildung A.2.: Scatterplots signifikanter Korrelationen zwischen: (a) PM10 und der Eiskeimkonzentration der Immersionsproben (rot) und der Kondensationsmessungen bei 101% relativer Feuchte über Wasser; (b) Partikel >0,5 µm und der Eiskeimkonzentration der Immersionsproben (rot) und der Kondensationsmessungen bei 101% relativer Feuchte über Wasser

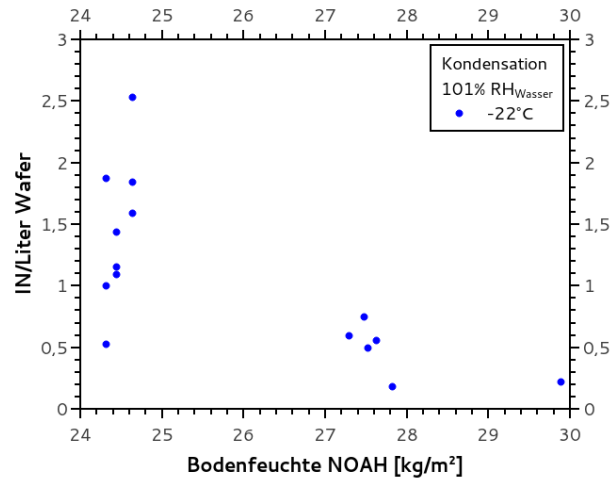


Abbildung A.3.: Scatterplot signifikanter Korrelation zwischen Kondensationsmessungen bei 101% relativer Feuchte über Wasser und der Bodenfeuchte (NOAH)

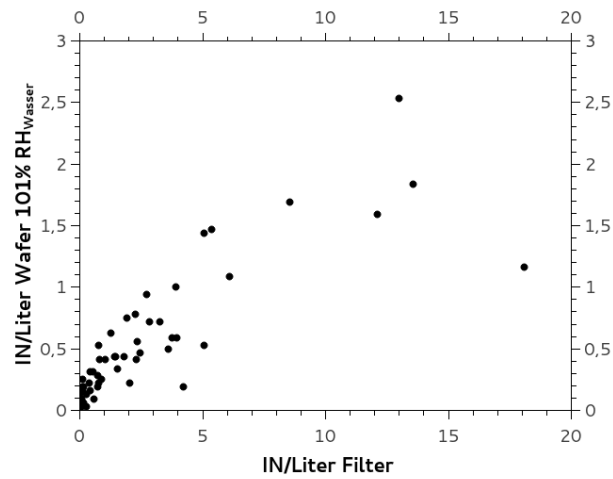


Abbildung A.4.: Scatterplot signifikanter Korrelation zwischen Immersions- und Kondensationsmessungen bei 101% relativer Feuchte über Wasser, temperaturunabhängige Analyse