

**Eisnukleation von Aerosolen:
Laborexperimente und
Messung im Feld**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Geowissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Daniel Weber
aus Marburg

Frankfurt am Main, 2019

D 30

Vom Fachbereich Geowissenschaften der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:

Prof. Dr. Georg Rümpker

Gutachter:

Prof. Dr. Joachim Curtius

Prof. Dr. Martin Ebert

Datum der Disputation:

Kurzfassung

Das Wissen über die Wolkenmikrophysik und die Wechselwirkung zwischen Niederschlag und Aerosol ist ein wichtiger Baustein zur Optimierung von Klima- und Wettermodellen. Ein Großteil des Niederschlags in den mittleren Breiten fällt aus Mischphasenwolken, die aus unterkühlten Tröpfchen und Eisparkeln bestehen. Die Eisparkel bilden sich an speziellen Aerosolpartikeln, die als Eiskeime (INP) wirken können. Die Wahrscheinlichkeit eines Aerosols als Eiskeim zu wirken, nimmt mit abnehmender Temperatur und steigender Wassersättigung zu. Mineralstaubpartikel sind die häufigsten Eiskeime, die ab Temperaturen $\leq -15^{\circ}\text{C}$ aktiv sind, biologische Partikel wirken schon bei wärmeren Bedingungen. Große Wissenslücken bestehen noch bei der globalen Konzentration von Eiskeimen, inklusive deren geographischer und jahreszeitlicher Variabilität.

Im Zentrum der Experimente, die für diese Arbeit durchgeführt wurden, steht der Eiskeimzähler FRIDGE (Frankfurt Ice Deposition Freezing Experiment). Je nach Aufbau und Anwendung des Instruments werden zwei verschiedene Ansätze zur Aktivierung von Eiskeimen verfolgt. Die ursprüngliche und namensgebende Methode in Form einer Vakuum-Diffusionskammer wurde zur Untersuchung von Eiskernung via Depositionsgefrieren (an INP_D) entwickelt (Klein et al., 2010). Danielczok (2015) nutzte einige Bestandteile des Analysegeräts, um auch Immersionsgefrieren (an INP_I) in Form von Tröpfchengefrieren à la Vali (1971) zu studieren. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Anwendungsmöglichkeit von FRIDGE weiterentwickelt. Ein zentraler Schritt war dabei die präzise Charakterisierung des Gefrierhaltens von Tröpfchen aus Reinstwasser ohne zusätzliches Aerosol. Die Einbeziehung dieses sogenannten Hintergrundgefrierens, das für jedes Instrument und Messverfahren spezifisch ist, ermöglichte es, die Minimaltemperatur, für die zuverlässige Ergebnisse produziert werden können, von -22°C auf -29°C herabzusetzen. Der dadurch hinzugewonnene Temperaturbereich ist für Eiskernung in Mischphasenwolken äußerst relevant.

Beide Anwendungsmethoden wurden im Rahmen des Fifth International Workshop on Ice Nucleation – Phase 2 (FIN-02) sowie bei einer weiteren Kampagne zur Messung von Eiskernnucleation an Cellulosepartikeln mit über zwanzig anderen Eiskeimzählern verglichen. Mit FRIDGE als Diffusionskammer wurde für die Mehrheit der untersuchten Aerosoltypen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den anderen Instrumenten beobachtet. Die Experimente mit gefrierenden Tröpfchen in FRIDGE erzielten ausnahmslos Ergebnisse, die inmitten der Werte der anderen Instrumente lagen. Die erfolgreiche Validierung – besonders der neuen Anwendungsmethode – war das erste Ziel dieser Arbeit und die notwendige Voraussetzung für die anschließenden Feldmessungen.

Atmosphärische Eiskeimkonzentrationen wurden in mehrwöchigen Feldmesskampagnen an drei sehr unterschiedlichen Orten und atmosphärischen Bedingungen untersucht: an der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch (JFJ), am Storm Peak Laboratory (SPL) in den Rocky Mountains und am Cyprus Atmospheric Observatory (CAO) in Zypern. Am JFJ wurde eine INP-Konzentration beobachtet, die um den Faktor 20 niedriger als an den anderen beiden Stationen war. Der Grund dafür war, dass sich das Jungfraujoch die meiste Zeit der Messungen in der freien Troposphäre befand. Dementsprechend waren die Bedingungen an der Station von aerosolpartikelarmer Luft mit wenigen Eiskeimen geprägt. An zwei Standorten wurde Mineralstaub als ein Parameter, der die lokale INP-Konzentration positiv beeinflusst, identifiziert. Sowohl am JFJ als auch am CAO erhöhte ferntransportierter Saharastaub die INP-Konzentration.

Die Kombination der zwei Analysemethoden, die Aerosolproben aus derselben Luft entweder in trockenem Ausgangszustand oder in Tröpfchen suspendiert untersuchen, offenbarte eine interessante Eigenschaft der INP. Es herrschte eine offensichtliche Parallelität von INP_D - und INP_I -Konzentrationen. Bei fast allen Messungen waren INP_I etwa 10-mal häufiger als INP_D . Die Aussage trifft gleichermaßen auf sehr niedrige Konzentrationen am JFJ wie auch auf hohe Konzentrationen am SPL und CAO zu. Die einzige Ausnahme bilden Cellulosepartikel. Daraus lässt sich schließen, dass INP_D und INP_I dieselben Partikel sind, die je nach Aktivierungskonditionen Eiskernnucleation unterschiedlich effektiv hervorrufen.

Abstract

Knowledge about cloud microphysics and the interaction between precipitation and aerosol is an important component for the improvement of climate and weather models. Most of the precipitation in the mid-latitudes originates from mixed phase clouds, which consist of supercooled droplets and ice particles. Ice particles form on special aerosol particles, which can act as ice nucleating particles (INP). The likelihood that an aerosol particle becomes active as INP increases with decreasing temperature and increasing water saturation. Mineral dust particles are the most frequent INP at temperatures $\leq -15^{\circ}\text{C}$. Biological particles act already at warmer conditions. Knowledge gaps exist regarding the global concentration of INP, including their geographical and seasonal variability.

The ice nucleus counter FRIDGE (Frankfurt Ice Deposition Freezing Experiment) takes the center stage of the experiments carried out for this work. Two different approaches for the activation of ice are pursued depending on its setup and application. The original method in the form of a vacuum diffusion chamber was developed to study heterogeneous ice nucleation via deposition nucleation on INP_D (Klein et al., 2010). Danielczok (2015) used several component parts of the analysis chamber to study also immersion freezing on INP_I following Vali (1971). In the present work that application was improved. A major step was the precise characterization of the freezing behavior of droplets out of pure water without any additional aerosol. The inclusion of that so-called background freezing which is specific for every instrument and measuring method lowers the minimal temperature for which reliable results can be produced from -22°C to -29°C . The gained temperature range is most relevant for ice nucleation in mixed phase clouds.

Both methods of application have been compared to more than twenty other ice nucleus counters in the framework of the Fifth International Workshop on Ice Nucleation – Phase 2 (FIN-02) as well as in another campaign to measure ice nucleation on three different types of cellulose particles. FRIDGE as diffusion chamber attained a satisfying agreement with other instruments for the most aerosol types studied. The experiments with FRIDGE as droplet

freezing device achieved results, that match perfectly with the other instruments. The successful validation – especially for the new method of application – was the first goal of this work and a necessary requirement for the consecutive field measurements.

Atmospheric INP-concentrations have been observed in field campaigns at three very different locations and atmospheric conditions: at the Hochalpine Forschungsstation Jungfraujoeh (JFJ), at Storm Peak Laboratory (SPL) in the Rocky Mountains and at Cyprus Atmospheric Observatory (CAO). At JFJ INP-concentrations were by a factor of 20 lower compared to the other stations. The reason for that was that JFJ was within the free troposphere most of the time. According to this the on-site air contained only few aerosol and even fewer ice nucleating particles. Mineral dust was identified at two stations as an actor that has a positive impact on the local INP-concentration. At both JFJ and CAO Saharan dust enhanced the INP-concentration.

The combination of the two methods of application which study the aerosol samples either in dry state or suspended in water showed an interesting feature of the INPs. There is a clear parallelism between INP_D and INP_I . In almost all measurements INP_I were about 10 times more abundant than INP_D . This is true for low concentrations at JFJ as well as for high concentrations at CAO. The only exemption are cellulose particles. The conclusion is that INP_D and INP_I are the same particles but induce ice nucleation with different effectivity in different activation conditions.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Motivation und Ziele der Arbeit.....	1
1.2. Kapitelübersicht.....	3
2. Theoretischer Hintergrund.....	4
2.1. Bedeutung von atmosphärischen Eispartikeln.....	4
a) Wolkenfamilien.....	4
b) Bedeutung im Strahlungshaushalt.....	5
c) Bedeutung für die Niederschlagsbildung.....	6
2.2. Eisnukleation.....	8
a) Homogene Nukleation.....	8
b) Heterogene Nukleation.....	8
c) Sekundäre Eisbildung.....	9
2.3. Aktivierte Eiskeime (INP) und Eisresiduen (IR).....	11
2.4. Spezielle Eigenschaften von Eiskeimen.....	11
2.5. Quellen potentieller Eiskeime.....	12
d) Mineral und Wüstenstaub.....	13
a) Bioaerosol.....	13
b) Marines Aerosol.....	14
c) Partikel aus Verbrennungsprozessen.....	15
d) Sekundäres organisches Aerosol.....	15
e) Vulkanisches Aerosol.....	16
2.6. Atmosphärische INP-Konzentrationen.....	16

3. Instrumente.....	19
3.1 Technischer Aufbau von FRIDGE.....	20
3.2 Experimente mit FRIDGE als Diffusionskammer.....	21
a) Probenträger.....	21
b) Reinigung der Probenträger.....	21
c) Probensammler: Der Elektrostatischer Aerosolpartikelsammler.....	22
d) Durchführung einer Messung.....	23
3.3 Experimente mit FRIDGE als droplet freezing device.....	24
a) Probenträger.....	24
b) Reinigung der Probenträger.....	24
c) Probensammler: Der Filter Multisammler.....	25
d) Durchführung einer Messung.....	26
e) Beleuchtung und Bildauswertung im Tröpfchenmodus.....	27
f) Reinstwasser und Hintergrund.....	28
g) Der Einfluss der Tröpfchengröße.....	30
h) Verdünnungen.....	32
i) Wiederholungsmessungen.....	33
4. The Fifth International Workshop on Ice Nucleation – Phase 2 (FIN-02).....	35
4.1. Motivation.....	35
4.2. Methode.....	36
4.3. Ergebnisse.....	39
4.4. Fazit.....	44
5. Charakterisierung von Eisnukleation an drei Typen von Cellulose.....	46
5.1. Einleitung.....	46
5.2. Methode.....	47
5.3. Ergebnisse.....	47
5.4. Fazit.....	50

6. Jungfraujoch, Schweiz.....	52
6.1. Fallunterscheidung zwischen Luft der freien Troposphäre und der planetaren Grenzschicht an der Messstation.....	53
6.2. Bewölkung.....	54
6.3. Temperatur und Windverhältnisse.....	55
6.4. Trajektorien.....	57
6.5. Aerosolpartikelkonzentration.....	58
6.6. Ice nucleating particles.....	59
7. Storm Peak Laboratory, Colorado, USA.....	69
7.1. Meteorologische Situation.....	71
7.2. Trajektorien.....	72
7.3. Aerosolpartikelkonzentration.....	73
7.4. Ice nucleating particles.....	76
8. Cyprus Atmospheric Observatory, Zypern.....	83
8.1. Meteorologische Situation.....	85
8.2. Trajektorien.....	86
8.3. Aerosolpartikelkonzentration.....	88
8.4. Ice nucleating particles.....	90
9. Zusammenfassung.....	95
9.1. Vergleich der Feldmessungen.....	95
9.2. Fazit und Ausblick.....	101
Literaturverzeichnis.....	106
Abbildungsverzeichnis.....	130
Tabellenverzeichnis.....	134

1. Einleitung

1.1. Motivation und Ziele der Arbeit

Mischphasenwolken sind in der Troposphäre von den Tropen bis zu den Polen allgegenwärtig. Sie setzen sich aus flüssigen Tröpfchen und Eispartikeln zusammen. Damit sich Wasserdampf zu diesen Wolkelementen formen kann, sind Nukleationskeime nötig. Als Eiskeime (engl. ice nucleating particles, INP) werden Aerosolpartikel bezeichnet, die die Fähigkeit besitzen in der Atmosphäre Eisnukleation auszulösen. Diese besondere Eigenschaft ist vergleichsweise selten. Wolkenkondensationskeime (engl. cloud condensation nuclei, CCN), an denen flüssige Wolkentröpfchen entstehen, sind erheblich häufiger. Dennoch kommt Eiskeimen eine große Bedeutung zu. Zum einen fördern sie die Niederschlagsbildung, denn Eispartikel wachsen schneller als flüssige Tröpfchen und gewinnen dadurch schneller genügend Masse um zu Boden zu fallen. Zum anderen beeinflussen sie den Strahlungshaushalt der Erde. Eispartikel haben einerseits eine hohe Albedo, reflektieren solare Einstrahlung also gut. Andererseits absorbieren sie auch langwellige Ausstrahlung, wodurch sie zum natürlichen Treibhauseffekt beitragen. Somit haben Eiskeime einen Einfluss auf das Wetter und das Klima der Erde.

Zwar können theoretisch verschiedene Anforderungen an die Eigenschaften eines Eiskeims formuliert werden, doch das Wissen über die tatsächlichen Eigenschaften realer Eiskeime und deren Herkunft ist noch unvollständig. Außerdem ist noch nicht ausreichend verstanden, wie der Prozess der Eisnukleation im Detail abläuft. Theoretisch sind vier Gefriermoden denkbar. Je nach Mode können wiederum unterschiedliche Eigenschaften des Aerosols für die Eisnukleation ausschlaggebend sein. Darüber hinaus ist die Eisnukleation eine Funktion der Temperatur und der Sättigung. Diese Komplexität erhöht die Schwierigkeit die atmosphärische Konzentration und Variabilität von Eiskeimen experimentell zu ermitteln.

Das Wissen darüber, wie und wodurch Eisnukleation hervorgerufen wird, ist notwendig, um die Bildung von Eis genauer vorherzusagen, sie in parametrisierter Form oder explizit in Wettermodelle zu implementieren und um den Einfluss anthropogener Emissionen, die die Komposition des Aerosols verändern, zu verstehen. Der IPCC Bericht (Boucher et al., 2013)

hebt die Wolkenmikrophysik und die Wechselwirkung zwischen Niederschlag und Aerosol als Schwachpunkt in Wetter- und Klimamodellen hervor. Besonders das Verständnis der grundlegenden Mikrophysik von Eis- und Mischphasenwolken und die Interaktion zwischen Aerosol und Wolken sei noch nicht ausreichend. Es gab bereits vor mehreren Jahrzehnten gezielte Arbeiten zu diesem Thema, die einzelne wichtige Akteure identifizierten, Korrelationen feststellten und daraus erste Parametrisierungen ableiteten (z.B. Isono et al., 1959; Fletcher, 1962; Georgii und Kleinjung, 1967). Doch ein umfassendes Verständnis fehlt bis heute.

In den letzten Jahren ist das Thema daher wieder in den Fokus der Forschung gerückt (DeMott et al., 2011). Es wurden neue Parametrisierungen vorgestellt (DeMott et al., 2010, 2015). Mit Hilfe von Satelliten- und bodenbasierter Technik zur Wolkenbeobachtung kann die Existenz von Eisparkeln gut beobachtet werden. Neben dieser indirekten Messmethode wurden weitere moderne Instrumente entwickelt, die die Eiskeime selbst direkt untersuchen können. In Feldstudien werden Eiskeimkonzentrationen gemessen und die chemische Zusammensetzung individueller Eiskeime und von Eisresiduen analysiert. In Laborexperimenten werden viele Materialien auf ihre Eiskeimfähigkeit getestet. Die Ergebnisse liegen jedoch teilweise bis zu mehreren Größenordnungen auseinander (z.B. Hiranuma et al., 2015). Eine mögliche Ursache mag allein schon der Tatsache geschuldet sein, dass die Instrumente auf unterschiedlichen Funktionsweisen beruhen, die sich zumeist nur auf eine der vier Gefriermoden konzentrieren und diese mit unterschiedlicher Effizienz ansprechen. Daher können oft nur gemeinsame Feldmesskampagnen mit unterschiedlichen Instrumenten ein Gesamtbild der Eiskondensation in einer Situation geben. Gemeinsame Labormesskampagnen an Modellaerosolen ermöglichen Aussagen über die Vergleichbarkeit der Methoden und Ergebnisse.

Das erste Ziel dieser Arbeit bestand darin, mit dem Eiskeimzähler FRIDGE an Vergleichsmessungen teilzunehmen und damit zur besseren Vergleichbarkeit der Instrumente untereinander beizutragen. Eng damit verbunden war auch das zweite Ziel, die zweite Anwendungsmethode von FRIDGE, das Tröpfchengefrieren für die Messung von Immersionskeimen, weiter zu entwickeln und zu validieren. Die Möglichkeit auch mit dieser Technik messen zu können ist deshalb interessant, weil Immersionsgefrieren die relevanteste Gefriermode in Mischphasenwolken ist (Ansmann et al., 2008; de Boer et al., 2011; Westbrook und Illingworth, 2013). Nach den erfolgreich durchgeführten Labormessungen sollten als drittes atmosphärische Eiskeimkonzentrationen an mehreren Standorten gemessen werden.

Denn obwohl Eisnukleation schon im 19. Jh. wissenschaftlich beschrieben wurde und seitdem immer wieder das Interesse von Forschern weckte, fehlt bis dato eine umfassende, fundierte, globale Datengrundlage zum Vorkommen und zur Charakterisierung von atmosphärischen Eiskeimen.

1.2. Kapitelübersicht

Kapitel 2 gibt einen Überblick über die Prozesse der Eisnukleation und die als Eiskeim wirkenden Aerosolpartikel. Kapitel 3 beschreibt den Eiskeimzähler FRIDGE und die beiden Techniken, wie er zur Beobachtung von Eisnukleation genutzt werden kann: in seiner Version als Diffusionskammer einerseits und zum Tröpfchengefrieren andererseits. Kapitel 4 und 5 zeigen die Ergebnisse der Vergleichsmessungen im Rahmen des „Fifth International Workshop on Ice Nucleation – Phase 2 (FIN-02)“ und von dezentralen Vergleichsmessungen mit Cellulose. Kapitel 6 präsentiert die Feldmesskampagne an der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch in den Alpen. Kapitel 7 beschreibt eine weitere Kampagne in der Höhe, am Storm Peak Laboratory in den Rocky Mountains. Kapitel 8 zeigt die Ergebnisse von Messungen am Cyprus Atmospheric Observatory, das unter dem Einfluss nahegelegener Aerosol-Emissionsquellen steht. Kapitel 9 verbindet zunächst die Resultate der drei Feldmessungen und fasst anschließend die Ergebnisse der Laborexperimente und der Messungen im Feld zusammen.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Bedeutung von atmosphärischen Eispartikeln

Atmosphärische Eispartikel üben eine große Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften von Wolken aus. Sie nehmen sowohl auf das Klima als auch auf das Wetter direkten Einfluss. Indem Eispartikel die Wolkenalbedo beeinflussen, greifen sie in den globalen Strahlungshaushalt ein. Zudem spielen sie bei der Bildung von Niederschlag eine zentrale Rolle, womit sie ein essentieller Bestandteil des Wasserkreislaufs sind. Besonders in Mischphasenwolken haben Eispartikel eine erhebliche Wirkung. Über den Wegener-Bergeron-Findeisen Prozess bilden sie größere, niederschlagsfähige Wolkenelemente. Über die Hälfte der Wolken mit Temperaturen unter -15°C bis -20°C enthalten Eis (Hoose und Möhler, 2012).

a) Wolkenfamilien

Etwa zwei Drittel der Erde sind von Wolken bedeckt. Wolken sind über den Ozeanen präsenter als über den Kontinenten und speziell in den mittleren Breiten beständig vorhanden (Abb. 2.1). Die Wolkenklassifizierung der WMO teilt sie anhand der Höhe, in der sie sich aufhalten, in vier Familien ein: Niedrige, mittelhohe und hohe Wolken, sowie Wolken mit großer vertikaler Ausdehnung, wobei auch erstere in die nächsthöhere Etage reichen können (Abb. 2.2). Die Wolken in den unteren 2 km der Atmosphäre werden als niedrige Wolken definiert (Stratus, Cumulus, Stratocumulus). Ihre Temperatur liegt außer über den Polarmeeren meist über 0°C , weshalb sie auch warme Wolken genannt werden. Sie enthalten nur selten Eis. Mittelhohe Wolken liegen in den mittleren Breiten in einer Höhe von 2-7 km. Sie haben eine Temperatur zwischen 0°C und -30°C . Ihre Wolkenelemente bestehen aus unterkühltem Wasser und einem unbestimmten Anteil an Eispartikeln. Ihre häufigsten Formen sind Altostratus, Altocumulus, Nimbostratus und Cumulonimbus. Hohe Wolken (Cirrus, Cirrostratus, Cirrocumulus) befinden sich etwa zwischen 5 und 13 km Höhe bei Temperaturen von -20°C bis -60°C . Sie bestehen hauptsächlich aus Eis.

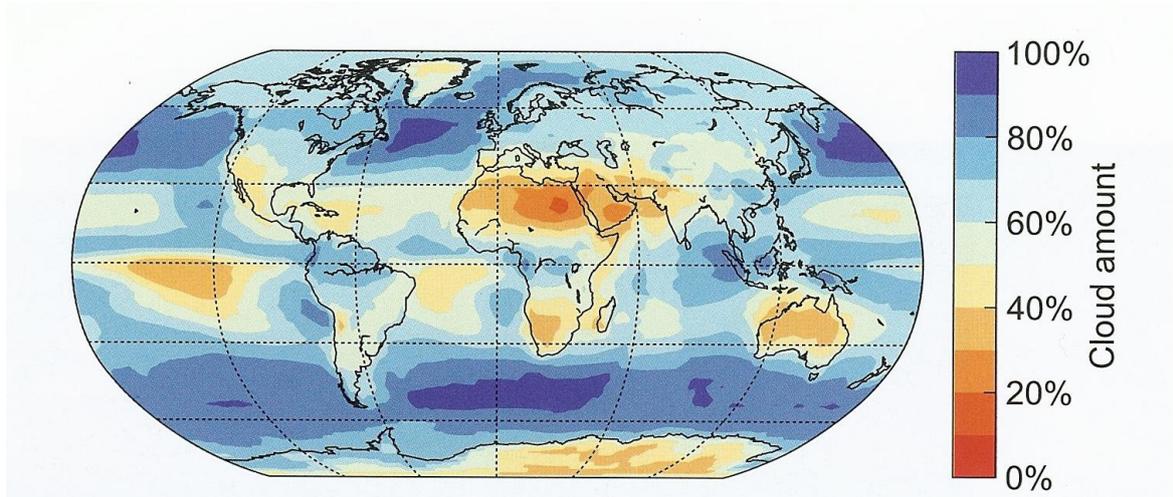


Abb. 2.1: Jahresmittelwert des Gesamtbewölkungsgrades gemittelt über 1983-2009. Daten von der ISCCP Website im Dezember 2014 (Lohmann et al., 2016).

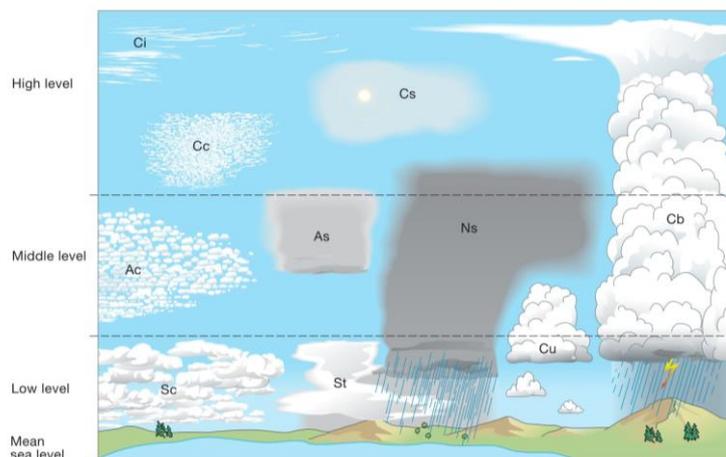


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der zehn Wolkengattungen in den ihnen zugeordneten Höhen nach WMO Klassifizierung: Cirrus (Ci), Cirrocumulus (Cc), Cirrostratus (Cs), Altostratus (As), Altostratus (As), Stratocumulus (Sc), Stratus (St), Nimbostratus (Ns), Cumulus (Cu), Cumulonimbus (Cb) (WMO Cloudatlas).

b) Bedeutung im Strahlungshaushalt

Ebenso wie die Luftmoleküle und Aerosolpartikel der Atmosphäre greifen auch Wolken in den Strahlungshaushalt der Erde ein. Dabei ist der Einfluss der Wolken auf das Klimasystem mit größeren Unsicherheiten behaftet als der der Treibhausgase (Solomon et al. 2007). Insgesamt erhöhen Wolken durch ihre Helligkeit die Albedo der Erde von 0,15, die eine wolkenlose Erde hätte, auf 0,31 (Barry und Chorley, 2003). Indem sie die solare (kurzwellige) Einstrahlung

reflektieren, haben Wolken einerseits einen kühlenden Effekt von -50 W/m^2 (Loeb et al., 2009). Andererseits tragen sie zum natürlichen Treibhauseffekt bei, da sie die terrestrische (langwellige) Ausstrahlung um $+30 \text{ W/m}^2$ vermindern (Loeb et al., 2009). Netto bewirkt die globale Bewölkung damit einen negativen Strahlungsantrieb von ca. -20 W/m^2 . Ob der Albedoeffekt oder der Treibhauseffekt einer Wolke überwiegt, hängt von ihrer Höhe, der vertikalen Mächtigkeit und den mikrophysikalischen Eigenschaften ab (Baker, 1997). Zirren wirken leicht wärmend, da bei ihnen der Treibhauseffekt überwiegt. Wie alle Wolken absorbieren sie die Ausstrahlung der Erdoberfläche und emittieren langwellige Strahlung sowohl in Richtung Weltraum als auch zurück zum Boden. Da Zirren aufgrund ihrer Höhe sehr kalt sind, wird durch sie weniger Strahlung in den Weltraum emittiert als es ohne Wolken der Fall wäre. Gleichzeitig sind Zirren für solare Strahlung semitransparent, besitzen also eine geringe Albedo. Niedrige Wolken wirken stark kühlend, da ihr Albedoeffekt dominiert. Ihr Beitrag zum Treibhauseffekt ist gering, denn sie besitzen eine ähnliche Temperatur wie die Erdoberfläche und strahlen daher in ähnlicher Intensität ab. Hochreichende Wolken erscheinen recht dicht und reflektieren die solare Einstrahlung sehr effizient. Sie haben jedoch auch einen stärkeren Treibhauseffekt, weil weniger terrestrische Strahlung durch sie hindurch ins Weltall gelangt und sie mit niedriger Temperatur abstrahlen. Dadurch wird der Albedoeffekt teilweise kompensiert.

c) Bedeutung für die Niederschlagsbildung

Bei der Bildung von Niederschlag spielen Eispartikel eine wesentliche Rolle. In den mittleren Breiten gehen über zwei Drittel der Regenereignisse auf geschmolzenen Schnee zurück (Field und Heymsfield, 2015) (Abb. 2.3). Vor allem über den Kontinenten durchläuft der Großteil des Niederschlags die Eisphase (Mülmenstädt et al, 2015; Field und Heymsfield, 2015). Er bildet sich meist aus den Mischphasenwolken Nimbostratus und Cumulonimbus. Mischphasenwolken sind zu allen Jahreszeiten und in allen Regionen der Welt anzutreffen (Shupe et al., 2008). Sie bestehen aus flüssigen, unterkühlten Tröpfchen und Eispartikeln. Beide Phasen können zwar nebeneinander vorkommen, aber nicht dauerhaft miteinander koexistieren. Das liegt daran, dass das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und Eis schon bei einem geringeren Wasserdampfpartialdruck erreicht ist als das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und flüssigem, unterkühltem Wasser, da die Wassermoleküle im Eis eine höhere Bindung als im flüssigen Wasser haben. Wasserdampf re-sublimiert deshalb bevorzugt an Eispartikeln, statt an flüssigen Tröpfchen zu kondensieren. Ist die Luft in einer Mischphasenwolke untersättigt in

Bezug auf Wasser, jedoch übersättigt in Bezug auf Eis, so verdunsten die flüssigen Tröpfchen und der dabei freigesetzte Wasserdampf bindet sich an Eispartikel. Somit wachsen Eispartikel zulasten der flüssigen Tröpfchen (Abb. 2.5). Dieses Phänomen ist als Wegener-Bergeron-Findeisen Prozess bekannt. Außerdem wachsen die Wolkenelemente durch Koaleszenz, der Kollision von größeren und kleineren Tröpfchen (Abb. 2.5). Sie umfasst auch Agglomeration und Riming, welche das Zusammenhaften zweier Eiskristalle bzw. eines (unterkühlten) Tröpfchens an einem Eispartikel bezeichnen (Abb. 2.5). In hochreichenden Wolken können Wolkenelemente mehrfache Zyklen von Absinken und konvektivem Aufwärtstransport durchlaufen. Dabei können sie die Phasenübergänge Kondensation, Evaporation und möglicherweise auch Schmelzen und Gefrieren mehrfach durchlaufen. Überschreiten die Wolkenelemente eine kritische Größe fallen sie hinab zur Erde. Ob Eispartikel letztlich in Form von Hagel, Regen oder Schnee den Boden erreichen, hängt maßgeblich von der Temperatur der Luftschichten, durch die sie fallen, ab.

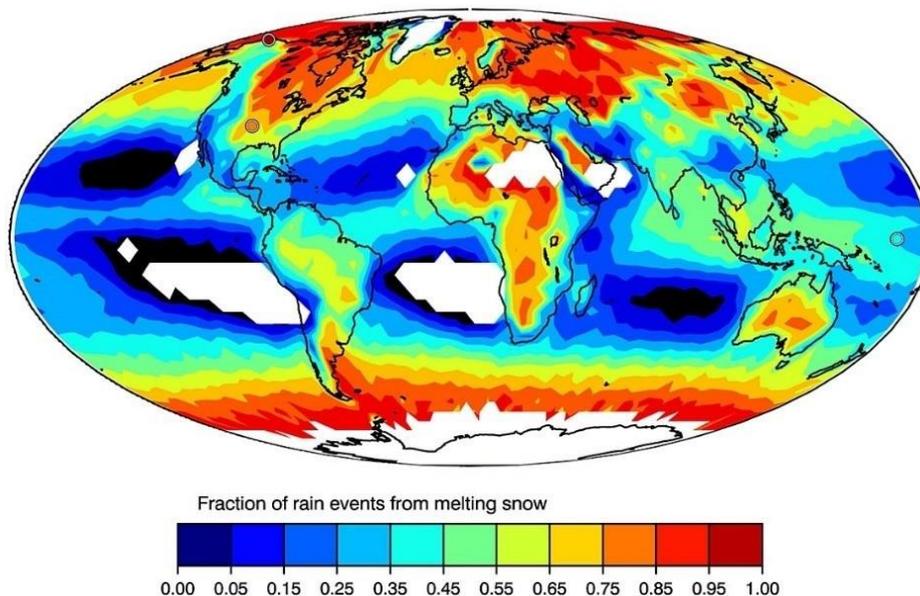


Abb. 2.3: Aus CloudSat-Daten abgeleiteter jährlicher Anteil von Regenereignissen auf 1 km Höhe (Reflexionsgrad > 0 dBZ) aus darüber geschmolzenem Schnee. Weiße Flächen markieren Regionen mit zu wenigen Niederschlagsereignissen über 0 dBZ. Kreise markieren bodenbasierte Beobachtungen (Field und Heymsfield, 2015).

2.2. Eiskernung in Wolken

Der Schmelzpunkt von reinem Wasser liegt bei 0°C. Sein Gefrierpunkt ist jedoch keineswegs derselbe. Die Eiskernung von reinem Wasser setzt erst bei niedrigeren Temperaturen ein. Eiskernung bezeichnet die initiale Bildung von Eis. Sie kann entweder homogen oder heterogen erfolgen.

a) Homogene Eiskernung

Homogene Eiskernung ist eine spontane Verbindung von Wassermolekülen zu einem Cluster, das stabil genug ist, um zu einem Eiskorn anzuwachsen ohne Beteiligung eines Eiskeims. Die Gefrierzeiten sind durch die klassische Eiskernungstheorie beschrieben (Pruppacher und Klett, 2004). Homogene Eiskernung direkt aus der Gasphase heraus ist in der Atmosphäre ausgeschlossen, da dazu eine so hohe Übersättigung erforderlich wäre, wie sie in der Realität nicht erreicht wird. Die zweite Form der homogenen Eiskernung ist das Gefrieren von reinem unterkühltem Wasser- oder Lösungströpfchen. Es beginnt bei ca. -37,5°C (Rosenfeld und Woodley, 2000) und ist in der Atmosphäre daher hauptsächlich in der oberen Troposphäre zu beobachten, wo es zur Entstehung von Cirruswolken beiträgt (Kärcher und Seifert, 2016).

b) Heterogene Eiskernung

Heterogene Eiskernung ermöglicht die Bildung von Eis zwischen -37,5°C und 0°C und erfordert das Vorhandensein eines Eiskeims. Da prinzipiell vier Prozesse in Betracht kommen, wie die heterogene Eiskernung ablaufen kann, führte Vali (1985) eine Unterteilung in vier Modi ein, die bis heute angewandt wird (Abb. 2.4): Depositionseiskernung, Immersionsgefrieren, Kondensationsgefrieren und Kontaktgefrieren. Depositionseiskernung bezeichnet die Eisbildung direkt aus dem gasförmigen Zustand ohne vorangegangene Bildung der Flüssigphase. Die anderen drei Modi beschreiben wie flüssige Tröpfchen gefrieren können. Beim Immersionsgefrieren wird die Eiskernung durch einen Eiskeim ausgelöst, der sich per Definition im Inneren eines unterkühlten Tröpfchens befindet. Beim Kondensationsgefrieren agiert der Eiskeim zunächst als Kondensationskeim, an dem Wasser kondensiert und umgehend gefriert. Kontaktgefrieren wird initiiert, wenn ein Kontaktgefrierkeim auf ein unterkühltes Tröpfchen auftrifft.

In der Praxis ist die heterogene Eiskernung sehr komplex, sodass nicht immer ad hoc differenziert werden kann, welchem Modus ein konkretes Gefrierereignis zuzuordnen ist. Deswegen wird in jüngster Zeit eine Überarbeitung der Bezeichnungen bzw. eine allgemeine

Formulierung der heterogenen Nukleation auf Grundlage neuerer Erkenntnisse angestrebt (Coluzza et al., 2017). Ungeachtet des exakten Ablaufs ist die heterogene Nukleation ein bedeutender Vorgang bei der Wolkenbildung, sowohl für mittelhohe Mischphasenwolken (Korolev et al., 2017) als auch für Cirrus (Cziczo et al., 2013).

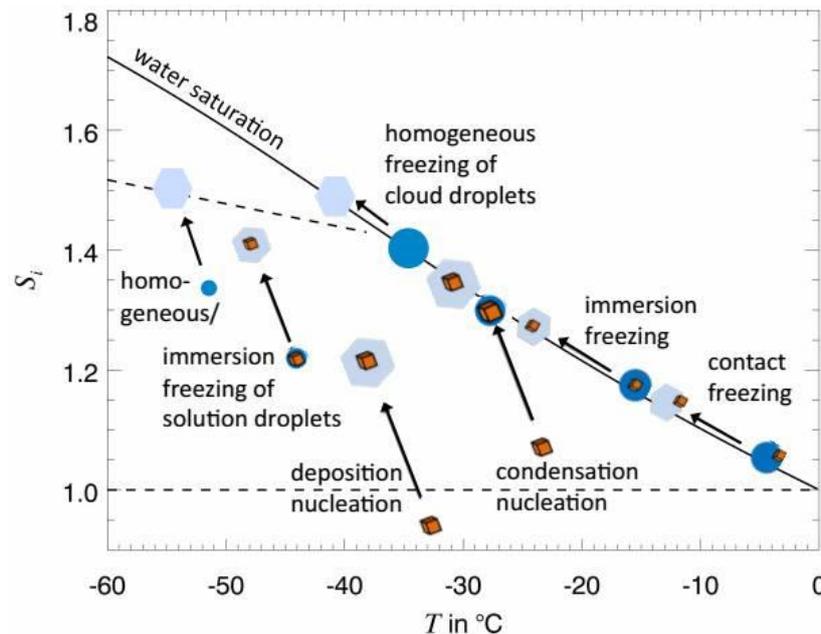


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Eisknucleationsprozesse (Hoose und Möhler, 2012)

c) Sekundäre Eisbildung

Darüber hinaus entstehen neue Eispartikel durch sekundäre Eisbildung. Sobald Eiskristalle in der Atmosphäre vorhanden sind, kann sich ihre Anzahl durch Eismultiplikation erhöhen (Abb. 2.5). Im Wesentlichen gibt es vier Mechanismen der Eismultiplikation: 1) Beim Hallett-Mossop Prozess kollidiert ein Eispartikel mit einem unterkühlten Tröpfchen, der Raureif bildet und im weiteren Verlauf absplittert. Dieser Prozess ist bei Temperaturen zwischen -3°C und -8°C mit Tröpfchen kleiner $13\ \mu\text{m}$ oder größer $24\ \mu\text{m}$ aktiv (Hallett und Mossop, 1974; Mossop, 1978). 2) Das Gefrieren sehr großer Tropfen ($50\text{-}100\ \mu\text{m}$) ist häufig begleitet vom Zerplatzen der gefrorenen Schale, wobei viele kleine Fragmente absplittern können (Mason und Maybank, 1960; Wildeman et al., 2017; Lauber et al., 2018). 3) Die Kollision zweier Eispartikel produziert weitere kleine Eissplitter (Vardiman 1978; Takahashi et al. 1995). 4) Bei der Sublimation können die so entstehenden Eiskristalle fragmentieren (Bacon et al., 1998), was jedoch ein weniger effektiver Prozess ist. Sullivan et al. (2018) untersuchte die

Voraussetzungen für die sekundäre Eisbildung und zeigt, dass es für 3) eine Mindestanzahl von 0.002-0.15 INP/L gibt, während die Mindestanzahl für 1) und 2) so gering ist, dass für diese Prozesse eine ausreichend warme Temperatur der Wolkenbasis und moderate Aufwinde die wichtigeren Kriterien sind. Die sekundäre Bildung von Eispartikeln ist besonders unter INP-armen Bedingungen von Bedeutung. Solche Bedingungen liegen vor, wenn entweder die Aerosolpartikelkonzentration generell sehr gering ist oder die Temperatur zur Aktivierung potentieller INP zu hoch ist. Sekundäre Eisbildung ermöglicht es, dass die Eispartikelkonzentration die INP-Konzentration um mehrere Größenordnungen übersteigen kann, was sowohl in tropischen mesoskaligen konvektiven Systemen (Ladino et al., 2017) als auch in marinen Wolken (König, 1968) und mittelhohem Stratus (Crosier et al., 2011) beobachtet wurde.

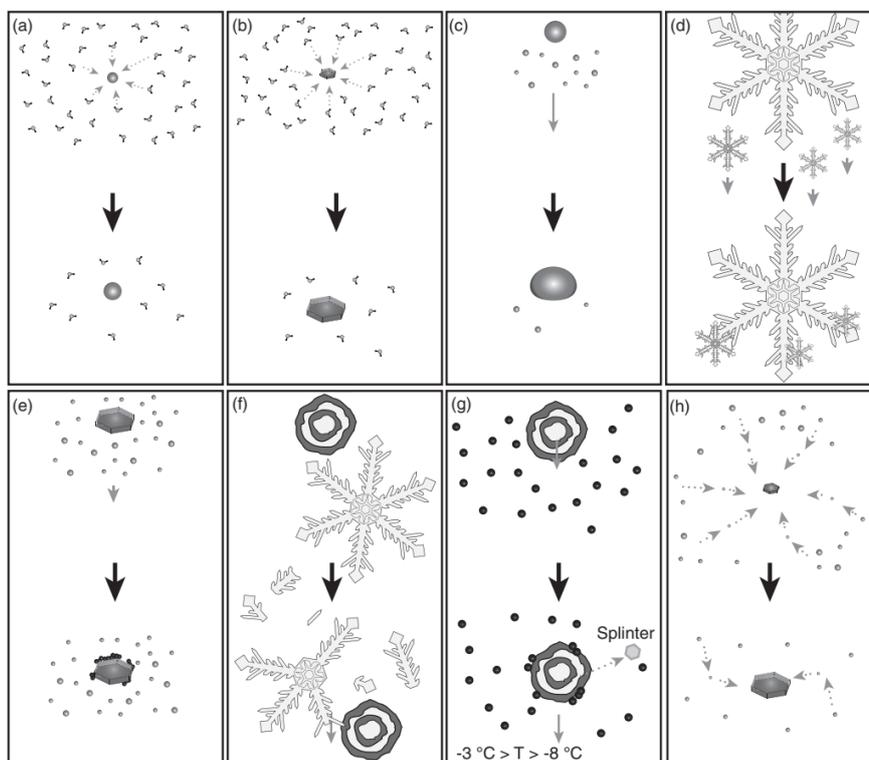


Abb. 2.5: Schematische Darstellung von Interaktionsformen von Wolkenelementen: (a) Wachstum durch Kondensation, (b) Wachstum durch Deposition, (c) Koaleszenz, (d) Agglomeration, (e) Riming, (f,g) sekundäre Eisbildung, (h) Wegener-Bergeron-Findeisen Prozess (Lohmann et al, 2016).

2.3. Aktivierte Eiskeime (INP) und Eisresiduen (IR)

Bei der Diskussion über Partikel in atmosphärischem Eis ist der Unterschied zwischen Eiskeimen und Eisresiduen zu beachten. Aktivierte Eiskeime sind solche Partikel, die Eisnukleation initiierten. Eisresiduen sind Partikel, die übrig bleiben, nachdem das Eis sublimiert oder geschmolzen und evaporiert ist. Beide Partikel können aufgrund der bereits beschriebenen zahlreichen möglichen Interaktionen von Hydrometeoren nicht per se als identisch angesehen werden. Nach der Nukleation können Agglomeration, Kollisionen und Riming zur Aufnahme weiterer Partikel im wachsenden Eispartikel führen. Zudem können chemische Reaktionen oder die Kondensation anderer Stoffe zu Veränderungen an der Oberfläche führen. Durch die Eismultiplikation können außerdem Eispartikel entstehen, die keinen Eiskeim mehr enthalten.

2.4. Spezielle Eigenschaften von Eiskeimen

Eiskeime sind relativ selten. Nur etwa eines bis hundert von einer Million Aerosolpartikeln sind potentielle Eiskeime. Die einzige Eigenschaft, die allen Eisnukleation auslösenden Substanzen gemein ist, besteht per Definition darin, dass sie die Energiebarriere zur Bildung einer stabilen kristallinen Struktur aus der flüssigen oder gasförmigen Phase herabsetzen. Bislang wurden zahlreiche Substanzen identifiziert, die diese Fähigkeit besitzen. Zunächst feste, unlösliche Partikel, auf deren Oberfläche oder in deren Zwischenräumen sich Wassermoleküle anlagern und mit Hilfe dieser Bindung Eis bilden können. Ein wichtiges Kriterium für feste Partikel ist ihre Größe (Hartmann et al., 2016). Häufig beginnt die Nukleation an speziellen Stellen, sogenannten active sites, z.B. einem Riss des Materials oder einem Versatz der molekularen Gitterstruktur (Pruppacher und Klett, 2004). Deren Existenz wird mit zunehmender Größe eines Partikels wahrscheinlicher, wobei ein Durchmesser von etwa 500 nm ein Schwellenwert zu sein scheint und zur Parametrisierung verwendet wird (DeMott et al., 2010). Ein Vorteil ist eine Gitterstruktur, die dem Kristallgitter von Eis ähnlich ist (Fletcher, 1962). Die Rauigkeit der Oberfläche hat einen vernachlässigbaren Effekt auf die Eisnukleation eines unterkühlten Tröpfchens (Campbell et al., 2014). Hydroxygruppen an der Oberfläche eines Partikels, mit denen Wasserstoffbindungen gebildet werden können, sind wiederum sehr förderlich (Freedman, 2015). Neben festen, unlöslichen Partikeln rufen auch einzelne Makromoleküle aus

biologischem Ursprung von nur ~10 nm Größe (z.B. Proteine, Hartmann et al., 2013) oder lösliche Substanzen (z.B. Ammoniumsulfat, Abbatt et al., 2006) Eisnukleation hervor.

2.5. Quellen potentieller Eiskeime

Prinzipiell sind alle Aerosolpartikel potentielle INP und die gesamte Erdoberfläche ist eine Quelle für Aerosolpartikel (Abb. 2.6). Aus Wüsten werden große Mengen Staubpartikeln aufgewirbelt. Aus Bodenflächen mit Vegetation stammen Bodenstäube, die mit einem Anteil organischen Materials gemischt sind. Pflanzen und Tiere sind selbst Quellen von organischem bzw. biologischem Aerosol. Aus den Ozeanen werden Seesalzpartikel und Fragmente aus dem Biofilm an der Wasseroberfläche in die Atmosphäre emittiert. Natürliche Brände sowie das Verbrennen von Biomasse und fossilen Energieträgern sind weitere Quellen. Hinzu kommt sekundäres Aerosol. Die größten Masseneinträge von Aerosol kommen aus den Wüsten und den Ozeanen (Colarco et al., 2010).

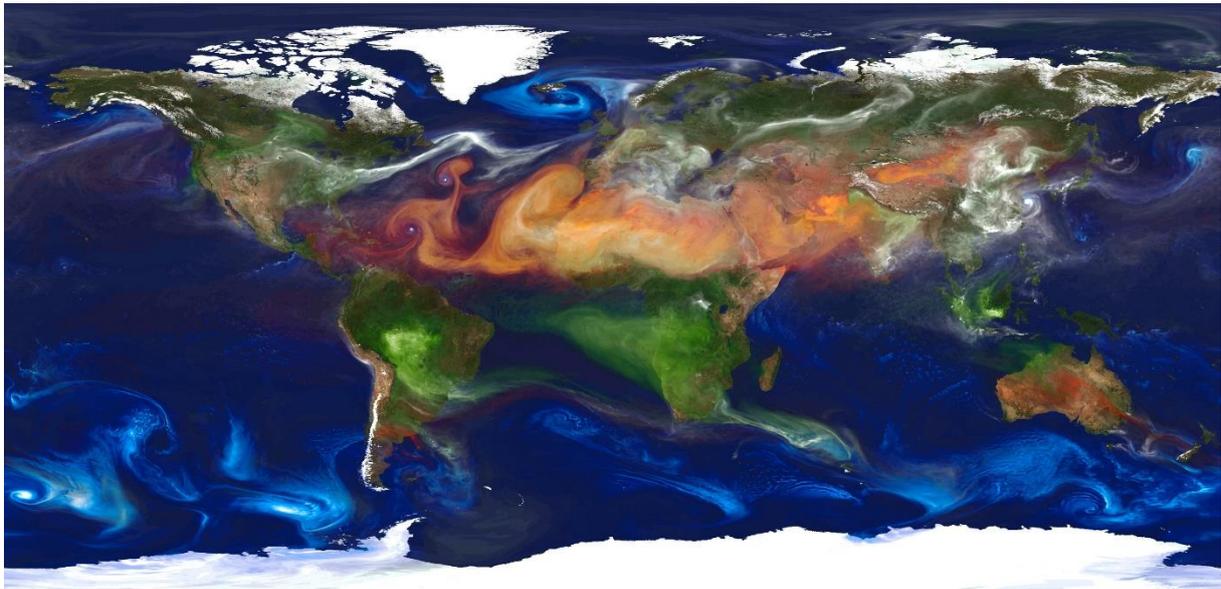


Abb. 2.6: Emission und Verteilung des globalen Aerosols: Staub (orange), Seesalz (blau), Kohlenstoffpartikel (grün) und Sulfatpartikel (weiß). Momentaufnahme aus einer Simulation der Aerosol Optischen Dichte mit dem Goddard Earth Observing System Model, Version 5 (GEOS-5) mit dem Goddard Chemistry Aerosol Radiation and Transport (GOCART) Model (NASA, Putman, 2012).

a) Mineral und Wüstenstaub

Mineral- und Wüstenstaub ist ein sehr präsender Aerosoltyp. Die großen Wüstengebiete setzen jährlich mehrere Tausend Tg Staub frei (Zender et al., 2003). Wenn sie in größere Höhen durchmischt werden, können Staubpartikel über Tausende Kilometer transportiert und weltweit verteilt werden (Prospero, 1999; Prospero et al., 2002). Solche Emissionsfahnen sind auf Satellitenbildern gut sichtbar. Durchschnittlich schweben 8-35 Tg Mineral- und Wüstenstaub in der Atmosphäre (Zender et al., 2004). Seine Fähigkeit Eisnukleation auszulösen ist seit langem bekannt (Mason und Maybank, 1958; Isono et al., 1959). Sie setzt ab ca. -15°C ein (Hoose und Möhler, 2012). Als ein Bestandteil, der die Eisnukleation besonders stimuliert, wurde K-Feldspat identifiziert (Atkinson et al., 2013). Dafür sind spezielle kristallographische Unregelmäßigkeiten wie Brüche und Risse im Feldspat verantwortlich (Kiselev et al., 2017). Bodenstäube aus Agrarflächen enthalten häufig einen erheblichen Anteil organischer Substanz. Die Stoffe können sowohl intern als auch extern gemischt sein, d.h. als Konglomerat und parallel vorkommen. Ein organischer Anteil im Bodenstaub forciert die eisnukleierende Aktivität bei hohen Temperaturen wesentlich (Conen et al., 2011; O'Sullivan et al., 2014; Schiebel, 2017).

b) Bioaerosol

Bioaerosole umfassen alle primären Aerosolpartikel, die biologischen Ursprungs sind, wie etwa Pollen, Pilzsporen, Flechten, Phytoplankton, Mikroorganismen, Bakterien, Viren und weitere pflanzliche und tierische Fragmente. Das Größenspektrum ist nach beiden Seiten nahezu unbegrenzt. Bioaerosole sind neben Mineralstaub ebenfalls sehr relevante Eiskeime, da sie schon bei wärmeren Temperaturen aktiv sind (Schnell und Vali, 1976). Die Bakterienart *Pseudomonas syringae* löst bereits ab -2°C Eisnukleation aus und wird zur Herstellung von kommerziell vertriebenen Eiskeimen verwendet, kommt aber auch natürlich in der Atmosphäre vor (Maki et al., 1974; Wex et al., 2015). Auch einige Proteine von Pilzen und Pilzsporen wirken schon bei über -10°C als Eiskeim (Morris et al., 2013; Fröhlich-Nowoisky et al., 2015). Pollen bewirken Eisnukleation überwiegend im Temperaturbereich zwischen -12°C und -22°C (von Blohn et al., 2005). Für Depositionsgefrieren sind Pollen jedoch nahezu inaktiv (Diehl et al., 2001). Für die Eiskeimfähigkeit von Pollen sind leicht wasserlösliche Makromoleküle verantwortlich, die ihre Aktivität auch beibehalten, wenn sie vom Pollen getrennt im Wasser gelöst sind (Pummer et al., 2012). Die Eigenschaft sich von der ursprünglichen Quelle zu trennen und ggf. an anderen Aerosolen zu adsorbieren, besitzen auch andere Makromoleküle

(O’Sullivan et al., 2016). Solche Makromoleküle sind die kleinstmöglichen Einheiten, die Eisnukleation hervorrufen können (Pummer et al., 2015). Für Pflanzen und Kleinstlebewesen birgt es einen evolutionären Vorteil eisnukleierende Substanzen abzusondern, um außerhalb des Organismus Eisbildung zu bewirken und ein Gefrieren in den eigenen Zellen zu verhindern. Dementsprechend wird die eigene Überlebenschance erhöht. So ist die Fähigkeit Eisnukleation zu initiieren unter Bakterien eine selektive Eigenschaft (Hoose und Möhler, 2012). Fragmente von sich zersetzendem Pflanzenmaterial stellen eine allgegenwärtige Quelle von biologischen Eiskeimen dar (Schnell und Vali, 1976; Conen et al., 2016; Hiranuma et al., 2018). Die Eiskeimfähigkeit von Cellulose ist in Kapitel 5 beschrieben. Die globale Emissionsrate von Bioaerosol ist bedeutend niedriger als die von Mineralstaub (Després et al., 2012). Doch sie variiert regional und saisonal stark und damit auch die Bedeutung von Bioaerosolen als Eiskeim. Huffman et al. (2013) beobachteten eine intensive Emission von Bioaerosol in einem bewaldeten Gebiet während und nach Regenevents und entdeckten eine hohe Korrelation dieser Partikel mit der INP-Konzentration. Prenni et al. (2009) und O’Sullivan et al. (2018) präsentieren anhand von Messungen im Amazonasbecken bzw. in Großbritannien weitere Beispiele dafür, dass Bioaerosole bei ausreichend starken lokalen Emissionen die INP-Konzentration dominieren können. Modellstudien lassen jedoch darauf schließen, dass Bioaerosole im Allgemeinen nur wenig Eis produzieren und die Wolkeneigenschaften nicht beeinflussen, dass ihre Effekte also auf Einzelereignisse beschränkt sind (Phillips et al., 2009; Hummel et al., 2018).

c) Marines Aerosol

Ozeane sind neben Wüsten die größte Quelle von Aerosolpartikeln (de Leeuw et al., 2011; Boucher et al., 2013). Marine Aerosolpartikel werden an der Meeresoberfläche maßgeblich unter Einwirkung des Windes emittiert (Blanchard, 1989; Spiel, 1998): Brechende Wellen schließen Luft ins Wasser ein, die als Gasbläschen wieder aufsteigen und anschließend an der Oberfläche platzen. Dabei werden Tröpfchen durch zwei Prozesse produziert. Beim Zerplatzen der Außenhaut des Bläschens entstehen erstens viele kleine Partikel in der Größenordnung von 0,1 μm . Zweitens erzeugt das Kollabieren der Seite des Bläschens einen oder mehrere größere Tröpfchen ($d \sim 1\text{-}10 \mu\text{m}$), die aus dem Zentrum senkrecht nach oben geschossen werden. Besonders erstere haben das Potential in die Atmosphäre aufzusteigen. Marines Aerosol enthält eine Mischung aus anorganischen Salzpartikeln und organischem Material und Mikroorganismen. Der überwiegende Anteil marinen Aerosols unter einem Mikrometer ist

solches organisches Material, das von Phytoplankton und dessen Absonderungen stammt (Russel et al., 2000). Auf diese Weise werden jährlich 2-20 Tg marines organisches Aerosol emittiert (Gantt et al., 2011). Während Salzpartikel sehr effizient als CCN agieren und das Gefrieren unterdrücken, sind organische Bestandteile in der Lage als INP zu wirken (Wilson et al., 2015). Sowohl Labormessungen mit Meerwasser als auch Feldstudien mit marinem Aerosol zeigen, dass die eisnukleierende Wirkung mit biologischen Markern wie Chlorophyll a oder Fluoreszenz korreliert (DeMott et al., 2016; McCluskey et al., 2017; Mason et al., 2015a). Im Vergleich mit Mineralstaub ist die Aktivität von marinem Aerosol weitaus geringer (DeMott et al., 2016). In abgelegenen Regionen wie den offenen Ozeanen und hohen Breiten stellen sie Simulationen zufolge aber eine nicht zu vernachlässigende INP-Quelle dar (Wilson et al. 2015).

d) Partikel aus Verbrennungsprozessen

Die Verbrennung von Biomasse und fossilen Energieträgern produziert eine weitere Klasse von Aerosolpartikeln. Zu den Quellen gehören natürliche Waldbrände, landwirtschaftlich motivierte Feuer sowie die Verbrennung von fossilen Brennstoffen im Verkehr und zur privaten und industriellen Energiegewinnung. Die jährlichen Emissionen werden auf knapp 50 Tg geschätzt (Boucher et al., 2013). Die Aussagen zu ihrer Eiskeimfähigkeit sind widersprüchlich. Manche Studien beobachteten Eisnukleation schon bei relativ warmen Temperaturen (Gorbunov et al., 2001; Umo et al, 2015; Grawe et al., 2016). Peters et al. (2009) und Levin et al. (2016) fanden jeweils bei der Hälfte aller Verbrennungsexperimente INP, allerdings selbst bei -30°C nur knapp über der Nachweisgrenze. Auch weitere Messungen zeigten keine INP-Aktivität bis zum Einsetzen homogenen Gefrierens (Koehler et al., 2009; Friedman et al., 2011; Kanji und Abbatt, 2006). Bis dato bleibt anzunehmen, dass Partikel aus Verbrennungsprozessen eine sehr geringe Rolle für die Eisnukleation spielen. Lediglich in sonst unverschmutzten Regionen wie der Arktis könnten sich zukünftig durch neue Schifffahrtsrouten mögliche Effekte ergeben (Thomson et al., 2018).

e) Sekundäres organisches Aerosol

Sekundäre organische Aerosolpartikel (SOA) bilden sich in der Atmosphäre aus gasförmigen Vorläufersubstanzen. SOA sind in der Regel keine guten Eiskeime (Prenni et al., 2009). Im Gegenteil: Die Eiskeimfähigkeit von Mineralstaub reduziert sich durch die Beschichtung mit Nitrat oder Sulfat (Gallavardin et al., 2008). Eine Beschichtung von Mineralstaub mit SOA aus der Reaktion von α -Pinen mit Ozon bewirkt keine Änderung bzw. eine Unterdrückung der INP-

Aktivität (Möhler et al., 2008; Kanji et al., 2018). Auch reine α -Pinen SOA Partikel lösen nahezu keine heterogene Eisnukleation aus (Wagner et al., 2017). Sullivan et al. (2010) berichten zudem, dass der Verlust der INP-Aktivität, der durch die Kondensation von Schwefelsäure an Mineralstaub hervorgerufen wurde, irreversibel ist.

f) Vulkanisches Aerosol

Vulkane emittieren immer wieder Asche in die Atmosphäre. Vulkanausbrüche, die bis in die Stratosphäre reichten, hatten weitreichende Klimafolgen. Der Beitrag von Aerosolpartikeln vulkanischen Ursprungs zur INP-Konzentration ist aber gering. Frische, trocken deponierte Vulkanasche vom Ausbruch des Eyjafjallajökull 2010 besaß keine Eiskeimfähigkeit im Depositionsgefrieren und nur minimale Aktivität im Immersionsgefrieren um -35°C (Hoyle et al., 2011; Steinke et al., 2011). Die Analyse von Asche von drei weiteren Vulkanausbrüchen ergab ebenfalls keine Eisnukleation über -38°C (Schill et al., 2015).

2.6. Atmosphärische INP-Konzentrationen

Die INP-Konzentration in der Atmosphäre hängt vor allem von der Temperatur sowie von der Konzentration und den Eigenschaften der Aerosolpartikel ab. Sie variiert mit der Höhe, der Herkunft der Luftmassen und der anthropogenen Aktivität. Abb. 2.7 fasst einige seit 2010 weltweit durchgeführte Messungen der INP-Konzentration zusammen. Sie umspannen den für heterogene Nukleation relevanten Temperaturbereich von 0°C bis -40°C . Bereits bei -5°C wurden erste aktivierbare INP an der Hochalpinen Station Jungfraujoch, Schweiz beobachtet (Conen et al., 2012). Die Konzentration ist unter solch warmen Bedingungen mit nur 10^{-4} INP std L^{-1} äußerst gering. Bis -12°C stieg sie dort auf 4×10^{-2} INP std L^{-1} . Noch niedriger ist die INP-Konzentration bei diesen Temperaturen nur in Polargebieten mit 10^{-4} - 10^{-2} INP std L^{-1} (Conen et al., 2016). Auch DeMott et al. 2016 berichtet von INP bei über -10°C mit vergleichbar niedrigen Konzentrationen in marinen Luftmassen. Bei -20°C wurden zwischen 10^{-2} und 10^2 INP std L^{-1} gemessen. Noch höhere Konzentrationen werden in dieser Auswahl nur von Petters und Wright (2015) in Niederschlagsproben ab -25°C und von Boose et al. (2016) bei unter -32°C angegeben. In den meisten Studien beträgt die INP-Konzentration bei -30°C zwischen 10^0 und 10^2 INP std L^{-1} .

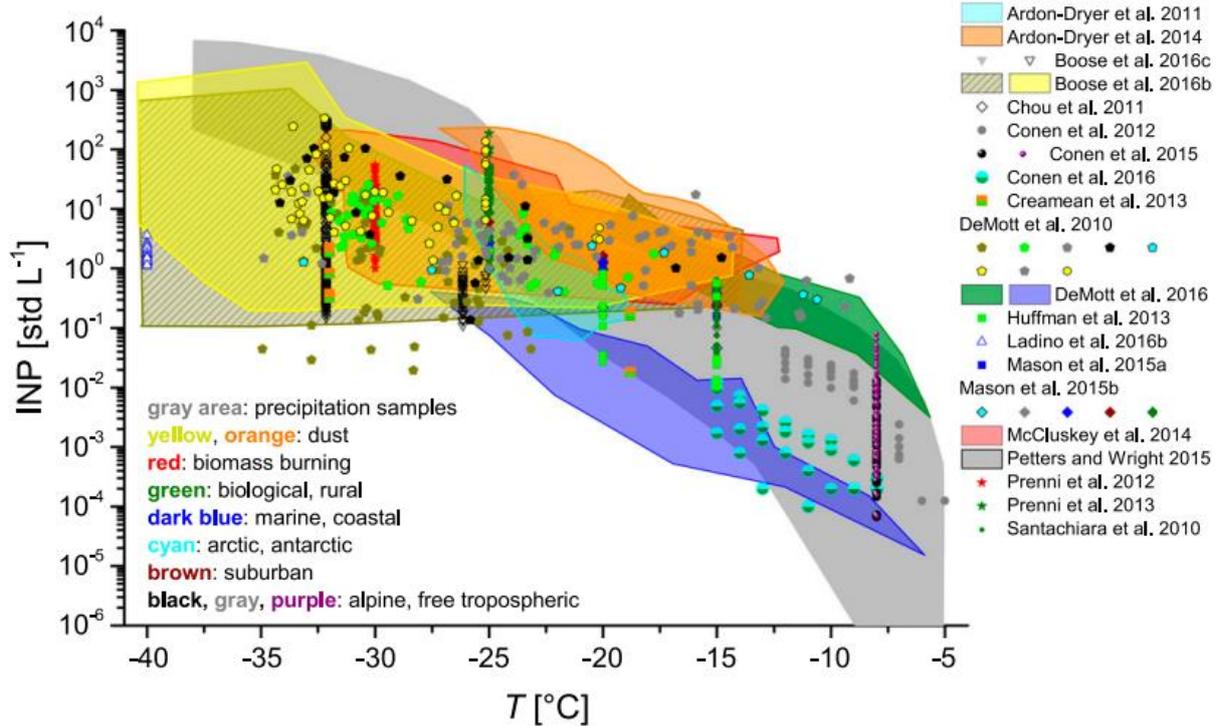


Abb. 2.7: Zusammenfassung von INP-Konzentrationen aus weltweit durchgeführten Messungen in der Atmosphäre. Die Farbe der Symbole gibt eine Information über die Herkunft der Luftmasse bzw. den dominierenden Aerosoltyp. Die Größe der Symbole hat keine Bedeutung. Farbige Flächen umfassen die Datenbereiche der angegebenen Studien und sind als solche dargestellt um die Überlagerung einzelner Punkte zu vermeiden. INP-Konzentrationen, die nicht für Standardbedingungen angegeben wurden, wurden umgerechnet. Daten aus Conen et al. (2012) wurden druckkorrigiert. Antarktisdaten aus Ardon-Dryer et al. (2011) sind nicht spezifisch für Standardbedingungen angegeben. Die schraffierte Fläche und offenen Symbole markieren INP-Konzentrationen für $RH_w < 100\%$; alle anderen Symbole markieren $RH_w > 100\%$ oder Tropfengefrieren (Kanji et al., 2017).

Das zusammengesetzte Band der INP-Konzentrationen verschiedener Studien erstreckt sich recht konstant über vier Größenordnungen. Auf den ersten Blick scheint die Variabilität unabhängig von der jeweiligen Luftmasse zu sein. In weiten Bereichen überschneiden sich die INP-Konzentrationen aller acht Kategorien. Über -15°C sind INP hauptsächlich in ländlichem, biologisch beeinflussten Aerosol und Bodenstäuben mit biologischem Material zu finden. Marines Aerosol ist ebenfalls bei warmen Temperaturen eisaktiv, aber atmosphärisch nur in Abwesenheit aktiverer INP von Bedeutung (Kanji et al, 2017). Ab -15°C beginnt die INP-Aktivität von Mineral- und Wüstenstäuben und Partikeln aus Verbrennungsprozessen.

Die INP-Konzentration beschreibt die Häufigkeit von INP in einem Luftvolumen. Daneben gibt es zwei weitere gebräuchliche Einheiten zur Angabe der INP-Aktivität von Aerosol: die aktivierte Fraktion (AF) und die ice nucleating active site density (INAS density, n_s). Die aktivierte Fraktion ist das Verhältnis von aktivierten INP zur Gesamtanzahl an Aerosolpartikeln

$$AF = \frac{N_{INP}}{N_{ges}}. \quad (1)$$

Die INAS density beschreibt das Verhältnis von aktivierten INP zur Oberfläche des Gesamtaerosols

$$n_s = \frac{N_{INP}}{A_{ges}}. \quad (2)$$

Sie sind unabhängig vom Luftvolumen und beziehen sich stattdessen auf die Einheit der Anzahl bzw. der Oberfläche des untersuchten Gesamtaerosols. Dadurch lassen sich mit diesen Größen die INP-Aktivitäten verschiedener Materialien bzw. Aerosoltypen gut vergleichen. Sie sind besonders zur Angabe von Ergebnissen aus Laborexperimenten sinnvoll.

3. Instrumente

Zur Bestimmung von Eiskeimkonzentrationen wurde in dieser Arbeit der Eiskeimzähler FRIDGE (Frankfurt Ice Deposition Freezing Experiment) verwendet. FRIDGE ist ein offline Instrument, das aus einer kleinen, mobilen Einheit zum Abscheiden von Aerosolpartikeln auf Probenträgern und einer Kammer zur anschließenden Eiskeimfähigkeitsanalyse der Partikel besteht. Ursprünglich wurde FRIDGE nur zur Beobachtung von Depositionsgefrieren entwickelt, wobei bei Messungen nahe der Wassersättigung auch Kondensationsgefrieren auftreten kann. Um auch Experimente zum Immersionsgefrieren durchführen zu können, ist eine zweite Anwendungsmöglichkeit entwickelt worden (Danielczok, 2015). Einzelne Bauteile von FRIDGE werden dabei für beide Anwendungen genutzt. Die Analyse der Partikel basiert jedoch auf zwei völlig unterschiedlichen Methoden, wie Eisnukleation hervorgerufen wird. Das beginnt bereits beim Abscheiden der Partikel. INP zur Analyse im Depositions-/Kondensationsgefrier-Modus (INP_D) werden durch elektrostatische Abscheidung auf Siliziumwafern gesammelt. INP zur Analyse im Immersionsgefrier-Modus (INP_I) werden auf Filtern gesammelt. INP_D werden in der ursprünglichen Version von FRIDGE als Vakuumdiffusionskammer gemessen, wobei Wasserdampf unter konstanten Temperatur- und Feuchtebedingungen zu den INP_D auf dem Probenträger diffundiert und die sich daran bildenden Eiskristalle mit einer Kamera detektiert werden. INP_I werden nach der klassischen cold stage/freezing array Methode (vgl. Vali, 1971) bereits in Tröpfchen suspergiert mit konstanter Kühlrate heruntergekühlt bis alle Tröpfchen gefroren sind.

3.1. Technischer Aufbau von FRIDGE

Der Eiskeimzähler FRIDGE besteht aus einer zweiteiligen Kammer, in der die Proben analysiert werden, einer Wasserdampfquelle, die nur im Betrieb als Diffusionskammer benötigt wird und einer Einheit zur Detektion von Eis. Der technische Aufbau der Kammer ist in Klein et al. (2010) detailliert beschrieben. Abb. 3.1 zeigt die geöffnete Kammer des FRIDGE.

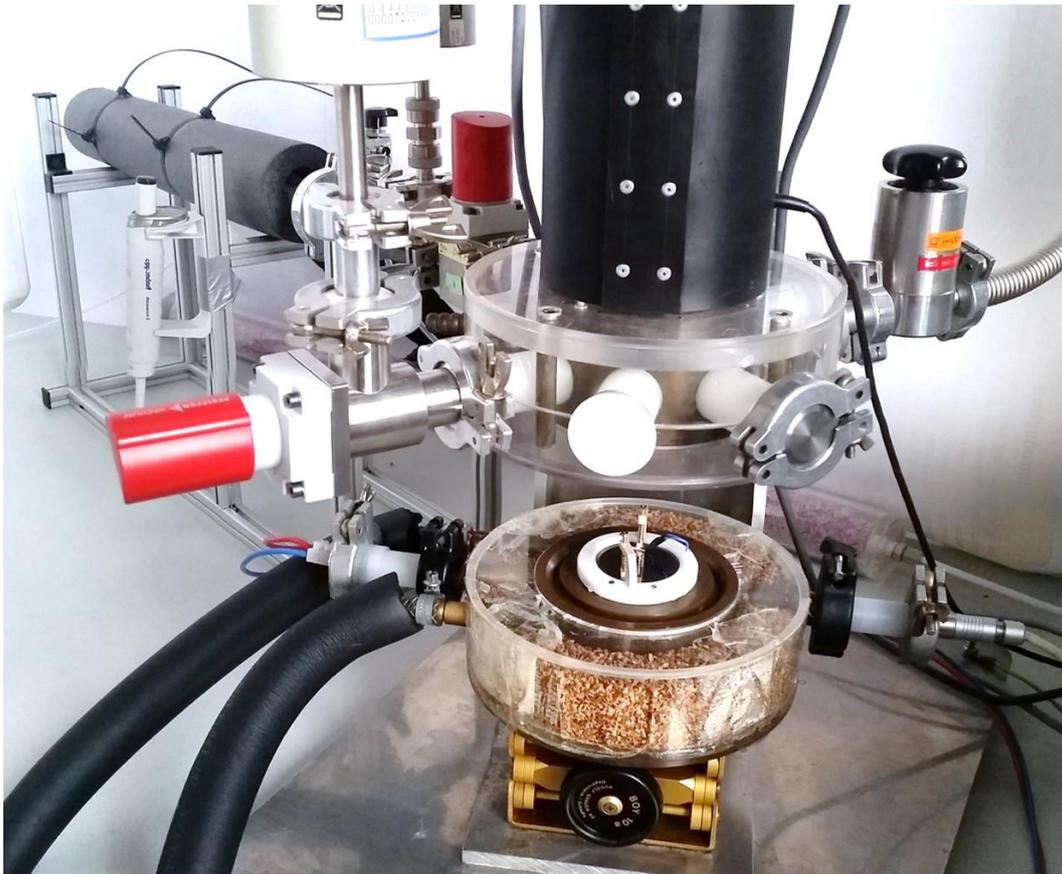


Abb. 3.1: FRIDGE Instrument mit geöffnete Kammer.

Das Kernstück ist ein 30 mm hoher Messingzylinder mit 70 mm Innerdurchmesser. Der im Foto heruntergefahrte Boden besteht aus einem Messingzylinder, auf dem ein Peltier Element aufliegt, auf dem wiederum eine dünne Messingplatte aufliegt. Sie ist der tatsächliche Probenstisch, auf den die Probenträger gelegt werden. Ein Teflonring umhüllt die Platte und das Peltier Element. Durch das Innere des Zylinders unter dem Peltier Element verlaufen Kühlkanäle eines Kryostats, das einen Großteil der Kühlungsarbeit verrichtet und die Abwärme des Peltier Elements abführt. Ein Thermosensor auf dem Wafer kontrolliert die Temperatur und reguliert die Leistung des Peltier Elements. Im oberen Teil der Kammer sind ein Drucksensor, ein Anschluss für Stickstoff oder synthetische Luft, eine Vakuumpumpe, ein Belüftungsventil, und die Wasserdampfquelle angeschlossen. Die Wasserdampfquelle ist ein 50 cm langer

Dimrothkühler, dessen Kühlspirale vom Ethanol eines zweiten Kryostats durchflossen wird. Der Zylinder des Dimrothkühlers wird evakuiert und mit 10 ml Wasser befüllt, das im Betrieb an der Spirale gefriert. Da sich nur Wassermoleküle in der Wasserdampfquelle befinden, entspricht der Druck dem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei der jeweiligen Temperatur. Er wird gemessen und automatisch über die Temperatur des Eises geregelt. Somit lässt sich die Feuchte in der Kammer sehr präzise einstellen. Über der Kammer sind ein LED-Beleuchtungsring und eine Kamera zur Beobachtung der Eisnukleation installiert.

3.2. Experimente mit FRIDGE als Diffusionskammer

a) Probenträger

Als Probenträger dienen Siliziumscheiben, sogenannte Wafer, mit einem Durchmesser von 47 mm und einer Dicke von 0,7 mm. Drei mit Laser eingezeichnete Kreuze auf ihrer Oberseite spannen ein Koordinatensystem auf, das die Position der Eiskeime genau festlegt. Dadurch ist es möglich, die Eiskeime bei einer späteren Analyse im Elektronenmikroskop exakt anzufahren und zu untersuchen. Benutzte Wafer können gereinigt und erneut verwendet werden.

b) Reinigung der Probenträger

Die Sauberkeit der Probenträger hat für die Eiskeim-Messungen oberste Priorität, denn Verunreinigungen könnten Eisnukleation auslösen und würden so die Ergebnisse verfälschen. Daher kommt der Reinigung der Wafer und dessen Kontrolle eine große Bedeutung zu. Jesswein (2016) testete eine Vielzahl von Reinigungsmitteln und -methoden und bewertete eine Reinigung mit Ethanol und einem Trockeneisstrahl als am geeignetsten. Daraus etablierte sich folgender Reinigungsprozess: Nach einer Messung werden die Wafer auf Vorder- und Rückseite mit einem Tuch grob vom Öl, das als Wärmeleiter diente, befreit. Anschließend werden je 10 Wafer in einer Halterung in ein Becherglas mit unvergälltem Ethanol gegeben und in zwei Reinigungsstufen je 2×5 min im Ultraschallbad gereinigt. Danach werden sie einzeln auf einer Saughalterung fixiert und mit einem trockenen Tuch poliert, das mögliche Rückstände aufnimmt. Abschließend können sie mit einer sogenannten SNO-Gun behandelt werden. Dazu werden die Wafer aus ca. 20 cm Entfernung in kurzen zweisekündigen Impulsen mit CO₂-Kristallen beschossen. Das Zielen aus einem flachen Winkel entfernt Staub am effektivsten. Ölrückstände lassen sich am besten entfernen, wenn die CO₂-Kristalle senkrecht

auf den Wafer auftreffen. Das beinhaltet, dass CO_2 -Kristalle schmelzen, wenn sie auf die Oberfläche treffen. Flüssiges CO_2 ist ein exzellentes Lösungsmittel für organische Stoffe. Eine wärmende Infrarotlampe über dem Wafer hilft Kondensation auf dem Wafer während der CO_2 Behandlung zu vermeiden. Die Sauberkeit der Proben wird laufend kontrolliert.

c) Probensammler: Der Elektrostatischer Aerosolpartikelsammler

Der Aerosolsammler für die INP_D -Analyse scheidet Partikel via elektrostatischer Abscheidung auf Siliziumwafern ab. Der in dieser Arbeit verwendete programmierbare Mehrfachsammler (programmable electrostatic aerosol collector, PEAC7, Abb. 3.2), mit dem bis zu sieben Proben automatisch und ferngesteuert genommen werden können, ist bereits von Schrod et al. (2016) beschrieben. Das Prinzip der Aerosolabscheidung ist dasselbe wie das von Klein et al. (2010) beschriebene. Das Aerosol wird mit einem konstanten Fluss in den Sammler gesogen und strömt durch einen Kranz aus 12 Goldfäden, die parallel zur Flussrichtung ausgerichtet sind. Durch Anlegen einer 12 kV Hochspannung entsteht ein elektrisches Feld zwischen den Goldfäden und dem darunter liegenden Wafer. Es kommt zu Koronaentladungen. Die Aerosolpartikel laden sich durch Kollisionen mit den freigesetzten Elektronen negativ auf und impaktieren auf dem geerdeten Wafer.



Abb. 3.2: Elektrostatischer Aerosolpartikelsammler, PEAC7.

Tatsächlich gibt es innerhalb der Sammeleinheit Verluste, sodass nicht alle Partikel auf dem Wafer abgeschieden werden. Die Abscheideeffizienz des PEAC7 beträgt 0,59 (Schrod et al., 2016). Sie wurde aus dem Verhältnis der Partikelkonzentration auf einem Wafer zu derjenigen auf einem Filter bestimmt. Dazu wurden beide parallel mit fluoreszierendem Aerosol belegt. Dieses wurde anschließend abgewaschen und die Absorption beider Lösungen wurde in einem Photospektrometer ermittelt. Das Verhältnis der Lösungen entspricht der Abscheideeffizienz.

d) Durchführung einer Messung

Die auf dem Wafer gesammelten Aerosolpartikel werden in der Vakuumdiffusionskammer auf ihre INP_D Aktivität geprüft. Sie werden dabei - abgesehen vom Vakuum - typischen Wolkenbedingungen ausgesetzt, d.h. Temperaturen von bis zu -30°C und Wasserdampfsättigungen über Eis von bis zu $136\% RH_{Eis}$. Die infolge des Vakuums um ca. den Faktor 100 erhöhte Diffusion sorgt für einen effizienten Nachtransport von Wasserdampf zum Eis. Die an den INP gebildeten Eiskristalle werden mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Eine Probe wird üblicherweise mehrmals bei verschiedenen Bedingungen untersucht.

Für eine Messung wird der Wafer mit etwas Öl als Wärmeleitmittel auf den Proben Tisch gelegt, der Temperatursensor darauf festgedrückt und die Kammer geschlossen und evakuiert. Anschließend werden die gewünschte Temperatur und Feuchte eingegeben und die Probe und die Wasserdampfquelle werden auf ihre jeweilige Temperatur gekühlt. Sobald die Bedingungen konstant sind, beginnt die eigentliche Messung. Zunächst wird ein Referenzbild des Wafers aufgenommen. Daraufhin wird das Ventil zur Pumpe geschlossen, das zur Wasserdampfquelle geöffnet. Wasserdampf diffundiert in die Kammer und lagert sich an den Partikeln an. An den INP_D bilden sich Eiskristalle. Zwar kann sich auch an CCN Wasserdampf anlagern, da aber keine Wasserübersättigung herrscht, ist das Wachstum von flüssigen Tröpfchen ausgeschlossen. Eiskristalle hingegen wachsen aufgrund der Eisübersättigung stetig an. Durch die relativ große Wasserdampfquelle ist ein stetiger Nachschub von Wasserdampf gewährleistet, sodass die Sättigung nahezu konstant bleibt. Alle 10 Sekunden wird ein Foto des Wafers genommen und zusammen mit allen Betriebsparametern der Temperatur- und Drucksensoren gespeichert. Die Eiskristalle werden parallel gezählt. Nach spätestens 100 Sekunden wird die Messung beendet, indem das Ventil zur Wasserdampfquelle geschlossen und die Kammer wieder evakuiert wird. Anschließend können die Temperatur und Sättigung für die nächste Messung eingestellt werden. Bevor ein Wafer wieder aus FRIDGE herausgenommen wird, wird die Kammer auf Raumtemperatur aufgeheizt, um zu verhindern, dass der Wafer beim Belüften und Öffnen der Kammer beschlägt.

Die INP-Konzentration c_{INP} ergibt sich aus dem Verhältnis der beobachteten Anzahl an INP N_{INP} zum beprobten Luftvolumen V_L :

$$c_{INP}(T, RH) = \frac{N_{INP}(T, RH) - N_{INP,blank}}{\varepsilon \cdot V_L \cdot c_a}. \quad (3)$$

$N_{INP,blank}$ bezeichnet die Anzahl an Hintergrund-INP auf sauberen Wafern, die im Allgemeinen sehr gering oder null ist. ε ist die Abscheideeffizienz, mit der Aerosolpartikel auf dem Wafer abgeschieden werden. c_a ist ein Korrekturfaktor, der einbringt, dass aus technischen Gründen nur 90% der Waferoberfläche analysiert werden können.

Die Genauigkeit einer Messung wird von einer statistischen Streuung bestimmt. Der mittlere relative Fehler einer Messung in der Diffusionskammer beläuft sich auf $\Delta N_{INP} = 20\%$ (Schrod et al., 2016). Er wurde bei der Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mittels mehrmals wiederholter Analysen einer Probe bestimmt. Der mittlere relative Fehler ist repräsentativ für die Unsicherheit einer Einzelmessung (Schrod et al., 2016). Bei atmosphärischen Messungen ist die natürliche Variabilität für gewöhnlich höher als die Ungenauigkeit der Messung (Schrod et al., 2016).

3.3. Experimente mit FRIDGE als droplet freezing device

a) Probenträger

Als Unterlage für die Tröpfchen für Immersionsexperimente dienen dieselben Wafer. Sie sind jedoch mit einer zusätzlichen Beschichtung versehen, die die Oberfläche hydrophober werden lässt. Dazu werden je 5 saubere Wafer ringförmig auf die Lochplatte eines Exsikkators gelegt, 60 ml Dimethyldichlorsilan (DMDCS, $C_2H_6Cl_2Si$) in eine kleine Schale in der Mitte der Lochplatte gegeben, der Exsikkator evakuiert und mindestens 12 Stunden stehen gelassen, sodass sich das Silan über die Gasphase auf den Wafern niederschlagen kann. Die Beschichtung muss regelmäßig nach etwa 20 Benutzungen erneuert werden. Einmal beschichtete Wafer werden nicht mehr für Messungen im Diffusionsmodus verwendet.

b) Reinigung der Probenträger

Die beschichteten Wafer fürs Immersionsgefrieren werden nach jeder Benutzung vom Öl befreit und auf einer Saughalterung mit einem mit Ethanol befeuchteten und einem trockenen Tuch poliert. Vor jeder neuen Beschichtung mit Silan werden sie ebenfalls gründlich wie in 3.2.b) beschrieben im Ultraschallbad gereinigt. Auf die Behandlung mit CO_2 -Kristallen wird jedoch verzichtet.

c) Probensammler: Der Filter Multisammler

Für die INP_1 -Analyse werden Partikel durch Filtration auf Membranfiltern angereichert. Die Membranfilter (Merckmillipore FGLP04700) bestehen aus hydrophobem Polytetrafluorethylen (PTFE) und haben eine Porengröße von $0,22 \mu\text{m}$, einen Durchmesser von 47 mm und eine maximale Luftdurchflussrate von $5 \text{ L min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Sie sind für diese Anwendung geeignet, da Aerosolpartikel nicht in die Textur eindringen, sondern an ihrer Oberfläche haften bleiben. Die Filter werden in einen Filterhalter (Thomapor, RCT-In-line-Filter) aus Perfluoralkoxy-Polymere (PFA) eingelegt und die zu beprobende Luft mit konstantem Fluss hindurchgepumpt. Eine Gasuhr erfasst zusätzlich das beprobte Luftvolumen. Die tatsächlich verwendete Durchflussrate beträgt üblicherweise 15 L min^{-1} .

Für diese Sammelprozedur wurde ebenfalls ein programmierbarer Multisammler entwickelt (Abb. 3.3). Acht parallel angeordnete Filterhalter, die an einem zylindrischen Luftstromverteiler angeschlossen sind, können ferngesteuert automatisch Proben sammeln. Hinter jedem Filterhalter befindet sich ein Magnetventil (BEAM R20), das sich zur entsprechenden Probenahme öffnet. Die Pumpleistung der eingebauten Miniatur-Membranpumpe (Boxerpumps 3KQ Membranpumpe) wird von einem Flow Controller (Honeywell AWM 5104VA) reguliert.

Der Luftstromverteiler ist 65 mm hoch und misst 75 mm im Durchmesser. Die Ausgänge ragen ca. 3 mm ins Innere und sind ringförmig im Abstand von 28 mm zum Zentrum entfernt angeordnet. Die Auswirkungen der Turbulenzen im Inneren auf das Größenspektrum des Aerosols sind für einen Fluss von 15 L min^{-1} , der für die Messung von Außenluft vorgesehen ist, untersucht worden. Dazu wurden die Aerosolpartikelanzahlkonzentration und Partikelgrößenspektren vor dem Einlass des Luftstromverteilers und hinter dessen Ausgängen verglichen. Die Verluste betragen für Partikel bis $2,4 \mu\text{m}$ Durchmesser $\leq 9\%$, für Partikel bis $2 \mu\text{m}$ $\leq 6\%$. Darüber sind die Verluste zwar höher, der Anteil solcher Partikel am Gesamtaerosol und an den zu messenden INP ist aber im Allgemeinen gering. Für den normalen Betrieb des Multisammlers wird eine Sammeleffizienz von $0,94$ angenommen.

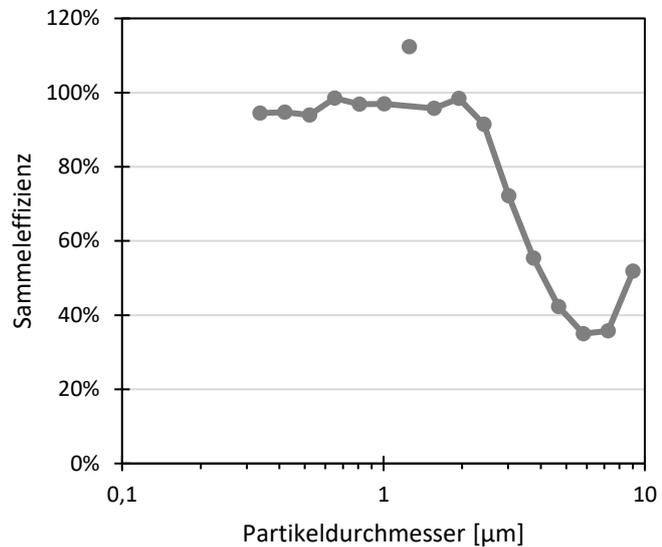
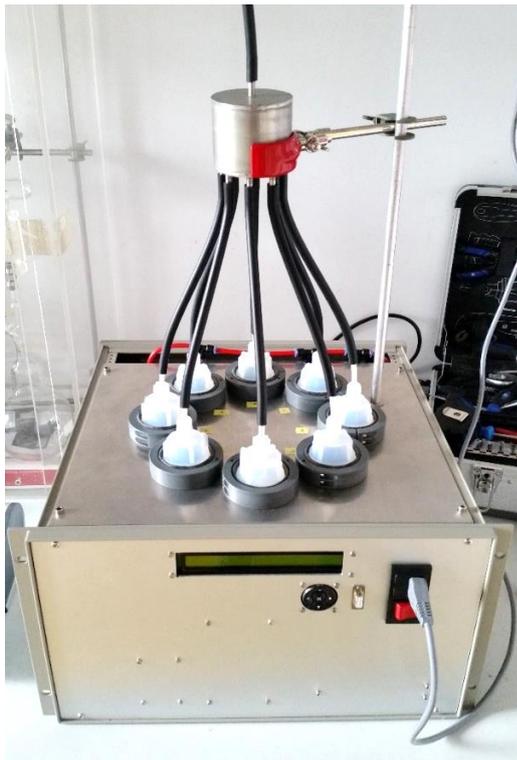


Abb. 3.3: links: Multisammler für Filter; rechts: Größenabhängige Sammeleffizienz.

d) Durchführung einer Messung

Die auf dem Membranfilter gesammelten Aerosolpartikel werden nach dem Verfahren von Vali (1971) auf ihre INP_I Aktivität geprüft. Sie werden in Reinstwasser von den Filtern extrahiert und in Hunderten Tröpfchen auf eine Cold Stage aufgetragen und heruntergekühlt bis alle gefroren sind.

Für eine Messung wird der Probenträger, ein mit Dimethyldichlorsilan beschichteter Wafer, auf dem Proben Tisch platziert und der Temperatursensor darauf geklemmt. Der mit Aerosol belegte Filter wird in 5 ml Reinstwasser gegeben und geschüttelt, sodass sich die Partikel vom Filter lösen. Das verwendete Reinstwasser ist im Abschnitt 3.3.f) ausführlicher charakterisiert. Aus der Suspension werden Tröpfchen mit einem Volumen von $0,5 \mu\text{l}$ auf den Wafer pipettiert. Dessen Temperatur sollte dabei knapp über dem Taupunkt der Laborluft gehalten werden, um das Verdunsten der Tröpfchen einzuschränken. Anschließend wird der Proben Tisch dicht an die obere Hälfte der Kammer, über der sich der LED-Ring und die Kamera befinden, herangefahren. Durch das Einleiten von Stickstoff oder synthetischer Luft (1 L min^{-1}) wird die Feuchtigkeit aus der Atmosphäre der Kammer verdrängt, wodurch das Beschlagen der

Waferoberfläche verhindert werden kann. Nach der Aufnahme eines Referenzbildes werden die Tröpfchen zügig auf 0°C und danach mit einer konstanten Kühlrate von $-1^\circ\text{C min}^{-1}$ weiter heruntergekühlt. Die Kamera nimmt die Tröpfchen mit 6 Bildern pro Minute auf. Sobald ein Tröpfchen gefriert, ändert es seine Helligkeit, was von der Software erkannt wird. Sie zählt automatisch die Anzahl der gefrorenen Tröpfchen und speichert sie zusammen mit der gemessenen Temperatur. Nachdem alle Tropfen gefroren sind, ist die Messung beendet und der Wafer wird für den nächsten Durchgang mit frischen Tröpfchen gereinigt. Pro Probe werden mindestens drei Läufe durchgeführt um die Datenqualität zu erhöhen.

Die INP-Konzentration c_{INP} im beprobten Luftvolumen V_L ergibt sich nach Vali (1971):

$$c_{INP}(T) = \frac{1}{V_T} \ln \left(\frac{N_T}{N_{T,ng}} \right) \cdot \frac{V_W}{V_L} \cdot \frac{1}{\varepsilon}, \quad (4)$$

mit dem Tröpfchenvolumen V_T und der Anzahl der gesamten Tropfen N_T , bzw. nicht gefrorenen Tropfen $N_{T,ng}$. Davon wird die experimentell ermittelte Hintergrundkonzentration aus Tröpfchen aus Reinstwasser mit sauberem Filter subtrahiert (s. Abschnitt 3.3.f)). Zur Umrechnung der INP-Konzentration in der Suspension mit dem Volumen V_W zu der im beprobten Luftvolumen V_L wird sie mit deren Verhältnis multipliziert. ε ist die Sammeleffizienz. Die so bestimmten Gefriertemperaturen der einzelnen Tröpfchen sind sehr gut reproduzierbar (Abb. 3.9). Die Genauigkeit der Ergebnisse wird mit einem 95% Konfidenzintervall angegeben.

e) Beleuchtung und Bildauswertung im Tröpfchenmodus

Zwischen den in diesem Modus zu beobachtenden Tröpfchen und den Eiskristallen, die sich während einer Messung mit FRIDGE als Diffusionskammer bilden, gibt es a priori zwei wesentliche Unterschiede, die für die Bildauswertung wichtig sind. Zum einen besitzen die Tröpfchen einen einheitlichen Durchmesser von knapp einem Millimeter, womit sie deutlich größer als frisch nukleierte Kristalle in der Diffusionskammer sind. Zum anderen sind sie in größeren, regelmäßigen Abständen auf dem Probenträger verteilt. Dadurch wird die Anpassung mehrerer Parameter in der automatischen Bildauswertung zum Zählen der Nukleationsereignisse erforderlich. Tabelle 3.1 listet die Abweichungen von den in Schrod et al. (2016) genannten Werten für den Diffusionsmodus auf. Außerdem hat es sich bewährt den LED-Ring nicht komplett, sondern zu 4/8 einzuschalten.

Tab. 3.1: Angepasste Parameter für die Bildauswertung zur Registrierung gefrorener Tropfen (a: minimaler Abstand zwischen den Objekten, b: Minimalwert der erforderlichen Helligkeitsänderung, c: Radius des Bereichs am Waferrand, der nicht betrachtet wird, d: minimale Größe des Objekts)

	min. d. between particles [pixel] ^a	Threshold ^b	radius of circle to delete [pixel] ^c	min. object size [pixel] ^d
Vakuum-Diffusionskammer	3	30	120	30
droplet freezing device (0.5 µl)	40	50	60	50
droplet freezing device (2.5 µl)	40	10	60	1000

f) Reinstwasser und Hintergrund

Das Wasser, in dem die Filter ausgewaschen werden, muss besonders rein sein, sollte also möglichst wenig gelöste Stoffe oder Partikel enthalten, die zum Gefrieren einer Probe führen würden. Mehrere kommerziell erhältliche Reinstwasser sowie das aus der hauseigenen Aufbereitungsanlage wurden getestet: doppelt destilliertes Wasser, Rotipuran p.a. ACS und Rotipuran Ultra (alle Carl Roth GmbH & Co. KG), deionisiertes Wasser sowie frisch produziertes Reinstwasser. Letzteres wird aus dem bereits deionisierten Wasser mit einer Aufbereitungsanlage (MembraPure Astacus) mit einem speziellen Adsorberharz für organische Bestandteile hergestellt. Dieses Reinstwasser besitzt die besten Eigenschaften (s. Abb. 3.4) und ist daher für alle in dieser Arbeit enthaltenen Messungen verwendet worden. Seine Leitfähigkeit liegt in der Regel im Bereich zwischen 0,075 und 0,085 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Da das Reinstwasser auch ohne zusätzlich hinzugefügte Aerosolpartikel irgendwann gefriert, ist es notwendig diesen Hintergrund, d.h. den mittleren Prozentsatz gefrorener Tröpfchen für Reinstwasser, zu kennen und ihn bei allen anderen Messungen zu subtrahieren. Regelmäßig werden Tröpfchen aus purem Reinstwasser, in das ein frischer, leerer Filter gegeben wurde, im droplet freezing device gemessen, um die Qualität zu prüfen und den angenommenen Hintergrund zu bestätigen. Die blaue Kurve in Abb. 3.4 gibt die parametrisierte Gefrierkurve des Reinstwassers samt leerem Filter wieder (für Parametrisierung siehe Anhang A). Dieser

Hintergrund wird von allen Messungen subtrahiert. Bis -25°C beträgt der Hintergrund $\leq 3\%$, bei -27°C erreicht er 8% , bei -28°C etwa 12% . Da ab -29°C bereits bis zu 20% der Tröpfchen durch pures Reinstwasser gefrieren können, werden die Daten für noch niedrigere Temperaturen als zu fehlerbehaftet angesehen. Das untere Temperaturlimit für FRIDGE im droplet freezing Modus beträgt daher -29°C . Ein Vergleich verschiedener Reinstwasser in Hiranuma et al. (2018), bei dem allerdings unterschiedliche Techniken, Instrumente und Tröpfchengrößen verwendet wurden, legt die Vermutung nahe, dass es sich möglicherweise noch zu niedrigeren Temperaturen hin verschieben lassen könnte.

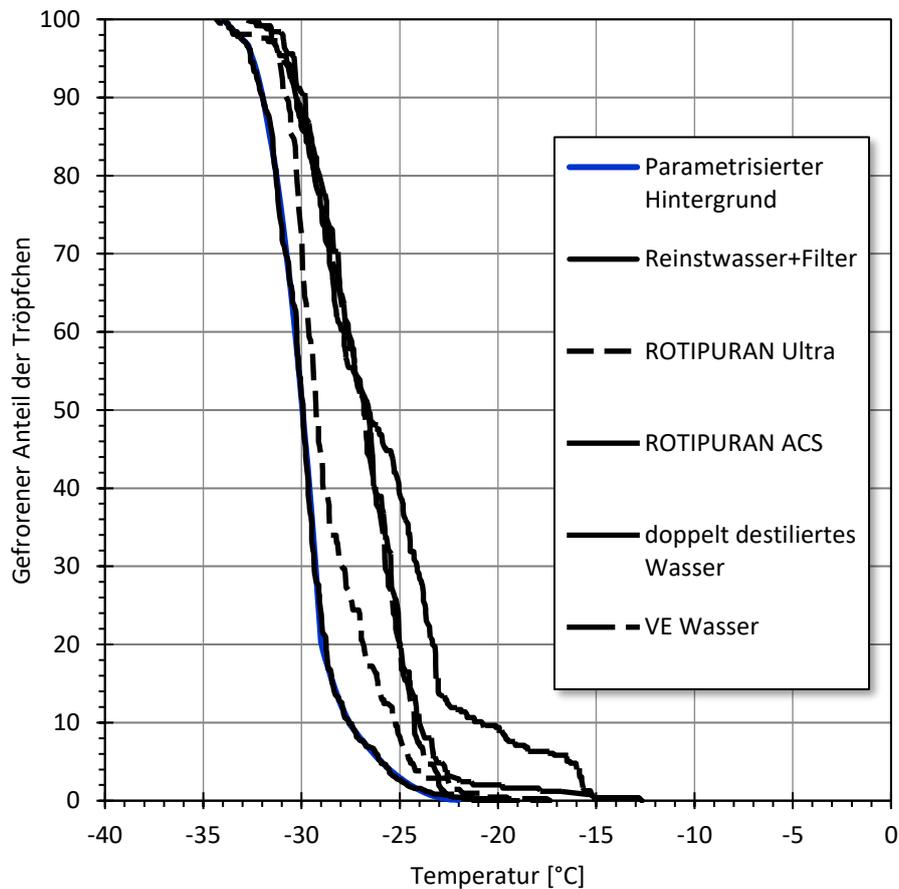


Abb. 3.4: Gefrierkurven der Reinstwasser

g) Der Einfluss der Tröpfchengröße

Ein wichtiges Merkmal eines droplet freezing device ist das Volumen der Tröpfchen. Es beeinflusst den Temperaturbereich, in dem sie gefrieren, unabhängig von der Art der INP einer Probe. Es kann ohne weiteres angenommen werden, dass die Fähigkeit der in einer Probe suspendierten Partikel als INP zu wirken immer einer gewissen Temperatur-Verteilung unterliegt. Bei einer Messung kann jedoch nur ein Gefriervorgang pro Tröpfchen beobachtet. Das Gefrieren eines Tröpfchens wird von dem individuellen INP ausgelöst, welches bei der wärmsten Temperatur aktiv ist. Größere Tröpfchen enthalten mehr Partikel als kleinere Tröpfchen derselben Probe und mit höherer Wahrscheinlichkeit auch seltenere, bessere INP. Größere Tröpfchen gefrieren daher generell bei höheren Temperaturen. In kleineren Tröpfchen, die weniger Partikel enthalten, werden vermehrt INP aktiviert, deren relative Häufigkeit am größten ist. Abb. 3.5 zeigt fünf Gefrierkurven für Tröpfchen mit einem Volumen von 0.5, 2.5, 5.0, 10 und 50 μL . Während die 50 μL großen Tröpfchen zwischen -14°C und -22°C gefroren, waren die 0.5 μL -Tröpfchen bei -25°C nur zu 10% und erst bei -34°C komplett gefroren.

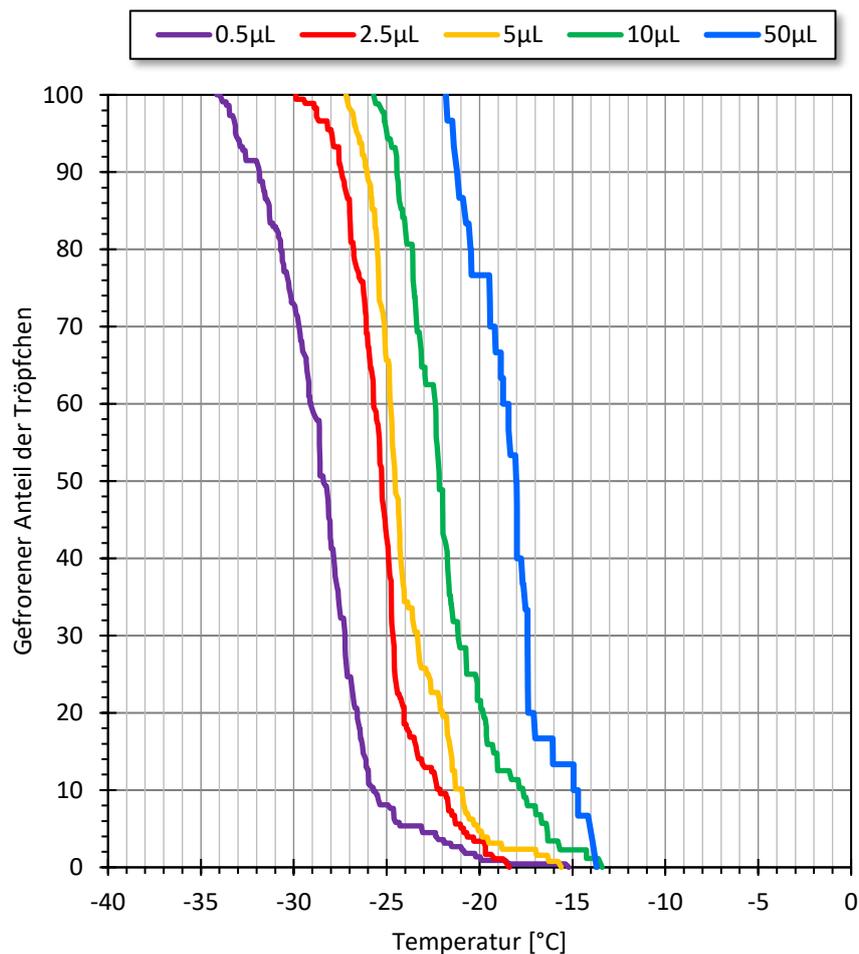


Abb. 3.5: Gefrierkurven für Tröpfchen mit einem Volumen von 0.5, 2.5, 5.0, 10 und 50 μL .

Wie sich die Gefrierkurven verschieben, lässt sich auch theoretisch bzw. hier empirisch vorhersagen. Die Temperatur, bei der die Tröpfchen gefrieren, ist von der Anzahl der enthaltenen Partikel abhängig und damit eine Funktion des Tröpfchenvolumens (s. Abb. 3.6). Die Gleichungen (5)-(7) beschreiben den Zusammenhang von Tröpfchenvolumen und Gefriertemperatur in dem hier betrachteten Bereich. Die Indizes geben den Anteil der gefrorenen Tröpfchen in Prozent an, d.h. T_x bezeichnet jene Temperatur, bei der 10, 50 bzw. 100 Prozent der Tröpfchen gefrorenen sind.

$$T_{10} = 2,9749 \times \ln(V_d) - 23,093 \quad (5)$$

$$T_{50} = 2,2518 \times \ln(V_d) - 27,300 \quad (6)$$

$$T_{100} = 2,7066 \times \ln(V_d) - 32,107 \quad (7)$$

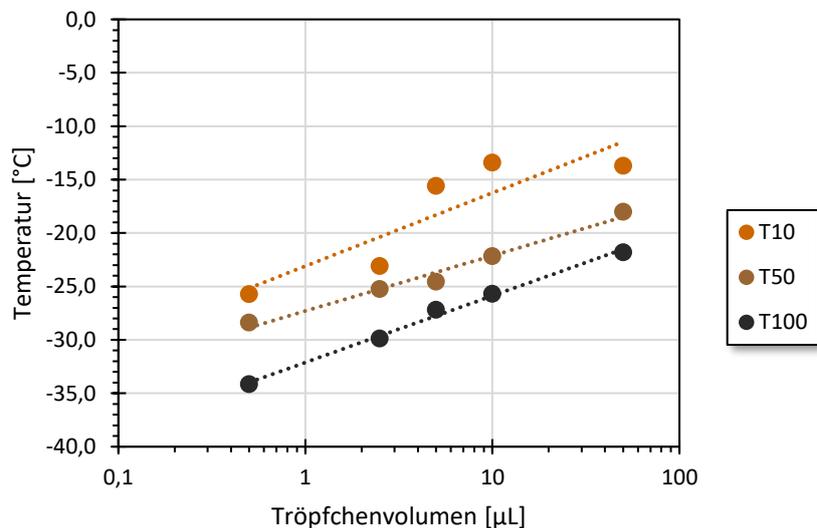


Abb. 3.6: Gefriertemperatur als Funktion des Tröpfchenvolumens ($T = T(V_d)$).

In den abgeleiteten Größen wie der INP-Konzentration, der aktivierten Fraktion (Gl. 1) oder der INAS density (Gl. 2) ergänzen sich die Daten unterschiedlichen Tröpfchenvolumens zu einem größeren Datensatz, der die Probe auf einem breiteren Temperaturintervall charakterisiert. Abb. 3.7 zeigt die INAS density n_s für die in Abb. 3.5 dargestellten Gefrierkurven. Die 50 µL-Tröpfchen liefern Ergebnisse bis -22°C , für 5 µL reichen sie bis -27°C und für 0,5 µL bis -34°C . Sie ergeben gut übereinstimmende n_s -Werte. Da von den kleinen Tröpfchen bei hohen Temperaturen nur wenige gefroren sind, ist die Unsicherheit dort vergleichsweise hoch. Für die großen Tropfen ist das 95% Konfidenzintervall im selben Temperaturbereich aufgrund der größeren Anzahl gefrorener Tropfen kleiner. Die Präzision der Ergebnisse bei hohen Temperaturen wird durch große Tröpfchen also erhöht.

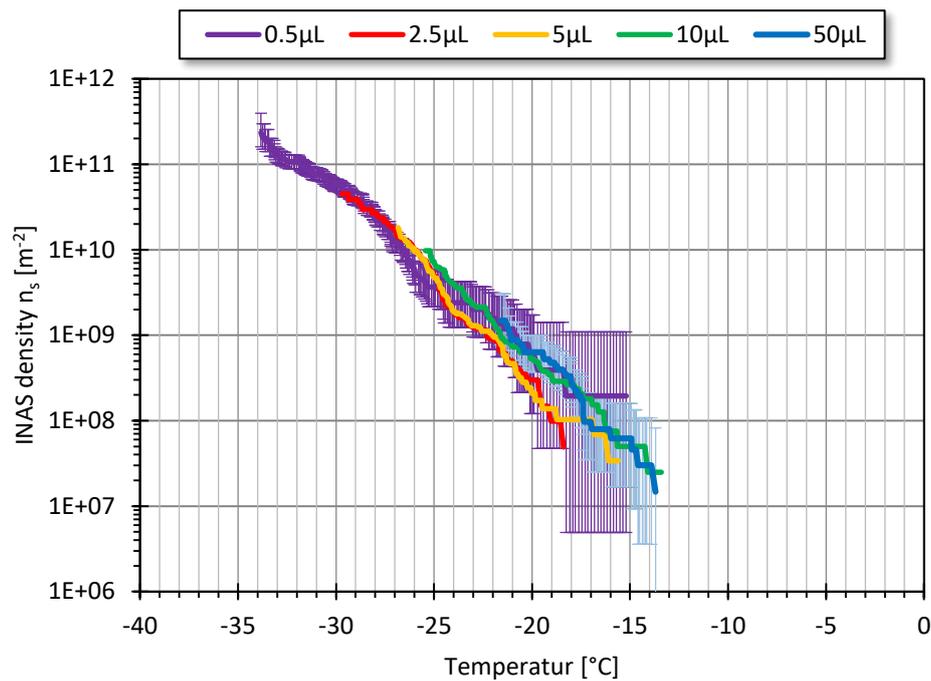


Abb. 3.7: INAS density n_s bestimmt aus der Messung verschieden großer Tröpfchen einer Probe. Die Fehlerbalken geben das 95% Konfidenzintervall für die 0.5 μL - und 50 μL -Tröpfchen an.

h) Verdünnungen

Proben, die sehr aktive oder viele INP enthalten und deren Tropfen schon bei relativ warmen Temperaturen gefrieren, lassen sich problemlos verdünnen. In den Verdünnungen können die INP auch in geringeren Konzentrationen und bei niedrigeren Temperaturen untersucht werden. Bei der Herstellung einer Verdünnung ist neben der genauen Abmessung lediglich die homogene Verteilung der INP in der Ausgangsprobe sicherzustellen. Abb. 3.8 veranschaulicht die Nützlichkeit der Messung von Verdünnungen am Beispiel von gemahlenem Pflanzenmaterial. Die Originalprobe gefriert zwischen -10°C und -16°C , die 1:100-Verdünnung zwischen -12°C und -28°C . Beide Kurven zeigen eine gute Überschneidung zwischen -12°C und -16°C . Zusammen decken sie einen Bereich von fast 20°C und 5 Größenordnungen der INAS density ab. Die Vergrößerung des Tröpfchenvolumens auf der einen Seite und die Erstellung von Verdünnungen auf der anderen sind für gewöhnlich zwei praktische Methoden, um Ergebnisse in einem breiteren Temperaturspektrum zu erhalten.

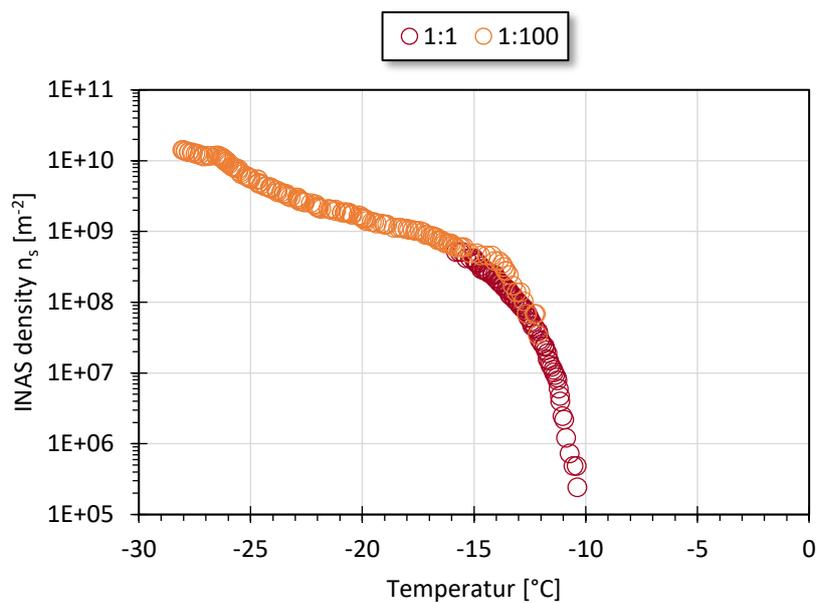


Abb. 3.8: INAS density n_s aus der Originalprobe (rot) und einer 1:100-Verdünnung (orange) mit gemahlenem Pflanzenmaterial.

i) Wiederholungsmessungen

Mit einem weiteren Experiment wurde geprüft, dass die Gefrierkurven nicht durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung zufällig gefrierender Tröpfchen zustande kommt, sondern dass jeder Tropfen einen aktivsten Eiskeim enthält, der zu einer bestimmten Temperatur Nukleation auslöst. Sollte letzteres der Fall sein, ist zu erwarten, dass jeder Tropfen immer bei der gleichen Temperatur gefriert. Für Wiederholungsmessungen wurden die Tröpfchen nicht nur einmal heruntergekühlt und danach vom Wafer gereinigt, sondern sie wurden, nachdem alle gefroren waren, geschmolzen und ein zweites Mal heruntergekühlt. Jedem Tropfen wurde individuell die Temperatur zugeordnet, bei der er jeweils gefror. Die Verwendung mehrerer Aerosolproben weitet das abgedeckte Temperaturspektrum auf 22°C aus. Das Streudiagramm (Abb. 3.9) zeigt die Temperatur zum Zeitpunkt des Gefrierens in zwei aufeinander folgenden Durchgängen für 400 Tropfen. Die Gefrierpunkte sind entlang der 1:1-Geraden verteilt. Mit einer Korrelation von $R = 0,99$ ist es offensichtlich, dass die Tropfen in beiden Versuchen zumeist bei der gleichen Temperatur gefroren sind. Aus den Ergebnissen lassen sich zwei Schlüsse ziehen. 1) methodisch: Die Tröpfchen erfahren keine Wechselwirkung mit der sie umgebenden Atmosphäre oder der Waferoberfläche, die die Eisnukleation beeinflusst. Mit dieser Methode können die in den Tröpfchen enthaltenen INP zuverlässig untersucht werden. 2) das Aerosol

betreffend: Eine mehrmalige Aktivierung eines Eiskeims beeinflusst dessen Aktivierungstemperatur nicht, zumindest solange er noch von flüssigem Wasser umgeben ist.

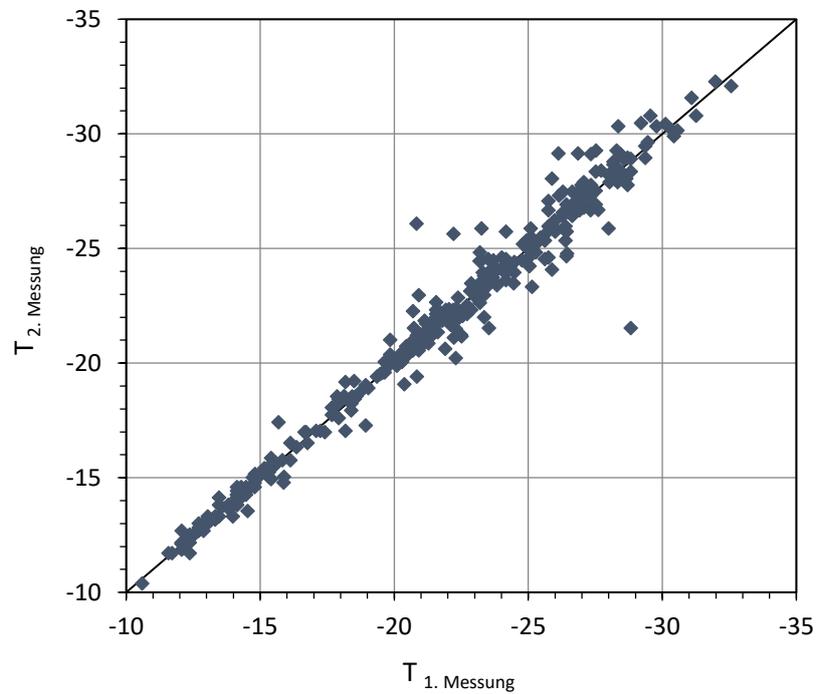


Abb. 3.9: Gefriertemperaturen einzelner Tröpfchen bei wiederholtem Abkühlen.

4. The Fifth International Workshop on Ice Nucleation – Phase 2 (FIN-02)

LABORMESSUNGEN ZUM VERGLEICH VERSCHIEDENER INSTRUMENTE
ZUR MESSUNG VON EISNUKLEATION.

4.1. Motivation

Es gibt viele verschiedene Methoden Eisnukleation zu messen. Entsprechend viele unterschiedliche Instrumente wurden entwickelt. Sie alle haben ihre technischen Besonderheiten. Sie unterscheiden sich beispielsweise darin, wie das zu untersuchende Aerosol im Instrument vorliegt, wie die zur Aktivierung benötigten Bedingungen geschaffen werden oder wie die Eisnukleation bzw. das Eis detektiert wird. Zudem sprechen die verschiedenen Verfahren zum Teil unterschiedliche Gefriermodi oder Kombinationen von ihnen an, in denen die Eisnukleation durch die Eigenschaften des Aerosols mit unterschiedlicher Effektivität hervorgerufen wird.

Zum FIN-02 Workshop versammelten sich die Beteiligten zahlreicher Institute im März 2015 zu gemeinsamen Labormessungen am Karlsruhe Institute of Technology (KIT) um das Verständnis und die Charakterisierung von Eisnukleationsmessungen verschiedenster Instrumente und Methoden voranzutreiben (DeMott et al., 2018). Die Ziele des Workshops waren der Vergleich der Instrumente unter möglichst identischen Bedingungen und darauf aufbauend herauszufinden, welche Stärken und Schwächen, welche Detektionslimits und mögliche Artefakte die einzelnen Instrumente haben, inwieweit sich die speziellen Einstellungen der Detektionsmethoden ähnlicher Instrumente auswirken und festzustellen inwiefern die Unterschiede zwischen den Instrumenten mit verschiedenen Aerosoltypen variieren.

4.2. Methode

Die teilnehmenden Instrumente umfassen online und offline Techniken. Für die offline Techniken wird das Aerosol zunächst auf Probenträgern (Filter, Impaktor) abgeschieden oder mit einem Impinger in Reinstwasser angereichert und in einem zweiten, zeitlich entkoppelten Schritt untersucht. Zudem unterscheiden sich die verschiedenen offline Methoden darin, dass sie das Aerosol entweder als einzelne Partikel in einer Diffusionskammer analysieren oder in kleinen Mengen in Tröpfchen suspendieren, die dann kontinuierlich bis zur Eisnukleation heruntergekühlt werden.

Zu den online Instrumenten gehören continuous flow diffusion chambers (CFDCs), sowie die Expansionskammer AIDA (Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere). CFDCs leiten anfangs trockenes Aerosol in Durchflusskammern, wo es in kalter, feuchter Luft analysiert wird. Dabei wird die Temperatur innerhalb der Kammer jeweils konstant gehalten und die relative Feuchtigkeit kontinuierlich bis über Wassersättigung erhöht, um Eisnukleation zu ermöglichen. In der nachfolgenden Evaporationszone sollen flüssige Tröpfchen weitestgehend verdunsten, sodass sie die abschließende Detektion von Eiskristallen nicht stören.

Die Wolkenkammer AIDA ist ein spezielles online Instrument, das die INP-Aktivierung besonders realistisch nachbildet. Sie ist eine 84 m³ große, zylindrische Kammer, in der u.a. die Bildung von Wolken experimentell durchgeführt werden kann. Zwei Kühlsysteme können ihr Inneres auf bis zu -90°C kühlen. Ein Ventilator im unteren Bereich stellt eine gute Durchmischung der Luft sicher. Zwei leistungsstarke Pumpen können die Kammer bis auf wenige Hektopascal evakuieren. Bei einem Expansionsexperiment wird der Aufstieg eines Luftpakets in der Atmosphäre simuliert, indem der Druck im Inneren der Kammer reduziert wird. Durch die adiabatische Expansion nehmen die Temperatur der Luft ab und die relative Feuchtigkeit zu. Somit kann Eisnukleation an den zuvor eingeleiteten Aerosolpartikeln ausgelöst werden.

Für die gemeinsamen Labormessungen erfüllte die AIDA Kammer noch eine zweite wichtige Funktion. Sie und die kleinere Aerosol Particle Chamber (APC, 4 m³) dienten alternierend als Reservoirs, in denen das Aerosol für alle anderen Instrumente zur Verfügung gestellt wurde.

Es wurden fünf verschiedene Aerosoltypen für die Vergleichsmessungen ausgewählt: Die zwei Mineralstäube Illit-NX und K-Feldspat, zwei natürliche Bodenstäube aus Argentinien und Tunesien, sowie als Vertreter für biologische Eiskeime die künstlich hergestellte Substanz Snomax®, die auf der Bakterienart *Pseudomonas syringae* basiert. Diese Kombination deckt einen breiten Bereich der Aktivierungstemperatur ab und ermöglicht so einen umfangreichen Test der Leistungsfähigkeit der Eiskeimzähler (DeMott et al., 2018).

Zur Aerosolgenerierung wurden zwei Verfahren angewendet. Die Mineralstäube und Bodenstäube wurden mit einem rotierenden Bürstengenerator (rotating brush disperser, PALAS, RBG1000) zerstäubt. Bevor die erzeugten Aerosolpartikel in eine der Kammern injiziert wurden, durchströmten sie mehrere Zyklon-Impaktoren. Dadurch wurde eine einheitliche Größenverteilung mit Partikeln, die überwiegend kleiner als 1 µm waren, definiert. Partikel größer als 1 µm können zwar im atmosphärischen Aerosol teilweise sehr präsent sein (s. z.B. Abb. 8.7), bereiten aber insbesondere einigen online Instrumenten Probleme beim Sammeln und der Detektion von Eis. Daher wurden sie größtenteils entfernt, um bestmögliche Bedingungen für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu schaffen. Die Snomax®-Partikel wurden aus einer Suspension von 5 g Snomax® in 1 L Reinstwasser hergestellt. Die Suspension wurde mit Hilfe eines Atomizers vernebelt und die Nebелеlemente in einer Diffusionsröhre getrocknet bis die Partikel schließlich in eine der Kammern geleitet wurden.

In den Kammern wurden die Aerosol-Anzahlkonzentration und Größenspektren kontinuierlich aufgezeichnet. In die APC wurden überwiegend hohe Konzentrationen gefüllt. Aus ihr bezogen hauptsächlich die Sammler für die offline Instrumente die Partikel, die mehrheitlich eine große Menge benötigen. Zwei Ausnahmen sind die Diffusionskammern FRIDGE und DFPC-ISAC, die beide Einzelpartikel untersuchen. Ihre Sammler waren ebenso wie die meisten online Instrumente an der AIDA angeschlossen. Sie enthielt wesentlich geringere Konzentrationen, die aufgrund des großen Volumens der AIDA und der geringen Abflüsse relativ stabil blieb. Die AIDA Expansionen fanden jeweils kurz nach Beendigung der anderen Messungen statt.

Die teilnehmenden online Instrumente waren

- AIDA (Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere, Karlsruhe Institute of Technology, Möhler et al., 2003),
- CFDC-CSU (Continuous flow diffusion chamber, Colorado State University, Rogers, 1988; Rogers et al., 2001)

- CFDC-TAMU (Continuous flow diffusion chamber, Texas A&M University, Rogers, 1988; Rogers et al., 2001; Glen, 2014; Glen und Brooks, 2014),
- INKA (Ice Nucleation instrument of the Karlsruhe Institute of Technology, Schiebel et al., 2018),
- SPIN-MIT (Spectrometer for Ice Nucleation, Massachusetts Institute of Technology, Rogers 1988; Garimella et al. 2016; Rösch et al., 2016),
- SPIN-TROPOS (Spectrometer for Ice Nucleation, Institute for Tropospheric Research, Garimella et al. 2016),
- CIC-PNNL (compact ice chamber, Pacific Northwest National Laboratory, Friedman et al., 2011),
- PINC (Portable Ice Nucleation Chamber, ETH Zürich, Chou et al., 2011),
- PIMCA-PINC (Portable Immersion Mode Cooling Chamber coupled to the Portable Ice Nucleation Chamber, ETH Zürich, Kohn et al., 2016).

Die teilnehmenden offline Instrumente waren

- NCSU-CS (North Carolina State University Cold Stage, Wright und Petters, 2013),
- CMU-CS (Carnegie Mellon University Cold Stage, Polen et al., 2016),
- KIT-CS (Karlsruhe Institute of Technology Cold Stage, Peckhaus et al., 2016),
- BINARY (Bielefeld Ice Nucleation Array, Budke und Koop, 2015),
- μ L-NIPI (Nucleation by Immersed Particle Instrument, University of Leeds, Whale et al., 2015),
- FRIDGE-IMM (Frankfurt Ice Nuclei Deposition Freezing Experiment - Immersion mode),
- CSU-IS (Colorado State University Ice Spectrometer, Hill et al., 2014, 2016),
- VODCA (Vienna Optical Droplet Crystallization Analyser, Pummer et al., 2012),
- WISDOM (Weizmann Supercooled Droplets Observation on Microarray, Reicher et al., 2017),
- M-AL (Mainzer Acoustic Levitator, Diehl et al., 2014),
- DFPC-ISAC (Dynamic Filter Processing Chamber - Institute of Atmospheric Sciences and Climate, Santachiara et al., 2010; Belosi und Santachiara, 2014),
- FRIDGE-STD (Frankfurt Ice Nuclei Deposition Freezing Experiment - Standard mode).

4.3. Ergebnisse

Insgesamt gab es 29 Experimente an der APC und 27 an der AIDA. Für das FRIDGE droplet freezing device wurden 18 Filter gesammelt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen mit FRIDGE-IMM für Immersionsgefriermodus bezeichnet. Für die Diffusionskammer FRIDGE wurden 76 Wafer belegt. Sie sind mit FRIDGE-STD für Standardmethode im Sinne von ursprünglicher Anwendung abgekürzt. Für die Vergleiche wurden von allen Instrumenten die Werte bei Wasserübersättigung herangezogen. Der genaue Sättigungswert, bei dem die Messung durchgeführt wurde, ist in den betreffenden Abbildungen jeweils hinter den Akronymen der Instrumente angegeben.

Bei Illit-Nx wird die größte Diskrepanz zwischen den Messverfahren beobachtet (Abb. 4.1). Sie weichen bei ein und derselben Temperatur zum Teil um bis zu drei Größenordnungen voneinander ab. Die beiden Diffusionskammern DFPC-ISAC und FRIDGE messen vergleichsweise niedrige INAS densities n_s . PINC beobachtet ähnlich niedrige Werte. Doch auch zwischen den CFDCs gibt es Unterschiede von bis zu zwei Größenordnungen. Am Beispiel des CFDC-CSU lässt sich eine mögliche Ursache für die Streuung der Daten ausmachen. Allein die Resultate für 5%-ige und maximale Übersättigung liegen bei -25°C und -30°C um den Faktor 10 auseinander. Darin zeigt sich, dass die Übersättigung einen großen Einfluss auf die Aktivierung von Illit-NX zu haben scheint. In den Diffusionskammern betrug sie nur 1%, was die niedrigeren n_s Werte erklären könnte. FRIDGE-IMM zeigt eine eher ungewöhnliche Form der n_s -Kurve, die bei Temperaturen $\geq -20^\circ\text{C}$ abflacht und eine hohe INAS density anzeigt. Abb. 4.1 c. zeigt dieselben Daten aus b., im Hintergrund noch grau abgebildet, überlagert von der INAS density n_s aller an der APC angeschlossenen Instrumente. Alle Instrumente, die das Verhalten von in Wasser suspendiertem Illit-NX beobachteten, ergänzen sich gut zu einer Kurve. Sie besitzen große Überschneidungen. Ihre Ergebnisse weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Trendkurve aus Hiranuma et al. (2015) auf. Zwischen -25°C und -35°C liegen sie leicht darunter und ebenso unter den Werten der CFDCs.

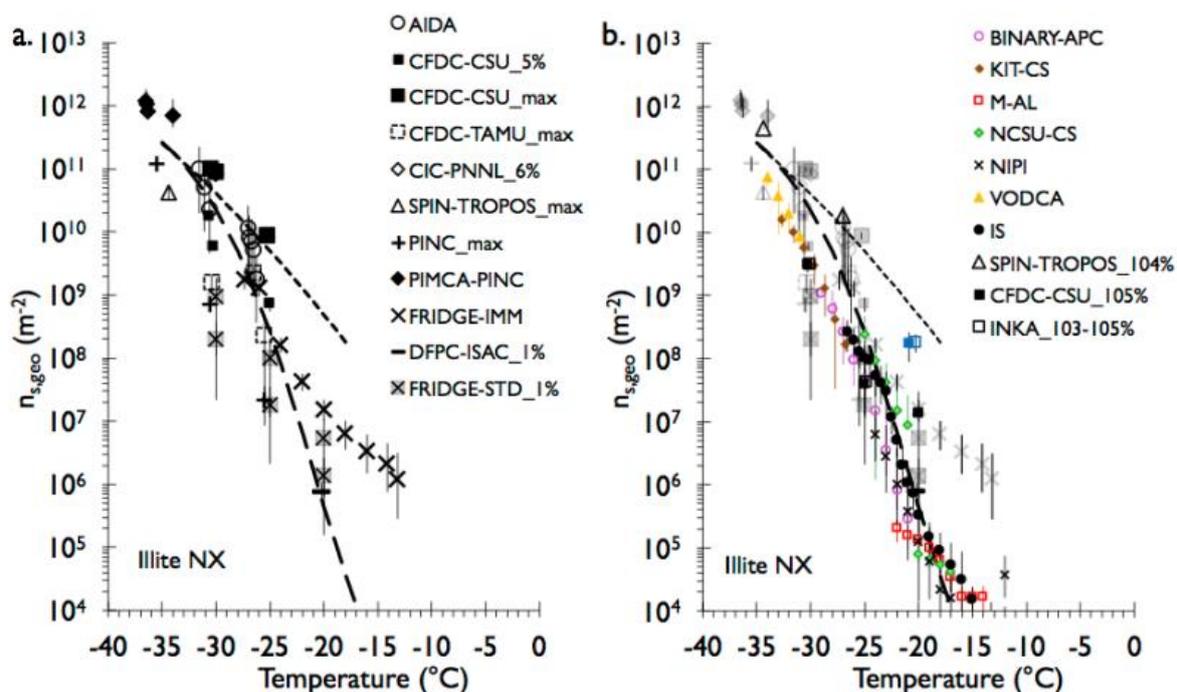


Abb. 4.1: INAS density n_s für Illite-NX, abgeleitet aus mehreren Experimenten. a.: Werte aller an AIDA angeschlossenen Instrumente, b.: Werte aller an der APC angeschlossenen Instrumente, wobei die Werte aus AIDA Messungen im Hintergrund grau abgebildet sind. Die Trendlinien für Experimente mit trocken zerstäubtem (kurz gestrichelt) und in Wasser suspendiertem (lang gestrichelt) Illite-NX stammen aus Hiranuma et al. (2015) (DeMott et al., 2018).

Für K-Feldspat zeigen die AIDA Experimente bei -20°C ebenfalls große Abweichungen um bis zu drei Größenordnungen zwischen den Instrumenten, mit sinkender Temperatur werden diese geringer (Abb. 4.2 a.). Nach den Messungen von PINC scheint es eine maximale INAS density bei $2 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ zu geben. Die auf Tröpfchengefrieren basierenden Instrumente WISDOM und VODCA beobachteten das Plateau bereits bei einer Größenordnung weniger. Eine gute Kongruenz herrscht bei der Änderungsrate der Eisaktivität. Alle Instrumente beobachteten die gleiche Steigung der INAS density-Kurve mit abnehmender Temperatur. Sie entspricht auch derer der Trendkurve aus Atkinson et al. (2013). Dabei liegen nahezu alle Messpunkte links dieser Trendlinie. Das legt die Vermutung nahe, dass die wahrscheinlichste Kurve für K-Feldspat gegenüber jener von Atkinson et al. (2013) wohl eher zu etwas niedrigeren Temperaturen hin verschoben liegt. Die Trendlinien der einzelnen Instrumente verlaufen sehr parallel. Sie umfassen aber eine Spanne von etwa 5°C , in der sie gemessen wurden. Das deutet auf die Schwierigkeiten hin, die es bei der Bestimmung der Temperatur der

Tröpfchen gibt. Sie ist aber von großer Bedeutung, da schon eine geringe Temperaturänderung eine große Zu- oder Abnahme der INAS density bedeutet. Zwischen -15°C und -25°C nimmt sie mindestens um den Faktor $10^6 / 10^{\circ}\text{C}$ zu. Im Vergleich dazu reagieren die natürlichen Bodestäube mit Steigungen von 10^3 bis 10^4 und Illit-NX mit ca. $10^5 / 10^{\circ}\text{C}$ weniger sensibel auf eine Temperaturänderung (DeMott et al., 2018). Die Ergebnisse von FRIDGE-IMM liegen inmitten der Werte der anderen Instrumente und weichen vergleichsweise wenig von der Atkinson et al. (2013)-Trendlinie ab.

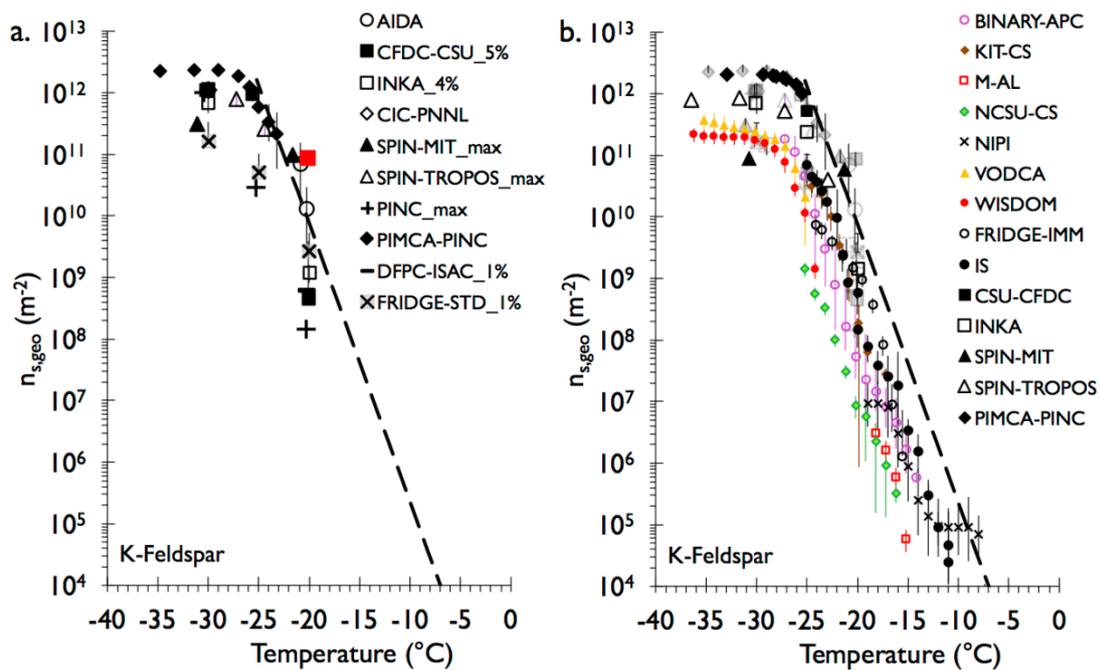


Abb. 4.2: INAS density n_s für K-Feldspar abgeleitet aus mehreren Experimenten. a.: Werte aller an AIDA angeschlossenen Instrumente, b.: Werte aller an der APC angeschlossenen Instrumente, wobei die Werte aus AIDA Messungen im Hintergrund grau abgebildet sind. Die Trendlinie für K-Feldspar basiert auf einer vergleichbaren Trendlinie aus Atkinson et al. (2013) (DeMott et al., 2018).

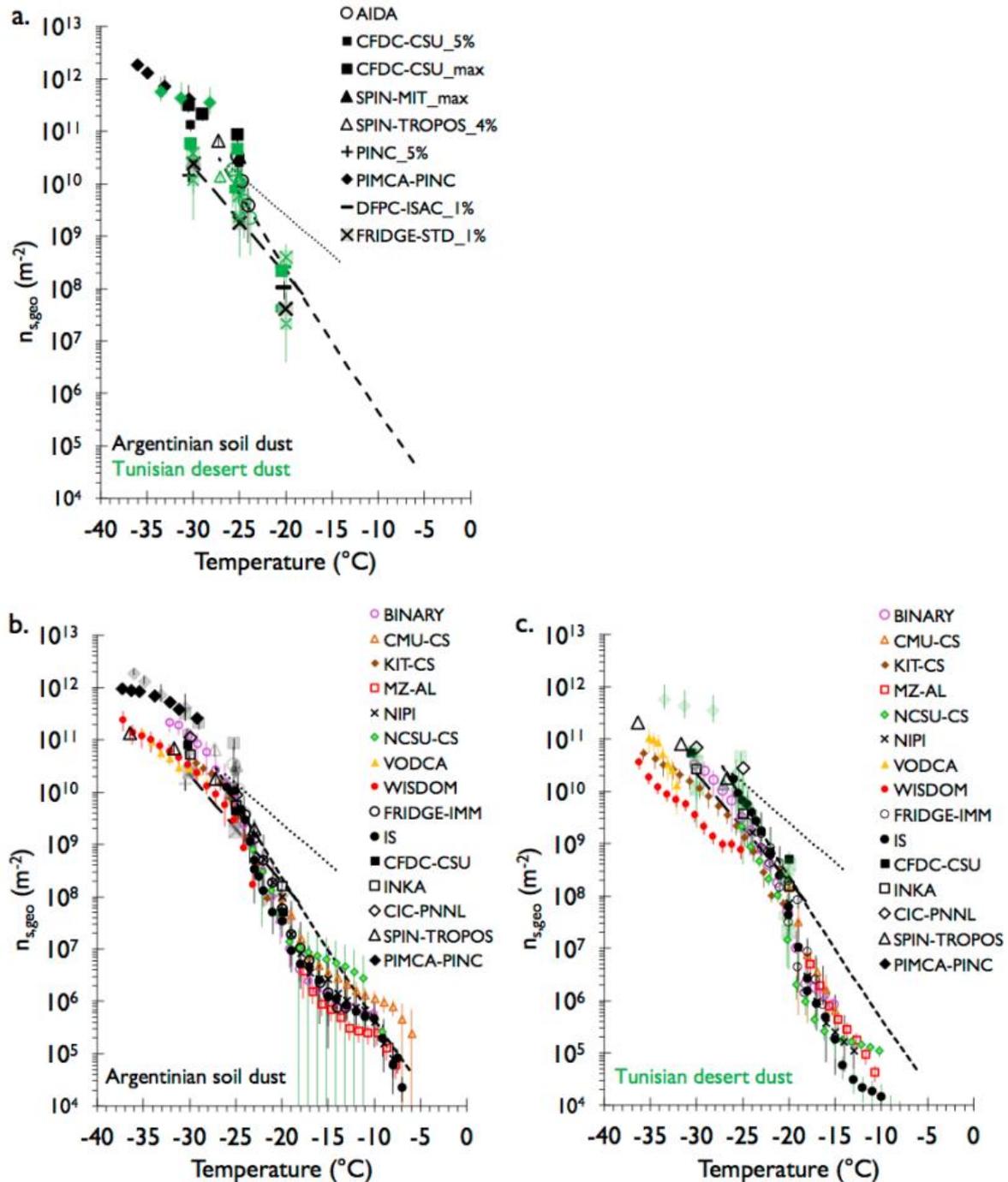


Abb. 4.3: a.: INAS density n_s für die Bodenstäube aus Argentinien (schwarz) und Tunesien (grün) abgeleitet aus mehreren Experimenten. Werte aller an AIDA angeschlossenen Instrumente. b., c.: INAS density n_s für die Bodenstäube aus Argentinien (b.) und Tunesien (c.) abgeleitet aus mehreren Experimenten. Werte aller an der APC angeschlossenen Instrumente, wobei die Werte aus AIDA Messungen (a.) im Hintergrund links grau und rechts hellgrün abgebildet sind. Die Trendlinien für Experimente mit Bodenstäuben stammen aus Tobo et al. (2014) (“Wyoming soil dust”, lang gestrichelt), O’Sullivan et al. (2014) (“fertile soil dust”, kurz gestrichelt) und Steinke et al. (2016) (“agricultural soil dust”, gepunktet) (DeMott et al., 2018).

Für die natürlichen Bodenstäube aus Argentinien und Tunesien sind die Ergebnisse aller Instrumente sehr kongruent. Der argentinische Bodenstaub wurde von 20 Instrumenten gemessen. Sie alle ergänzen und überschneiden sich auf einer Kurve von -6°C bis -38°C . Die INAS density n_s nimmt dabei um 7 Größenordnungen zu. Die Abweichungen zwischen den Geräten untereinander bleiben dennoch innerhalb einer Größenordnung. FRIDGE-STD befindet sich zwar eher in der unteren Hälfte, aber noch im Bereich, der von allen Geräten aufgespannt wird. FRIDGE-IMM stimmt im gesamten gemessenen Temperaturbereich mit allen anderen Instrumenten überein.

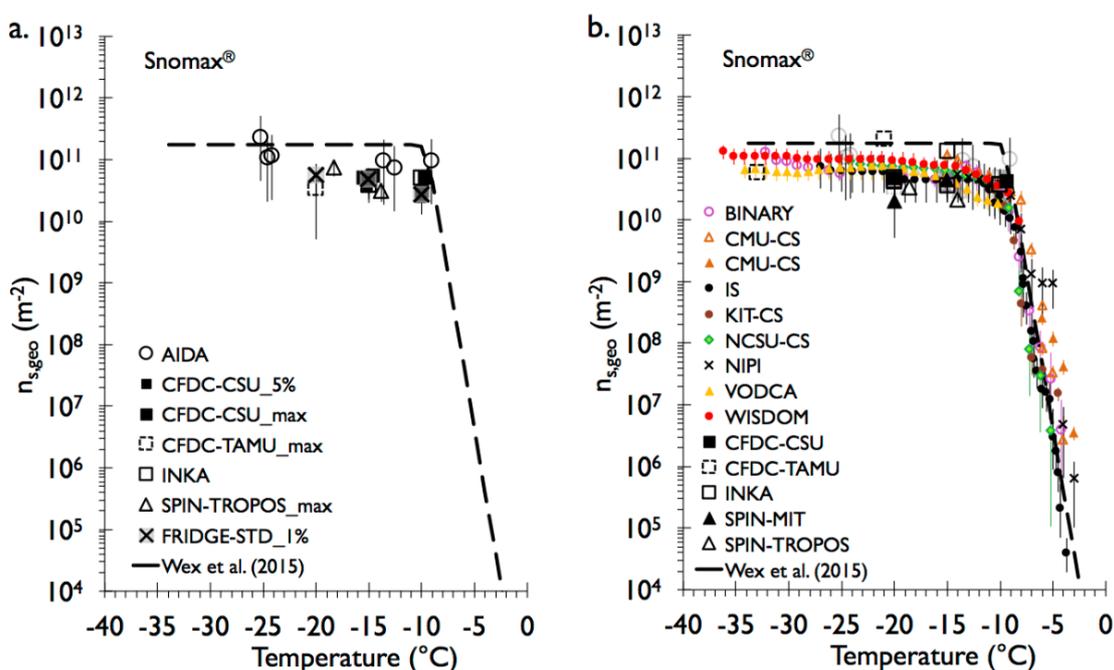


Abb. 4.4: INAS density n_s für Snomax®-Partikel abgeleitet aus mehreren Experimenten. a.: Werte aller an AIDA angeschlossenen Instrumente, b.: Werte aller an der APC angeschlossenen Instrumente, wobei die Werte aus AIDA Messungen im Hintergrund grau abgebildet sind. Die Trendlinie basiert auf einer vergleichbaren Trendlinie aus Wex et al. (2015) (DeMott et al., 2018).

Mit Snomax® wurde ein Material verwendet, das schon bei warmen Bedingungen sehr eisaktiv ist und schon bei ca. -9°C Anzeichen einer Sättigung zeigt. Bei den Vergleichsmessungen zeigten alle Instrumente und Methoden eine hervorragende Übereinstimmung. Das gilt sowohl für die Steigung zwischen -5°C und -10°C , als auch für die Höhe der maximalen INAS density bei knapp 10^{11} m^{-2} (Abb. 4.4). Dabei konnten die an der AIDA angeschlossenen Messgeräte zwar nur das Plateau ab -9°C erfassen. Aber die Instrumente, die die hohe Aerosolkonzentration aus der APC analysieren können, waren darüber hinaus in der Lage

bereits bei -3°C Eisnukleation wahrzunehmen. Für offline Instrumente hat Snomax® den Nachteil, dass es sehr schnell an Aktivität verliert, wenn es bis zur Analyse trocken auf einem Probenträger gelagert wird. Um solchen Verlusten vorzubeugen, wurden die Wafer zeitnah vor Ort gemessen. Ihre Ergebnisse sind innerhalb der Messgenauigkeit identisch mit denen der anderen Instrumente. Die Filterproben konnten während FIN-02 nicht mehr gemessen werden, weshalb es keine Snomax®-Daten vom FRIDGE droplet freezing device für diese Vergleichsmessungen gibt.

4.4. Fazit

Die Labormessungen zum Vergleich zahlreicher Instrumente zur Messung von Eisnukleation haben gezeigt, dass es für die Mehrheit der untersuchten Materialien eine große Übereinstimmung aller beteiligten Instrumente gibt. Für die zwei natürlichen Bodestäube und für die rein biologischen Aerosolpartikel lieferten sie übereinstimmende Resultate. Die Vergleiche bestätigen, dass die diversen Messverfahren prinzipiell funktionieren. Obwohl sie auf vielfältigen Methoden beruhen, die Eisnukleation also auf unterschiedlichen Wegen herbeiführen und detektieren, führen die Experimente bei diesen Materialien zu denselben Ergebnissen. Die Homogenität besteht nicht nur zwischen den online bzw. offline Methoden untereinander, sondern auch beim Vergleich der online und offline Methoden miteinander in den überlappenden Temperaturbereichen (DeMott et al., 2015). Für die zwei Mineralstäube Illit-NX und K-Feldspat gibt es allerdings eine große Streuung der Ergebnisse, insbesondere für die Untergruppe der Diffusionskammern. Sie weisen Abweichungen von bis zu drei Größenordnungen auf. Die Ergebnisse der Instrumente, die auf der Methode gefrierender Tröpfchen beruhen, weichen bei K-Feldspat um bis zu 5°C voneinander ab. Im Allgemeinen erreichen diese offline Instrumente aber eine hohe Homogenität. Diese Beobachtung bedeutet auch, dass die verwendeten Techniken zum Sammeln des Aerosols für die offline Instrumente gleichermaßen erfolgreich sind. Sowohl das Sammeln in Impingern, als auch das Sammeln auf Filtern, die anschließend ausgewaschen werden, hat sich bewährt. Im Einzelfall bieten die unterschiedlichen Funktionsweisen von online und offline Instrumenten spezielle Vor- und Nachteile. So sind für die online Instrumente beispielsweise geringere Aerosolmengen ausreichend. Die auf Tröpfchengefrieren basierenden offline Instrumente können dafür schon bei relativ hohen Temperaturen auch geringe Eiskeimfähigkeiten beobachten. Für eine

umfassende, fundierte Untersuchung der Eiskeimaktivität von atmosphärischem Aerosol ist der kombinierte Einsatz verschiedener Techniken sehr sinnvoll. Weitere Details zu den Experimenten und zu einzelnen Ergebnissen der anderen Instrumente sind in DeMott et al. (2018) zu finden.

5. Charakterisierung von Eisnukleation an drei Typen von Cellulosepartikeln

LABORMESSUNGEN ZUM VERGLEICH VERSCHIEDENER INSTRUMENTE
ZUR MESSUNG VON EISNUKLEATION.

5.1. Einleitung

Nach den Vergleichsmessungen mit Mineralstäuben, Bodenstäuben und Snomax an der AIDA 2015 sollte auch ein atmosphärisch relevanter Vertreter der biologischen Aerosole von einer Vielzahl von Instrumenten untersucht werden. Cellulose ist als Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände das am häufigsten vorkommende Biomolekül (Kamide, 2005). Wenn organische Substanzen in kleinere Zellverbände fragmentieren, werden Cellulosepartikel mit dem Wind in die Atmosphäre eingetragen. Celluloseaerosole sind zu allen Jahreszeiten, in maritimen und kontinentalen Regionen, auch in großen Höhen mit Konzentrationen von $0.01-0.40 \mu\text{g m}^{-3}$ und in Größen von wenigen Nanometern bis mehreren Mikrometern vorhanden (Sánchez-Ochoa et al., 2007; Puxbaum und Tenze-Kunit, 2003). Zur Bestimmung der INP-Fähigkeit von Cellulose wurden drei Varianten des Materials untersucht: Mikrokristalline Cellulose (MCC, Aldrich, 435236), faserige Cellulose (FC, Sigma, C6288) und Nanokristalline Cellulose (NCC, Melodea, WS1). Proben des Materials wurden an die am Vergleich teilnehmenden Institute verschickt und mit 20 Instrumenten analysiert. 11 von ihnen untersuchten die Cellulose trocken dispergiert und 9 in flüssiger Suspension. Eine detaillierte Charakterisierung der verwendeten Cellulose, sowie die Beschreibung der individuellen Ergebnisse aller Instrumente präsentieren Hiranuma et al. (2018). In diesem Kapitel liegt der Fokus zunächst auf den FRIDGE-Ergebnissen, anschließend auf den Schlussfolgerungen aus dem Vergleich der Instrumente.

5.2. Methode

MCC wurde mit beiden Betriebsmodi von FRIDGE gemessen, NCC wurde nur in Tröpfchen suspendiert gemessen. MCC wurde trocken zerstäubt und nach der in Kapitel 3 beschriebenen Methode auf sieben Wafern und fünf Filtern gesammelt. Parallel wurden die Aerosolkonzentration und -größenverteilung mit einem OPS (engl. für: optical particle sizer, TSI OPS 3330) aufgezeichnet. Zu Beginn der Analyse wurde festgestellt, dass MCC in der Suspension sehr schnell sedimentiert. Dennoch konnte eine homogene Verteilung der Cellulose in der Suspension gewährleistet werden, indem die Proben beim Auftragen der Tröpfchen auf den Probenträger in kurzen Zeitabständen geschüttelt wurden.

Von NCC wurde eine Suspension von $0,49 \mu\text{g ml}^{-1}$ erstellt. Aus ihr wurden schrittweise vier weitere Verdünnungen hergestellt, die jeweils im Verhältnis 1:10 schwächer konzentriert waren als die vorige Suspension. Die Partikeloberfläche wurde für MCC und FC aus den parallelen OPS-Messungen inkl. Partikelformkorrektur (engl.: shape correction factor) bestimmt bzw. für NCC von der vorangegangenen Bestimmung nach der Brunauer Emmett Teller (BET)-Methode übernommen (s. Hiranuma et al., 2018).

5.3. Ergebnisse

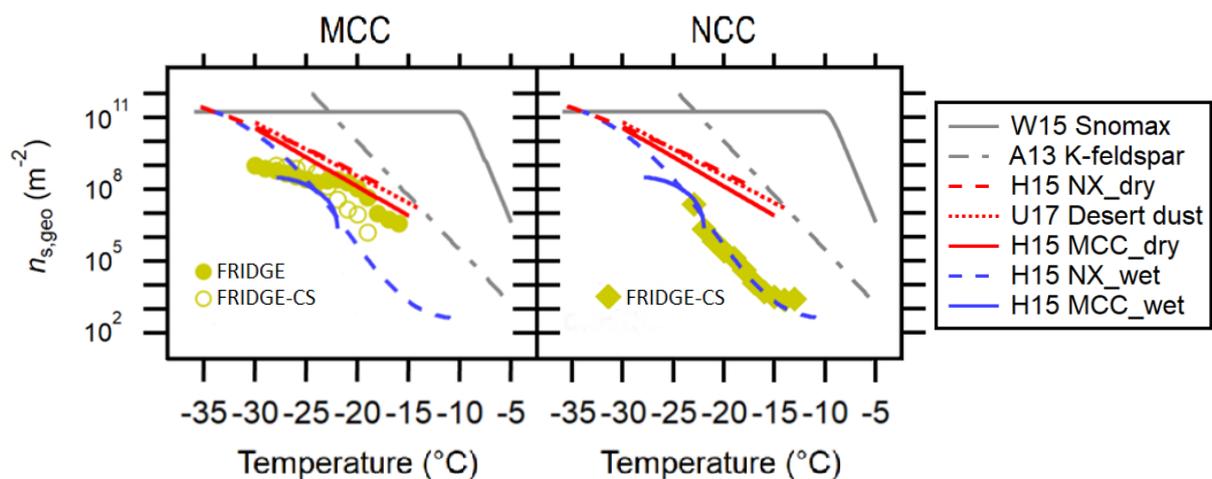


Abb. 5.1: Mit FRIDGE gemessene $n_s(T)$ Spektren für MCC und NCC. Als Referenzkurven sind die $n_s(T)$ -Spektren für MCC (H15a; Hiranuma et al., 2015a), Illit NX (H15b; Hiranuma et al., 2015b), Snomax (W15; Wex et al., 2015), Wüstenstaub (U17; Ullrich et al., 2017) und K-Feldspat (A13; Atkinson et al., 2013) abgebildet (nach Hiranuma et al., 2018).

Abb. 5.1 zeigt die Ergebnisse von FRIDGE für beide Anwendungsmethoden: Diffusionskammer FRIDGE und FRIDGE droplet freezing device (hier FRIDGE-CS). Bei Temperaturen $\geq -22^\circ\text{C}$ ist die INAS density $n_s(T)$ in der Diffusionskammer um etwa eine Größenordnung höher als beim droplet freezing device. Bei niedrigeren Temperaturen ergeben beide Techniken ähnliche Werte. Die Steigerung der Aktivität mit abnehmender Temperatur ist im droplet freezing device ($\Delta\log(n_{s,\text{geo}})/\Delta T = 0.31$) größer als in der Diffusionskammer ($\Delta\log(n_{s,\text{geo}})/\Delta T = 0.17$). Der Verlauf der INAS density $n_s(T)$ für NCC gleicht jener von in Wasser suspendiertem Illit-NX.

Dass die Aktivität unter wärmeren Bedingungen in der Diffusionskammer höher ist als im droplet freezing device, ist ein besonderes Merkmal der Cellulose. Bei FRIDGE-Messungen zeigten keine anderen Materialien in Labortests (Kapitel 4, DeMott et al., 2018) und kein atmosphärisches Aerosol (Kapitel 6, 7, 8) diese Eigenschaft. Beim Vergleich mit den Ergebnissen der anderen Instrumente ergibt sich, dass dieses Verhalten nicht nur von FRIDGE beobachtet wurde, sondern genereller Natur ist. In allen Experimenten übertreffen die Ergebnisse aus trocken zerstäubter Cellulose die Ergebnisse der in Wasser suspendierten Cellulose (Abb. 5.2 Zeile (i)). Die Steigung der INAS density ist in allen Experimenten mit in Wasser suspendierter MCC steiler als mit trocken zerstäubter MCC. Über die Gründe dafür kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Die erwähnte Beobachtung von Sedimentation legt jedoch die Vermutung nahe, dass die Cellulose in der Suspension auch agglomeriert. Dadurch verringert sich de facto die Oberfläche. Die Chance, seltene, aktive Stellen zu aktivieren, sinkt.

Die Diffusionskammer FRIDGE erzielt ähnliche Ergebnisse wie andere Instrumente, die trocken zerstäubtes Material verwendeten, wobei die n_s Werte etwas unter dem Durchschnitt liegen (Abb. 5.2 a.ii). Insgesamt ergibt sich für die Instrumente dieser Technik jedoch eine eher geringe quantitative Übereinstimmung. Während alle Instrumente eine ähnliche Steigung der Aktivität beobachteten, variiert die gemessene INAS density relativ stark. Die Streuung der n_s Werte reicht über zwei bis drei Größenordnungen.

Die MCC-Ergebnisse des FRIDGE droplet freezing device überschneiden sich sehr gut mit denen der anderen Instrumente, die ein vergleichbares Verfahren anwenden (Abb. 5.2 a.iii). Dasselbe gilt für die Ergebnisse für NCC. Alle Instrumente ergänzen sich zu einem gut definierten Spektrum mit äußerst geringen Abweichungen (Abb. 5.2 Spalte c.). Die Differenzen bei Temperaturen $\geq -20^\circ\text{C}$ sind vermutlich auf die Verwendung von zwei verschiedenen Proben zurückzuführen.

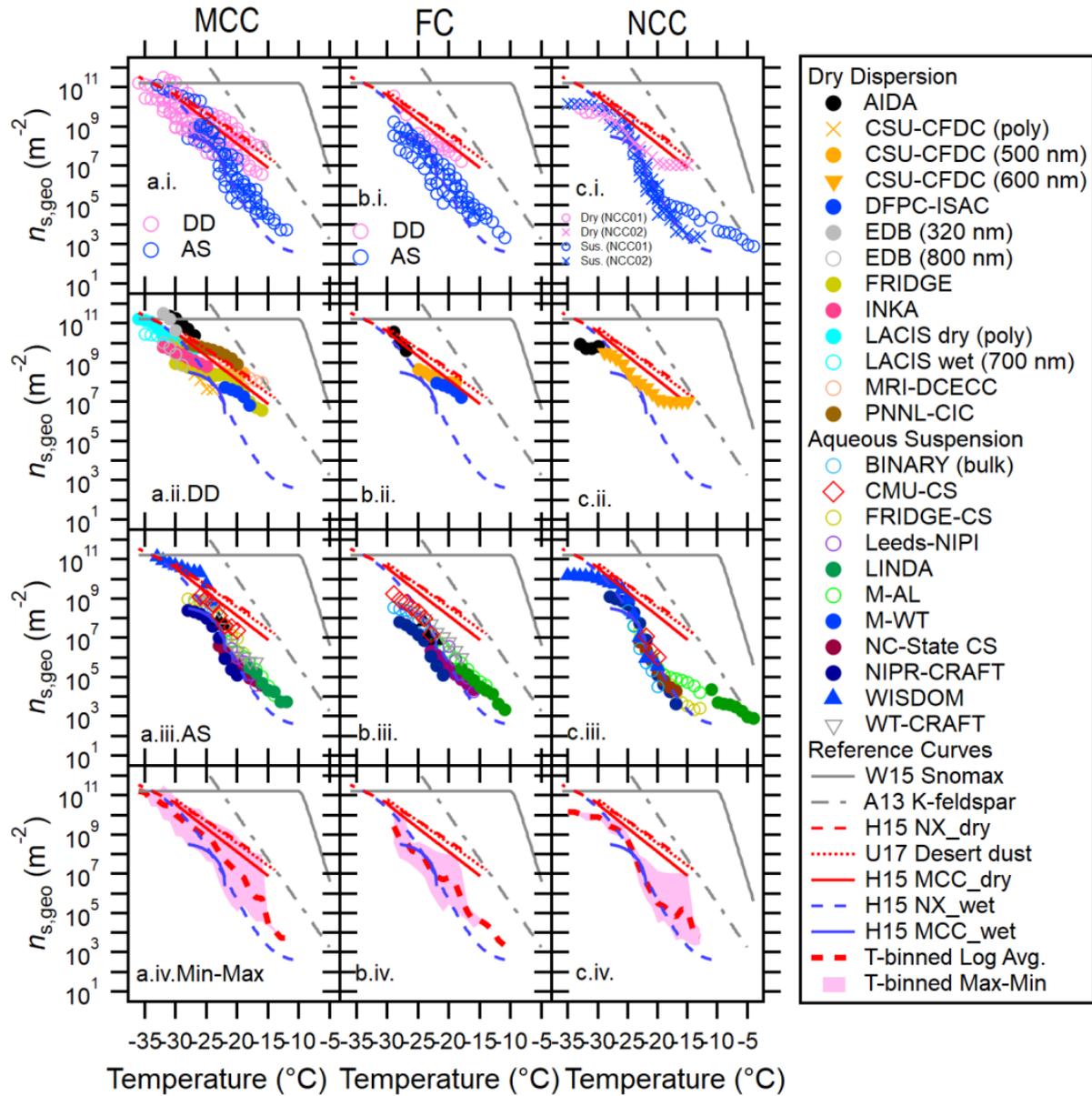


Abb. 5.2: $n_s(T)$ Spektren bei Wasserübersättigung für MCC (Spalte a), FC (Spalte b) und NCC (Spalte c) von verschiedenen Techniken. In Zeile (i) sind die Werte der trocken zerstäubten Cellulose (Dry Dispersion (DD), pink) und der in Wasser suspendierten Cellulose (Aqueous Suspension (AS), blau) dargestellt um die Differenz dieser beiden Teilmengen hervorzuheben. In den Zeilen (ii) und (iii) sind die Ergebnisse der einzelnen Instrumente für DD und AS verglichen. Zeile (iv) zeigt das logarithmische Mittel und die Spannweite zwischen minimalem und maximalem $n_s(T)$. Referenzkurven wie in Abb. 5.1. Die Ergebnisse für NCC stammen aus zwei verschiedenen Proben (NCC01 vom Dezember 2014 und NCC02 vom Mai 2015) (Hiranuma et al., 2018).

Die Kongruenz aller Instrumente in Abb. 5.2 c.iii. ist bemerkenswert. Sie haben zwar gemeinsam, dass sie alle in Wasser suspendiertes Material analysieren, allerdings gibt es erhebliche Unterschiede bezüglich der Tröpfchengröße oder dem Medium, das sie umgibt. Während im FRIDGE droplet freezing device 0,5 μL Tröpfchen auf einem Siliziumwafer beobachtet werden, analysiert WISDOM eine Emulsion aus 0,5 nL kleinen Tröpfchen in Öl. Trotz dieser Gegensätze passen die Resultate beider Instrumente sehr gut zusammen (Abb. 5.3). Die mit beiden Instrumenten aufgenommenen Kurven gehen unmittelbar ineinander über. Das weist zudem auf eine hohe Genauigkeit der Temperaturmessung hin.

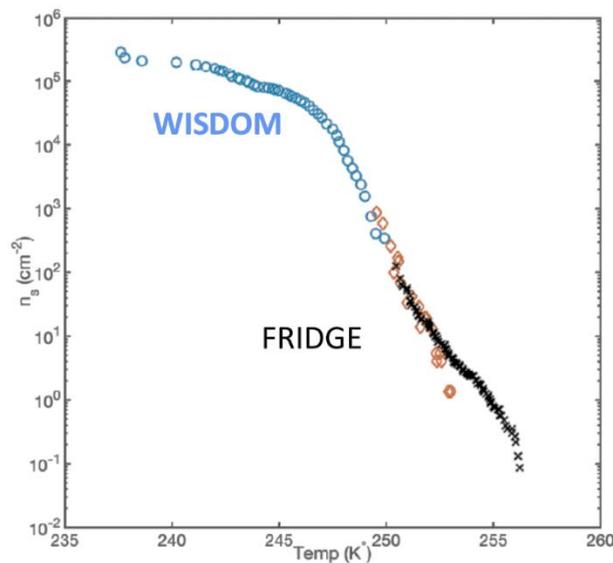


Abb. 5.3: Von den Instrumenten FRIDGE (schwarz, orange (1:10 Verdünnung)) und WISDOM (blau) gemessene $n_s(T)$ Spektren für NCC (Yinon Rudich, PM).

5.4. Fazit

Die Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen ergeben, dass Cellulose in den drei untersuchten Formen MCC, FC und NCC ein ähnliches Verhalten an den Tag legt. Sie erreicht erst bei niedrigen Temperaturen eine beträchtliche Aktivität. In Wasser suspendiert ist Cellulose ähnlich aktiv wie Mineralstaub Illit. Trocken zerstäubt liegt ihre INAS density etwa eine Größenordnung unter denen von Wüstenstaub (Ullrich et al., 2017). Cellulose ist auch weit weniger aktiv als Feldspat (Atkinson et al., 2013). Die Bedeutung der Cellulose in der untersuchten reinen Form für die Eisnukleation kommt in der Atmosphäre also erst in Abwesenheit der zuvor genannten Aerosoltypen zum Tragen.

Innerhalb der Untergruppe von Eiskeimzählern, die in Wasser suspendiertes Material analysieren, sind die Ergebnisse homogen. Die zweite Untergruppe von Instrumenten, die trocken zerstäubtes Aerosol untersuchen, erzielen untereinander ebenfalls vergleichbare Resultate. Doch die Varianz zwischen den verwendeten Techniken beträgt bis zu vier Größenordnungen und ist größer als die Unsicherheiten der einzelnen Instrumente. Vergleichsmessungen mit anderem Material (Hiranuma et al., 2015a, 2015b; DeMott et al., 2018) wiesen geringere Differenzen auf. Daraus lässt sich schließen, dass Cellulose unter manchen Bedingungen deutlich effektiver Eisnukleation auslöst als unter anderen Bedingungen. Ein entscheidender Grund dafür mögen die Eigenschaften der Cellulose selbst, wie beispielsweise ihre komplexe Oberflächenstruktur sein. Darüber hinaus ist das Ergebnis für weitere INP-Messungen relevant, denn auch die Erscheinungsformen des atmosphärischen Aerosols sind sehr vielfältig. Es kann angenommen werden, dass verschiedene Instrumente auch in der Atmosphäre voneinander abweichende INP-Konzentrationen registrieren. Das Ergebnis dieser Vergleichsmessungen unterstützt die Aussagen zu Abb. 2.7, wonach die absoluten INP-Konzentrationen nicht völlig unabhängig von der verwendeten Messtechnik sind. Es unterstreicht den Nutzen von parallelen INP-Messungen mit mehreren Techniken.

6. Jungfrauoch, Schweiz

Die Hochalpine Forschungsstation Jungfrauoch befindet sich in den Schweizer Alpen auf dem Kamm zwischen den Gipfeln von Mönch im Nordosten und Jungfrau im Südwesten. Die Labore des *Sphinx*-Observatoriums liegen auf 3580 m ü. NN (46° 32' 53" N, 7° 59' 2" O). Nach Nordwesten fällt das Gelände steil ab ins Berner Oberland. Im Südosten schließt sich der Jungfraufirn an, der neben anderen Akkumulationsflächen den Ursprung des Großen Aletschgletschers, dem längsten Gletscher der Alpen, bildet. Diese Seite ist bis auf die obersten 120 Höhenmeter wesentlich flacher geneigt. Das Jungfrauoch ist im Sommer zu 20%, im Winter zu 60% der Zeit in der freien Troposphäre (Bukowiecki, 2016). Während 40% des Jahres befindet es sich in Wolken (Baltensperger, 1998). Diese Bedingungen machen es zu einem ausgezeichneten Ort zur Beobachtung von atmosphärischem Aerosol, Mischphasenwolken, deren Wechselwirkungen und des anthropogenen Einflusses darauf. Die Forschungsstation Jungfrauoch ist außerdem Bestandteil des Global Atmosphere Watch (GAW) Netzwerks, das weltweit und langfristig Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Atmosphäre, Aerosole, Strahlung und weitere meteorologische Parameter misst.

Seit dem Jahr 2000 fanden am Jungfrauoch mehrere „Cloud and Aerosol Characterization Experiments“ (CLACE) statt, zuletzt vom 21.01.-25.02.2017. In dieser Zeit wurden u.a. Wafer- und Filterproben genommen, um das dortige Aerosol in der statischen Diffusionskammer FRIDGE und auf dem FRIDGE droplet freezing device auf seine Eiskeimfähigkeit zu untersuchen. Weitere Instrumente, die an dieser Kampagne teilnahmen, waren

- HINC (Horizontal Ice Nucleation Chamber, Lacher et al., 2017),
- FINCH (Fast Ice Nucleus Chamber, Bundke et al., 2008),
- PFPC (Portable Fine Particle Concentrator, Gute et al., vsl. 2019),
- Ice-CVI (Ice Counterflow Virtual Impactor, Mertes et al., 2007),
- ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope, Eriksen Hammer et al., 2018),

- ALABAMA (Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer, Brands et al., 2011),
- HR-ToF-AMS (High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, u.a. Drewnick et al., 2005, DeCarlo et al., 2006),
- LAAPTOF (Laser Ablation Aerosol Particle Time-of-Flight Mass Spectrometer, Shen et al., 2018),
- sowie eine Kombination aus mehreren Instrumenten zu optischen Beobachtung von Aerosolpartikeln, Wassertropfen und Schneekristallen (u.a. Lloyd et al., 2015).

Zusätzlich betreibt Meteo Swiss dort eine Station zur Messung der üblichen meteorologischen Größen. Eine Kombination aus OPS und SMPS des Paul Scherrer Instituts erfasste die Aerosolpartikelkonzentration und dessen Größenverteilung.

6.1. Fallunterscheidung zwischen Luft der freien Troposphäre und der planetaren Grenzschicht an der Messstation

Im Winter ist das Jungfraujoch überwiegend in der freien Troposphäre. Aber der Eintrag von Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht ist ganzjährig möglich. Die Luft wird hauptsächlich tagsüber durch Hangwinde besonders im Lee des Gebirges angehoben (Henne et al., 2004, 2005). So können Gase und Partikel inkl. anthropogener Emissionen in Höhen weit oberhalb der großräumigen Grenzschicht transportiert werden. Ob Luft aus der Grenzschicht die Station erreicht, lässt sich an mehreren Kennzeichen feststellen. Neben statistischen Ansätzen, die je nach Jahreszeit, Uhrzeit oder klassifizierten Wetterlagen unterscheiden, gibt es drei Möglichkeiten den Einfluss vor Ort zu messen: das NO_y/CO -Verhältnis (Zellweger et al., 2003), die Radon-222 Konzentration (Griffith et al., 2014) und die Konzentration an Aerosolpartikeln (Herrmann et al., 2015). In dieser Arbeit wurde Radon-222 als Indikator für Grenzschichtluft verwendet. Abb. 6.1 zeigt die Radon-222 Konzentration während der Kampagne. Die rote Linie markiert den von Griffith et al. (2014) für das Jungfraujoch definierten Grenzwert von 2 Bq m^{-3} , ab dem mit vermehrtem Eintrag von Luft aus der Grenzschicht auszugehen ist. Dieser Grenzwert wurde mehrmals überschritten. Davon sind alle Proben vom 03., 06., 08. und 10.02.2017 betroffen. Sie enthalten dementsprechend wahrscheinlich auch Partikel aus der Grenzschicht.

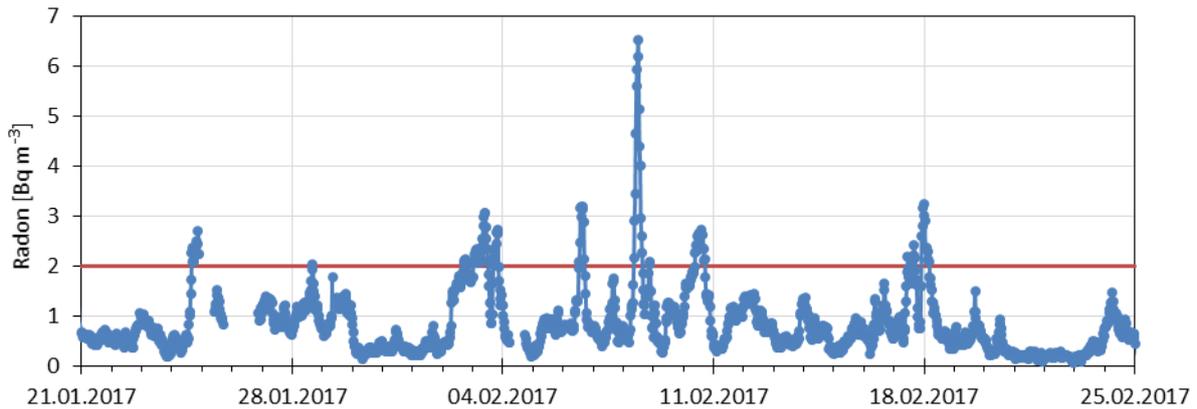


Abb. 6.1: Radonkonzentration am Jungfrauoch (Quelle: Universität Basel; radon.unibas.ch).
Ab 2 Bq m^{-3} (rote Linie) ist vom Eintrag von Luft aus der Grenzschicht auszugehen.

6.2. Bewölkung

Die Geländeform um das Jungfrauoch herum lässt für die Station im Wesentlichen zwei lokale Anströmungsrichtungen zu: aus Nordwest oder aus Südost. Die unterschiedliche Neigung der beiden Hänge bewirkt zwei verschiedene Formen der Bildung orographischer Wolken. Im Nordwesten bilden sich besonders nachmittags im Sommer konvektive Wolken mit hohen Aufwindgeschwindigkeiten, die an die Station herangetragen werden. Bei südöstlicher Anströmung entsteht unter Föhnbedingungen häufig eine relativ stationäre Cap Cloud, die mit geringeren Aufwindgeschwindigkeiten einhergeht. Außerdem erreichen advective Wolken die Station aus beiden Richtungen. Im Sommer dominieren warme Wolken, sonst Mischphasen- und Eiswolken (u.a. Bukowiecki et al., 2016).



Abb. 6.2: Blick vom Jungfrauoch: Altostratus und Stratocumuli über dem Aletschgletscher.

Während der Kampagne wechselten sich wolkenreiche und wolkenfreie Phasen ab. Bis zum 29.01. dominierte tagsüber zunächst Sonnenschein. Vom 30.01. bis 08.02. war die Station größtenteils in Wolken gehüllt. Anschließend war es wieder überwiegend wolkenfrei, wobei sich die Station noch an einzelnen Tagen in Wolken oder unter Zirren befand (z.B. 10., 17. und 21.02.). Während manchen Probenahmen waren die Bedingungen nicht konstant, sodass sie aus Wolken und wolkenfreier Luft genommen wurden (z.B. 03. und 09.02.). Abb. 6.3 zeigt die tägliche Sonnenscheindauer und langwellige Einstrahlung, die jeweils aus Zehnminutensummen bzw. -mitteln addiert bzw. gemittelt wurden. Die Sonnenscheindaten stimmen mit den persönlichen Beobachtungen, die zu jeder Probenahme notiert wurden, überein.

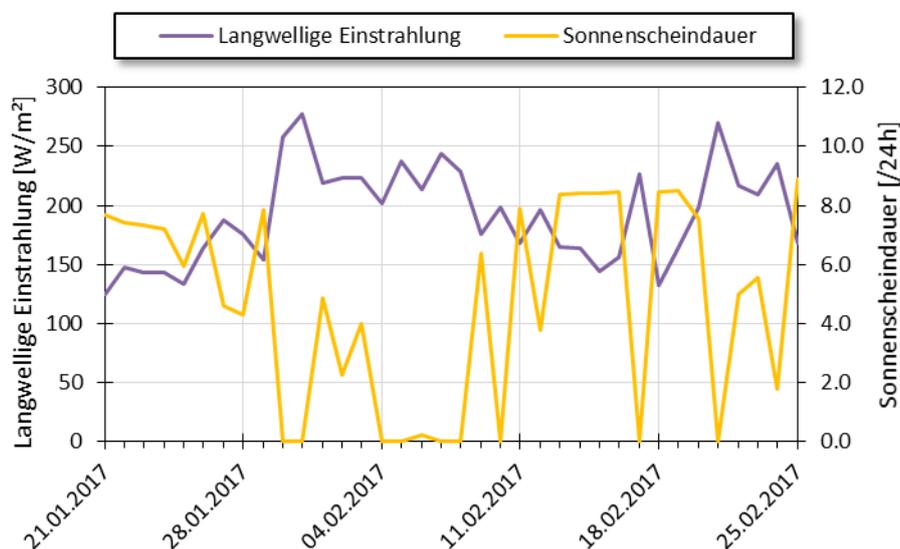


Abb. 6.3: Mittlere langwellige Einstrahlung und mittlere tägliche Sonnenscheindauer am Jungfraujoch. (Quelle: MeteoSchweiz, Climap)

6.3. Temperatur und Windverhältnisse

Die Temperatur lag während der gesamten Kampagne meist zwischen $\overline{T_{\max}} = -9^{\circ}\text{C}$ und $\overline{T_{\min}} = -14^{\circ}\text{C}$, was etwa 1°C über dem langjährigen klimatologischen Mittel für diese Jahreszeit ist (Abb. 6.4). Die Tageshöchsttemperatur überschritt nahezu täglich -10°C . Vom 30.01. bis 02.02. sorgte die Bewölkung durch ihre langwellige Gegenstrahlung dafür, dass die Temperatur aber sogar nachts nicht unter -10°C fiel. Die komplett wolkenfreie Phase vom 13. bis 16.02. machte sich durch die fehlende Isolierung der Bewölkung in großen Tag/Nacht-

Unterschieden bemerkbar. Die relativ warmen Bedingungen am Jungfraujoch sind für die Messungen mit FRIDGE vorteilhaft in dem Sinne, dass dann nur sehr wenige INP auf natürlichem Weg aktiviert und aus der Atmosphäre entnommen worden sein dürften. Dann sollten sich noch Partikel, an denen sonst bei der meist herrschenden Unterkühlung Eiskondensation stattfindet, in den Proben wiederfinden. Die lokale Windrichtung wechselte bedingt durch die Exposition der Station zwischen den Gipfeln von Jungfrau und Mönch zwischen Nordwest und Südost bei durchschnittlichen Windgeschwindigkeiten zwischen 5-11 m/s (Abb. 6.5).

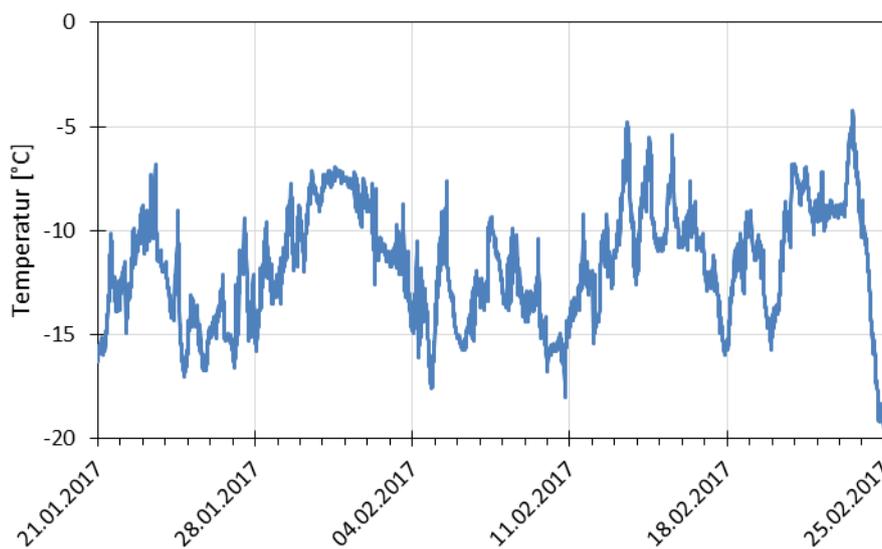


Abb. 6.4: Temperatur am Jungfraujoch (Quelle: MeteoSchweiz, Climap).

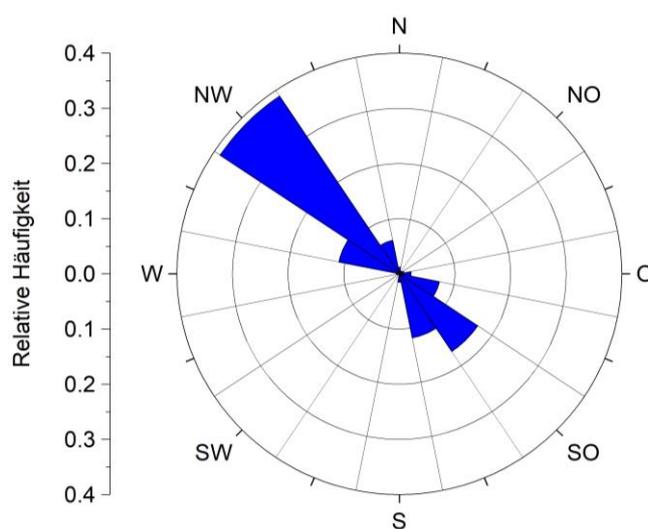


Abb. 6.5: Lokale Windverhältnisse am Jungfraujoch (Quelle: MeteoSchweiz, Climap).

6.4. Trajektorien

Trajektorien beschreiben den Pfad, auf denen sich Luftpartikel bewegen. Rückwärtstrajektorien geben Auskunft darüber, woher die Luft inklusive ihrer Partikel kommt. Für diese Kampagne wurden sie mit dem HYSPLIT Model der NOAA erstellt, wobei die meteorologischen Felder der Reanalyse vom NCEP/NCAR (National Center for Environmental Prediction und National Center for Atmospheric Research) verwendet wurden. Für die Zeit vom 21.01. bis 25.02.2017 wurde für jeden Tag zur Ankunftszeit von 13 Uhr eine 72 Stunden zurückreichende Trajektorie berechnet (Abb. 6.6). Die Trajektorien wurden in fünf Transportsektoren gruppiert und farblich unterteilt. Zunächst kamen die Luftmassen bis zum 26.01. überwiegend aus Südosten (braune Trajektorien). Anschließend drehte sich die Richtung der Trajektorien. Für drei Tage erreichten Luftmassen aus Süden, die sich zuvor entlang der Nordafrikanischen Küste bewegt hatten, das Jungfraujoch (gelb). Es folgte eine fast zweiwöchige Phase westlicher Anströmung aus dem subtropischen Nordostatlantik über Frankreich und die iberische Halbinsel (30.01.-11.02., grün). Vom 12.-16.02. kamen die Luftmassen aus Richtung Süden und der nordwestlichen Sahara (rot). Vom 16. auf den 17.02. änderte sich die Richtung abrupt, woraufhin bis zum Ende der Kampagne Luftmassen aus Nordwesten die Station (blau) erreichen.

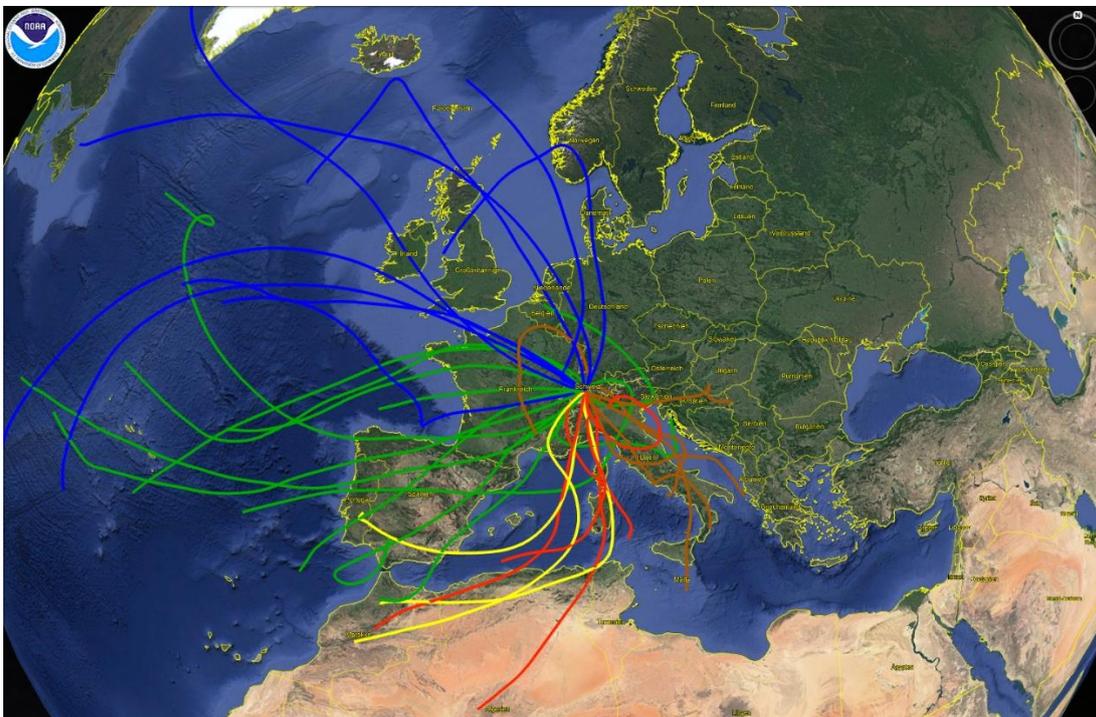


Abb. 6.6: Tägliche Rückwärtstrajektorien vom Jungfraujoch für die Zeit vom 21.01.-25.02.2017. Farbcodierung siehe Text (HYSPLIT, Google Earth, Stein et al. (2015), Rolph et al. (2017)).

6.5. Aerosolpartikelkonzentration

Die Richtung der Trajektorien wirkt sich auf die am Jungfraujoch beobachtete Aerosolpartikelkonzentration aus. In den ersten drei Tagen der Kampagne betrug die Partikelkonzentration (für $d_p = 0,465-10 \mu\text{m}$) etwa 1 cm^{-3} (Abb. 6.7). Anschließend ging sie zurück und blieb bis zum 10.02. unter 1 cm^{-3} . In der darauffolgenden Woche stieg sie auf ein auffallend hohes Niveau an, wobei sie am 15.02. ein Maximum von 14 cm^{-3} erreichte. Der Grund für diese hohe Konzentration ist die Advektion von Mineralstaub aus der Sahara (vgl. Abschnitt 6.4, Trajektorien). Die chemische Analyse der INP aus diesem Zeitraum bestätigt die Aussage. Auf diesen Proben wurden besonders viele mineralische Komponenten festgestellt. Eine detailliertere Diskussion folgt in Abschnitt 6.6. Solche Saharastaub Ereignisse (engl. Saharan Dust Events, SDE) wurden bereits mehrfach am Jungfraujoch beobachtet (z.B. Collaud Coen et al., 2004, Chou et al. 2011, Conen et al., 2015).

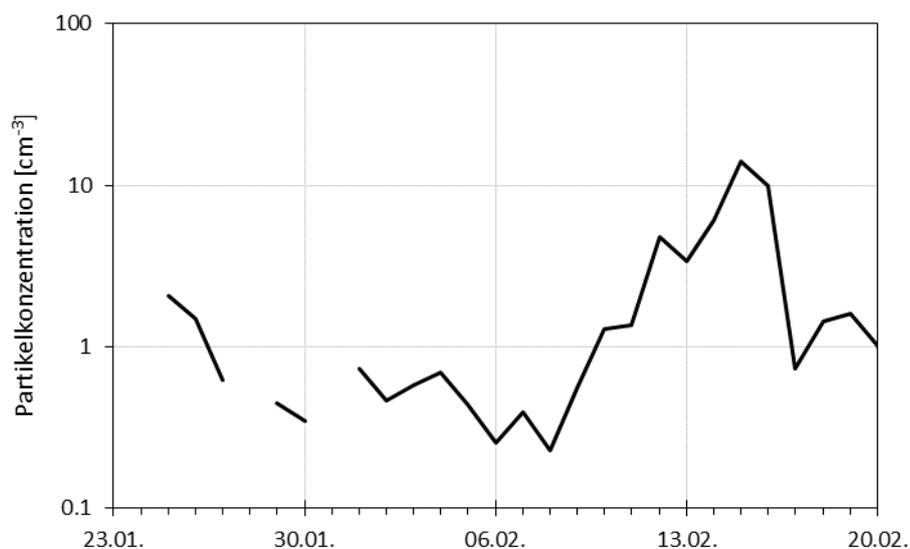


Abb. 6.7: Anzahlpartikelkonzentration am Jungfraujoch (Tagesmittelwerte, jeweils 8-18 Uhr) für Partikel zwischen $0,465-10 \mu\text{m}$ (Quelle: PSI).

Abb. 6.8 zeigt das für die gesamte Kampagne gemittelte Größenspektrum der Aerosolpartikel und das Spektrum für das SDE separat. Es ist aus den Daten des SMPS ($0,016-0,365 \mu\text{m}$) und OPS ($0,3-10 \mu\text{m}$) zusammengesetzt. Während des SDE erreichten mehr coarse-mode Partikel mit Durchmessern von $0,4-6 \mu\text{m}$ die Station. Bei kleineren Partikeln weist das Spektrum zudem eine etwas stärker ausgeprägte Mode bei $0,1 \mu\text{m}$ auf, die während normalen Bedingungen nicht existiert.

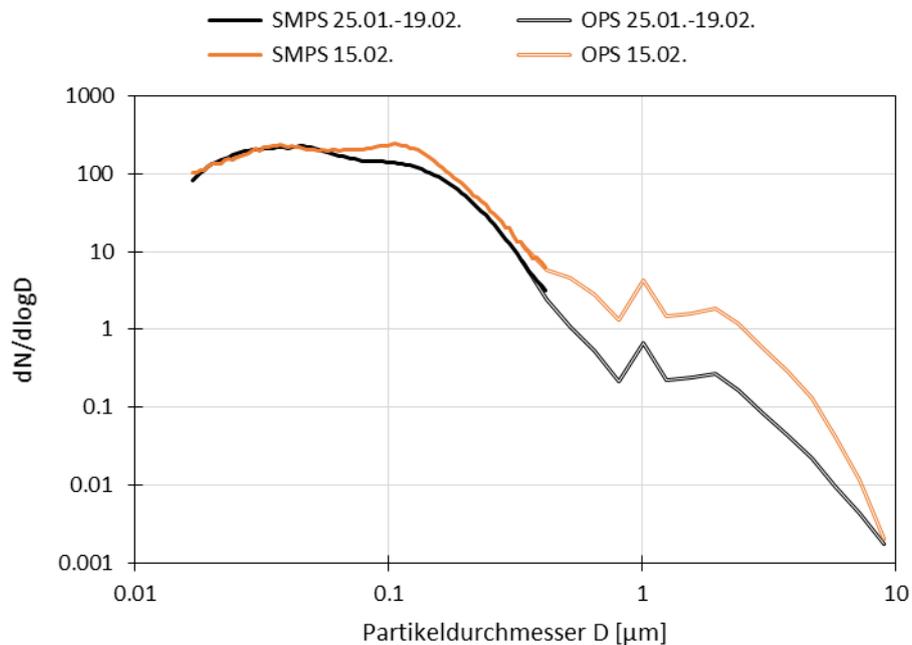


Abb. 6.8: Größenspektrum der Aerosolpartikel für die gesamte Kampagne (schwarz) und separat für das Saharastaub Ereignis (orange) (Quelle: PSI).

6.6. Ice nucleating particles

Im Rahmen dieser Kampagne wurden insgesamt 62 Wafer für die Diffusionskammer FRIDGE sowie 31 Filter für das FRIDGE droplet freezing device genommen. Daneben gibt es vier Proben von frischem Schnee, der mit Probenröhrchen aus der Schneeoberfläche gesammelt und geschmolzen wurde und ebenfalls im FRIDGE droplet freezing device gemessen wurde. Die Wafer und Filter wurden durch den Einlass (total inlet) genommen, an dem auch das OPS angeschlossen war. In der Diffusionskammer wurden alle Wafer bei -20°C , -25°C , -30°C und einer Wassersättigung von 95, 97, 99 und 101% RH_w analysiert.

Abb. 6.9 zeigt die über alle Proben der Kampagne gemittelte INP-Konzentration als Funktion der Analysebedingungen in der Diffusionskammer. Die Konzentration liegt zwischen 0,01 und 0,1 INP std L^{-1} bei -20°C und bei 0,1 bis 1 INP std L^{-1} bei -30°C . Eine Erhöhung der relativen Feuchte um 2% RH_w bewirkt eine Zunahme der INP-Konzentration um 50-70%. Der exponentielle Zusammenhang beider Größen wird noch deutlicher, wenn man die INP-Konzentration allein in Abhängigkeit der relativen Feuchte über Eis betrachtet (Abb. 6.9). Dabei nimmt die eingestellte Temperatur mit steigender Feuchte stufenweise ab. Die

Korrelation zwischen INP-Konzentration und Sättigung über Eis beträgt $R^2 = 0,97$. Zugunsten der Übersichtlichkeit beziehen sich die folgenden Ergebnisse, wenn nicht anders angegeben, nur auf eine Wassersättigung von 99% RH_w .

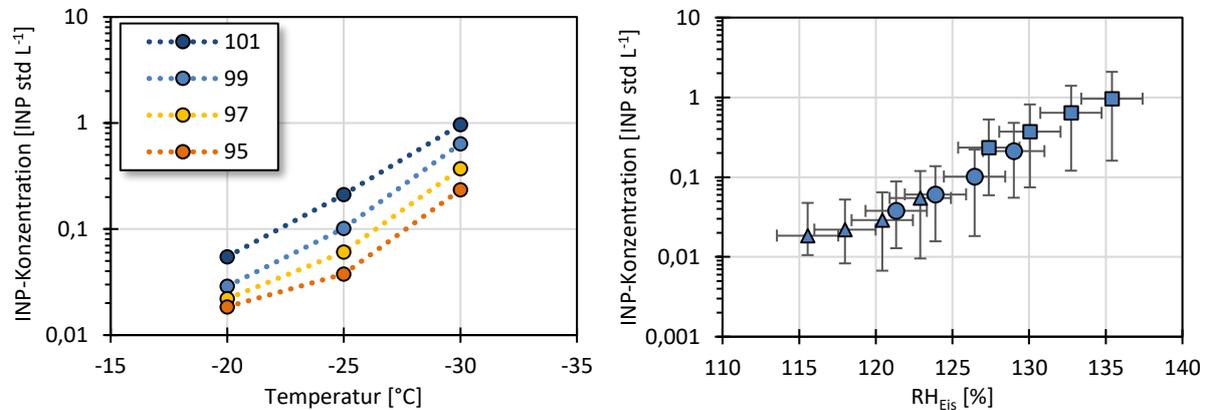


Abb. 6.9: Durchschnittliche INP-Konzentration am Jungfrauoch während der gesamten Kampagne für 95%, 97%, 99% und 101% RH_w . Die rechts angegebene Sättigung über Eis wird bei drei Temperaturen erreicht: -20°C (Dreiecke), -25°C (Kreise) und -30°C (Quadrate).

Die Zeitserie in Abb. 6.10 zeigt die Tagesmittelwerte der INP-Konzentration für die drei Analysetemperaturen, sowie das gleitende Mittel über fünf Tage. Bei relativ warmen Temperaturen von -20°C wurden nur wenige INP gefunden. Die Konzentration bleibt unterhalb von $0,1 \text{ INP std L}^{-1}$ und fällt zum Ende der Zeitreihe auf etwa $0,01 \text{ INP std L}^{-1}$ ab. Die Zeitreihen für -25°C und -30°C beginnen bei $0,3$ bzw. 1 INP std L^{-1} und sinken zunächst parallel zum Trend für -20°C ab. In der Zeit vom 11. bis 16.02. ist die INP-Konzentration jedoch wieder erhöht. Der Grund dafür ist die Gesamtpartikelanzahl (Abb. 6.7), die im selben Zeitraum durch das SDE sehr hoch ist. Die drei Konzentrationen verlaufen parallel. Die zusätzlichen Partikel tragen aber wohl nur durch ihre Anzahl zu mehr Eisknucleation bei. Die Wahrscheinlichkeit, mit der sie als Eiskeim aktiv werden, ist nicht höher als bei anderen Partikeln. Das lässt sich aus der aktivierten Fraktion schließen, die in Abb. 6.11 für Partikel größer $0,465 \mu\text{m}$ dargestellt ist. Sie ist während des SDE nicht erhöht. Für -25°C und -30°C geht sie sogar leicht zurück. Auffällig ist allerdings, dass sich die INP-Konzentration bei -20°C vom SDE unbeeinflusst zeigt. Sie weist vom 11. bis 16.02. keine erhöhten Werte auf. Die zusätzlichen Aerosolpartikel während des SDE werden also erst bei Temperaturen unter -20°C aktiv.

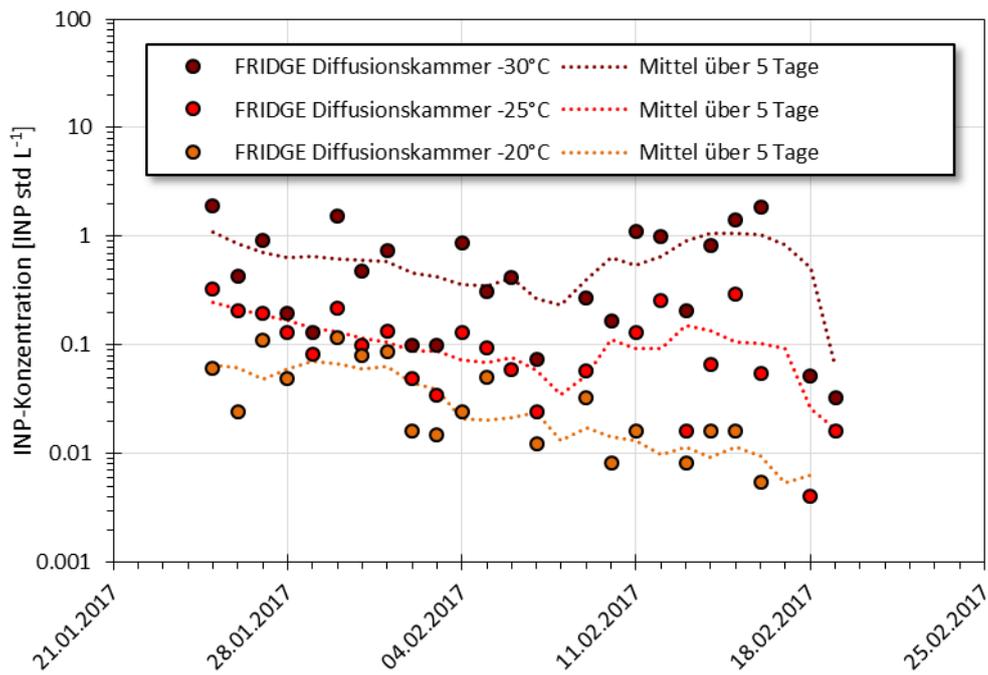


Abb. 6.10: INP-Konzentration am Jungfraujoch für -20°C , -25°C und -30°C (Diffusionskammer FRIDGE).

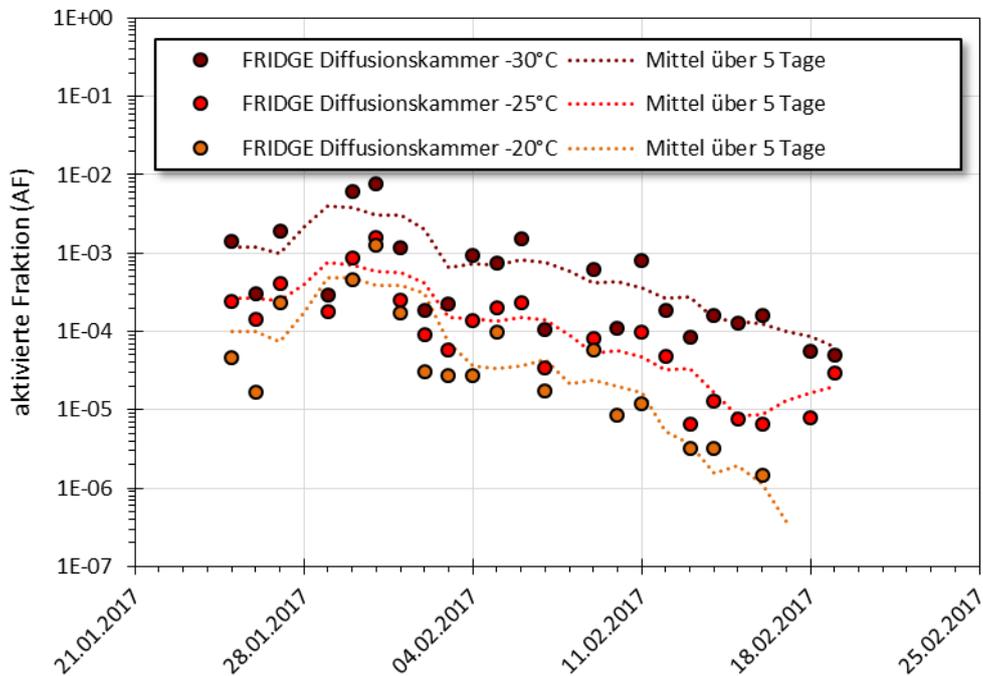


Abb. 6.11: Aktivierte Fraktion am Jungfraujoch für -20°C , -25°C und -30°C (Diffusionskammer FRIDGE), bezogen auf Aerosolpartikel mit $d_p > 0,465 \mu\text{m}$ (OPS).

Das bestätigt eine Vermutung von Conen et al. (2015), die über die Dauer von einem Jahr an der gleichen Station INP bei -8°C gemessen hatten. Sie beobachteten ebenfalls keine Erhöhung der INP-Konzentration bei solch warmen Temperaturen. Chou et al. (2011) beobachteten die INP-Konzentration am Jungfraujoch bei -31°C und Wasseruntersättigung. Sie stellten während SDEs eine Zunahme um das Zwei- bis Zehnfache fest. Auch das stimmt sehr gut mit den Beobachtungen dieser Arbeit überein. Die aktuellen Ergebnisse können also die Lücke zwischen diesen beiden Studien füllen. Sie zeigen, dass sie sich nicht widersprechen, sondern sie können sie verbinden und aufzeigen, dass Partikel eines SDE am Jungfraujoch erst unterhalb von -20°C zur Eiskernbildung beitragen.

Mit Hilfe der Radon-222-Daten kann der Einfluss der Grenzschicht auf die INP-Konzentration untersucht werden. Dieser ist ab 2 Bq m^{-3} zu erwarten. Der Grenzwert wurde zwar bei sieben Proben an vier Tagen überschritten, die entsprechende INP-Konzentration wies aber keine Auffälligkeiten auf. Der Eintrag von Aerosol aus der Grenzschicht war zu schwach, um einen Effekt auf die INP-Konzentration auszuüben. Es dominierte der Einfluss des oberhalb der Grenzschicht transportierten Mineralstaubs.

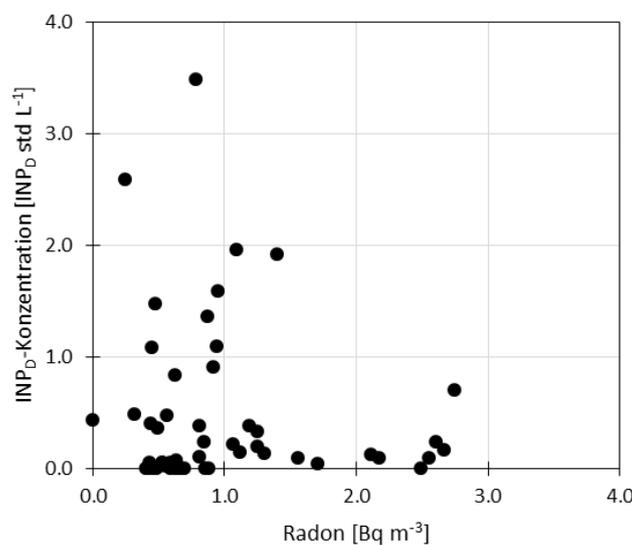


Abb. 6.12: Streudiagramm der INP-Konzentration (Diffusionskammer FRIDGE, -30°C) und der Radonkonzentration (Quelle: Universität Basel; radon.unibas.ch).

Parallel zu FRIDGE war der Eiskeimzähler HINC in Kombination mit dem Portable Fine Particle Concentrator PFPC im Einsatz. Als online Instrument ist HINC in der Lage eine höhere Datendichte zu produzieren. Die Analysebedingungen in FRIDGE und HINC unterschieden sich nur geringfügig. Abb. 6.13 zeigt die INP-Konzentration aller Einzelmessungen von

FRIDGE bei -30°C und $101\% RH_w$ und von HINC bei -31°C und $104\% RH_w$. Die Abbildung stellt die natürliche Variabilität der INP-Konzentration anschaulich dar. Sie reichte über mehr als eine Größenordnung. Die Ergebnisse beider Instrumente stimmen sowohl in der Höhe der INP-Konzentration, deren Streuung und dem zeitlichen Verlauf überein. Zwischen beiden Instrumenten besteht eine Korrelation von $R = 0,64$.

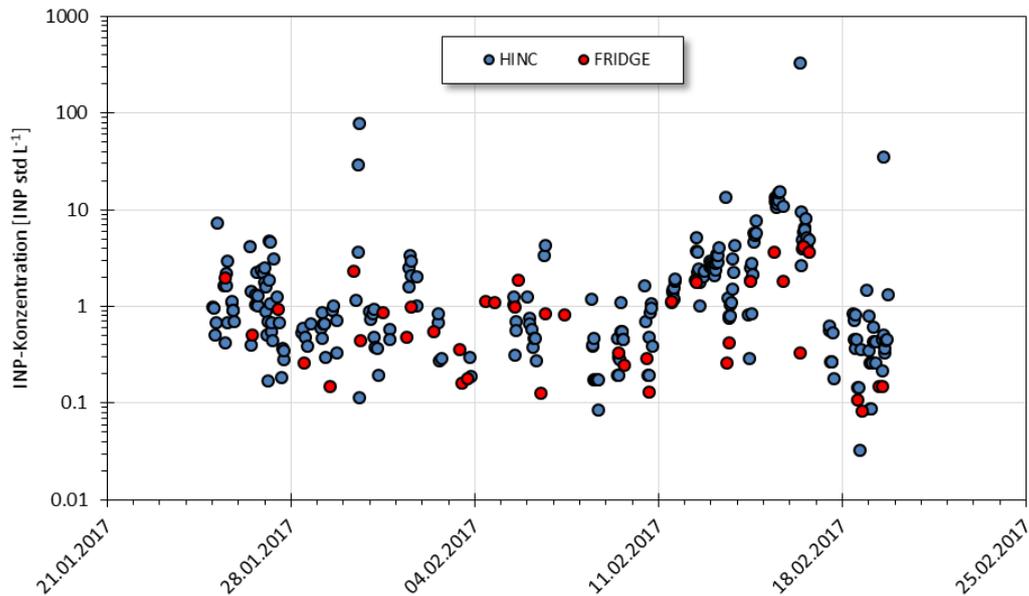


Abb. 6.13: INP-Konzentration von den Instrumenten FRIDGE (Diffusionskammer, -30°C , $101\% RH_w$) und HINC (-31°C , $104\% RH_w$, Lacher et al., 2018).

Für die Experimente mit FRIDGE als droplet freezing device wurde annähernd täglich ein Filter genommen. In der zweiten Woche der Kampagne wurden wegen den wechselnden Wetterbedingungen teilweise zwei Proben gesammelt. Deren Ergebnisse zeigen keine großen Unterschiede. Für die Darstellung der Zeitreihe wurden sie gemittelt. Abb. 6.14 zeigt die INP-Konzentration für -21°C bis -27°C . Die Isothermen weisen keine Aufweitungen oder Verjüngungen auf, wie sie an anderen Orten vor allem durch Niederschlagsereignisse hervorgerufen werden (z.B. Storm Peak Laboratory, Kapitel 7, Hara et al., 2016). Bei welcher Temperatur die Eisnukleation im Experiment beginnt, hängt stark vom Volumen der Luftprobe (hier: ~ 115 std L), der Wassermenge, in die das Aerosol extrahiert wird, (5 mL) und der Tröpfchengröße ($0,5 \mu\text{L}$) ab. Die wärmste Temperatur, bei der unter den genannten Bedingungen bei (fast) allen Proben Eisnukleation zu beobachten war, war -21°C . Die INP-Konzentration bei -21°C betrug durchschnittlich $0,1$ INP std L^{-1} . Bei -25°C erreichte sie 1 INP std L^{-1} . Die höchste INP-Konzentration wurde während des SDE vom 11.-16.02. gemessen. Im FRIDGE droplet freezing device stieg sie auch bei relativ warmen Temperaturen

an. Die aktivierte Fraktion ist in diesem Zeitraum nicht erhöht, was wie bereits diskutiert darauf hindeutet, dass die zusätzlichen Partikel auch in diesem Gefriermodus keine überproportionale Wirksamkeit als INP besitzen. Während der gesamten Kampagne konnte kein Gefrieren der Proben bei Temperaturen über -16°C festgestellt werden, was sich an Abb. 6.15 ablesen lässt, in der der Bereich der INP-Konzentration aller Proben zusammengefasst ist. Die Proben begannen zwischen -16°C und -22°C zu gefrieren und erreichten INP-Konzentrationen von knapp 1 bis $30 \text{ INP std L}^{-1}$.

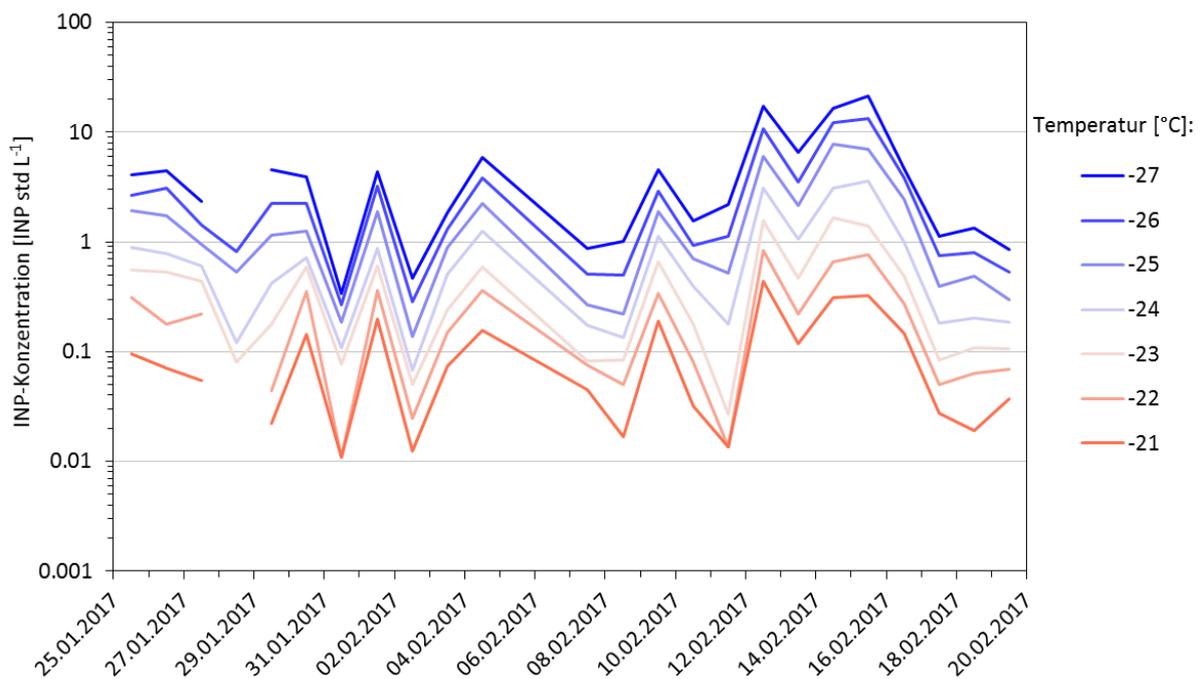


Abb. 6.14: INP-Konzentration am Jungfrauoch (FRIDGE droplet freezing device).

Neben den Filterproben wurden vier Proben von geschmolzenem frischem Schnee im FRIDGE droplet freezing device gemessen. Ihre INP-Konzentrationen wurde Petters & Wright (2015) folgend mit einem Flüssigwassergehalt von $0,4 \text{ g m}^{-3}$ in luftgetragene INP-Konzentrationen umgerechnet. Sie fallen genau in den Bereich der Filterproben. Die parallel genommenen Schneeproben liefern auch nahezu identische Konzentrationen. Beim Vergleich der Schneeprobe vom 17.02. mit der Filterprobe desselben Tages ergeben sich allerdings Differenzen. Die Unterschiede stellen aber keinen Widerspruch dar, weil sich der Schnee keinesfalls zwangsläufig an Aerosolpartikeln aus der beprobten Luftmasse gebildet haben muss. Die Eispartikel entstanden möglicherweise schon früher und fielen lediglich in diesem Zeitraum am Jungfrauoch zu Boden.

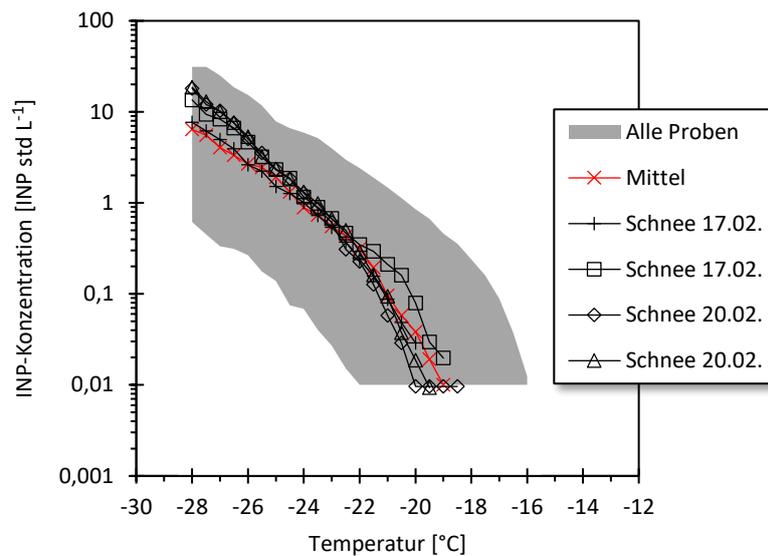


Abb. 6.15: INP-Konzentration (FRIDGE droplet freezing device) der Filter und Schneeproben vom Jungfrauoch.

Die INP-Konzentrationen des FRIDGE droplet freezing device und der Diffusionskammer FRIDGE (bei 101% RH_w) lassen sich am besten bei -25°C vergleichen (Abb. 6.16). Es gibt einen offensichtlichen Unterschied von etwa einer Größenordnung, um den die Partikel in der Diffusionskammer weniger aktiv sind. Die Tatsache, dass es diesen Unterschied gibt,

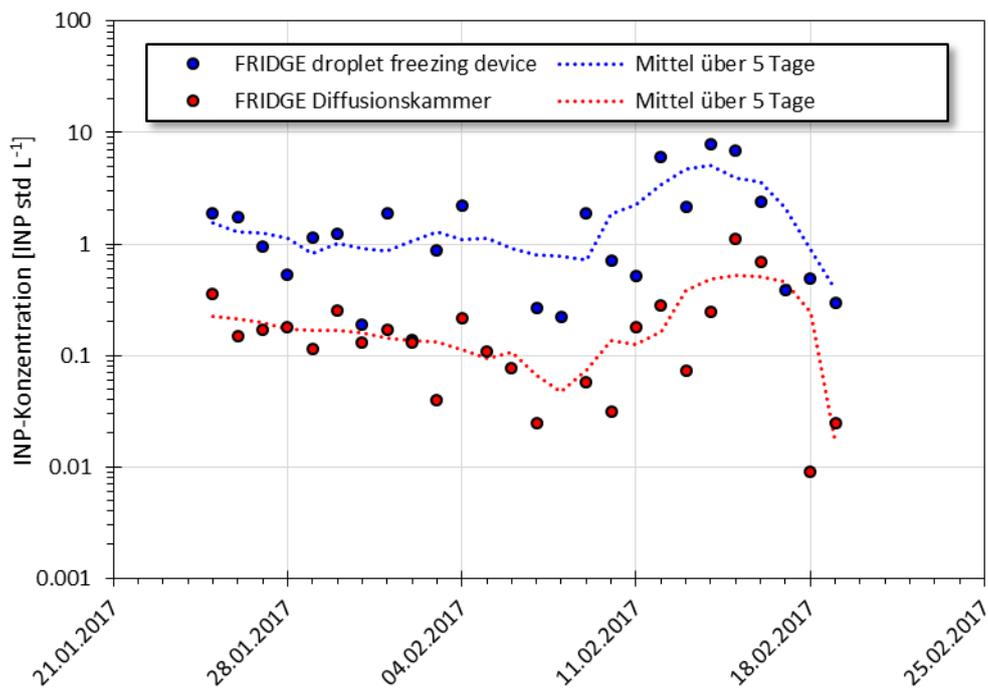


Abb. 6.16: INP-Konzentration am Jungfrauoch für -25°C (Diffusionskammer (101% RH_w) und droplet freezing device).

liegt darin begründet, dass beide Methoden unterschiedliche Gefriermodi ansprechen. Während sich die INP im droplet freezing device bereits in einem unterkühlten Wassertropfen befinden, muss der Wasserdampf in der Diffusionskammer erst an den Partikeln kondensieren bzw. resublimieren. Beide Kurven verlaufen parallel. Der Saharastaub wirkt sich in beiden Methoden gleichstark aus.

Auf Grundlage der Messungen der Aerosolpartikel wurde mit dem NMME-DREAM Modell die zu erwartende INP-Konzentration berechnet. Abb. 6.17 zeigt die jeweils über fünf Tage gemittelten Werte für -25°C . In den ersten zehn Tagen ist die experimentell gemessene Konzentration leicht höher. Das SDE wirkt sich in den gemessenen und den modellierten INP-Konzentrationen mit annähernd gleicher Intensität aus. Die einzige deutliche Abweichung findet sich am Ende des SDE. Während das Modell für den 16.02. bereits eine abklingende INP-Konzentration angibt, hat FRIDGE noch erhöhte Werte gemessen.

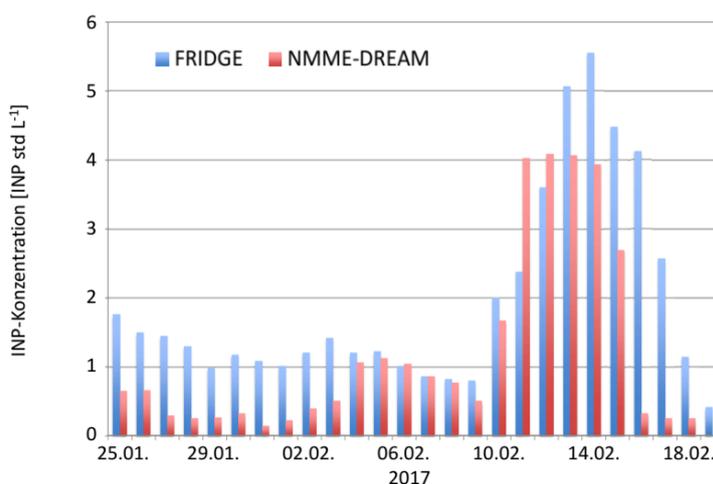


Abb. 6.17: Modell und Beobachtung der INP-Konzentration für -25°C , jeweils über fünf Tage gemittelt.

Die chemische Analyse der INP, die in der Diffusionskammer FRIDGE aktiviert wurden, ergab, dass Alumosilikate und aluminiumreiche Partikel in der gesamten Zeit dominierten (Abb. 6.18). Sie machten fast die Hälfte der INP aus. Am 15. und 16.02. war ihr Anteil nochmals deutlich erhöht (Abb. 6.18, rechts oben). Über 3/4 der INP bestanden aus mineralischen Bestandteilen. Dieses Ergebnis bestätigt, dass es sich tatsächlich um ein Saharastaub Ereignis handelte. Weitere häufige Bestandteile der INP am Jungfraujoch waren kohlenstoffreiche Partikel, Ca/Mg-Karbonate, sowie Mischungen aus Partikeln mit hohem Kohlenstoff- und Aluminiumanteil. Während des SDE ging der Anteil kohlenstoffreicher Partikel fast auf null

zurück. Im Elektronenmikroskop wurde außerdem der Durchmesser der INP bestimmt (Abb. 6.19). Beinahe alle untersuchten Partikel waren größer als $0,5 \mu\text{m}$. Die meisten maßen zwischen $0,5$ und $2 \mu\text{m}$, doch einige INP überschritten auch diese Größe bis hin zu $10 \mu\text{m}$. Darüber waren kaum INP zu finden.

Die Eisresiduen von verdampften Wolkeneispartikeln aus realen Wolken am Jungfraujoch wurden mit ALABAMA und ESEM gemessen. Die ESEM-Analyse ergab, dass nicht nur in den potentiellen INP, die von FRIDGE gemessen wurden, sondern auch in den tatsächlich vorhandenen Eisresiduen viele Alumosilikate zu finden waren (Eriksen Hammer et al., 2018). Das spricht dafür, dass das Eis bereits zuvor in einer kälteren Umgebung entstanden war, da Mineralstaub erst unter -20°C in größerem Maße aktiv wird. Solche Temperaturen wurden am Jungfraujoch aber nicht erreicht. ALABAMA stellte fest, dass der Anteil von Mineralstaub und Metallen in den Eisresiduen zwischen 10. und 22.02. höher war als in der restlichen Zeit (PM Hans-Christian Clemen), was mit den Beobachtungen für INP übereinstimmt (Abb. 6.18). In einem Punkt unterscheiden sich INP und Eisresiduen. Während in den Eisresiduen stets ein kleiner Anteil NaCl gefunden wurde, war in den INPs, die in der Diffusionskammer aktiviert wurden, kein Seesalz enthalten. Vermutlich agierte das Seesalz also nicht selbst als Eiskeim, sondern ist ein Indiz für sekundär gebildetes Eis. Es wurde bei der Koagulation von Tröpfchen, Eis- und Aerosolpartikeln aufgenommen und blieb beim Zerbrechen des Eiskristalls als Hauptbestandteil eines Residuums übrig.

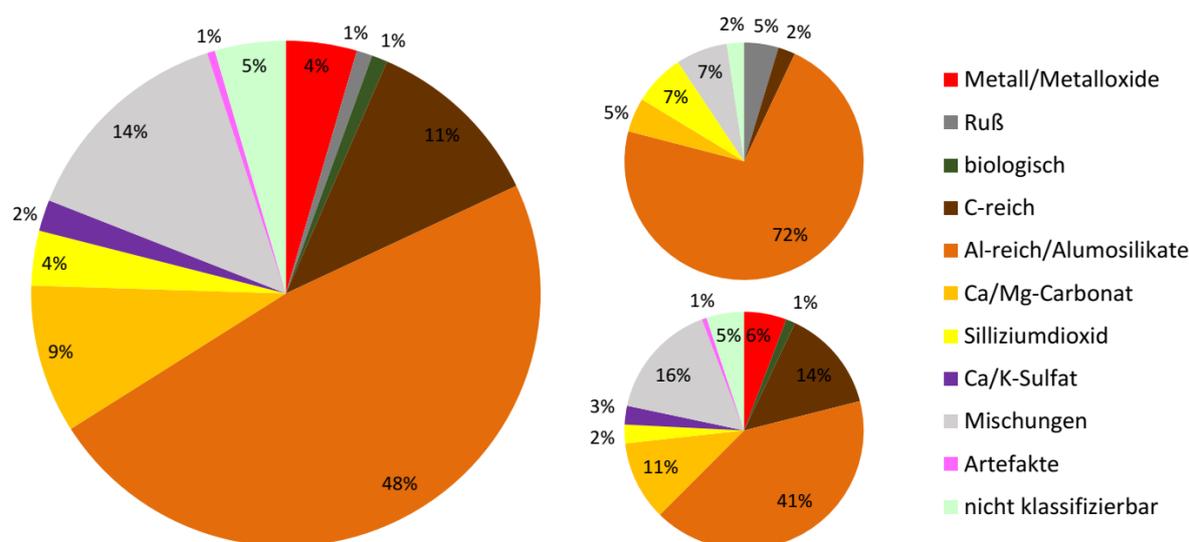


Abb. 6.18: chemische Zusammensetzung der INP; links: für die gesamte Zeit ($n = 200$ Partikel), rechts oben: während Saharastaub Ereignis ($n = 43$ Partikel), rechts unten: für die gesamte Zeit ohne Saharastaub Ereignis ($n = 157$ Partikel).

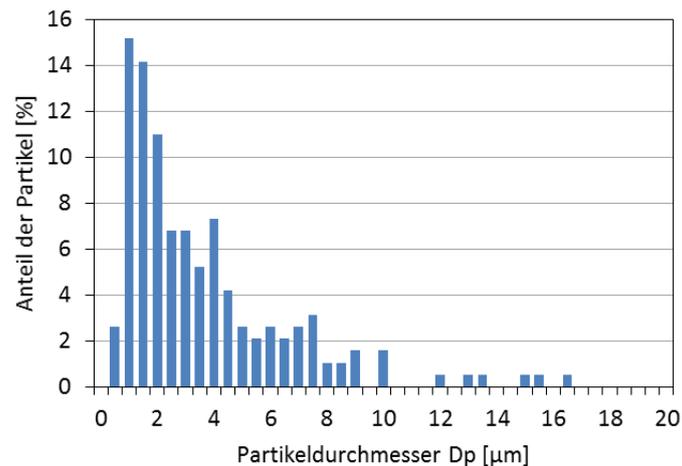


Abb. 6.19: Größenverteilung der INP_D (Diffusionskammer FRIDGE).

6.7. Zusammenfassung

Da sich das Jungfraujoch die meiste Zeit der Messungen in der freien Troposphäre befand, waren die Bedingungen an der Station von aerosolpartikelarmer Luft geprägt. Dementsprechend wurden nur geringe INP-Konzentrationen von durchschnittlich $0,1 \text{ INP std L}^{-1}$ mit der Diffusionskammer FRIDGE und 1 INP std L^{-1} im FRIDGE droplet freezing device gemessen (bei -25°C). Die Differenz beider Konzentrationen war immer nahezu konstant. Erstere zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Eiskeimzählers HINC. Die mit dem NMME-DREAM Modell berechneten INP-Konzentrationen entsprachen überwiegend den Beobachtungen mit FRIDGE. Ein Zusammenhang der INP- und der Radon-222-Konzentration, die den Eintrag von Luftmassen aus der Grenzschicht anzeigt, bestand nicht. Die Messungen enthielten eine Phase der Advektion von Saharastaub mit einem erhöhten Anteil von coarse-mode Partikeln zwischen $0,4\text{-}6 \mu\text{m}$. Währenddessen stiegen die Gesamtpartikel- und INP-Konzentration gleichförmig an, jedoch nicht bei -20°C im Depositionsgefriermodus. Der Anteil von Alumosilikaten/Al-reichen Partikeln unter den beobachteten INP_D erhöhte sich von 41% auf 72%. Die Mehrheit der INP_D hatte einen Durchmesser zwischen $0,5$ und $2,0 \mu\text{m}$.

7. Storm Peak Laboratory, Colorado, USA

Das Storm Peak Laboratory (SPL) ist eine Forschungsstation des Desert Research Institute (DRI), das die Effekte der natürlichen und menschengemachten Umweltveränderungen erforscht. Die Station liegt an der Westseite der Rocky Mountains in Colorado, USA. Sie befindet sich auf dem 3210 m ü. NN hohen Storm Peak (40° 27' 00" N, 106° 43' 48" W), dem zweithöchsten Gipfel des Mount Werner (bis 1965 Storm Mountain). Damit liegt sie ca. 1150 m oberhalb und östlich der Stadt Steamboat Springs und des landwirtschaftlich genutzten Yampa Valley. Sie ist umgeben von einem Wald aus Fichten und amerikanischen Espen des Medicine Bow-Rout National Forests. Das Klima an der Station kann als alpin bezeichnet werden. Der Großteil des jährlichen Niederschlags (1250 mm) fällt zwischen November und April in Form von Schnee (Borys et al., 1997). Die Temperatur unterliegt einem großen Jahresgang von etwa -25°C im Winter bis $+25^{\circ}\text{C}$ im Sommer (Borys et al., 1997). Da sich in unmittelbarer Reichweite kaum Vegetation befindet, die lokale Turbulenzen verursachen könnte (Abb. 7.1), ist das SPL für Messungen in Wolken, besonders im Winter, wenn es häufig in Wolken gehüllt ist, sehr geeignet (Borys et al., 1997). Die exponierte Lage auf 3210 m Höhe ermöglicht außerdem regelmäßig Messungen in der freien Troposphäre ohne den Einfluss der Grenzschicht (Borys et al., 1986). Das tägliche Anheben und Absinken der Grenzschicht und die damit einhergehenden Hangwinde bewirken einen ausgeprägten Tagesgang der Feuchtigkeit, Partikel- und CO_2 -Konzentration u.a. (Lowenthal et al., 2002; de Wekker et al., 2009). Das Storm Peak Laboratory diente zahlreichen Kampagnen zur Charakterisierung der Aerosolpartikel in dieser Region und zur Erforschung der dort häufig zu beobachtenden Partikelneubildung.



Abb. 7.1: Blick vom Storm Peak Laboratory nach Westen ins Yampa Valley (Fotos vom 13.09.2015 um 16:24 (links) und 16:46 (rechts)).

Mit dem Eiskeimzähler FRIDGE sollte die Konzentration der Eiskeime an der Station beobachtet werden. Dazu war FRIDGE im Rahmen der FIN-03 (Fifth International Workshop on Ice Nucleation – Phase 3) Kampagne vom 13. bis 27. September 2015 am Storm Peak Laboratory im Einsatz. Weitere an FIN-03 beteiligte Instrumente waren

- CSU-CFDC (Colorado State University Continuous Flow Diffusion Chamber, Rogers, 1988; Rogers et al., 2001),
- TAMU CFDC (Texas A&M University Continuous Flow Diffusion Chamber, Rogers, 1988; Rogers et al., 2001; Glen, 2014; Glen und Brooks, 2014),
- NOAA SPIN (National Oceanic and Atmospheric Administration, Spectrometer for Ice Nucleation, Rogers, 1988),
- MIT SPIN (Massachusetts Institute of Technology Spectrometer for Ice Nucleation, Rogers 1988; Garimella et al. 2016; Rösch et al., 2016),
- CSU-IS (Colorado State University Ice Spectrometer, Hill et al., 2014, 2016),
- NCSU-CS (North Carolina State University Cold Stage, Wright und Petters, 2013),
- MIT PCVI (Massachusetts Institute of Technology, Pumped Counterflow Virtual Impactor, Boulter et al., 2007),
- PALMS (Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry, Zawadowicz, 2017)
- WIBS (Wideband Integrated Bioaerosol Sensor, Perring et al., 2015),
- SP2 (Single Particle Soot Photometer, Schwarz et al., 2006).

Zusätzliche Daten lieferten die vom DRI permanent betriebene Wetterstation, zwei CPC und bis zu dessen Defekt am 22.09. ein SMPS. Es wurden täglich zwei Zeitfenster bestimmt, in denen alle Eiskeimzähler gleichzeitig operieren sollten, in einem der beiden sogar unter möglichst identischen Eiskondensationsbedingungen. Eine Veröffentlichung mit dem Fokus auf dem Vergleich der Messverfahren und der Ergebnisse der Parallelmessungen wird angestrebt.

7.1. Meteorologische Situation

Die Kampagne startete bei wechselhaftem Wetter. Vom 13. bis 17.09. dominierte dichte Bewölkung mit einzelnen, sehr kurzen Niederschlägen. Am 15.09. gab es starken Regen, am 17.09. zunächst Schnee und später Gewitter, die es zu gefährlich machten zum Storm Peak hinauf zu fahren bzw. dort zu bleiben, weshalb es für diese zwei Tage keine INP-Messungen gibt. Danach überquerte nur noch vom Abend des 22.09. bis 23.09. abends ein leichtes Tief, das Wolken mit sich führte, die Station. Die restliche Zeit war von sonnigen Tagen ohne Wolken oder mit nur wenigen Kumuluswolken geprägt.

Während der wolkenfreien Zeit lag die relative Luftfeuchtigkeit konstant zwischen 20% und 40% (Abb. 7.2). Die wolkenreiche Phase mit einzelnen Niederschlägen vom 14. bis 17.09. äußerte sich in einer sehr hohen Feuchte. Die Temperatur lag an den ersten beiden Tagen und in der zweiten Hälfte der Kampagne zwischen 10°C und 15°C und folgte einem regelmäßigen Tagesgang. Infolge des Niederschlags am 14.09. kühlte sich die Luft nachmittags rasch auf ca. 5°C ab und blieb in den folgenden Tagen in diesem Bereich. Das Minimum wurde am 18.09. mit -2,9°C erreicht. Bedingt durch die stabile Wetterlage änderte sich die lokale Windrichtung kaum. So kam die Luft mit geringer Geschwindigkeit überwiegend aus Westen (Abb. 7.3).

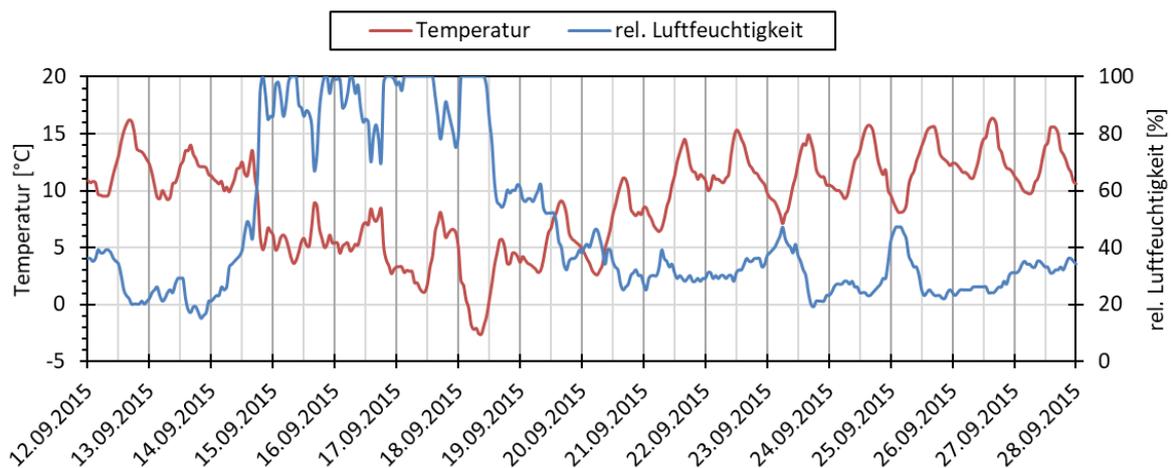


Abb. 7.2: Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit am Storm Peak Laboratory (Daten: WRCC, DRI).

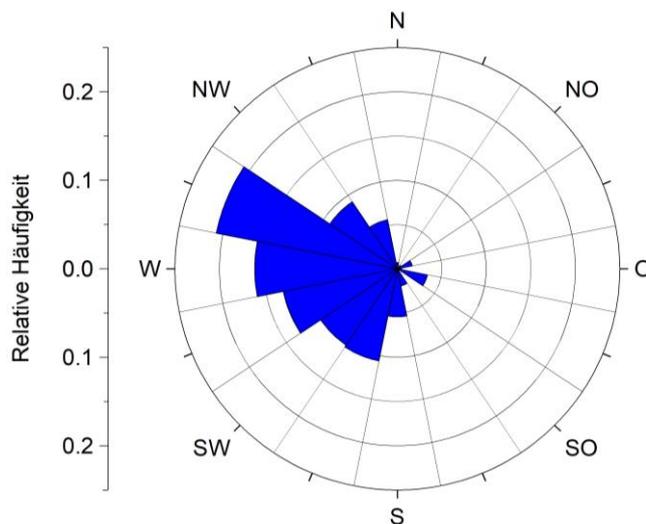


Abb. 7.3: Windverhältnisse am Storm Peak Laboratory (Daten: WRCC, DRI).

7.2. Trajektorien

Abb. 7.4 zeigt Rückwärtstrajektorien für die Zeit vom 13. bis 27.09.2015. Sie reichen jeweils 72 Stunden zurück und erreichen die Station täglich um 13 Uhr. Sie wurden auf Grundlage der Reanalyse des NCEP/NCAR mit dem HYSPLIT Model der NOAA erstellt. Sie sind farblich in fünf Kategorien unterteilt. Fast alle Trajektorien beginnen westlich des Storm Peak. An den ersten beiden Tagen (13. und 14.09.) kamen die Luftmassen aus Nordwesten (braun). Vom 15.-19.09. folgten Luftmassen aus Südwesten (rot), die u.a. die Wüste des Colorado-Plateaus passierten. In der zweiten Hälfte der Kampagne drehte die Richtung der Trajektorien wieder

nach Nordwesten/Westen (20.-26.09., blau). Die Luftmassen bewegten sich zunächst direkt, später antizyklonal über die Halbwüste des Intermountain Basins in Wyoming drehend auf das Storm Peak zu. Dazwischen wurde diese Phase am 22.-23.09. von Luftmassen unterbrochen, die sich in den vorangegangenen Stunden etwas südlich im Bereich der Rocky Mountains aufhielten (cyan). Die Trajektorie für den letzten Tag (27.09., gelb) ist stark antizyklonal gekrümmt und verläuft zu weiten Teilen entlang der Wasatch Mountains in Utah.

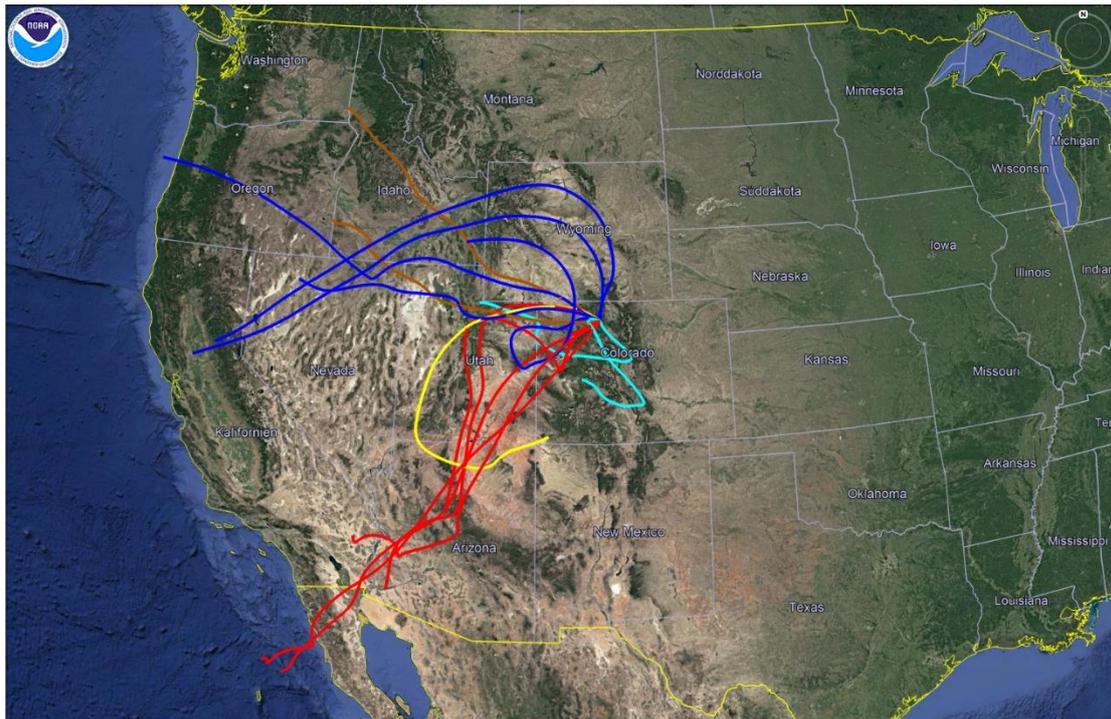


Abb. 7.4: Tägliche Rückwärtstrajektorien vom Storm Peak Laboratory für die Zeit vom 13.-27.09.2015 (HYSPLIT, Google Earth, Stein et al. (2015), Rolph et al. (2017)).

7.3. Aerosolpartikelkonzentration

Die Konzentration der Aerosolpartikel folgte einem typischen Tagesgang mit dem Minimum am Morgen und dem Maximum am Nachmittag. In den Nachmittagsstunden kommt es häufig zu Partikelnukleation. Über die Hälfte aller Wolkenkondensationskeime sind sekundär gebildete Aerosolpartikel (Bianchi et al., 2015). Eine Langzeitstudie beobachtete sie am SPL an der Hälfte aller Tage, mit einer Häufung im Frühjahr und einem Minimum im Sommer (Hallar et al., 2016). Friedman et al. (2013) fand bei Messungen im März 2011 sulfathaltige Partikel als dominierende Fraktion (~63%) des gesamten Aerosols; Partikel aus der Verbrennung von Biomasse, Meersalzpartikel und andere organische Partikel ergänzten die

Aerosolzusammensetzung. Im Sommer, wenn die Partikelnukleation ihr Minimum erreicht, besteht der Großteil der Gesamtaerosolmasse aus organischem Material (Haller et al., 2013). Beides zusammen ist in Übereinstimmung mit der Saisonalität der Partikelnukleation, denn H_2SO_4 ist eine der wichtigsten Vorläufersubstanzen für Partikelnukleation. Dessen Vorläufersubstanz SO_2 wiederum wird u.a. von drei Kohlekraftwerke westlich des SPL emittiert, sodass auch die Windrichtung einen Einfluss auf die Intensität der Partikelnukleation am SPL hat. Eine hohe Aerosolkonzentration infolge von Partikelnukleation wirkt sich jedoch nicht auf die Eisnukleation aus (Abb. 7.10), da die Partikel keine ausreichende Größe erreichen (Abb. 7.7).

Abb. 7.5 zeigt die vom CPC gemessene Konzentration der Aerosolpartikel ($d_p = 0,01\text{-}3,0 \mu\text{m}$) für den gesamten Zeitraum. Mit einem SMPS wurde vom 13. bis 22.09. zusätzlich die Größenverteilung im Bereich von $d_p = 0,0088\text{-}0,3338 \mu\text{m}$ gemessen. Die unteren Detektionslimits der beiden Instrumente weichen nur geringfügig voneinander ab. Ihre Gesamtkonzentrationen stimmen gut überein (Abb. 7.6).

Während der Kampagne konnte mehrmals intensive Partikelnukleation beobachtet werden. Sie fand an allen Tagen mit ausreichend Sonneneinstrahlung statt. Ihre Intensität war erheblich höher als sie im Juli üblicherweise ist, aber nicht so ausgeprägt wie typischerweise im März (Yu et al., 2014). Die Hintergrundkonzentration der Aerosolpartikel ($d_p = 0,01\text{-}3,0 \mu\text{m}$) betrug ca. 1000 cm^{-3} . Durch die Partikelnukleation stieg die Konzentration auf das zehnfache (Abb. 7.5). Der Verlauf eines Vorgangs ist in Abb. 7.7 dargestellt. Die Partikelnukleation begann gegen 11 Uhr, wie man am starken Anstieg der Anzahlkonzentration der kleinsten Partikel erkennen kann. Mit der Zeit wuchsen sie stark an, während noch bis 19 Uhr neue Partikel gebildet wurden. Das Konzentrationsmaximum war gegen 17 Uhr erreicht. Anschließend war die Akkumulationsrate höher als die Produktionsrate. Dadurch nahm die Anzahl der Partikel ab, aber sie gewannen kontinuierlich an Größe. Gegen 01 Uhr war ein abrupter Rückgang der Konzentration zu beobachten. Die Ursache dafür war ein schneller Austausch der Luftmassen an der Station, die durch eine Verdreifachung der Windgeschwindigkeit angetrieben wurde. Die Verdreifachung der Windgeschwindigkeit lässt außerdem das Absinken der Grenzschicht und das Eindringen der Station in die freie Troposphäre vermuten.

Die Konzentration von Partikeln im Akkumulations-Mode ($d_p > 0,10 \mu\text{m}$) blieb über die gesamte Zeit relativ konstant bei $200\text{-}300 \text{ cm}^{-3}$ (Abb. 7.6). Im Zeitraum vom 14.-17.09., in dem es wiederholt regnete, ist zu erkennen, wie die Konzentration durch feuchte Deposition mehrmals deutlich abnahm.

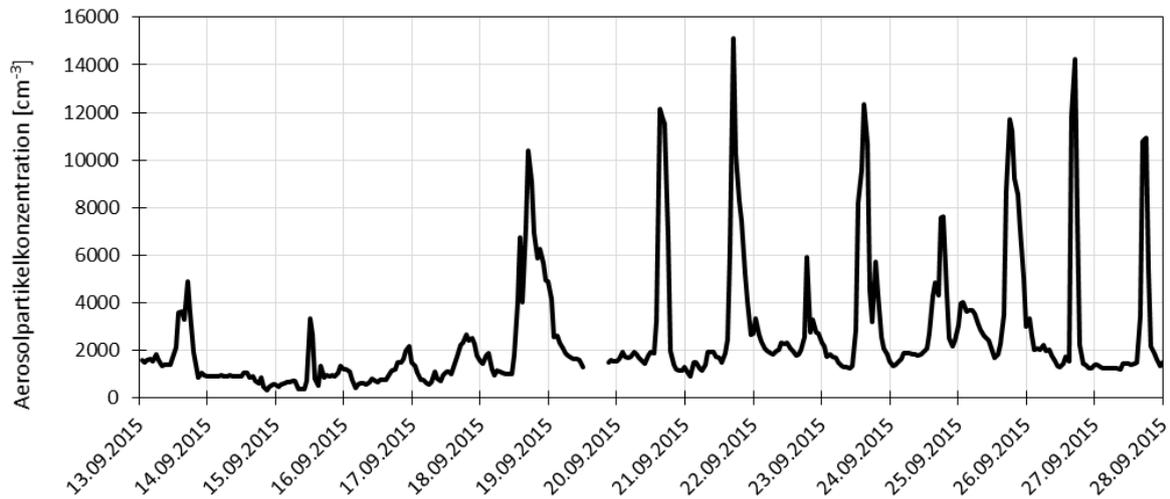


Abb. 7.5: Partikelkonzentration (Stundenmittelwerte) für Partikel zwischen $0,01\text{-}3,0 \mu\text{m}$ (Daten: DRI) für den gesamten Messzeitraum.

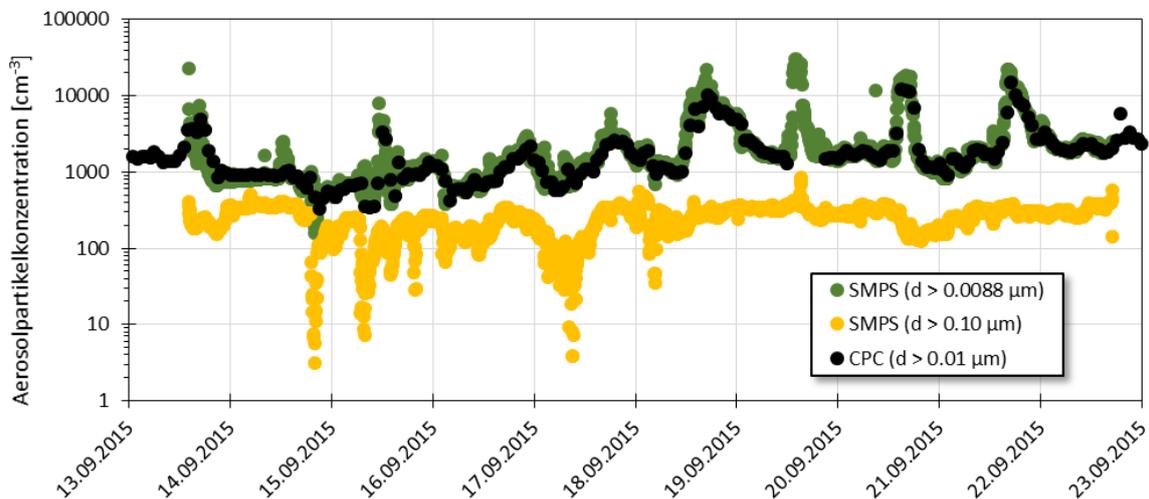


Abb. 7.6: Ausschnitt der Partikelkonzentration des CPC (schwarz) sowie des SMPS zum einen für alle Partikel inkl. Aitken-Mode ab $d_p > 0,0088 \mu\text{m}$ (grün) und zum anderen für Akkumulations-Mode Partikel ab $d_p > 0,10 \mu\text{m}$ (gelb) (Daten: DRI).

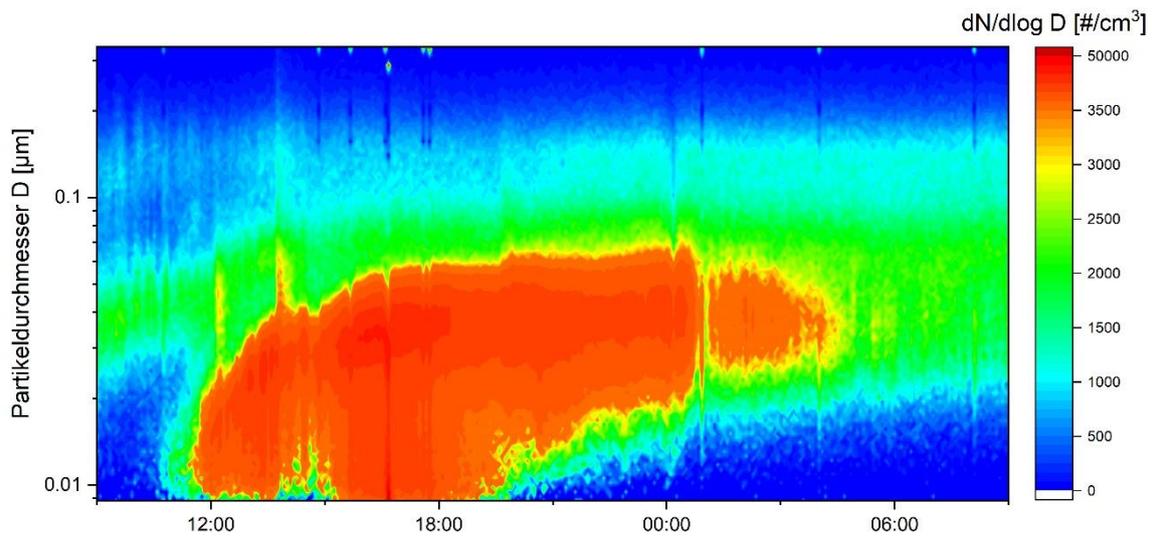


Abb. 7.7: Verlauf des Partikelnukleationsereignisses vom 18.09.2015. (Es ist zu beachten, dass die Skala der Konzentration zwei lineare Intervallgrößen enthält $\{0-3500, 5 \times 10^3, 10-50 \times 10^3\}$) (Daten: DRI).

7.4. Ice nucleating particles

In der Zeit vom 13.-27.09.2015 wurden insgesamt 45 Wafer für die Diffusionskammer FRIDGE und 20 Filter für das FRIDGE droplet freezing device belegt. Beide Sammler waren an demselben Luftstromverteiler angeschlossen, der auch die beiden CFDCs und das CSU-IS versorgte. Die Wafer wurden bei -20°C , -25°C , -30°C und einer Wassersättigung von 95, 99 und 102% RH_w analysiert. Sieben Wafer (vom 18. und 19.09.) wurden zusätzlich bei -15°C untersucht.

Abb. 7.8 gibt eine Übersicht über die durchschnittliche INP-Konzentration für den gesamten Zeitraum in Abhängigkeit der Analysebedingungen in der FRIDGE Diffusionskammer. Sie beginnt bei 0,1 INP std L^{-1} bei -15°C und erreicht 1-10 INP std L^{-1} bei -30°C . Der Unterschied in der INP-Konzentration zwischen 95% und 102% RH_w beträgt jeweils etwas weniger als eine Größenordnung. In der Darstellung der INP-Konzentration als Funktion der relativen Feuchte über Eis wird ersichtlich, dass sie temperaturübergreifend mit ansteigender Feuchtigkeit exponentiell zunimmt. Die folgenden INP-Konzentrationen beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf 99% RH_w .

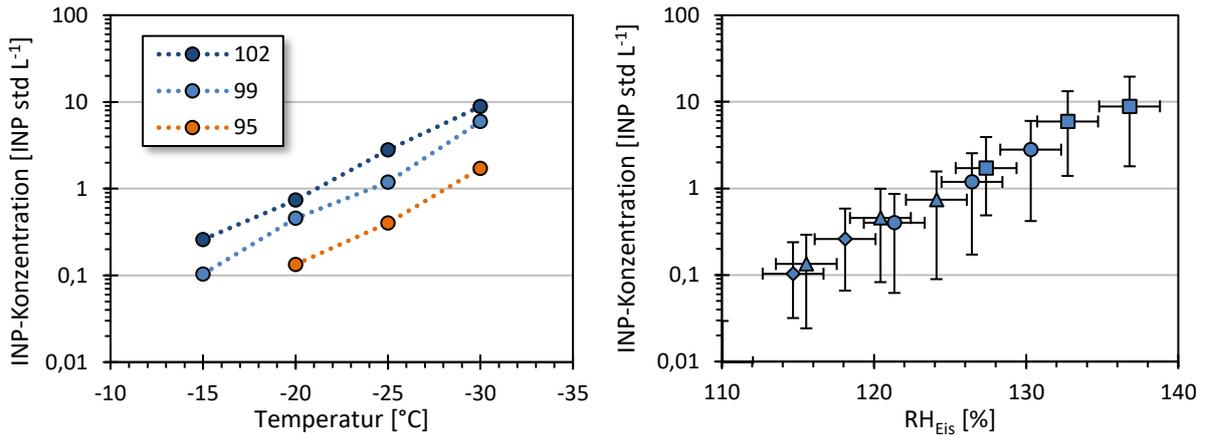


Abb. 7.8: Durchschnittliche INP-Konzentration am Storm Peak während der gesamten Kampagne. Die rechts angegebene Sättigung über Eis wird bei vier Temperaturen erreicht: -15°C (Karas), -20°C (Dreiecke), -25°C (Kreise) und -30°C (Quadrate).

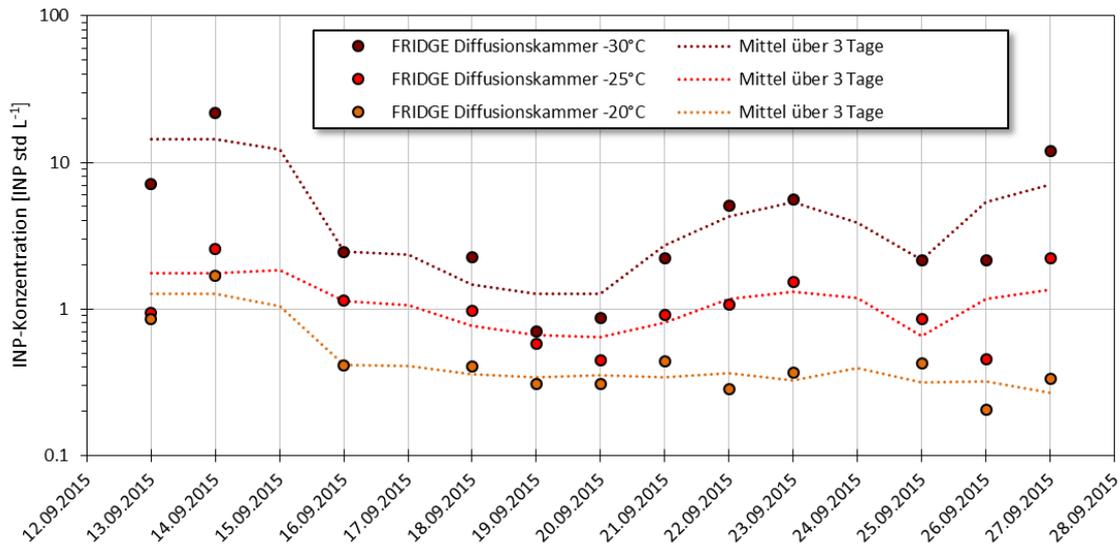


Abb. 7.9: Zeitreihe der INP-Konzentration am Storm Peak Laboratory (Diffusionskammer FRIDGE).

Abb. 7.9 zeigt die Zeitserie der Tagesmittelwerte der INP-Konzentration für die drei gemessenen Temperaturen, sowie die über drei Tage gleitenden Mittelwerte. Die höchsten INP-Konzentrationen wurden bereits am zweiten Tag gemessen, mit über 20 INP std L^{-1} bei -30°C und 1,7 INP std L^{-1} bei -20°C . Anschließend fielen die Werte. Bei -20°C blieb es in der Folge bei 0,3-0,4 INP std L^{-1} . Die Konzentrationen für -25°C und -30°C stiegen ab dem 21.09. hingegen wieder an. Am 25. und 26.09. gingen sie noch einmal zurück. Es war feststellen, dass die INP-Konzentration bei feuchten, bewölkten Bedingungen geringer war als sonst. Das galt besonders für niedrige Analysetemperaturen. Auf die Konzentration bei -20°C hatte die

Witterung so gut wie keinen Einfluss. Dadurch waren die Isothermen an sonnigen, trockenen Tagen weiter aufgefächert als an Tagen mit kurzen Niederschlägen und hoher Luftfeuchtigkeit (Abb. 7.9). Um zu untersuchen ob es Unterschiede zwischen Tag und Nacht gibt, wurden in fünf Nächten insgesamt neun Proben genommen. Ihre INP-Konzentrationen unterschieden sich jedoch nicht signifikant von den Werten der tagsüber belegten Wafer. Die am Storm Peak beobachteten Werte sind die höchsten jemals von FRIDGE für Außenluft gemessenen INP-Konzentrationen.

Es ist lange bekannt, dass Aitken-mode Partikel schlechte Eiskeime sind (z.B. Georgii, 1959). Diese Messungen bestätigen das eindrucksvoll. Denn die enorme Anzahl kleinster Partikel, die durch Partikelnukleation entstanden, hatte keine Auswirkungen auf die Anzahl der aktivierten INP in der Diffusionskammer FRIDGE. Die INP-Konzentration war von der Gesamtpartikelkonzentration unabhängig (Abb. 7.10, links). Die Konzentration an Akkumulations-Mode Partikeln ($d_p > 0,10 \mu\text{m}$) war immer sehr konstant. Während Partikelnukleationsereignisse sank dementsprechend ihr Anteil am Gesamtaerosol. Die aktivierte Fraktion nahm mit einem sinkenden Anteil größerer Partikel gleichermaßen ab (Abb. 7.10, rechts). Frische sekundäre Aerosolpartikel im Aitken-Mode zeigten also keine Eiskeimfähigkeiten. Gleichzeitig verhinderten sie aber auch nicht die Aktivität der Akkumulations-Mode Partikel.

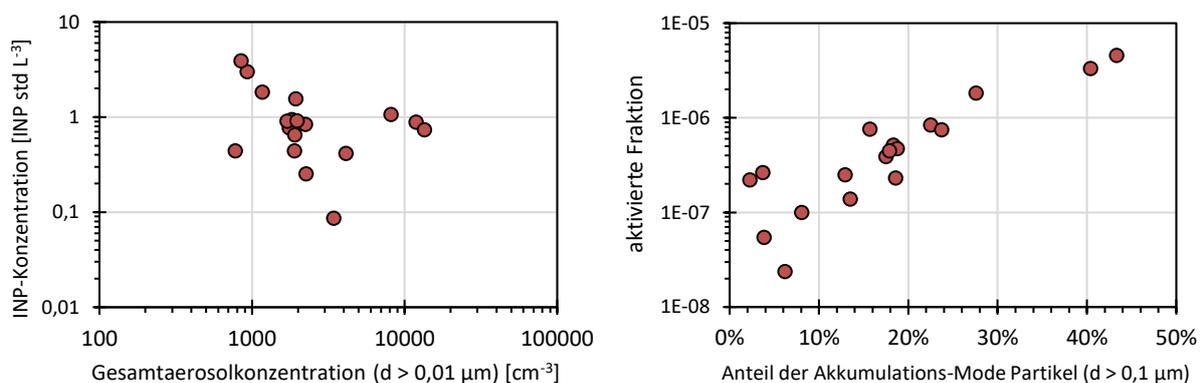


Abb. 7.10: Links: INP-Konzentration in Abhängigkeit der Gesamtaerosolkonzentration bei -25°C und $99\% RH_w$. Rechts: Aktivierte Fraktion in Abhängigkeit des Anteils der Akkumulations-Mode Partikel bei -25°C und $99\% RH_w$.

Im Experiment ist stets eine gleichbleibende Menge verfügbaren Wasserdampfs sichergestellt. In der Atmosphäre hingegen ist es möglich, dass die relative Luftfeuchtigkeit bedingt durch Kondensation an den sekundären Partikeln sinkt, was die Wahrscheinlichkeit zur Aktivierung von Eiskeimen reduziert. Doch Partikelnukleation fand nur nachmittags bei genügend Sonneneinstrahlung statt. Währenddessen war die Luftfeuchtigkeit ohnehin gering und es konnte kein weiterer Rückgang beobachtet werden.

Neben den Wafern wurden Filterproben für das FRIDGE droplet freezing device gesammelt. Im Gegensatz zu den Wafern, die nacheinander je 1-2 Stunden belegt wurden, wurden die Filter 3-4 Stunden belegt, da zu deren Analyse mehr Aerosol benötigt wird. Beide Sammler wurden parallel betrieben, sodass die Proben ähnliche Zeiträume abdecken. Abb. 7.11 zeigt die Zeitreihe der INP-Konzentration, gemessen mit dem FRIDGE droplet freezing device, für -20°C bis -27°C . Das Maximum wurde am zweiten Tag (14.09.) mit $7,3 \text{ INP std L}^{-1}$ bei -20°C und über $100 \text{ INP std L}^{-1}$ für -25°C gemessen. Anschließend ging die Konzentration bis zum Minimum ($3,7 \text{ INP std L}^{-1}$) am 20.09. stetig zurück. Am 21. und 22.09. stieg sie wieder an auf ca. 2 INP std L^{-1} für -20°C und $30 \text{ INP std L}^{-1}$ für -25°C . Auf diesem Niveau blieb sie bis zum Ende der Kampagne. Die Isothermen verlaufen im gesamten Zeitraum sehr parallel zueinander. Die INP-Konzentration zeigte auch in diesem Aktivierungsmodus einen Bezug zur Witterung. Unter trockenen wärmeren Bedingungen fanden sich mehr INP in der Atmosphäre. In der feuchten, mit Bewölkung einhergehenden Phase nahm deren Konzentration kontinuierlich ab. In den letzten Tagen der Messungen blieben sowohl die Wetterverhältnisse als auch die INP-Konzentration konstant. Die lokalen meteorologischen Bedingungen wirkten sich intensiver auf die INP-Konzentration aus als die Herkunft der Luftmassen.

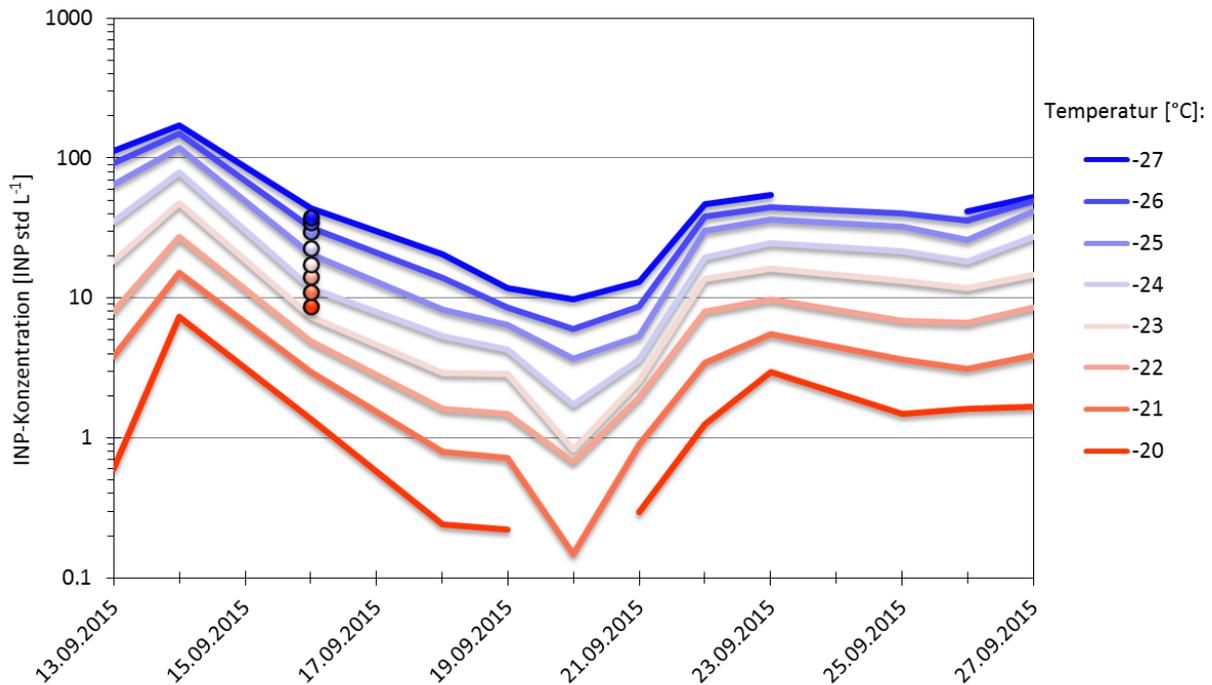


Abb. 7.11: Zeitreihe der INP-Konzentration am Storm Peak Laboratory (FRIDGE droplet freezing device). Die Punkte am 16.09. markieren eine außergewöhnliche Probe, zu deren Erklärung siehe Text.

Eine Besonderheit gab es am 16.09. An diesem Tag unterschieden sich die Ergebnisse vom Vor- und Nachmittag sehr deutlich. Bei der Messung vom Vormittag gab es zunächst keine Auffälligkeiten. Die Ergebnisse dürften die Bedingung in der Atmosphäre entsprechend realistisch abbilden. Sie fügen sich gut in die Zeitreihe. Die Probennahme am Nachmittag (14:52-17:45 Uhr, Kreise in Abb. 7.11) beinhaltete drei ca. 5-minütige Hagelschauer. Sie veränderten die Ergebnisse der Messung außerordentlich. Die Isothermen waren deutlich näher beisammen. Bei -26°C entspricht die INP-Konzentration jener der regulären Probe. Zu wärmeren Temperaturen hin nahm sie aber weniger stark ab. So ergab sich für -20°C eine vergleichsweise hohe INP-Konzentration von $8,7 \text{ INP std L}^{-1}$ gegenüber $1,4 \text{ INP std L}^{-1}$ am Morgen. Ein kausaler Zusammenhang ist nicht offensichtlich, aber möglich. Die Zuleitung auf dem Dach des Gebäudes war selbstverständlich vor direktem Niederschlag geschützt. Eine gezielte Studie zu diesem Phänomen wäre interessant, die Proben dieser Arbeit reichen dazu jedoch nicht aus. Die entsprechende Waferprobe umfasste eine kürzere Zeitspanne (16:30-17:20 Uhr) ohne Hagel und zeigte keine Auffälligkeiten. Abgesehen von dieser Ausnahme begannen alle anderen Filterproben zwischen -15°C und -19°C zu gefrieren und erreichten schon bei -25°C INP-Konzentrationen von ca. 5-100 INP std L⁻¹ (Abb. 7.12). Diese Werte sind

in guter Übereinstimmung mit denen des Colorado State University Ice Spectrometer (CSU-IS), das auf derselben Funktionsweise beruht (Abb. 7.12). Schiebel (2017) beobachtete mit dem CSU-IS ähnliche Konzentrationen für -25°C ($2,0\text{-}200\text{ INP std L}^{-1}$) und -20°C ($0,5\text{-}2,0\text{ INP std L}^{-1}$) und fand sogar einige INP bei über -10°C , wobei die Konzentration zu höheren Temperaturen weiter exponentiell abnimmt. Ein Vergleich der Feldmessungen dieser Arbeit untereinander sowie mit Parametrisierungen erfolgt in Kapitel 9.

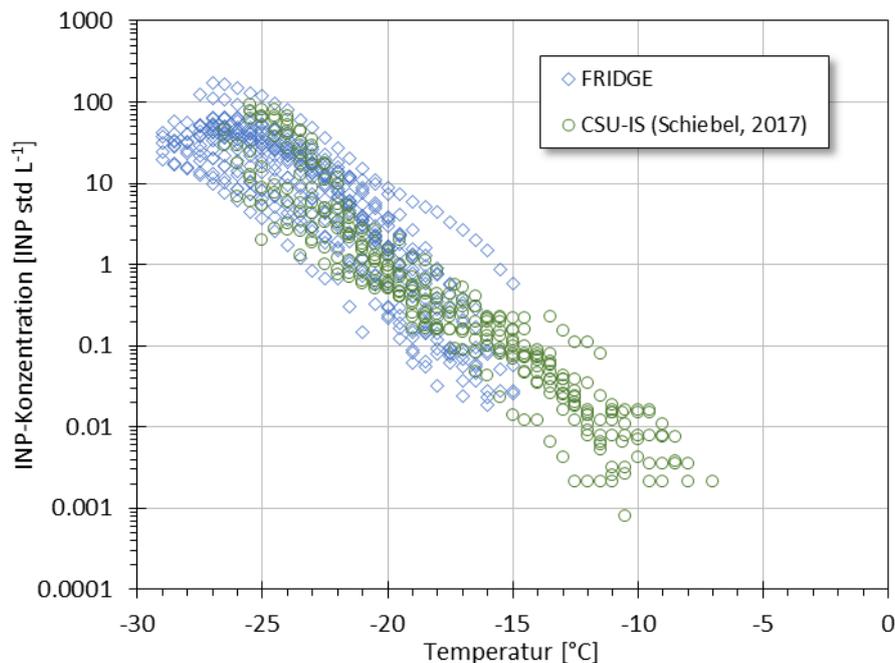


Abb. 7.12: INP-Konzentration von den Instrumenten FRIDGE droplet freezing device und CSU-IS (Schiebel, 2017).

Der relative Verlauf der INP-Konzentration bei -25°C ist für beide FRIDGE Anwendungstechniken ähnlich (Abb. 7.13). Die in der Diffusionskammer gemessene Konzentration ist mit Ausnahme der Probe vom 21.09. permanent etwa eine Größenordnung geringer, was vermutlich auf die unterschiedlichen Aktivierungsmethoden der beiden Techniken zurückzuführen ist. Eine weitere bemerkenswerte Feststellung beim Vergleich der Ergebnisse beider Methoden ist, dass für -20°C mit dem FRIDGE droplet freezing device noch eine Variabilität der INP-Konzentration festgestellt werden konnte, während die Messungen mit der Diffusionskammer nahezu gleichbleibend niedrige Resultate lieferten.

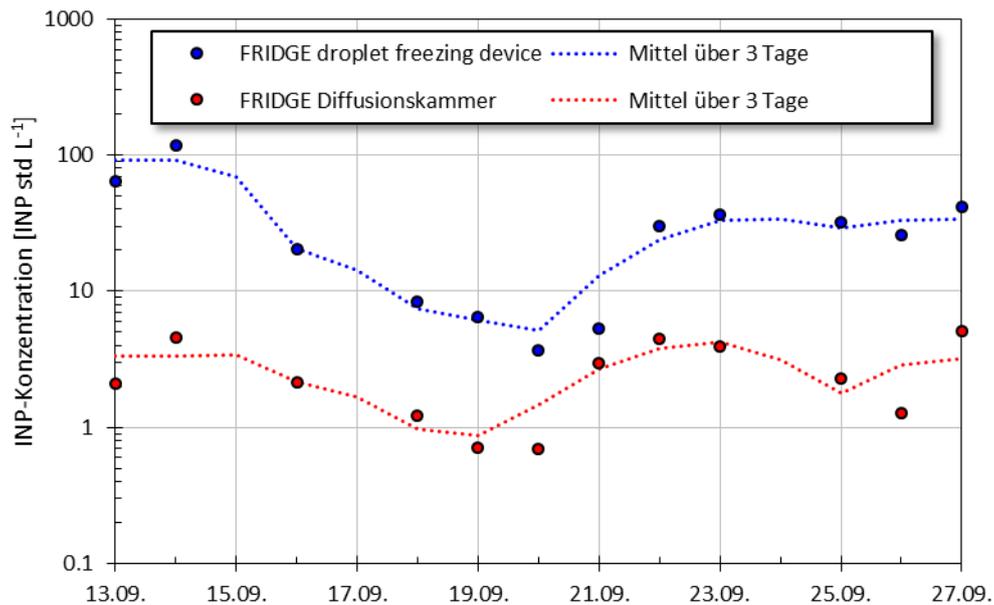


Abb. 7.13: INP-Konzentration am Storm Peak Laboratory bei -25°C (Diffusionskammer ($101\% \text{RH}_w$) und droplet freezing device).

7.5. Zusammenfassung

Die Messungen am SPL lassen sich meteorologisch in drei Phasen teilen: Am 13. und 14.09. wurde die Station von Nordwesten her angeströmt. Wolken zogen über die Station hinweg, aber es blieb trocken bei niedriger Luftfeuchtigkeit. Vom 15.-19.09. kamen Luftmassen aus Südwesten, die dichter Bewölkung und Niederschläge brachten, woraus eine hohe Luftfeuchtigkeit resultierte. Ab dem 20.09. herrschte wieder eine Anströmung aus Nordwesten ohne Wolken und mit geringer Luftfeuchtigkeit. Die durchschnittliche INP-Konzentration am SPL lag für -25°C bei 1 INP std L^{-1} in der Diffusionskammer FRIDGE und bei $20 \text{ INP std L}^{-1}$ im FRIDGE droplet freezing device. Während der wolkenreichen Phase unter südwestlicher Anströmung ging die INP-Konzentration zurück. Bei nordwestlicher Anströmung und niedriger Luftfeuchtigkeit war sie gleichbleibend hoch. Nachmittags wurde bei sonnigen Bedingungen täglich Partikelnukleation beobachtet. Die INP-Konzentration blieb davon jedoch unbeeinflusst, da diese Partikel nicht die nötige Größe erreichten. Die INP-Konzentrationen vom FRIDGE droplet freezing device und CSU-IS stimmten gut überein. Die Differenz zwischen den Konzentrationen der Diffusionskammer und des droplet freezing device war bis auf eine Ausnahme durchgängig bei etwa einer Größenordnung.

8. Cyprus Atmospheric Observatory, Zypern

Die Insel Zypern liegt im östlichsten Teil des Mittelmeers. Dieser Standort ist für atmosphärische Messungen interessant, weil Zypern an sehr unterschiedliche, räumlich getrennte Aerosolquellregionen grenzt. Aus den Wüstenregionen Afrikas und der arabischen Halbinsel im Süden und Südosten ziehen regelmäßig mineralstaubreiche Luftmassen über Zypern hinweg (Mamouri et al., 2016; Kubilay et al., 2000). Das Mittelmeer ist eine allgegenwärtige Quelle von marinem Aerosol (Schwier et al., 2015). Außerdem können anthropogen beeinflusste kontinentale Luftmassen aus Südosteuropa das östliche Mittelmeer erreichen (Sciare et al., 2003).

Das Energy Environment and Water Research Center (EEWRC) des Cyprus Institute's betreibt zur Beobachtung der dortigen Atmosphäre das Cyprus Atmospheric Observatory (CAO, Abb. 8.1). Das CAO befindet sich im Zentrum der Insel zwischen den Ortschaften Agia Marina und Xyliatos auf einem Hügel am Fuße des Troodos Gebirges ($35^{\circ} 02' 19''$ N, $33^{\circ} 03' 28''$ O). Es liegt 535 m ü. NN auf der nordöstlichen Seite des Gebirges. Dort befindet sich außerdem eine vom Department für Arbeitsaufsicht (DLI) betriebene Station zur Überwachung der Luftqualität in Zypern. In dessen Netzwerk ist sie als Hintergrundstation eingestuft.



Abb. 8.1: Cyprus Atmospheric Observatory.

Im April 2016 führten Teilnehmer der Forschungsprojekte ACTRIS, BACCHUS und INUIT am CAO eine gemeinsame, vierwöchige Messkampagne durch, um den Einfluss von Staubtransport aus der Sahara und der arabischen Halbinsel auf die INP-Konzentration zu untersuchen und atmosphärische INP nahe großer Quellen von Mineralstaub und marinem Aerosol zu charakterisieren. FRIDGE sammelte am CAO für beide Anwendungsmöglichkeiten Aerosol, sowohl auf Wafern als auch auf Filtern. Darüber hinaus waren zwei Sammler für Wafer auf zwei Drohnen (unmanned aircraft systems, UAS) installiert, mit denen Messungen in bis zu 3000 m Höhe durchgeführt werden konnten. Die Ergebnisse der Drohnenflüge präsentiert Schrod et al. (2017). Drücke (2017) stellt die Ergebnisse der INP_D-Messungen am Boden vor. Dieses Kapitel konzentriert sich vornehmlich auf die Filtermessungen mit dem FRIDGE droplet freezing device, bezieht in der abschließenden Diskussion aber auch die zentralen Ergebnisse der beiden anderen Messungen ein um ein vollständigeres Bild der Situation zu erhalten. Weitere Instrumente, die an der Kampagne teilnahmen, waren:

- HINC (Horizontal Ice Nucleation Chamber, Lacher et al., 2017),
- FINCH (Fast Ice Nucleus Chamber, Bundke et al., 2008),
- CSU-IS (Colorado State University Ice Spectrometer, Hill et al., 2014, 2016),
- MOUDI-DFT (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor-Droplet Freezing Technique, Mason et al., 2015b),
- TROPOS INDA (Ice Nucleation Drop Array, Welti et al., 2018, nach Conen et al., 2012),
- ETHZ liquid impinger und ETHZ drop freezing array,
- ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope, Ebert et al., 2011, 2016),
- ALABAMA (Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer, Brands et al., 2011),
- IN-PCVI (IN- Pumped Counterflow Virtual Impactor, Schenk et al., 2014),
- High-Volume-Sammler zur DNA- und IN-Analyse (Fröhlich-Nowoisky et al., 2015),
- WIBS (Wideband Integrated Bioaerosol Sensor, Perring et al., 2015).

Weitere Informationen zum vorhandenen Aerosol lieferten u.a. eine Kombination von Instrumenten zur Bestimmung von Partikelanzahl und -größe im Bereich von 0,01-10 µm sowie ein MAAP (Multi Angle Absorption Photometer) zur Messung von Ruß. Von der Station zur Überwachung der Luftqualität in Zypern werden neben den typischen meteorologischen Größen auch Stickoxide, Ozon, CO und SO₂ sowie PM_{2.5} und PM₁₀ kontinuierlich aufgezeichnet.

8.1. Meteorologische Situation

Während der gesamten Kampagne herrschten relativ konstante meteorologische Bedingungen. Es war zumeist wolkenfrei und trocken bei einer Monatsmitteltemperatur von 20,5°C, was 3,5°C über dem langjährigen klimatologischen Mittel (1947-90) für Zypern liegt. Der Tagesgang der Temperatur betrug immer etwa 10°C (Abb. 8.2). Die Tag-zu-Tag-Variabilität war zumeist sehr gering. Nachdem die Temperatur in der ersten Woche leicht anstieg, kam es lediglich vom 09. auf den 10.04. zu einer merklichen Abkühlung, woraufhin die Tageshöchsttemperatur vier Tage unter 25°C blieb. In der zweiten Monathälfte verlief die Temperatur wieder stabil auf dem Anfangsniveau. Niederschlag ist im April in Zypern kaum zu erwarten. So regnete es nur am Morgen des 12.04. und minimal in der darauffolgenden Nacht, insgesamt 6,8 mm. Damit war der April 2016 am CAO etwas trockener als im langjährigen Mittel (12 mm, Larnaka, 1976-90). Kurz zuvor, am 30.03., gab es ein weiteres kleines Niederschlagsereignis (3,2 mm), das sich leicht auf den Monatsbeginn auswirkte. Die Luftfeuchtigkeit war im gesamten Monat gering. Die lokale Windrichtung wurde von Westwind dominiert (Abb. 8.3). Die meteorologischen Bedingungen während der Messkampagne waren repräsentativ für einen April in Zypern.

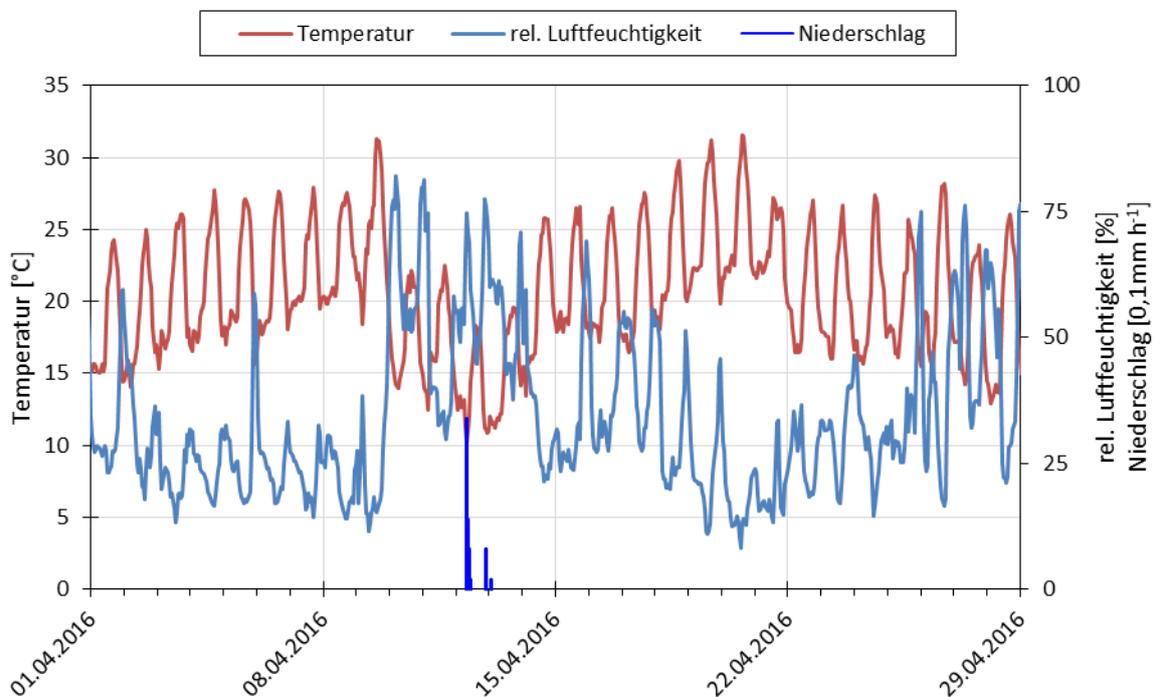


Abb. 8.2: Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Niederschlagsmenge am CAO (Quelle: DLI).

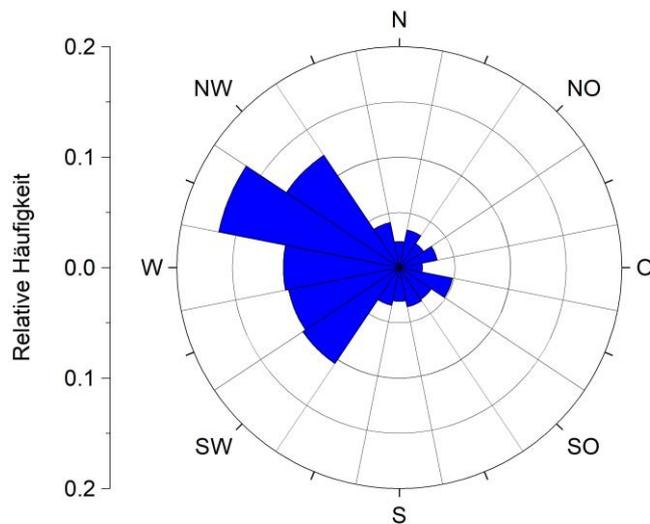


Abb. 8.3: Windverhältnisse am CAO (Quelle: DLI).

8.2. Trajektorien

Rückwärtstrajektorien zeigen die wahrscheinliche Herkunft der Luftmassen an und können somit einen Eindruck vermitteln, welches Aerosol durch Ferntransport zu einer Station advehiert werden kann. Abb. 8.4 zeigt Rückwärtstrajektorien vom CAO für die Zeit vom 02.-26.04.2016. Während in a) Trajektorien mit einer Länge von 72 Stunden abgebildet sind, reichen sie in b) 120 Stunden zurück. In b) sind sie als Häufigkeit dargestellt, mit der die Trajektorien, die das CAO erreichten, eine Modellzelle ($1^\circ \times 1^\circ$) durchquerten, basierend auf 96 (täglich vier) Trajektorien.

Ein Großteil der Trajektorien verlief über die Türkei und Südosteuropa (rot). Die Trajektorien für den 04./05.04. sowie 22./23.04. reichten weiter bis nach Mitteleuropa (grün). In der zweiten Aprilwoche drehte die Anströmungsrichtung antizyklonal, sodass zunächst Luftmassen aus Richtung der arabischen Halbinsel (08./09.04., schwarz) und später Nordafrika und dem libyschen und ionischen Mittelmeer (10.-12., 27.04., gelb) die Station erreichten. Ensemble-Rechnungen ergaben auch für den 16.04. eine hohe Wahrscheinlichkeit für Trajektorien aus Nordafrika. Die Trajektorien für den 13./14.04. waren kurz und auf das Mittelmeer beschränkt.

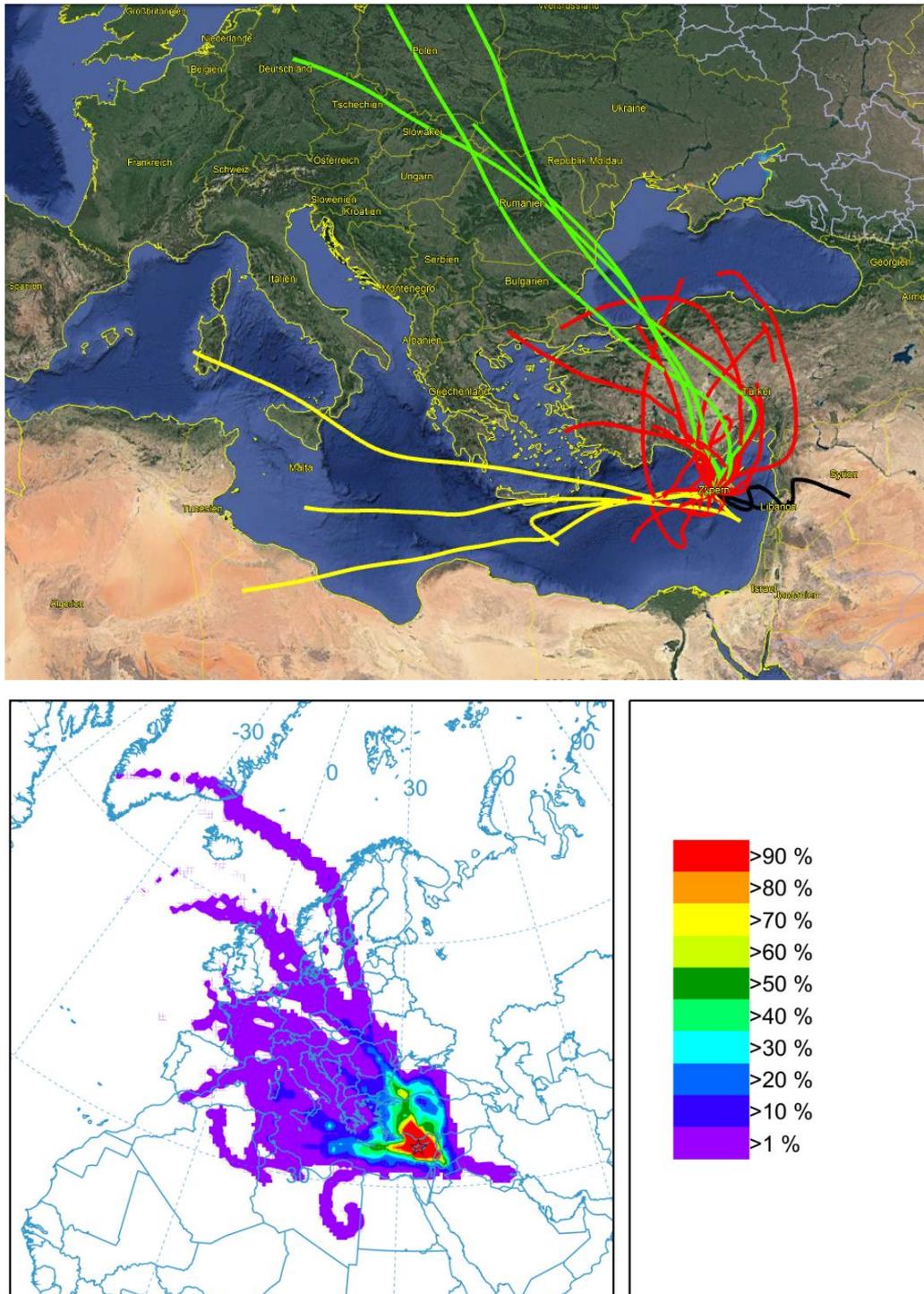


Abb. 8.4 Oben: Tägliche Rückwärtstrajektorien am CAO für die Zeit vom 02.-26.04.2016, 12 Uhr Ortszeit, Reanalyse, 72h Trajektorienlänge. Unten: Häufigkeit, mit der Trajektorien, die das CAO erreichten, eine Modellszelle ($1^{\circ} \times 1^{\circ}$) durchquerten, Reanalyse, 120h Trajektorienlänge, 6h Frequenz. (HYSPLIT, Google Earth, Stein et al. (2015), Rolph et al. (2017)).

8.3. Aerosolpartikelkonzentration

Die Luftmassen aus Nordafrika trugen große Mengen Mineralstaub mit sich. Das belegen u.a. Berechnungen mit dem Staubtransportmodell DREAM (Nickovic et al., 2001; Schrod et al., 2017). Solche Transporte von Mineralstaub erreichen Zypern regelmäßig, besonders in den Übergangsjahreszeiten Frühjahr und Herbst (Kubilay et al., 2000). Sie sind so intensiv, dass sie sowohl vom Satelliten als auch vom Beobachter am Boden optisch wahrgenommen werden können (Abb. 8.5). Auf dem rechten Foto, das den Blick vom CAO am 09.04. zeigt, ist im Vergleich zum linken Foto, das die Sicht vom selben Standpunkt bei sauberer Atmosphäre am 12.04. zeigt, eine deutlich eingeschränkte Sichtweite und eine rötlich/bräunliche Verfärbung der Atmosphäre zu erkennen.



Abb. 8.5: Blick vom CAO nach Nordosten, links an einem mineralstaubarmen Tag (12.04.2016) und rechts an einem mineralstaubreichen Tag (09.04.2016). Fotos: Rebecca Kohl.

Die am CAO gemessene Konzentration der Aerosolpartikel bestätigt den Eintrag von Mineralstaubpartikeln durch Luftmassen, die Nordafrika passierten. Dieser wirkt sich sowohl auf die Anzahl als auch das Größenspektrum der Partikel aus. Die Aerosolpartikelkonzentration variiert von einer Hintergrundbelastung ausgehend mit zwei Phasen erhöhter Konzentration und einem mehrtägigen Minimum. Abb. 8.6 zeigt die Partikelanzahl- und -massenkonzentration. Die mit einem OPS aufgezeichnete Partikelanzahl umfasst Partikel mit einem Durchmesser zwischen 0,3-10 μm . Die Massenkonzentration ist als PM₁₀-PM_{2.5} aus den Daten der DLI-Station angegeben. Die Partikelanzahl lag in der ersten Woche relativ gleichbleibend bei 30-40 cm^{-3} . Die Massenkonzentration war anfangs hingegen gering und steigerte sich sukzessiv. Das Maximum wurde mit 80 $\mu\text{g m}^{-3}$ bzw. 80 cm^{-3} am Mittag bzw. Abend des 09.04. erreicht. Es ist der erwähnte Eintrag von Mineralstaubpartikeln. Ihre Konzentration ging anschließend zunächst langsam zurück. Die rasche Abnahme am 11.04.

wurde wahrscheinlich durch das Auswaschen des Aerosols durch Niederschlag kurz vor Erreichen des CAO ausgelöst. An der Station selbst fiel ca. 10 Stunden später Regen. Der Zustand der sauberen Atmosphäre hielt sich mehrere Tage, wobei die Anzahlkonzentration schneller auf den Hintergrundwert zurückkehrte. Am 16.04. wurde erneut Mineralstaub herantransportiert. Innerhalb weniger Stunden war eine Zunahme von 15 auf $50 \mu\text{g m}^{-3}$ zu beobachten. Dieses zweite SDE war damit weniger intensiv als das erste, hielt aber länger an. Vom 19.04. bis zum Ende der Messkampagne variierte die Partikelkonzentration nur noch geringfügig. Das 24 Stunden-Mittel von PM10 überschritt nur während des Mineralstaubevents am 09.04. den Grenzwert für den Schutz der menschlichen Gesundheit von $50 \mu\text{g m}^{-3}$.

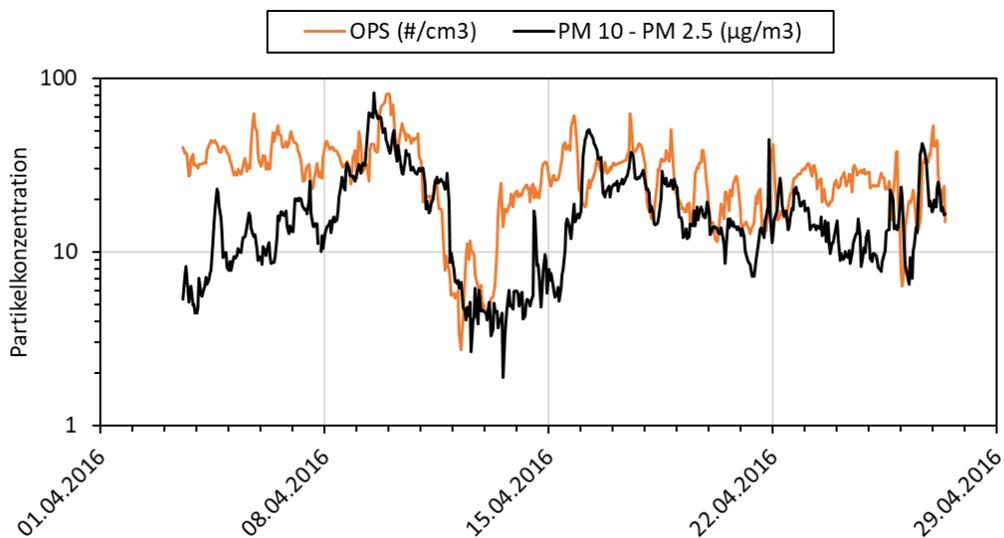


Abb. 8.6: Anzahl- und Massen-Aerosolpartikelkonzentration am CAO.

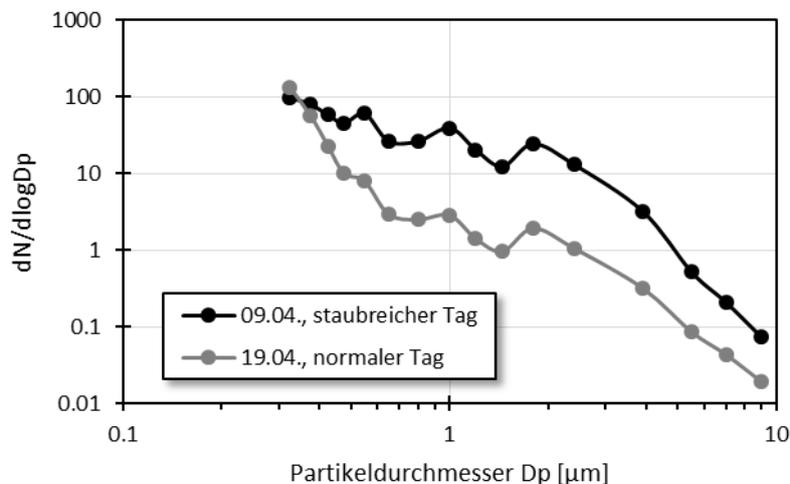


Abb. 8.7: Größenspektren der Aerosolpartikel am CAO für einen normalen Tag (19.04.) und einen staubreichen Tag (09.04.).

Der Eintrag von Mineralstaub änderte auch die Größenverteilung des Aerosols. Während solcher Erscheinungen enthält die Atmosphäre einen höheren Anteil an coarse-mode Partikeln zwischen 0,5-2,5 μm Durchmesser als unter normalen Bedingungen, wie der Vergleich vom 09.04. und 19.04. zeigt (Abb. 8.7). Der Anteil der Partikel $d_p < 0,5 \mu\text{m}$ reduziert sich durch Agglomeration zugunsten der größeren.

8.4. Ice nucleating particles

Für das FRIDGE droplet freezing device wurden in der Zeit vom 02.-26.04.2016 14 Filter belegt. Abb. 8.8 zeigt die Zeitreihe der INP-Konzentration am CAO für Temperaturen von -21°C bis -26°C zusammen mit der Partikelkonzentration und der Niederschlagsmenge. Die Linien der INP-Konzentration bei konstanter Temperatur verlaufen, abgesehen von der 2. Probe, parallel zueinander. Ihr Verlauf ist geprägt von einem Anstieg zu Beginn der Messungen bis zum Maximum am 09.04., gefolgt von einem abrupten Rückgang zum 12.04. und relativ gleichbleibenden Bedingungen in den letzten zehn Tagen mit zwei kleineren Anstiegen.

Zu Beginn der Messungen wurden knapp 1 INP L^{-1} bei -21°C und 10 INP L^{-1} bei -26°C gemessen. In der ersten Woche war eine sukzessive Zunahme zu beobachten, während der sich die INP-Konzentration insgesamt um den Faktor 10 erhöhte. Die höchsten Werte wurden am 08. und 09.04. erreicht. Bei -21°C überschritten sie 10 INP L^{-1} und ab -26°C wurden $> 100 \text{ INP L}^{-1}$ gemessen. Einen Tag später, am 10.04., sank sie zunächst auf das Niveau vom 07.04. Bedingt durch den Niederschlag, der einen Großteil der Partikel aus der Atmosphäre entfernte, fiel die INP-Konzentration am 12.04. auf ihr Minimum von $< 1 \text{ INP L}^{-1}$ bis -25°C bzw. $< 0,1$ bis -21°C . Die Probennahme startete an diesem Tag um 10 Uhr, ca. 2 Stunden nach dem Niederschlag am CAO. In der zweiten Hälfte der Kampagne pendelte sich die INP-Konzentration auf $0,5 \text{ INP L}^{-1}$ bei -21°C und ca. 25 INP L^{-1} bei -26°C ein. Die Ergebnisse vom 17. und 24.04. waren noch einmal leicht erhöht. Ihre Intensität erreichte ein Drittel des Maximums vom 08./09.04. Der Anstieg vom 17.04. geht sehr wahrscheinlich auf den Mineralstaubeintrag vom Vortag zurück, an dem jedoch keine INP-Messung stattfand.

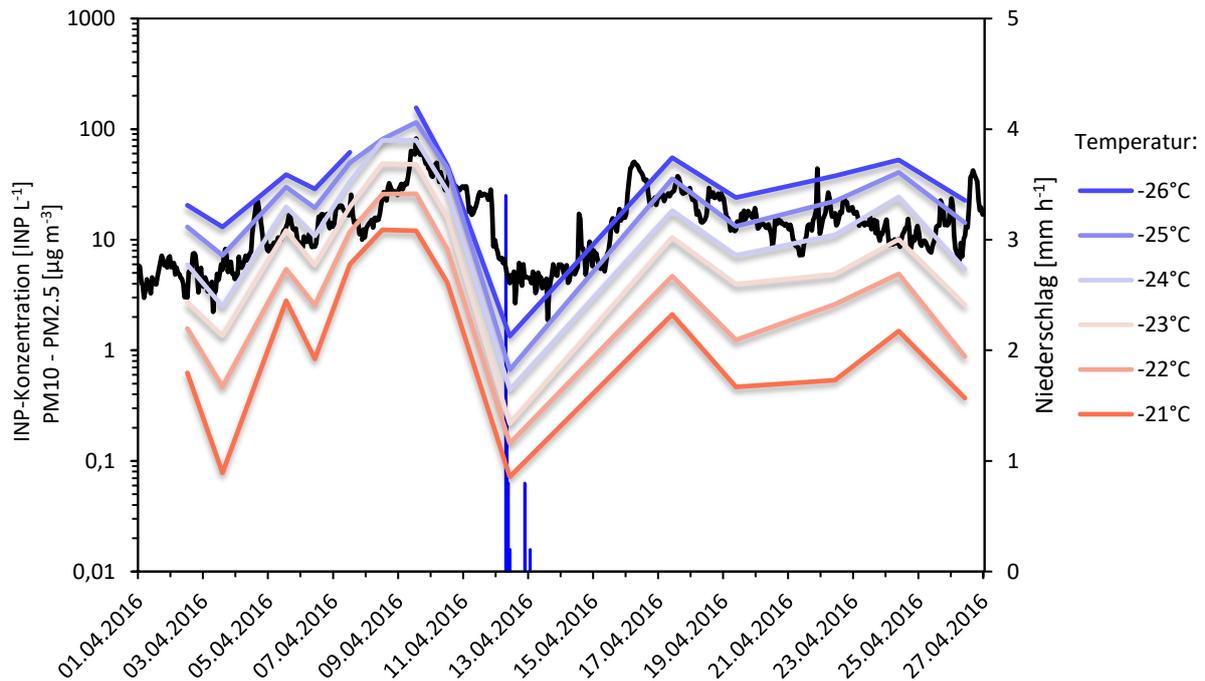


Abb. 8.8: INP-Konzentration (FRIDGE droplet freezing device), PM10-PM2.5 Konzentration und Niederschlag (DLI).

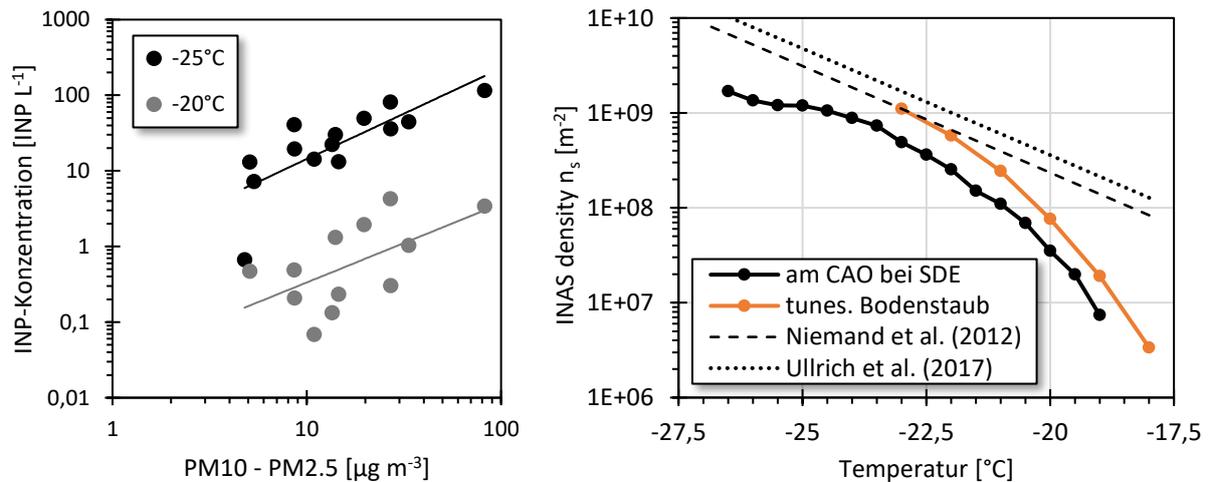


Abb. 8.9: Links: Korrelation von INP- und Partikelkonzentration (DLI). Rechts: Durchschnittliche INAS density von mineralstaub-beeinflussten Proben vom CAO und tunesischem Bodenstaub (vgl. Abb. 4.3 c.).

Der Zusammenhang der Gesamtpartikel- und INP-Konzentration ist offensichtlich (Abb. 8.8, 8.9). Die Korrelation besteht bei allen Temperaturen. Das Aerosol, das während des SDEs am CAO gesammelt wurde, besitzt eine ähnlich hohe Aktivität wie der in Laborexperimenten untersuchte tunesische Bodenstaub (vgl. Kapitel 4). Die Werte bleiben zwar etwas unterhalb der Parametrisierungen nach Niemand et al. (2012) und Ullrich et al. (2017). Die Ergebnisse bestätigen dennoch, dass Mineralstaub ein sehr wichtiger Aerosoltyp für Eisnukleation ist.

Bei dieser Kampagne waren drei Instrumente im Einsatz, die sich derselben Technik, dem Gefrieren von Tröpfchen, in unterschiedlichen Ausführungen bedienen. Die mit ihnen beobachteten INP-Konzentrationen waren übereinstimmend (Abb. 8.10). Im FRIDGE droplet freezing device begann Eisnukleation bei etwa -18°C mit $0,1 \text{ INP L}^{-1}$. Bis -25°C stieg die Konzentration auf $10\text{-}100 \text{ INP L}^{-1}$. Das CSU-IS bestimmte vergleichbare Werte und dieselbe Steigerungsrate der Konzentration pro Temperaturintervall. Darüber hinaus deckten die Ergebnisse des CSU-IS wärmere Temperaturen bis $> -10^{\circ}\text{C}$ ab, wobei zwischen -15°C und -18°C eine etwas weniger intensive Zunahme der Aktivität zu erkennen ist. Das Instrument INDA konnte Eisnukleation bei Temperaturen zwischen -5°C und -20°C messen. Dessen Ergebnisse schließen nahezu fließend an die mit FRIDGE gemessenen Werte bei kälteren Bedingungen an und stimmen ebenfalls sehr gut mit denen des CSU-IS überein (Abb. 8.10). Insgesamt zeigt sich, dass die INP-Konzentration von -5°C bis -30°C um fast sieben Größenordnungen anstieg. Bei Temperaturen unter -20°C agierten hauptsächlich Mineralstaubpartikel als INP, während bei höheren Temperaturen biologische Partikel Eisnukleation auslösten und die INP-Aktivität im Vergleich zum reinen Mineralstaub steigerten (Schiebel, 2017).

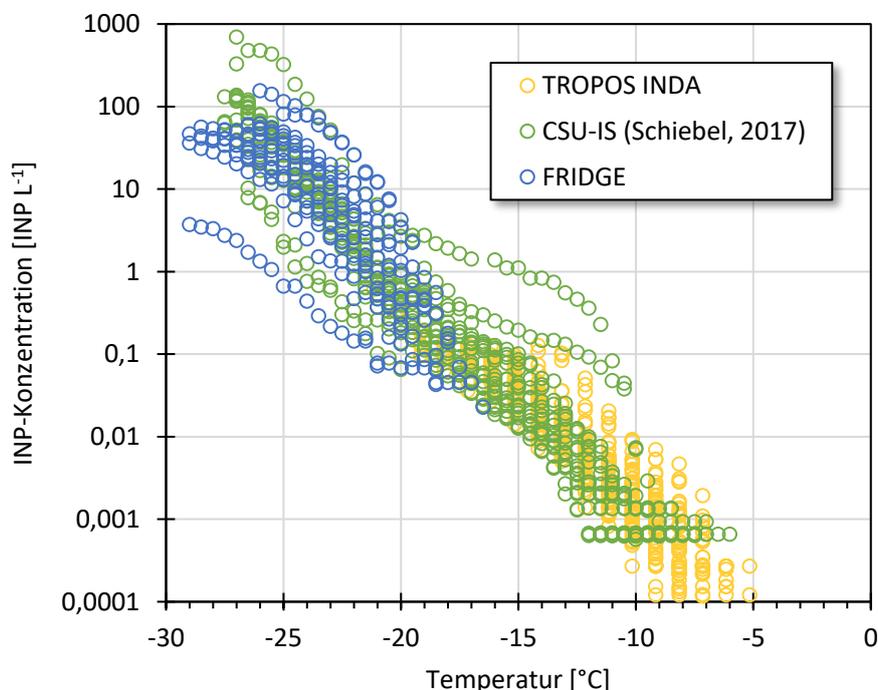


Abb. 8.10: INP-Konzentration von den Instrumenten FRIDGE droplet freezing device, CSU-IS (Schiebel, 2017) und TROPOS INDA.

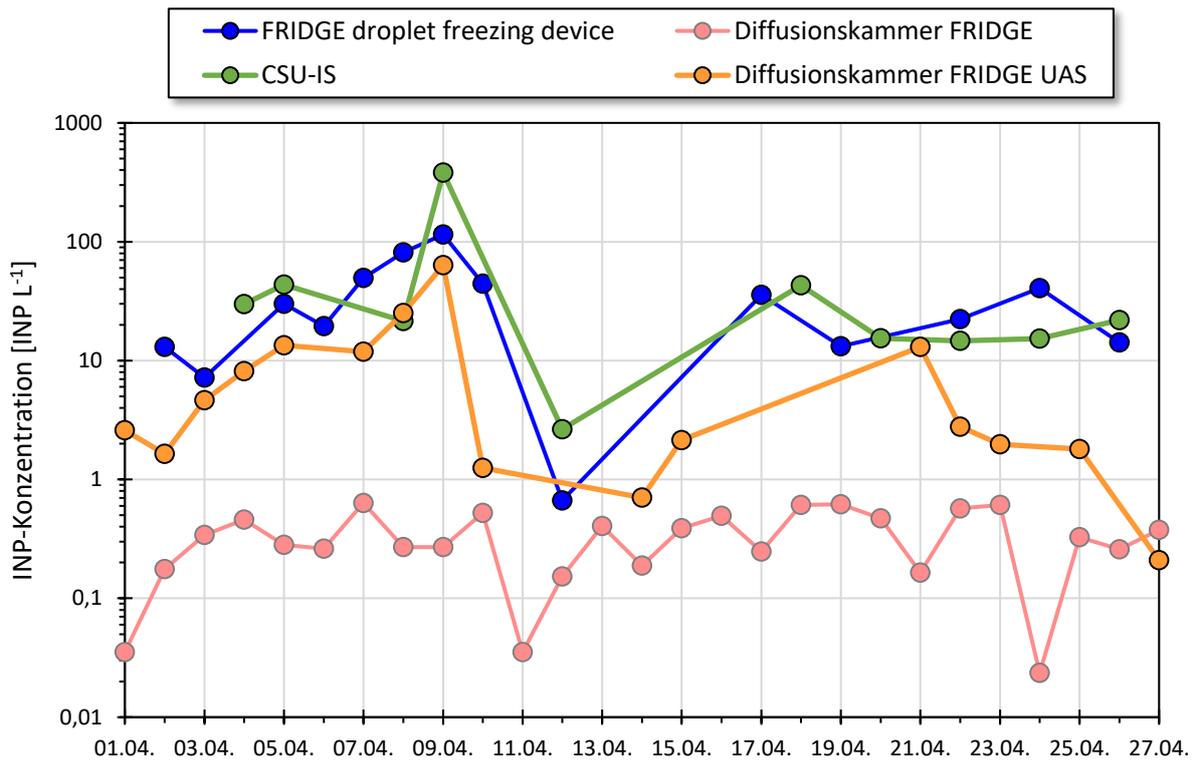


Abb. 8.11: INP-Konzentrationen von mehreren Instrumenten für -25°C : FRIDGE droplet freezing device (blau), Diffusionskammer FRIDGE für Proben am Boden (rot, Drücke, 2017) und in der Höhe (orange, Schrod et al., 2017) und CSU-IS (grün, Schiebel, 2017).

Abb. 8.11 fasst für -25°C die INP-Konzentrationen von mehreren Instrumenten zusammen: FRIDGE droplet freezing device (blau), Diffusionskammer FRIDGE für Proben am Boden (rot, Drücke, 2017) und in der Höhe (gelb, Schrod et al., 2017) und CSU-IS (grün, Schiebel, 2017.). Die Ergebnisse der beiden auf Tröpfchengefrieren basierenden Instrumente FRIDGE und CSU-IS stimmen sowohl im zeitlichen Verlauf als auch in den absoluten Werten sehr gut überein. Beide Instrumente messen das Maximum bzw. Minimum am selben Tag. Die Ergebnisse aus den INP_D -Messungen an der Station bewegen sich unter 1 INP L^{-1} . Die absolute Anzahl an INP_D befindet sich am unteren Ende der Nachweisgrenze. Außerdem konnte keine Variation der INP_D -Konzentration registriert werden. Sie sind höchstwahrscheinlich inkorrekt. Im Gegensatz dazu lieferten die INP_D -Messungen mit der Drohne Ergebnisse, die mit den zuvor beschriebenen im Einklang stehen. Sie zeigten in den ersten zwei Wochen denselben Verlauf, den auch die anderen Instrumente am CAO beobachteten. An den letzten vier Tagen blieb die INP-Konzentration in der Höhe vergleichsweise gering. Dass die absoluten Werte der INP_D -Konzentration denen der INP_I -Konzentration am Boden entsprechen, ist Zufall. Zahlreiche Vergleichsmessungen u.a. in dieser Arbeit ergaben, dass die mit der Diffusionskammer

FRIDGE gemessene INP-Konzentration etwa eine Größenordnung unter der des FRIDGE droplet freezing device lag (s. Kapitel 9.1, Abb. 9.4). Auf die Messungen am CAO übertragen bedeutet dies, dass die INP-Konzentration in den Höhen, in denen mit den Drohnen Proben gesammelt wurden, höher als am Boden war. Die INP-Konzentration war dort höher, weil die Drohnen überwiegend in den Schichten flogen, in denen der Mineralstaub transportiert wurde und die Gesamtpartikelkonzentration dort dadurch höher als am Boden war (Schrod et al., 2017).

8.5. Zusammenfassung

Die regelmäßige Advektion von Saharastaub hat einen großen Einfluss auf die Partikelkonzentration am Cyprus Atmospheric Observatory. Die durchschnittliche PM10 Konzentration lag zwischen 20-30 $\mu\text{g m}^{-3}$, was einer normalen Belastung in dieser Region entspricht. Beim Saharastaub Ereignis um den 09.04. erreichte sie jedoch 100 $\mu\text{g m}^{-3}$. Die INP-Konzentration folgte sehr genau ihrem Verlauf. Mit dem FRIDGE droplet freezing device wurde bei -25°C eine mittlere INP-Konzentration von 20 INP L^{-1} und ein Maximum von 100 INP L^{-1} gemessen. Die Ergebnisse schließen an die des TROPOS INDA an und stimmen gut mit denen des CSU-IS überein. Die INAS density entsprach an Tagen mit Saharastaub derjenigen von tunesischem Bodenstaub. In der Höhe zeigte die INP_D -Konzentration einen ähnlichen zeitlichen Verlauf wie die INP_T -Konzentration am Boden. Aus deren Werten und der Tatsache, dass die PM10-Konzentration in den Staub transportierenden Schichten höher war, lässt sich schließen, dass auch die INP-Konzentration mit der Höhe zunahm.

9. Zusammenfassung

9.1. Vergleich der Feldmessungen

Mit dem Eiskeimzähler FRIDGE wurde die INP-Konzentration an drei Standorten gemessen: An der Hochalpinen Forschungsstation Jungfrauojoch (JFJ) in der Schweiz, am Storm Peak Laboratory (SPL) in Colorado, USA und am Cyprus Atmospheric Observatory (CAO) in Zypern. An allen drei Stationen wurde das gesammelte Aerosol sowohl im Immersionsgefrieren im FRIDGE droplet freezing device als auch im Depositions-/ Kondensationsmodus mit der Diffusionskammer FRIDGE analysiert. Die Messreihen waren in sich homogen und plausibel. Eine Ausnahme bildete die Analyse der Wafer vom CAO in der Diffusionskammer, deren Ergebnis sehr wahrscheinlich nicht die tatsächliche INP-Konzentration vor Ort wiedergibt. An zwei Standorten ist Mineralstaub als Parameter, der die lokale INP-Konzentration positiv beeinflusst, identifiziert worden. Sowohl am JFJ als auch am CAO erhöhten Saharastaub Ereignisse die INP-Konzentration. Die unterschiedliche Aktivität von INP im Immersions- und Depositions-/ Kondensationsgefrieren war bereits aus Laborexperimenten bekannt. Die Feldmessungen belegten die Differenz auch für atmosphärisches Aerosol.

Die Feldmessungen haben Unterschiede zwischen den INP-Konzentrationen am JFJ, SPL und CAO ergeben. Abb. 9.1 fasst die Ergebnisse der drei Stationen im direkten Vergleich für -25°C zusammen. Die mittlere INP-Konzentration bei -25°C im Immersionsgefrieren war am JFJ mit 1 INP std L^{-1} deutlich niedriger als am SPL und am CAO, wo im Mittel jeweils knapp $30 \text{ INP std L}^{-1}$ gemessen wurden. Die Variation der INP-Konzentration während der mehrwöchigen Messreihen war an den drei Stationen ähnlich. Sie umfasste als Bereich vom 1. zum 3. Quartil etwa eine halbe Größenordnung. Die größte Differenz zwischen Minimum und Maximum wurde am CAO gemessen, als Folge eines Niederschlagsereignisses, das die ansonsten sehr zahlreich vorhandenen Partikel kurzfristig aus der Atmosphäre auswusch. Die durchschnittliche INP-Konzentration im Depositions-/ Kondensationsgefriermodus betrug am JFJ nur gut $0,1 \text{ INP std L}^{-1}$ und etwa 2 INP std L^{-1} am SPL. In beiden Analysemethoden des FRIDGE war die INP-Konzentration am SPL also 20- bzw. 30-mal höher als am JFJ.

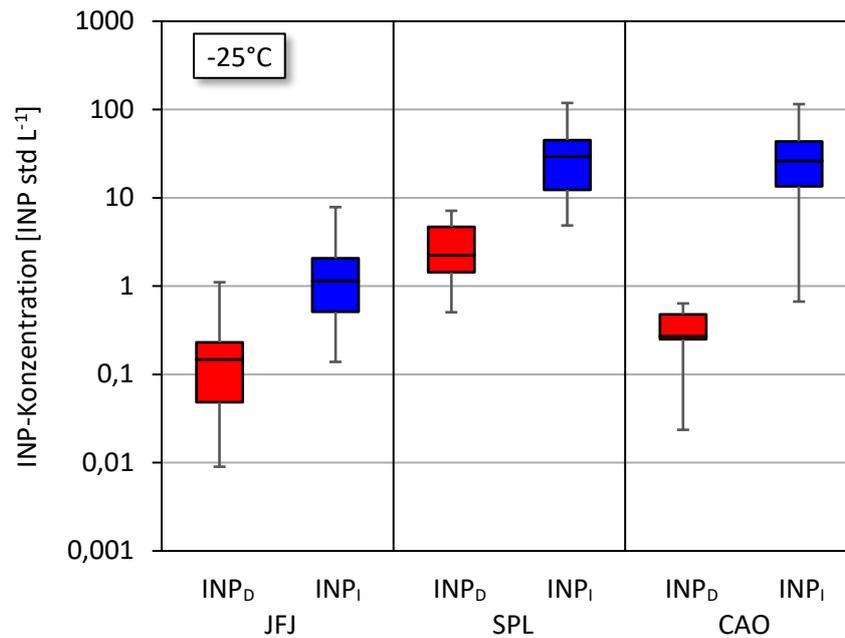


Abb. 9.1: Mittlere INP-Konzentration (Diffusionskammer FRIDGE in rot, FRIDGE droplet freezing device in blau) für -25°C an den Stationen Jungfrauoch (JFJ), Storm Peak Laboratory (SPL) und Cyprus Atmospheric Observatory (CAO). Werte vom CAO in INP L^{-1} .

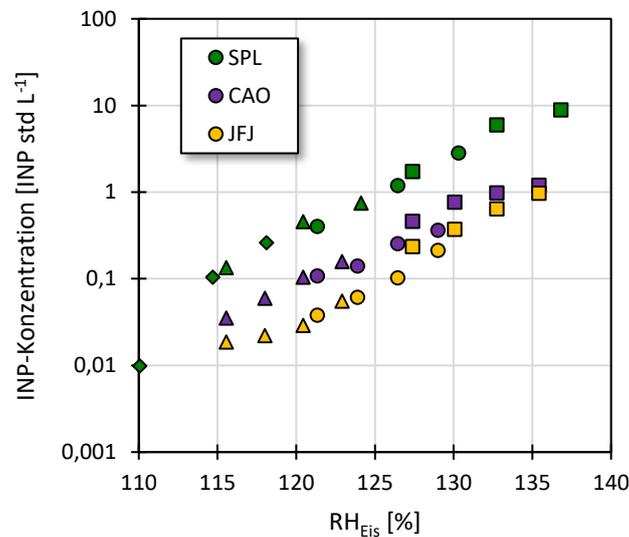


Abb. 9.2: Mittlere INP-Konzentration (Diffusionskammer FRIDGE) an den Stationen Storm Peak Laboratory (SPL), Cyprus Atmospheric Observatory (CAO) und Jungfrauoch (JFJ). Die Sättigung über Eis wird bei vier Temperaturen erreicht: -15°C (Karus), -20°C (Dreiecke), -25°C (Kreise) und -30°C (Quadrate).

Die Differenz zwischen den INP-Konzentrationen am JFJ und SPL war über den gesamten analysierten Bereich von 115-137% RH_{Eis} bzw. -20°C bis -30°C fast identisch (Abb. 9.2). Die Aktivität stieg mit zunehmender Eisübersättigung gleichförmig, exponentiell an. Gleiches gilt analog auch für die INP-Konzentrationen im Immersionsgefrieren (Abb. 9.3). Die Unterschiede zwischen den Stationen waren über den gesamten Temperaturbereich beinahe konstant. Die Werte vom CAO und vom SPL waren annähernd deckungsgleich. Am JFJ war die INP-Konzentration zwischen -20°C und -27°C etwa eine Größenordnung niedriger.

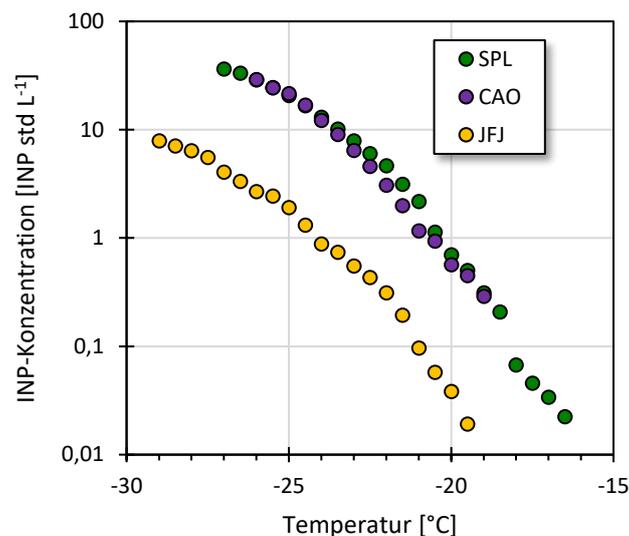


Abb. 9.3: Mittlere INP-Konzentration (FRIDGE droplet freezing device) an den Stationen Storm Peak Laboratory (SPL), Cyprus Atmospheric Observatory (CAO) und Jungfraujoch (JFJ).

Systematische Abweichungen aufgrund der verwendeten Messmethoden sind nahezu auszuschließen. An allen drei Stationen wurde mit den gleichen Instrumenten nach den selben Verfahren gearbeitet. Die Ursachen für die Differenzen zwischen den INP-Konzentrationen an den drei Stationen können in mehreren anderen Parametern zu finden sein. Die Stationen unterschieden sich in erster Linie durch ihre geographische Lage. Das Aerosol setzte sich daher zum Großteil aus unterschiedlichen Quellen zusammen. Die Bergstationen JFJ und SPL waren mit 3580 bzw. 3210 m ü. NN höher gelegen als das CAO (535 m ü. NN). Der womöglich wichtigste Parameter war die Konzentration des Gesamtaerosols. Sie war am JFJ mit Abstand am niedrigsten. Ein zweiter Faktor ist, dass die Kampagnen zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt wurden. Am JFJ fanden die Messungen von Januar bis Februar 2017 statt, am CAO im April 2016 und am SPL im September 2015. Eine Saisonalität der INP-Konzentration ist bereits mehrfach beschrieben worden, wengleich das Maximum zu unterschiedlichen

Jahreszeiten auftrat (Bertrand et al., 1973; Schaefer, 1954; Conen et al., 2015; Prenni et al., 2009). Die niedrige INP-Konzentration am JFJ im Winter ist in Einklang mit Conen et al. (2015), die eine Abnahme der INP-Konzentration im Winter, zumindest für warme Analysebedingungen ($T = -8^{\circ}\text{C}$), aufzeichneten. Insgesamt setzten sich die Unterschiede zwischen den INP-Konzentrationen an den drei Stationen sehr wahrscheinlich aus einer Kombination dieser natürlichen Ursachen zusammen.

Zwischen den beobachteten INP_D - und INP_I -Konzentrationen der FRIDGE Instrumente gab es bei allen Messungen, mit Ausnahme von Cellulose, stets ähnliche Differenzen. Wie einheitlich ausgeprägt die Differenzen von Immersions- und Depositions-/ Kondensationsgerieren sind, zeigte sich bereits im zeitlichen Verlauf der INP-Konzentrationen am JFJ und SPL (Abb. 6.16 und 7.13). Kombiniert man die relativ niedrigen Konzentrationen vom JFJ mit den relativ hohen Konzentrationen vom SPL, ergibt sich eine signifikante Korrelation ($R = 0,68$; $n = 31$ Punkte) über drei Größenordnungen (Abb. 9.4). Die Beziehung lässt sich über die Gleichung

$$\text{INP}_I = 8 \times \text{INP}_D^{0,9} \quad (8)$$

ausdrücken. INP besitzen im Immersionsgefriermodus also ein größeres Potential als Eiskeim aktiv zu werden als im Depositions-/ Kondensationsgefriermodus. Das heißt, wenn sie bereits in einem Tröpfchen suspergiert sind, lösen sie deutlich wahrscheinlicher Eisnukleation aus, als wenn sie Wassermoleküle erst durch Diffusion aufnehmen müssen.

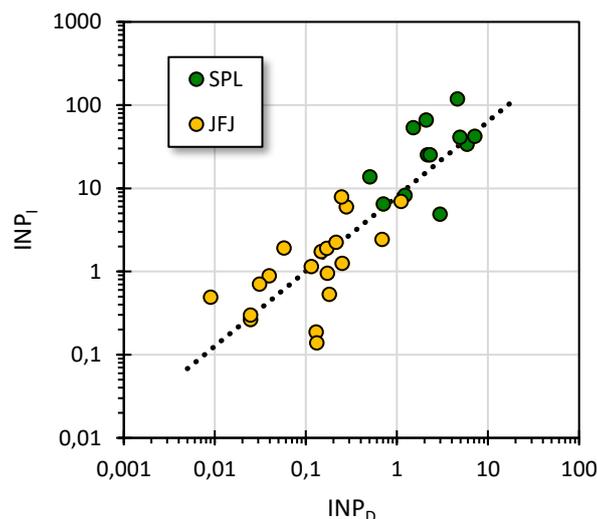


Abb. 9.4: Streudiagramm von INP_I und INP_D aus den Feldmessungen am Storm Peak Laboratory (SPL) und Jungfrauoch (JFJ).

Wie die Feldmessungen u.a. gezeigt haben, hängt die INP-Konzentration neben der Aktivierungstemperatur auch stark von der Konzentration der gesamten Aerosolpartikel ab (Kap. 6, 7, 8). Die beobachteten atmosphärischen INP-Konzentrationen werden nun mit zwei Parametrisierungen, die diesen Zusammenhang berücksichtigen, verglichen. DeMott et al. (2010) leiteten aus weltweiten Flugzeugmessungen eine Gleichung ab, die die heterogene Eisnukleation bei Wasserübersättigung beschreibt:

$$c_{INP}(T, n_{a>0,5\mu m}) = a(273,16 - T)^b (n_{a>0,5\mu m})^{(c(273,16-T)+d)}, \quad (9)$$

mit den empirischen Parametern $a = 0,0000594$, $b = 3,33$, $c = 0,0264$, $d = 0,0033$ sowie der Temperatur T (in K) und der Anzahlkonzentration von Aerosolpartikeln mit einem Durchmesser über $0,5 \mu m$ $n_{a>0,5\mu m}$ (in std cm^{-3}).

DeMott et al. (2015) parametrisiert das Immersionsgefrieren an Mineralstaub auf Basis von Labor- und Feldmessungen mit

$$c_{INP}(T, n_{a>0,5\mu m}) = (cf)(n_{a>0,5\mu m})^{(\alpha(273,16-T)+\beta)} \exp(\gamma(273,16 - T) + \delta). \quad (10)$$

Darin sind $cf = 1$, $\alpha = 0$, $\beta = 1,25$, $\gamma = 0,46$ und $\delta = -11,6$.

Abb. 9.5 zeigt die mit dem FRIDGE droplet freezing device gemessenen INP_I -Konzentrationen vom JFJ (a. und c.) und CAO (b. und d.) im Vergleich zu den Werten, die die zuvor genannten Parametrisierungen für die jeweiligen Bedingungen angeben. Zu den Messungen am SPL liegen keine ausreichenden Aerosol-Größenspektren vor. Die Parametrisierung nach DeMott et al. (2010) berechnet eine zu geringe Variation der INP-Konzentration sowohl in Bezug auf eine Änderung der Aktivierungstemperatur als auch der Partikelkonzentration (Abb. 9.5 a. und b.).

Die beobachteten INP-Konzentrationen bei -21°C und -26°C liegen an beiden Stationen je etwas über einer Größenordnung auseinander. Nach DeMott et al. (2010) ergibt sich nur eine geringe Differenz unter einem Faktor 5. Mit DeMott et al. (2015) beläuft sich der Unterschied auf einen Faktor 10. Bei der Zunahme der INP-Konzentration mit steigender Anzahl von Aerosolpartikeln stimmt letztere Parametrisierung ebenfalls besser mit den Beobachtungen überein. Die Streudiagramme der mit dem FRIDGE droplet freezing device gemessenen und den nach DeMott et al. (2015) prognostizierten INP-Konzentrationen zeigen, dass diese Parametrisierung für die Messungen am JFJ und CAO zutreffende Werte liefert (Abb. 9.5 c. und d.). Abb. 9.5 c. zeigt gleichzeitig aber auch erneut die hohe natürliche Variabilität der INP-Konzentration. Für die Bedingungen am CAO übertreffen die Messungen bei niedrigen

Temperaturen etwas die Parametrisierung (Abb. 9.5 d.). Die grauen Flächen in Abb. 9.5 c., d. markieren jeweils das 1σ -Vertrauensintervall um die 1:1 Gerade. Am JFJ sind 68% der Daten innerhalb eines Faktors 3,40 (4,33 am CAO) und 95% sind innerhalb des Faktors 10,8 (15,5 am CAO) um die 1:1 Gerade. Insgesamt wird eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Parametrisierung nach DeMott et al. (2015) mit den tatsächlich gemessenen Werten erzielt.

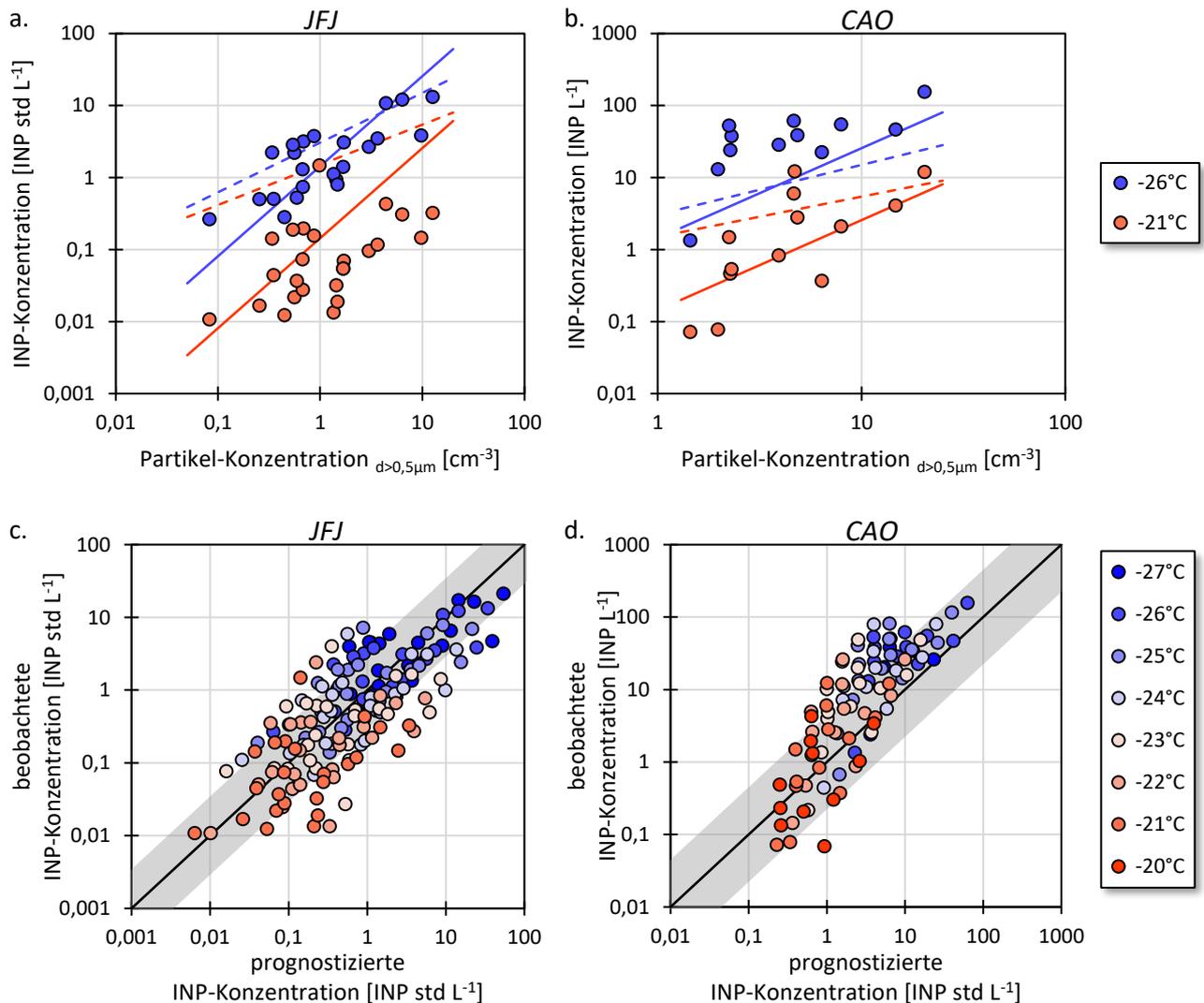


Abb. 9.5: Vergleich von beobachteten und prognostizierten INP_T -Konzentrationen. a. und b.: INP_T -Konzentration als Funktion der Konzentration von Aerosolpartikeln größer $0,5 \mu\text{m}$ am JFJ (a.) und CAO (b.). Als Referenzkurven sind die Parametrisierungen nach DeMott et al (2010) (gestrichelt) und DeMott et al. (2015) (durchgezogene Linie) dargestellt. c. und d.: Streudiagramme der INP_T -Konzentration aus Beobachtungsdaten vom JFJ (c.) und CAO (d.) im Vergleich zur Parametrisierung von DeMott et al. (2015). Die grauen Flächen markieren jeweils das 1σ -Vertrauensintervall.

9.2. Fazit und Ausblick

Eine Schwierigkeit bei der experimentellen Beobachtung von Eiskeimen ist, dass die heterogene Eisnukleation in vier verschiedenen Gefriermoden erfolgen kann. Ein einzelnes Messinstrument kann nicht alle Gefriermoden gleichzeitig erfassen. Daher sind mehrere Instrumente notwendig, um die Aktivität der Eiskeime in allen Moden zu beobachten. Fast alle Eiskeimzähler sind Einzelentwicklungen. Ihre Methoden, wie die Eisnukleation hervorgerufen wird, sind je nach Gefriermode ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch in der technischen Ausführung. So liefert jedes Instrument individuelle Resultate. Um die einzelnen Instrumente zu charakterisieren und ihre Ergebnisse in den Gesamtkontext einordnen zu können, sind Vergleichsexperimente mit dem gleichen Aerosol und unter möglichst gleichen Bedingungen notwendig.

Der Eiskeimzähler FRIDGE wurde als Diffusionskammer entworfen um Depositionsgefrieren zu beobachten. Bei hoher Sättigung bei der Analyse wird auch Kondensations- und in begrenztem Maße Immersionsgefrieren zunehmend wahrscheinlicher, was während des Experiments allerdings nicht differenziert werden kann. Zur gezielten Messung von Immersionsgefrieren wurde eine zweite Anwendungsmethode von FRIDGE als droplet freezing device entwickelt. Die von Danielczok (2015) am FRIDGE eingeführte Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit weiter charakterisiert und in diversen Labor- und Feldmessungen eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die Hintergrund-INP-Konzentration durch das verwendete Reinstwasser konstant ist und Messungen bis -29°C (für $0,5\mu\text{L}$ Tröpfchen) möglich sind. Außerdem wurde beschrieben, wie sich der Temperaturbereich, in dem Eisnukleation beobachtet werden kann, durch Verdünnungen der Proben sowie der Anpassung der Tröpfchengröße erweitern lässt. Wiederholungsmessungen belegten ganz klar die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit dem FRIDGE droplet freezing device.

In zwei Projekten wurden Vergleichsmessungen mit FRIDGE und zahlreichen weiteren Eiskeimzählern durchgeführt. Bei den FIN-02-Vergleichsmessungen wurde größten Wert darauf gelegt, dass die Experimente unter möglichst gleichen Bedingungen stattfinden. Das Aerosol wurde in je einer zentralen Kammer für online bzw. offline Instrumente bereitgestellt, aus der heraus die Geräte das Aerosol gleichzeitig bezogen. Die Ergebnisse der insgesamt 20 Eiskeimzähler zeigten bei den meisten untersuchten Substanzen überwiegend gute Übereinstimmung. Für Snomax®, argentinischen und tunesischen Bodenstaub registrierten die beteiligten Instrumente im gesamten untersuchten Temperaturbereich gut übereinstimmende

INAS densities n_s . Einige Messungen wichen allerdings von den Ergebnissen der übrigen Instrumente ab. Bei K-Feldspat gab es untereinander Abweichungen von etwa 5°C bzw. 2 Größenordnungen der INAS density. Die maximale beobachtete Aktivität von K-Feldspat variierte um etwa eine Größenordnung. FRIDGE zeigte bei Illit-NX mit beiden Messverfahren Abweichungen. Beim Immersionsgefrieren ergab sich ein ungewöhnlich flacher Verlauf der INAS density mit hohen Werten bei warmen Bedingungen. In der Diffusionskammer wurden relativ wenige INP aktiviert, wobei in der zweiten Diffusionskammer DFPC-ISAC gleiches zu beobachten war. Bei den Experimenten mit argentinischem und tunesischem Bodestaub und mit Snomax® sind die Ergebnisse aller Instrumente nahezu deckungsgleich. Insgesamt machten die FIN-02-Vergleichsmessungen deutlich, dass die beteiligten Eiskeimzähler in der Regel in der Lage waren zuverlässig zu messen und belastbare Ergebnisse zu liefern. FRIDGE gehört mit beiden Anwendungsmethoden explizit dazu. Die Übereinstimmung zwischen den 20 Instrumenten war hoch. Eine hervorzuhebende Grundlage für den Erfolg der Vergleichsmessung war die zeitlich parallele Messung bzw. Probennahme aus ein und derselben Aerosolquelle, wodurch garantiert wurde, dass Material mit identischen Eigenschaften und mit der gleichen Partikelkonzentration und -größenverteilung analysiert wurde.

Eine weitere Vergleichsmessung wurde mit Cellulose durchgeführt. Im Gegensatz zu FIN-02 fand dieser Vergleich dezentral statt. Als Hauptbestandteil pflanzlicher Zellen ist Cellulose auch in der Atmosphäre allgegenwärtig. Drei verschiedene Formen, nämlich Mikrokristalline Cellulose, faserige Cellulose und nanokristalline Cellulose wurden verteilt und mit 20 Instrumenten analysiert. Es stellte sich heraus, dass Cellulose die spezielle Eigenschaft hat, im Depositions-/ Kondensationsgefrieren aktiver zu sein als im Immersionsgefrieren, vor allem unter Bedingungen $\geq -25^\circ\text{C}$. In diesem Bereich ging die Aktivität mit steigender Temperatur im Immersionsgefrieren weniger stark zurück. Insgesamt war die INAS density von Cellulose geringer als von natürlichem Wüstenstaub oder Feldspat und vergleichbar mit Illit-NX. Die mit FRIDGE bestimmten Werte stimmten erneut gut mit denen der anderen Instrumente überein. Allerdings war eine große Spannweite der Ergebnisse, besonders für Techniken, die trocken zerstäubte Cellulose untersuchten, festzustellen. Daraus ließ sich schließen, wie wichtig möglichst identische Bedingungen für Vergleichsmessungen sind und dass sich potentielle Abweichungen in der Aerosolaufbereitung im Labor oder Veränderungen des Materials selbst auf die zu beobachtende Eisnukleationsrate auswirken.

Beide Anwendungsmethoden von FRIDGE konnten in den zwei Labor-Vergleichsmessungen erfolgreich validiert werden. Die Messungen von zusammen sieben Substanzen zeigten gute Übereinstimmungen mit über 20 anderen Eiskeimzählern. Um die atmosphärische INP-Konzentration an verschiedenen Orten zu bestimmen, wurden darüber hinaus drei Messungen am Jungfraujoch, am Storm Peak Laboratory und am Cyprus Atmospheric Observatory durchgeführt. Sie dienten dem Zweck die Datengrundlage atmosphärischer INP-Konzentration zu erweitern. In Kombination mit Informationen zur Luftmassenherkunft und über das Gesamtaerosol sowie aus stichprobenartigen Analysen der INP mit einem Elektronenmikroskop lassen sich weitere Informationen über die Eigenschaften der INP gewinnen.

An der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch, die 3580 m ü. NN liegt, wurden im Januar/Februar 2017 Messungen in der freien Troposphäre durchgeführt. Mit der Diffusionskammer FRIDGE wurden INP_D -Konzentrationen zwischen 0,005-0,1 INP std L^{-1} bei -20°C und 0,05-2 INP std L^{-1} bei -30°C gemessen. Im FRIDGE droplet freezing device betrug die durchschnittliche INP_I -Konzentration bei -25°C 2 INP std L^{-1} , maximal wurden 8 INP std L^{-1} erreicht. Es wurde keine Abhängigkeit der INP-Konzentration von der Radon-222-Konzentration, die den Einfluss von Luftmassen aus der Grenzschicht kennzeichnet, festgestellt. Über einen Zeitraum von etwa 5 Tagen wurde eine Advektion von Saharastaub mit einem erhöhten Anteil von coarse-mode Partikeln zwischen 0,4-6 μm beobachtet. Die Partikelanzahl stieg dadurch auf das Zehnfache. In ähnlichem Maße erhöhte sich die INP-Konzentration. In der Diffusionskammer entfaltete der Saharastaub seine Aktivität erst unter -20°C . Das Saharastaub Ereignis bewirkte den Anstieg der INP-Konzentration allein durch die zusätzliche Anzahl von Mineralstaubpartikeln. Die aktivierte Fraktion der Gesamtpartikel ging in diesem Zeitraum für -20°C und -25°C sogar leicht zurück. Der Anteil von INP_D aus Alumosilikaten/Al-reichen Partikeln stieg von 41% auf 72%.

Am Storm Peak Laboratory wurde ein Zusammenhang der INP-Konzentration mit der Luftmassenherkunft und lokalen Witterung beobachtet. Bei den Messungen im September 2015 herrschten die meiste Zeit wolkenlose Bedingungen mit niedriger Luftfeuchtigkeit bei west- bis nordwestlicher Anströmung, Sie wurden unterbrochen von Luftmassen aus Südwesten mit Bewölkung, hoher Luftfeuchtigkeit und einzelnen Niederschlägen. Die durchschnittliche INP-Konzentration betrug bei -25°C etwa 1 INP std L^{-1} in der Diffusionskammer FRIDGE und 20 INP std L^{-1} im FRIDGE droplet freezing device. Während der Phase mit Bewölkung und

Niederschlägen ging die INP-Konzentration zurück. Bei niedriger Luftfeuchtigkeit an der Station war sie gleichbleibend hoch. Die Partikelnukleation, die an jedem sonnigen Tag nachmittags erfolgte, wirkte sich nicht auf die INP-Konzentration aus, da die frischen sekundären Partikel keine ausreichende Größe erreichten. Die mit dem FRIDGE droplet freezing device bestimmte INP-Konzentration entsprach der des CSU-IS, das auf der gleichen Messmethode beruht. Die INP-Konzentration im Depositions-/ Kondensationsmodus betrug etwa ein Zehntel davon.

Am Cyprus Atmospheric Observatory zeigte sich, wie sehr die INP-Konzentration mit der Gesamtpartikelkonzentration korreliert. Häufig werden Luftmassen voller Mineralstaub aus den angrenzenden Wüsten über das östliche Mittelmeer hinweg transportiert, so auch bei den Messungen im April 2016. Ein intensives und ein schwächeres Saharastaub Ereignis wurden beobachtet. Die INP-Konzentration verlief parallel zur Gesamtpartikelkonzentration. Sowohl beim Anstieg bei der Ankunft des Saharastaubs als auch beim Rückgang durch einen Niederschlag änderten sie sich in annähernd gleichem Ausmaß. Die INP-Konzentration erreichte während des Saharastaub Ereignisses über 100 INP L^{-1} bei -25°C und über 1 INP L^{-1} bei -20°C im Immersionsgefrieren. Die durchschnittliche INAS density entsprach dabei derjenigen von tunesischem Bodenstaub. Messungen mit Hilfe zweier Drohnen zeigten, dass die INP-Konzentration in der Höhe, dort wo Mineralstaub über weite Strecken transportiert wird, die Konzentration am Boden um etwa das Zehnfache übertraf.

Diese Arbeit zeigt, dass es eine Vielzahl von Eiskeimzählern gibt, die Eisnukleation prinzipiell beobachten können und qualitativ ähnliche Ergebnisse liefern. Quantitativ bestehen jedoch teils erhebliche Unterschiede. Während Instrumente, deren Methode auf dem Gefrieren von Tröpfchen beruhen, bei Vergleichsmessungen gute Übereinstimmungen erzielen, variieren speziell die Ergebnisse der online Diffusionskammern. Daher ist es sinnvoll in Zukunft weiterhin Vergleichsmessungen unter möglichst identischen Bedingungen abzuhalten, um die Präzision der existierenden Instrumente zu erhöhen und um die Validierung neuer Instrumente zu gewährleisten. Außerdem bestätigten die Laborexperimente, dass ein Instrument allein kein Gesamtbild der Situation erstellen kann, da INP in den verschiedenen Gefriermodi unterschiedlich effektiv wirken und kein Instrument die Fähigkeit besitzt alle Gefriermodi systematisch zu erfassen. Daher ist sowohl bei Labor- als auch bei Feldmessungen der Einsatz mehrerer sich ergänzender Techniken empfehlenswert.

Bis dato gibt es bereits viele Messungen der Eiskeimkonzentration an ausgewählten Standorten, die zielgerichtet beispielsweise eine klimatische Zone oder einzelne Quellregionen von bestimmtem Aerosol untersuchen und meistens auf einen begrenzten Zeitraum beschränkt sind. Ein Ziel für zukünftige Messungen sollten darüber hinaus international koordinierte Messungen sein. Ein weltweites Netzwerk aus Eiskeimzählern, das Langzeitmessungen auf einer Skala von mehreren Jahren betreibt, könnte wertvolle Informationen zusammentragen, um ein umfassendes Bild der globalen Verteilung von Eiskeimen zu erstellen. Zeitlich hochaufgelöste Messungen würden die Qualität der Daten weiter erhöhen und helfen die Variabilität der INP-Konzentration realistisch abzubilden. Mit der rasant vorangeschrittenen Entwicklung von Drohnen bieten sich zudem nun optimale Möglichkeiten, um auch in Höhen, in denen die Wolkenbildung tatsächlich stattfindet, Aerosolmessungen durchzuführen.

All diese zusätzlichen Messungen können dazu beitragen, das Auftreten atmosphärischer Eiskernung besser zu verstehen. So können ihre Häufigkeit und Aktivität möglicherweise anhand bereits existierender, standardisierter Aerosolmessungen ermittelt und prognostiziert werden und in zukünftige Wetter- und Klimamodelle integriert werden.

Literaturverzeichnis

Abbatt, J. P. D., Benz, S., Cziczo, D. J., Kanji, Z., Lohmann, U. und Mohler, O.: Solid ammonium sulphate aerosols as Ice nuclei: A pathway for cirrus cloud formation. *Science*, 313, 1770, doi:10.1126/science1129726, 2006.

Ansmann, A., Tesche, M., Althausen, D., Müller, D., Seifert, P., Freudenthaler, V., Heese, B., Wiegner, M., Pisani, G., Knippertz, P. und Dubovik, O.: Influence of Saharan dust on cloud glaciation in southern Morocco during the Saharan Mineral Dust Experiment. *J. Geophys. Res.*, 113, D04210, doi:10.1029/2007JD008785, 2008.

Ardon-Dryer, K. und Levin, Z.: Ground-based measurements of immersion freezing in the eastern Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 5217–5231, doi:10.5194/acp-14-5217-2014, 2014.

Ardon-Dryer, K., Levin, Z. und Lawson, R. P.: Characteristics of immersion freezing nuclei at the South Pole station in Antarctica. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4015-4024, doi:10.5194/acp-11-4015-2011, 2011.

Atkinson, J. D., Murray, B. J., Woodhouse, M. T., Whale, T. F., Baustian, K. J., Carslaw, K. S., Dobbie, S., O’Sullivan, D. und Malkin, T. L.: The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds. *Nature*, 498, 355-358, doi:10.1038/nature12278, 2013.

Bacon, N. J., Swanson, B. D., Baker, M. B. und Davis, E. J.: Breakup of levitated frost particles. *J. Geophys. Res.*, 103, 13 763–13 775, doi:10.1029/98JD01162, 1998.

Baker, M. B.: Cloud microphysics and climate. *Science*, 276, 1072-1078, doi:10.1126/science.276.5315.1072, 1997.

Baltensperger, U., Schwikowski, M., Jost, D. T., Nyeki, S., Gäggeler, H. W. und Poulida, O.: Scavenging of Atmospheric Constituents in Mixed Phase Clouds at the High-alpine Site Jungfraujoch part I: Basic Concept and Aerosol Scavenging by Clouds. *Atmos. Environ.* 32: 3975–3983, doi:10.1016/s1352-2310(98)00051-x, 1998.

- Barry, R. G. und Chorley, R. J.: *Atmosphere, Weather and Climate*, 8. Aufl., Routledge, London und New York, 2003.
- Belosi, F. und Santachiara, G.: Ice-formation nuclei in Antarctica: new and past measurements. *Atmos. Res.*, 145–146, 105–111, doi:10.1016/j.atmosres.2014.03.030, 2014.
- Bertrand, J., Baudet, J. und Dessens, J.: Seasonal Variations and Frequency Distributions of Ice Nuclei Concentrations at Abidjan, West Africa. *J. Appl. Meteorol. Soc.* 1191–1195, doi:10.1175/1520-0450(1973)012<1191:SVAFDO>2.0.CO;2, 1973.
- Bianchi, F., Tröstl, J., Junninen, H., Frege, C., Henne, S., Hoyle, C. R., Molteni, U., Herrmann, E., Adamov, A., Bukowiecki, N., Chen, X., Duplissy, J., Gysel, M., Hutterli, M., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Kürten, A., Manninen, H. E., Münch, S., Peräkylä, O., Petäjä, T., Rondo, L., Williamson, C., Weingartner, E., Curtius, J., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Dommen, J. und Baltensperger, U.: New particle formation in the free troposphere: A question of chemistry and timing. *Science*, 352, 1109–1112, doi:10.1126/science.aad5456, 2016.
- Blanchard, D. C.: The ejection of drops from the sea and their enrichment with bacteria and other materials: A review. *Estuaries*, 12, 127–137, doi:10.2307/1351816, 1989.
- Boose, Y., Sierau, B., García, M. I., Rodríguez, S., Alastuey, A., Linke, C., Schnaiter, M., Kupiszewski, P., Kanji, Z. A. und Lohmann, U.: Ice nucleating particles in the Saharan Air Layer. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 9067–9087, doi:10.5194/acp-16-9067-2016, 2016b.
- Boose, Y., Welti, A., Atkinson, J., Ramelli, F., Danielczok, A., Bingemer, H. G., Plötze, M., Sierau, B., Kanji, Z. A. und Lohmann, U.: Heterogeneous ice nucleation on dust particles sourced from nine deserts worldwide – Part 1: Immersion freezing. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 15075–15095, doi:10.5194/acp-16-15075-2016, 2016c.
- Borys, R. D. und Wetzell, M. A.: Storm Peak Laboratory: A Research, Teaching, and Service Facility for the Atmospheric Sciences. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 78, 2115–2123, doi:10.1175/1520-0477(1997)078<2115:SPLART>2.0.CO;2, 1997.
- Borys, R. D., Lowenthal, D. und Rahn, K. A.: Contributions of smelters and other sources to pollution sulfate at a mountaintop site in northwestern Colorado. *Acid Deposition in Colorado – Local Versus Long-Distance Transport into the State*, CIRA, Colorado State University, 167–174, 1986.

Boucher, O., D. Randall, P. Artaxo, C. Bretherton, G. Feingold, P. Forster, V.-M. Kerminen, Y. Kondo, H. Liao, U. Lohmann, P. Rasch, S.K. Satheesh, S. Sherwood, B. Stevens und X.Y. Zhang, 2013: Clouds and Aerosols. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex und P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom und New York, NY, USA.

Boulter, J. E., Cziczo, D. J., Middlebrook, A. M., Thomson, D. S. und Murphy, D. M.: Design and Performance of a Pumped Counterflow Virtual Impactor. *Aerosol Science and Technology*, 40:11, 969-976, doi:10.1080/02786820600840984, 2007.

Brands, M., Kamphus, M., Böttger, T., Schneider, J., Drewnick, F., Roth, A., Curtius, J., Voigt, C., Borbon, A., Beekmann, M., Bourdon, A., Perrin, T. und Borrmann, S.: Characterization of a Newly Developed Aircraft-Based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer (ALABAMA) and First Field Deployment in Urban Pollution Plumes over Paris During MEGAPOLI 2009. *Aerospace Science and Technology*, 45, 46-64, doi:10.1080/02786826.2010.517813, 2011.

Bukowiecki, N., Weingartner, E., Gysel, M., Collaud Coen, M., Zieger, P., Herrmann, E., Steinbacher, M., Gäggeler, H. W. und Baltensperger, U.: A Review of More than 20 Years of Aerosol Observation at the High Altitude Research Station Jungfraujoch, Switzerland (3580 m asl). *Aerosol and Air Quality Research*, 16: 764–788, doi:10.4209/aaqr.2015.05.0305, 2016.

Bundke, U., Nillius, B., Jaenicke, R., Wetter, T., Klein, H. und Bingemer, H.: The fast ice nucleus chamber FINCH. *Atmos. Res.*, 90, 180–186, doi:10.1016/j.atmosres.2008.02.008, 2008.

Campbell, J. M., Meldrum, F. C. und Christenson, H. K.: Is Ice Nucleation from Supercooled Water Insensitive to Surface Roughness? *J. Phys. Chem. C* 119, 2, 1164-1169, doi:10.1021/jp5113729, 2014.

Chou, C., Stetzer, O., Weingartner, E., Jurányi, Z. Kanji Z. und Lohmann, U., 2011: Ice nuclei properties within a Saharan dust event at the Jungfraujoch in the Swiss Alps. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 4725–4738, doi:10.5194/acp-11-4725-2011, 2011.

Christner, B. C., Cai, R., Morris, C. E., McCarter, K. S., Foreman, C. M., Skidmore, M. L., Montross, S. N. und Sands, D. C.: Geographic, seasonal, and precipitation chemistry influence

on the abundance and activity of biological ice nucleators in rain and snow. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 105, 18854-18859, doi:10.1073/pnas.0809816105, 2008.

Colarco, P., da Silva, A., Chin, M. und Diehl, T.: Online simulations of global aerosol distributions in the NASA GEOS-4 model and comparisons to satellite and ground-based aerosol optical depth. *J. Geophys. Res.*, 115, D14207, doi:10.1029/2009JD012820, 2010.

Collaud Coen, M., Weingartner, E., Schaub, D., Hueglin, C., Corrigan, C., Henning, S., Schwikowski, M. und U. Baltensperger (2004), Saharan dust events at the Jungfraujoch: Detection by wavelength dependence of the single scattering albedo and first climatology analysis. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2465–2480, doi:10.5194/acp-4-2465-2004, 2004.

Coluzza, I.; Creamean, J.; Rossi, M.J.; Wex, H.; Alpert, P.A.; Bianco, V.; Boose, Y.; Dellago, C.; Felgitsch, L.; Fröhlich-Nowoisky, J.; Herrmann, H.; Jungblut, S.; Kanji, Z.A.; Menzl, G.; Moffett, B.; Moritz, C.; Mutzel, A.; Pöschl, U.; Schauperl, M.; Scheel, J.; Stopelli, E.; Stratmann, F.; Grothe, H. und Schmale, D.G.: Perspectives on the Future of Ice Nucleation Research: Research Needs and Unanswered Questions Identified from Two International Workshops. *Atmosphere*, 8, 138, doi:10.3390/atmos8080138, 2017.

Conen, F., Henne, S., Morris, C. E. und Alewell, C.: Atmospheric ice nucleators active $\geq -12^{\circ}\text{C}$ can be quantified on PM10 filters. *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 321–327, doi:10.5194/amt-5-321-2012, 2012.

Conen, F., Morris, C. E., Leifeld, J., Yakutin, M. V. und Alewell, C.: Biological residues define the ice nucleation properties of soil dust. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9643-9648, doi:10.5194/acp-11-9643-2011, 2011.

Conen, F., Rodríguez, S., Hüglin, C., Henne, S., Herrmann, E., Bukowiecki, N. und Alewell, C.: Atmospheric ice nuclei at the high-altitude observatory Jungfraujoch, Switzerland. *Tellus*, 67B, 25014, doi:10.3402/tellusb.v67.25014., 2015.

Conen, F., Stopelli, E. und Zimmermann, L.: Clues that decaying leaves enrich Arctic air with ice nucleating particles. *Atmos. Environ.*, 129, 91–94, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.027, 2016.

Creamean, J. M., Suski, K. J., Rosenfeld, D., Cazorla, A., DeMott, P. J., Sullivan, R. S., White, A. B., Ralph, F. M., Minnis, P., Comstock, J. M., Tomlinson, J. M. und Prather, K. A.: Dust

and biological aerosols from the Sahara and Asia influence precipitation in the Western U.S.. *Science*, 339, 1572-1578, doi:10.1126/science.1227279, 2013.

Crosier, J., Bower, K. N., Choulaton, T. W., Westbrook, C. D., Connolly, P. J., Cui, Z. Q., Crawford, I. P., Capes, G. L., Coe, H., Dorsey, J. R., Williams, P. I., Illingworth, A. J., Gallagher, M. W. und Blyth, A. M.: Observations of ice multiplication in a weakly convective cell embedded in supercooled mid-level stratus. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 257-273, doi:10.5194/acp-11-257-2011, 2011.

Cziczo D. J., Froyd, K. D., Hoose, C., Jensen, E. J., Diao, M., Zondlo, M. A., Smith, J. B., Twohy, C. H. und Murphy, D. M.: Clarifying the dominant sources and mechanisms of cirrus cloud formation. *Science*, 340, 1320-1324, doi:10.1126/science.1234145, 2013.

Danielczok, A.: Reevaluierung und Erweiterung des Messverfahrens FRIDGE zur Bestimmung von Depositions-, Kondensations- und Immersionsgefrierkernen. Diss. Goethe Universität Frankfurt, 2015.

de Boer, G., Morrison, H., Shupe, M. D. und Hildner, R.: Evidence of liquid dependent ice nucleation in high-latitude stratiform clouds from surface remote sensors. *Geophys. Res. Lett.*, 38, L01803, doi:10.1029/2010GL046016, 2011.

de Leeuw, G., Andreas, E. L., Anguelova, M. D., Fairall, C. W., Lewis, E. R., O'Dowd, C., Schulz, M. und Schwartz, S. E.: Production flux of sea spray aerosol. *Rev. Geophys.*, 49, doi:10.1029/2010RG000349, 2011.

de Wekker, S.F., Ameen, A., Song, G., Stephens, B. B., Hallar, A. G. und McCubbin, I. B.: A preliminary investigation of boundary layer effects on daytime atmospheric CO₂ concentrations at a mountaintop location in the Rocky Mountains. *Acta Geophys.* 57, 4, 904-922, doi:10.2478/s11600-009-0033-6, 2009.

DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R. und Jimenez, J. L.: Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 78, 8281-8289, doi:10.1021/Ac061249n, 2006.

DeMott, P. J., Hill, T. C. J., McCluskey, C. S., Prather, K. A., Collins, D. B., Sullivan, R. C., Ruppel, M. J., Mason, R. H., Irish, V. E., Lee, T., Hwang, C. Y., Rhee, T. S., Snider, J. R., McMeeking, G. R., Dhaniyala, S., Lewis, E. R., Wentzell, J. J. B., Abbatt, J., Lee, C., Sultana,

C. M., Ault, A. P., Axson, J. L., Diaz Martinez, M., Venero, I., Santos-Figueroa, G., Stokes, M. D., Deane, G. B., Mayol-Bracero, O. L., Grassian, V. H., Bertram, T. H., Bertram, A. K., Moffett, B. F. und Franc, G. D.: Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 113, 5797-5803, doi:10.1073/pnas.1514034112, 2016.

DeMott, P. J., Möhler, O., Cziczo, D. J., Hiranuma, N., Petters, M. D., Petters, S. S., Belosi, F., Bingemer, H. G., Brooks, S. D., Budke, C., Burkert-Kohn, M., Collier, K. N., Danielczok, A., Eppers, O., Felgitsch, L., Garimella, S., Grothe, H., Herenz, P., Hill, T. C. J., Höhler, K., Kanji, Z. A., Kiselev, A., Koop, T., Kristensen, T. B., Krüger, K., Kulkarni, G., Levin, E. J. T., Murray, B. J., Nicosia, A., O'Sullivan, D., Peckaus, A., Polen, M. J., Price, H. C., Reicher, N., Rothenberg, D. A., Rudich, Y., Santachiara, G., Schiebel, T., Schrod, J., Seifried, T. M., Stratmann, F., Sullivan, R. C., Suski, K. J., Szakáll, M., Taylor, H. P., Ullrich, R., Vergara-Temprado, J., Wagner, R., Whale, T. F., Weber, D., Welti, A., Wilson, T. W., Wolf, M. J. und Zenker, J.: The Fifth International Workshop on Ice Nucleation phase 2 (FIN-02): Laboratory intercomparison of ice nucleation measurements. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, doi:10.5194/amt-11-6231-2018, 2018.

DeMott, P. J., Möhler, O., Stetzer, O., Vali, G., Levin, Z., Petters, M. D., Murakami, M., Leisner, T., Bundke, U., Klein, H., Kanji, Z. A., Cotton, R., Jones, H., Benz, S., Brinkmann, M., Rzesanke, D., Saathoff, H., Nicolet, M., Saito, A., Nillius, B., Bingemer, H., Abbatt, J., Ardon, K., Ganor, E., Georgakopoulos, D. G. und Saunders, C.: Resurgence in ice nuclei measurement research. *B. Am. Meteorol. Soc.*, 92, 1623-1635, doi:10.1175/2011BAMS3119.1, 2011.

DeMott, P. J., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., Twohy, C. H., Richardson, M. S., Eidhammer, T. und Rogers, D. C.: Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107, 11217-11222, doi:10.1073/pnas.0910818107, 2010.

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. und Kreidenweis, S. M.: Integrating laboratory and field data to quantify the immersion freezing ice nucleation activity of mineral dust particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 393-409, doi:10.5194/acp-15-393-2015, 2015.

Després, V. R., Huffman, J. A., Burrows, S. M., Hoose, C., Safatov, A. S., Buryak, G., Fröhlich-Nowoisky, J., Elbert, W., Andreae, M. O., Pöschl, U. und Jaenicke, R.: Primary biological

aerosol particles in the atmosphere: A review. *Tellus*, 64:1, doi:10.3402/tellusb.v64i0.15598, 2012.

Diehl, K., Quick, C., Matthias-Maser, S., Mitra, S. K. und Jaenicke, R.: The ice nucleation ability of pollen, Part I: Laboratory studies in deposition and condensation freezing modes. *Atmos. Res.*, 58, 75-87, doi:10.1016/S0169-8095(01)00091-6, 2001.

Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S. und Worsnop, D. R.: A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (TOF-AMS) – instrument description and first field deployment. *Aerosol Sci. Tech.*, 39, 637–658, doi:10.1080/02786820500182040, 2005.

Drücke, J.: Die Untersuchung der Eiskeimkonzentration im mediterranen Raum. BA, Goethe Universität Frankfurt, 2017.

Ebert, M., Weigel, R., Kandler, K., Günther, G., Molleker, S., Groß, J.-U., Vogel, B., Weinbruch, S. und Borrmann, S.: Chemical analysis of refractory stratospheric aerosol particles collected within the arctic vortex and inside polar stratospheric clouds. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 8405–8421, doi:10.5194/acp-16-8405-2016, 2016.

Ebert, M., Worringen, A., Benker, N., Mertes, S., Weingartner, E. und Weinbruch, S.: Chemical composition and mixing-state of ice residuals sampled within mixed phase clouds. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2805-2816, doi:10.5194/acp-11-2805-2011, 2011.

Eriksen Hammer, S., Mertes, S., Schneider, J., Ebert, M., Kandler, K. und Weinbruch, S.: Composition of ice particle residuals in mixed-phase clouds at Jungfrauoch (Switzerland): enrichment and depletion of particle groups relative to total aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 13987-14003, doi:10.5194/acp-18-13987-2018, 2018.

Field, P. R. und Heymsfield, A. J.: Importance of snow to global precipitation. *Geophys. Res. Lett.*, 42, 9512–9520, doi:10.1002/2015GL065497, 2015.

Fletcher, N. H.: *The Physics of Rain Clouds*. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 1962.

Freedman, M. A.: Potential sites for ice nucleation on aluminosilicate clay minerals and related materials. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 19, 3850-3858, doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01326, 2015.

Friedman, B., Kulkarni, G., Beranek, J., Zelenyuk, A., Thornton, J. und Cziczo, D.: Ice nucleation and droplet formation by bare and coated soot particles. *J. Geophys. Res.*, 116, D17203, doi:10.1029/2011JD015999, 2011.

Friedman, B., Zelenyuk, A., Beranek, J., Kulkarni, G., Pekour, M., Hallar, A. G., McCubbin, I. B., Thornton, J. A. und Cziczo, D. J.: Aerosol Measurements at a High-Elevation Site: Composition, Size, and Cloud Condensation Nuclei Activity. *Atmos. Chem. Phys.* 13: 11839-11851, doi:10.5194/acp-13-11839-2013, 2013.

Fröhlich-Nowoisky, J., Hill, T. C. J., Pummer, B. G., Yordanova, P., Franc, G. D. und Pöschl, U.: Ice nucleation activity in the widespread soil fungus *Mortierella alpina*. *Biogeosciences*, 12, 1057-1071, doi:10.5194/bg-12-1057-2015, 2015.

Gallavardin, S. J., Froyd, K. D., Lohmann, U., Möhler, O., Murphy, D. M. und Cziczo, D. J.: Single particle laser mass spectrometry applied to differential ice nucleation experiments at the AIDA chamber. *Aerosol Sci. Technol.* 42, 773-791, doi:10.1080/02786820802339538, 2008.

Gantt, B., Meskhidze, N., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Ceburnis, D. und O'Dowd, C. D.: Wind speed dependent size-resolved parameterization for the organic mass fraction of sea spray aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8777-8790, doi:10.5194/acp-11-8777-2011, 2011.

Garimella, S., Kristensen, T. B., Ignatius, K., Welte, A., Voigtländer, J., Kulkarni, G. R., Sagan, F., Kok, G. L., Dorsey, J., Nichman, L., Rothenberg, D. A., Rösch, M., Kirchgäßner, A. C. R., Ladkin, R., Wex, H., Wilson, T. W., Ladino, L. A., Abbatt, J. P. D., Stetzer, O., Lohmann, U., Stratmann, F. und Cziczo, D. J.: The SPectrometer for Ice Nuclei (SPIN): an instrument to investigate ice nucleation. *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 2781-2795, doi:10.5194/amt-9-2781-2016, 2016.

Georgii, H.-W und Kleinjung, E.: Relations between the chemical composition of atmospheric particles and the concentration of natural ice nuclei. *J. Rech. Atmos.*, 145-155, 1967.

Georgii, H.-W.: Über die Eiskeimbildung in unterkühlten Wolken und ihre Abhängigkeit von atmosphärischem Aerosol. *Berichte des Deutschen Wetterdienstes*, 58, Offenbach am Main: Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, 1959.

Glen, A. und Brooks, S. D.: Single particle measurements of the optical properties of small ice crystals and heterogeneous ice nuclei. *AS&T*, 48:1, 1123-1132, doi:10.1080/02786826.2014.963023, 2014.

- Glen, A.: The development of measurement techniques to identify and characterize dusts and ice nuclei in the atmosphere. Diss., Texas A&M University, 2014.
- Gorbunov, B., Baklanov, A., Kakutkina, N., Windsor, H. L. und Tuomi, J.: Ice nucleation on soot particles. *J. Aerosol Sci.*, 32, 199-215, doi:10.1016/S0021-8502(00)00077-X, 2001.
- Grawe, S., Augustin-Bauditz, S., Hartmann, S., Hellner, L., Pettersson, J. B. C., Prager, A., Stratmann, F. und Wex, H.: The immersion freezing behavior of ash particles from wood and brown coal burning. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 13 911–13 928, doi:10.5194/acp-16-13911-2016, 2016.
- Griffiths, A. D., Conen, F., Weingartner, E., Zimmermann, L., Chambers, S. D., Williams, A. G. und Steinbacher, M.: Surface-to-mountaintop transport characterised by radon observations at the Jungfrauoch. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12763-12779, doi:10.5194/acp-14-12763-2014, 2014.
- Hallar, A., Lowenthal, D. H., Clegg, S. L., Samburova, V., Taylor, N., Mazzoleni, L. R., Zielinska, B. K., Kristensen, T. B., Chirokova, G. und McCubbin, I. B.: Chemical and Hygroscopic Properties of Aerosol Organics at Storm Peak Laboratory. *J. Geophys. Res.* 118: 4767–4779, doi:10.1002/jgrd.50373, 2013.
- Haller, A. G., Petersen, R., McCubbin, I. B., Lowenthal, D., Lee, S., Andrews, E. und Yu, F.: Climatology of New Particle Formation and Corresponding Precursors at Storm Peak Laboratory. *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 816–826, doi:10.4209/aaqr.2015.05.0341, 2016.
- Hallett, J. und Mossop, S. C.: Production of secondary ice particles during the riming process. *Nature*, 249, 26–28, doi:10.1038/249026a0, 1974.
- Hara, K., Maki, T., Kobayashi, F., Kakikawa, M., Wada, M. und Matsuki, A.: Variations of ice nuclei concentration induced by rain and snowfall within a local forested site in Japan. *Atmos. Environ.*, 127, 1-5, doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.009, 2016.
- Hartmann, S., Augustin, S., Clauss, T., Wex, H., Šantl-Temkiv, T., Voigtländer, J., Niedermeier, D. und Stratmann, F.: Immersion freezing of ice nucleation active protein complexes. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5751–5766, doi:10.5194/acp-13-5751-2013, 2013.

Hartmann, S., Wex, H., Clauß, T., Augustin-Bauditz, S., Niedermeier, D., Rösch, M. und Stratmann, F.: Immersion freezing of kaolinite: Scaling with particle surface area. *J. Atmos. Sci.*, 73, 263–278, doi:10.1175/JAS-D-15-0057.1, 2016.

Henne, S., Furger, M. und Prevot, A. S. H.: Climatology of mountain venting-induced elevated moisture layers in the lee of the alps. *J. Appl. Meteorol.* 44, 5, 620-633, doi:10.1175/JAM2217.12005, 2005.

Henne, S., Furger, M., Nyeki, S., Steinbacher, M., Neininger, B., de Wekker, S. F. J., Dommen, J., Spichtinger, N., Stohl, A. und Prévôt, A. S. H.: Quantification of topographic venting of boundary layer air to the free troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 497-509, doi:10.5194/acp-4-497-2004, 2004.

Herrmann, E., Weingartner, E., Henne, S., Vuilleumier, L., Bukowiecki, N., Steinbacher, M., Conen, F., Collaud Coen, M., Hammer, E. und Jurányi, Z.: Analysis of long-term aerosol size distribution data from Jungfraujoch with emphasis on free tropospheric conditions, cloud influence, and air mass transport. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 120, 9459-9480, doi:10.1002/2015JD023660, 2015.

Heymsfield, A. J. und Miloshevich, L. M.: Homogeneous ice nucleation and supercooled liquid water in orographic wave clouds. *J. Atmos. Sci.*, 50, 2335–2353, doi:10.1175/1520-0469(1993)050, 2335: HINASL.2.0.CO;2, 1993.

Hill, T. C. J., DeMott, P. J., Tobo, Y., Fröhlich-Nowoisky, J., Moffett, B. F., Franc, G. D. und Kreidenweis, S. M.: Sources of organic ice nucleating particles in soils. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 7195-7211, doi:10.5194/acp-2016-1, 2016.

Hill, T. C. J., Moffett, B. F., DeMott, P. J., Georgakopoulos, D. G., Stump, W. L. und Franc, G. D.: Measurement of ice nucleation-active bacteria on plants and in precipitation by quantitative PCR. *Appl. Environ. Microbiol.* 80(4):1256-1267, doi:10.1128/AEM.02967-13, 2014.

Hiranuma, N., Adachi, K., Bell, D., Belosi, F., Beydoun, H., Bhaduri, B., Bingemer, H., Budke, C., Clemen, H.-C., Conen, F., Cory, K., Curtius, J., DeMott, P., Eppers, O., Grawe, S., Hartmann, S., Hoffmann, N., Höhler, K., Jantsch, E., Kiselev, A., Koop, T., Kulkarni, G., Mayer, A., Murakami, M., Murray, B., Nicosia, A., Petters, M., Piazza, M., Polen, M., Reicher, N., Rudich, Y., Saito, A., Santachiara, G., Schiebel, T., Schill, G., Schneider, J., Segev, L.,

Stopelli, E., Sullivan, R., Suski, K., Szakáll, M., Tajiri, T., Taylor, H., Tobo, Y., Weber, D., Wex, H., Whale, T., Whiteside, C., Yamashita, K., Zelenyuk, A. und Möhler, O.: A comprehensive characterization of ice nucleation by three different types of cellulose particles immersed in water: lessons learned and future research directions. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2018-933, in review, 2018.

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., O'Sullivan, D., Saito, A., Schill, G. P., Tajiri, T., Tolbert, M. A., Welti, A., Whale, T. F., Wright, T. P. und Yamashita, K.: A comprehensive laboratory study on the immersion freezing behavior of illite NX particles: a comparison of 17 ice nucleation measurement techniques. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2489–2518, doi:10.5194/acp-15-2489-2015, 2015b.

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., O'Sullivan, D., Saito, A., Schill, G. P., Tajiri, T., Tolbert, M. A., Welti, A., Whale, T. F., Wright, T. P. und Yamashita, K.: A comprehensive laboratory study on the immersion freezing behavior of illite NX particles: a comparison of 17 ice nucleation measurement techniques. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2489–2518, doi:10.5194/acp-15-2489-2015, 2015.

Hiranuma, N., Möhler, O., Yamashita, K., Tajiri, T., Saito, A., Kiselev, A., Hoffmann, N., Hoose, C., Jantsch, E., Koop, T. und Murakami, M.: Ice nucleation by cellulose and its potential contribution to ice formation in clouds. *Nat. Geosci.*, 8, 273–277, doi:10.1038/ngeo2374, 2015a.

Hoose, C. und Möhler, O.: Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9817–9854, doi:10.5194/acp-12-9817-2012, 2012.

Hoyle, C. R., Pinti, V., Welti, A., Zobrist, B., Marcolli, C., Luo, B., Höskuldsson, Á., Mattsson, H. B., Stetzer, O., Thorsteinsson, T., Larsen, G. und Peter, T.: Ice nucleation properties of volcanic ash from Eyjafjallajökull. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9911-9926, doi:10.5194/acp-11-9911-2011, 2011.

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. und Pöschl, U.: High concentrations of biological aerosol particles and ice nuclei during and after rain. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 6151-6164, doi:10.5194/acp-13-6151-2013, 2013.

Hummel, M., Hoose, C., Pummer, B., Schaupp, C., Fröhlich-Nowoisky, J. und Möhler, O.: Simulating the influence of primary biological aerosol particles on clouds by heterogeneous ice nucleation. *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 15437-15450, doi:10.5194/acp-18-15437-2018, 2018.

Isono, K., Komabayashi, M. und Ono, A.: The nature and the origin of ice nuclei in the atmosphere. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, 37, 195-199, 1959.

Jesswein, M.: Reduktion des Partikel-Hintergrundes von Eiskeim-Substraten: Vergleich von Reinigungsmethoden für Silizium-Wafer. BA, Goethe Universität Frankfurt, 2016.

Kamide, K.: *Cellulose and Cellulose Derivatives*. Elsevier, 2005, ISBN 978-0-080-45444-3, S. 1.

Kanji, Z. A. und Abbatt, J. P.: Laboratory studies of ice formation via deposition mode nucleation onto mineral dust and n-hexane soot samples. *J. Geophys. Res.*, 111, D16204, doi:10.1029/2005JD006766, 2006.

Kanji, Z. A., Ladino, L. A., Wex, H., Boose, Y., Burkert-Kohn, M., Cziczo, D. J. und Krämer, M.: Overview of Ice Nucleating Particles. *Meteorological Monographs*, 58, 1.1-1.33, doi:10.1175/AMSMONOGRAPHIS-D-16-0006.1, 2017.

Kanji, Z. A., Sullivan, R. C., Niemand, M., DeMott, P. J., Prenni, A. J., Chou, C., Saathoff, H. und Möhler, O.: Heterogeneous Ice Nucleation Properties of Natural Desert Dust Particles Coated with a Surrogate of Secondary Organic Aerosol. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, doi:10.5194/acp-2018-905, in review, 2018.

- Kärcher, B. und Seifert, A.: On homogeneous ice formation in liquid clouds. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 142, 1320–1334, doi:10.1002/qj.2735, 2016.
- Kiselev, A., Bachmann, F., Pedevilla, P., Cox, S. J., Michaelides, A., Gerthsen, D. und Leisner, T.: Active sites in heterogeneous ice nucleation - the example of K-rich feldspars. *Science*, 355, 367-371, doi:10.1126/science.aai8034, 2017.
- Klein, H., Haunold, W., Bundke, U., Nillius, B., Wetter, T., Schallenberg, S. und Bingemer, H.: A new method for sampling of atmospheric ice nuclei with subsequent analysis in a static diffusion chamber. *Atmos. Res.*, 96, 218–224, doi:10.1016/j.atmosres.2009.08.002, 2010.
- Koehler, K. A., Kreidenweis, S. M., DeMott, P. J., Petters, M. D., Prenni, A. J. und Möhler, O.: Laboratory investigations of the impact of mineral dust aerosol on cold cloud formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11955-11968, doi:10.5194/acp-10-11955-2010, 2010.
- König, L.R.: Some Observations Suggesting Ice Multiplication in the Atmosphere. *J. Atmos. Sci.*, 25, 460-463, doi:10.1175/1520-0469(1968)025<0460:SOSIMI>2.0.CO;2, 1968.
- Korolev, A., McFarquhar, G., Field, P.R., Franklin, C., Lawson, P., Wang, Z., Williams, E., Abel, S.J., Axisa, D., Borrmann, S., Crosier, J., Fugal, J., Krämer, M., Lohmann, U., Schlenczek, O., Schnaiter, M. und Wendisch, M.: Mixed-Phase Clouds: Progress and Challenges. *Meteorological Monographs*, 58, 5.1-5.50, doi:10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-17-0001.1, 2017.
- Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C. und Doulac, F.: An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.*, 34, 1293-1303, doi:10.1016/S1352-2310(99)00179-X, 2000.
- Lacher, L., DeMott, P. J., Levin, E. J. T., Suski, K. J., Boose, Y., Zipori, A., Herrmann, E., Bukowiecki, N., Steinbacher, M., Gute, E., Abbatt, J. P. D., Lohmann, U. und Kanji, Z.: Background Free-Tropospheric Ice Nucleating Particle Concentrations at Mixed-Phase Cloud Conditions. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 123, 10506-10525, doi:10.1029/2018JD028338, 2018.
- Lacher, L., Lohmann, U., Boose, Y., Zipori, A., Herrmann, E., Bukowiecki, N., Steinbacher, M. und Kanji, Z. A.: The Horizontal Ice Nucleation Chamber (HINC): INP measurements at conditions relevant for mixed-phase clouds at the High Altitude Research Station Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 15199-15224, doi:10.5194/acp-17-15199-2017, 2017.

- Ladino, L. A., Korolev, A., Heckman, I., Wolde, M., Fridlind, A. M. und Ackerman, A. S.: On the role of ice-nucleating aerosol in the formation of ice particles in tropical mesoscale convective systems. *Geophys. Res. Lett.*, 44, 1574–1582, doi:10.1002/2016GL072455, 2017.
- Ladino, L., Yakobi-Hancock, J. D., Kilthau, W., Mason, R., Si, M., Li, J., Miller, L., Schiller, C., Huffman, J., Aller, J., Knopf, D., Bertram, A. K. und Abbatt, J.: Addressing the ice nucleating abilities of marine aerosol: A combination of deposition mode laboratory and field measurements. *Atmos. Environ.*, 132, 1-10, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.02.028, 2016.
- Lauber, A., Kiselev, A., Pander, T., Handmann, P. und Leisner, T.: Secondary ice formation during freezing of levitated droplets. *J. Atmos. Sci.*, 75, 2815-2826, doi:10.1175/JAS-D-18-0052.1, 2018.
- Levin, E. J. T., McMeeking, G. R., DeMott, P. J., McCluskey, C. S., Carrico, C. M., Nakao, S., Jayarathne, T., Stone, E. A., Stockwell, C. E., Yokelson, R. J. und Kreidenweis, S. M.: Ice-nucleating particle emissions from biomass combustion and the potential importance of soot aerosol. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121, doi:10.1002/2016JD024879, 2016.
- Lloyd, G., Choulaton, T. W., Bower, K. N., Gallagher, M. W., Connolly, P. J., Flynn, M., Farrington, R., Crosier, J., Schlenczek, O., Fugal, J. und Henneberger, J.: The origins of ice crystals measured in mixed-phase clouds at the high-alpine site Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 12953-12969, doi:10.5194/acp-15-12953-2015, 2015.
- Loeb, N. G., Wielicki, B. A., Doelling, D. R., Smith, G. L., Keyes, D. F., Kato, S., Manalo-Smith, N. und Wong, T.: Toward optimal closure of the earth's top-of-atmosphere radiation budget. *J. Clim.*, 22 (3), 748–766, doi:10.1175/2008JCLI2637.1, 2009.
- Lohmann, U., Lüönd, F. und Mahrt, F. (2016) *An Introduction to Clouds: From the Microscale to Climate*. Cambridge, Großbritannien (Cambridge University Press).
- Lowenthal, D. H., Borys, R. D. und Wetzell, M. A.: Aerosol distributions and cloud interactions at a mountaintop laboratory. *J. Geophys. Res.*, 107(D18), 4345, doi:10.1029/2001JD002046, 2002.
- Maki, L. R., Galyan, E. L., Changchi, M.-M. und Caldwell, D. R.: Ice nucleation induced by *Pseudomonas syringae*. *Appl. Microbiol.*, 28, 456–459, 1974.

- Mamouri, R.-E., Ansmann, A., Nisantzi, A., Solomos, S., Kallos, G. und Hadjimitsis, D. G.: Extreme dust storm over the eastern Mediterranean in September 2015: satellite, lidar, and surface observations in the Cyprus region. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 13711-13724, doi:10.5194/acp-16-13711-2016, 2016
- Mason, B. J. und Maybank, J.: Ice-nucleating properties of some natural mineral dusts. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 84, 235–241, doi:10.1002/qj.49708436104, 1958.
- Mason, B. J. und Maybank, J.: The fragmentation and electrification of freezing water drops. *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 86, 176–185, doi:10.1002/qj.49708636806, 1960.
- Mason, R. H., Chou, C., McCluskey, C. S., Levin, E. J. T., Schiller, C. L., Hill, T. C. J., Huffman, J. A., DeMott, P. J. und Bertram, A. K.: The micro-orifice uniform deposit impactor–droplet freezing technique (MOUDI-DFT) for measuring concentrations of ice nucleating particles as a function of size: improvements and initial validation. *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 2449-2462, doi:10.5194/amt-8-2449-2015, 2015b.
- Mason, R. H., Si, M., Li, J., Chou, C., Dickie, R., Toom-Sauntry, D., Pöhlker, C., Yakobi-Hancock, J. D., Ladino, L. A., Jones, K., Leaitch, W. R., Schiller, C. L., Abbatt, J. P. D., Huffman, J. A. und Bertram, A. K.: Ice nucleating particles at a coastal marine boundary layer site: correlations with aerosol type and meteorological conditions. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 12547-12566, doi:10.5194/acp-15-12547-2015, 2015a.
- McCluskey, C. S., Hill, T. C. J., Malfatti, F., Sultana, C. M., Lee, C., Santander, M. V., Beall, C. M., Moore, K. A., Cornwell, G. C., Collins, D. B., Prather, K. A., Jayarathne, T., Stone, E. A., Azam, F., Kreidenweis, S. M. und DeMott, P. J.: A dynamic link between ice nucleating particles released in nascent sea spray aerosol and oceanic biological activity during two mesocosm experiments. *J. Atmos. Sci.*, 74, 151 -166, doi:10.1175/JAS-D-16-0087.1, 2017.
- McCluskey, C., DeMott, P. J., Prenni, A., Levin, E. J. T., McMeeking, G. R., Sullivan, A. P., Hill, T. C. J., Nakao, S., Carrico, C. M. und Kreidenweis, S.: Characteristics of atmospheric ice nucleating particles associated with biomass burning in the US: Prescribed burns and wildfires. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 10458–10470, doi:10.1002/2014JD021980, 2014.
- Mertes, S., Verheggen, B., Walter, S., Conolly, P., Ebert, M., Schneider, J., Bower, K. N., Cozic, J., Weinbruch, S., Baltensperger U. und Weingartner, E.: Counterflow virtual impactor based collection of small ice particles in mixed-phase clouds for the physico-chemical

characterization of tropospheric ice nuclei: Sampler description and first case study. *Aerosol Science and Technology* 41, 9, 848-864, doi:10.1080/02786820701501881, 2007.

Möhler, O., Benz, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., Wagner, R., Schneider, J., Walter, S., Ebert, V. und Wagner, S.: The effect of organic coating on the heterogeneous ice nucleation efficiency of mineral dust aerosols. *Environ. Res. Lett.* 3, 25007, doi:10.1088/1748-9326/3/2/025007, 2008.

Morris, C. E., Sands, D. C., Glaux, C., Samsatly, J., Asaad, S., Moukamel, A. R., Gonçalves, F. L. T. und Bigg, E. K.: Urediospores of rust fungi are ice nucleation active at > -10 °C and harbor ice nucleation active bacteria. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4223-4233, doi:10.5194/acp-13-4223-2013, 2013.

Mossop, S. C.: The influence of drop size distribution on the production of secondary ice particles during graupel growth. *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 104, 323–330, doi:10.1002/qj.49710444007, 1978.

Mülmenstädt, J., Sourdeval, O., Delanoë, J. und Quaas, J.: Frequency of occurrence of rain from liquid-, mixed-, and ice-phase clouds derived from A-Train satellite retrievals. *Geophys. Res. Lett.*, 42, 6502–6509, doi:10.1002/2015GL064604, 2015.

NASA, Putman, 2012: Portrait of global aerosols, Goddard Earth Observing System Model, William Putman, https://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image_feature_2393.html. (Abgerufen am 29.08.2018)

Nickovic, S., Papadopoulos, A., Kakaliagou, O. und Kallos, G.: A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 106, 18113-18129, doi:10.1029/2000JD900794, 2001.

Niemand, M., Moehler, O., Vogel, B., Vogel, H., Hoose, C., Connolly, P., Klein, H., Bingemer, H., DeMott, P., Skrotzki, J. und Leisner, T.: Parameterization of immersion freezing on mineral dust particles: An application in a regional scale model, *J. Atmos. Sci.*, 69, 3077–3092, doi:10.1175/JAS-D-11-0249.1, 2012.

O’Sullivan, D., Adams, M. P., Tarn, M. D., Harrison, A. D., Vergara-Temprado, J., Porter, G. C. E., Holden, M. A., Sanchez-Marroquin, A., Carotenuto, F., Whale, T. F., McQuaid, J. B., Walshaw, R., Hedges, D. H. P., Burke, I. T., Cui, Z. und Murray, B. J.: Contributions of

biogenic material to the atmospheric ice-nucleating particle population in North Western Europe. *Nature Sci. Rep.*, 8, 13821, doi:10.1038/s41598-018-31981-7, 2018.

O'Sullivan, D., Murray, B. J., Ross, J. F. und Webb, M. E. The adsorption of fungal ice-nucleating proteins on mineral dusts: A terrestrial reservoir of atmospheric ice-nucleating particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 7879–7887, doi:10.5194/acp-16-7879-2016, 2016.

O'Sullivan, D., Murray, B. J., Malkin, T. L., Whale, T. F., Umo, N. S., Atkinson, J. D., Price, H. C., Baustian, K. J., Browse, J. und Webb, M. E.: Ice nucleation by fertile soil dusts: relative importance of mineral and biogenic components. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 1853-1867, doi:10.5194/acp-14-1853-2014, 2014.

Perring, A. E., Schwarz, J. P., Baumgardner, D., Hernandez, M. T., Spracklen, D. V., Heald, C. L., Gao, R. S., Kok, G., McMeeking, G. R., McQuaid, J. B. und Fahey, D. W.: Airborne observations of regional variation in fluorescent aerosol across the United States. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 120, 1153–1170, doi:10.1002/2014JD022495, 2015.

Petters, M. D. und Wright, T. P.: Revisiting ice nucleation from precipitation samples. *Geophys. Res. Lett.*, 42, 8758–8766, doi:10.1002/2015GL065733, 2015.

Petters, M. D., Parsons, M. T., Prenni, A. J., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., Carrico, C. M., Sullivan, A. P., McMeeking, G. R., Levin, E., Wold, C. E., Collett, J. L. Jr., und Moosmüller, H.: Ice nuclei emissions from biomass burning. *J. Geophys. Res.*, 114, D07209, doi:10.1029/2008JD011532, 2009.

Phillips, V. T. J., Andronache, C., Christner, B., Morris, C. E., Sands, D. C., Bansemer, A., Lauer, A., McNaughton, C. und Seman, C.: Potential impacts from biological aerosols on ensembles of continental clouds simulated numerically. *Biogeosciences*, 6, 987-1014, doi:10.5194/bg-6-987-2009, 2009.

Prenni, A. J., DeMott, P. J., Rogers, D. C., Kreidenweis, S. M., McFarquhar, G. M., Zhang, G. und Poellot, M. R.: Ice nuclei characteristics from M-PACE and their relation to ice formation in clouds, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 61, 2, 436-448, doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00415.x, 2009.

Prenni, A. J., DeMott, P. J., Sullivan, A. P., Sullivan, R. C., Kreidenweis, S. M. und Rogers, D. C.: Biomass burning as a potential source for atmospheric ice nuclei: Western wildfires and prescribed burns. *Geophys. Res. Lett.*, 39, L11805, doi:10.1029/2012GL051915, 2012.

- Prenni, A. J., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., Heald, C. L., Martin, S. T., Artaxo, P., Garland, R. M., Wollny, A. G. und Pöschl, U.: Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin. *Nat. Geosci.*, 2, 402-405, doi:10.1038/Ngeo517, 2009.
- Prenni, A. J., Tobo, Y., Garcia, E., DeMott, P. J., Huffman, J. A., McCluskey, C. S., Kreidenweis, S. M., Prenni, J. E., Pöhlker, C. und Pöschl, U.: The impact of rain on ice nuclei populations at a forested site in Colorado. *Geophys. Res. Lett.*, 40, 227-231, doi:10.1029/2012GL053953, 2013.
- Prospero, J. M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S. E. und Gill, T. E.: Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.*, 40, 1002, doi:10.1029/2000RG000095, 2002.
- Prospero, J. M.: Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3396–3403, doi:10.1073/pnas.96.7.3396, 1999.
- Pruppacher, H. R. und Klett, J. D. (2004) *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Dordrecht, Niederlande (Kluwer Academic Publishers).
- Pummer, B. G., Bauer, H., Bernardi, J., Bleicher, S. und Grothe, H.: Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 2541-2550, doi:10.5194/acp-12-2541-2012, 2012.
- Pummer, B. G., Budke, C., Augustin-Bauditz, S., Niedermeier, D., Felgitsch, L., Kampf, C. J., Huber, R. G., Liedl, K. R., Loerting, T., Moschen, T., Schauerl, M., Tollinger, M., Morris, C. E., Wex, H., Grothe, H., Pöschl, U., Koop, T. und Fröhlich-Nowoisky, J.: Ice nucleation by water-soluble macromolecules. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 4077-4091, doi:10.5194/acp-15-4077-2015, 2015.
- Puxbaum, H. und Tenze-Kunit, M.: Size distribution and seasonal variation of atmospheric cellulose. *Atmos. Environ.*, 37, 3693–3699, doi:10.1016/S1352-2310(03)00451-5, 2003.
- Rogers, D. C., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M. und Chen, Y.: A continuous flow diffusion chamber for airborne measurements of ice nuclei. *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 18, 725-741, doi:10.1175/1520-0426(2001)018<0725:ACFDCF>2.0.CO;2, 2001.

- Rogers, D. C.: Development of a continuous flow thermal gradient diffusion chamber for ice nucleation studies. *Atmospheric Research*, 22, 2, 149-181, doi:10.1016/0169-8095(88)90005-1, 1988.
- Rolph, G., Stein, A. und Stunder, B.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. *Environmental Modelling & Software*, 95, 210-228, doi:10.1016/j.envsoft.2017.06.025, 2017.
- Rösch, M., Garimella, S., Rösch, C., Zawadowicz, M. A., Katich, J. M., Froyd, K. D. und Cziczo, D. J.: Separation of ice crystals from interstitial aerosol particles using virtual impaction at the Fifth International Ice Nucleation Workshop FIN-3. American Geophysical Union, Fall General Assembly 2016, abstract id. A53D-0316, 2016.
- Rosenfeld, D. und Woodley, W. L.: Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to -37.5 degrees C. *Nature*, 405, 440-442, doi:10.1038/35013030, 2000.
- Russell, L. M., Hawkins, L. N., Frossard, A. A., Quinn, P. K. und Bates, T. S.: Carbohydrate-like composition of submicron atmospheric particles and their production from ocean bubble bursting. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 107, 6652–6657, doi:10.1073/pnas.0908905107, 2010.
- Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Gelencserm, A., Legrand, M. und Pio, C.: Concentration of atmospheric cellulose: a proxy for plant debris across a west-east transect over Europe. *J. Geophys. Res.*, 112, D23S08, doi:10.1029/2006JD008180, 2007.
- Santachiara, G., Di Matteo, L., Prodi, F. und Belosi, F.: Atmospheric particles acting as ice forming nuclei in different size ranges. *Atmos. Res.*, 96, 266-272, doi:10.1016/j.atmosres.2009.08.004, 2010.
- Schaefer, V. J.: The Concentration of Ice Nuclei in Air Passing the Summit of Mt. Washington. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 35, 310-314, doi:10.1175/1520-0477-35.7.310, 1954.
- Schenk, L. P., Mertes, S., Kästner, U., Frank, F., Nillius, B., Bundke, U., Rose, D., Schmidt, S., Schneider, J., Worringen, A., Kandler, K., Bukowiecki, N., Ebert, M., Curtius, J. und Stratmann, F.: Characterization and first results of an ice nucleating particle measurement system based on counterflow virtual impactor technique. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 7, 10585-10617, doi:10.5194/amtd-7-10585-2014, 2014.

Schiebel, T.: Ice Nucleation Activity of Soil Dust Aerosols, Diss., Karlsruhe Institute of Technology, 2017.

Schill, G. P., Genareau, K. und Tolbert, M. A.: Deposition and immersion-mode nucleation of ice by three distinct samples of volcanic ash. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7523-7536, doi:10.5194/acp-15-7523-2015, 2015.

Schnell, R. C. und Vali, G.: Biogenic Ice Nuclei: Part I. Terrestrial and Marine Sources. *J. Atmos. Sci.*, 33, 1554-1564, 1976.

Schrod, J., Danielczok, A., Weber, D., Ebert, M., Thomson, E. S. und Bingemer, H. G.: Re-evaluating the Frankfurt isothermal static diffusion chamber for ice nucleation. *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 1313–1324, doi:10.5194/amt-9-1313-2016, 2016.

Schrod, J., Weber, D., Drücke, J., Keleshis, C., Pikridas, M., Ebert, M., Cvetković, B., Nickovic, S., Marinou, E., Baars, H., Ansmann, A., Vrekoussis, M., Mihalopoulos, N., Sciare, J., Curtius, J. und Bingemer, H. G.: Ice nucleating particles over the Eastern Mediterranean measured by unmanned aircraft systems. *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 4817-4835, doi:10.5194/acp-17-4817-2017, 2017.

Schwarz, J. P., Gao, R. S., Fahey, D. W., Thomson, D. S., Watts, L. A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Darbeheshti, M., Baumgardner, D. G., Kok, G. L., Chung, S. H., Schulz, M., Hendricks, J., Lauer, A., Kaercher, B., Slowik, J. G., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Langford, A. O., Loewenstein, M. und Aikin, K. C.: Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere. *J. Geophys. Res.*, 111, D16207, doi:10.1029/2006JD007076, 2006.

Schwier, A. N., Rose, C., Asmi, E., Ebling, A. M., Landing, W. M., Marro, S., Pedrotti, M.-L., Sallon, A., Iuculano, F., Agusti, S., Tsiola, A., Pitta, P., Louis, J., Guieu, C., Gazeau, F. und Sellegri, K.: Primary marine aerosol emissions from the Mediterranean Sea during pre-bloom and oligotrophic conditions: Correlations to seawater chlorophyll a from a mesocosm study. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7961–7976, doi:10.5194/acp-15-7961-2015, 2015.

Sciare, J., Bardouki, H., Moulin, C. und Mihalopoulos, N.: Aerosol sources and their contribution to the chemical composition of aerosols in the Eastern Mediterranean Sea during summertime. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 291-302, doi:10.5194/acp-3-291-2003, 2003.

Shen, X., Ramisetty, R., Mohr, C., Huang, W., Leisner, T. und Saathoff, H.: Laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spectrometer (LAAPTOF): performance, reference spectra and classification of atmospheric samples. *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 2325-2343, doi:10.5194/amt-11-2325-2018, 2018.

Shupe, M. D., Daniel, J. S., de Boer, G., Eloranta, E. W., Kollias, P., Long, C. N., Luke, E. P., Turner, D. D. und Verlinde, J.: A Focus on Mixed-Phase Clouds: The Status of Ground-Based Observational Methods. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 87, 1549-1562, doi:10.1175/2008BAMS2378.1, 2008.

Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor und H. L. Miller (eds.): *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

Spiel, D. E.: On the births of film drops from bubble bursting on seawater surfaces. *J. Geophys. Res.*, 103, 24907-24918, doi:10.1029/98JC02233, 1998.

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D. und Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 96, 2059-2077, doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1, 2015.

Steinke, I., Funk, R., Busse, J., Iturri, A., Kirchen, S., Leue, M., Möhler, O., Schwartz, T., Schnaiter, M., Sierau, B., Toprak, E., Ullrich, R., Ulrich, A., Hoose, C. und Leisner, T.: Ice nucleation activity of agricultural soil dust aerosols from Mongolia, Argentina, and Germany. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121, 13,559-13,576, doi:10.1002/2016JD025160, 2016.

Steinke, I., Möhler, O., Kiselev, A., Niemand, M., Saathoff, H., Schnaiter, M., Skrotzki, J., Hoose, C. und Leisner, T.: Ice nucleation properties of fine ash particles from the Eyjafjallajökull eruption in April 2010. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 12945-12958, doi:10.5194/acp-11-12945-2011, 2011.

Sullivan, R. C., Petters, M. D., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., Wex, H., Niedermeier, D., Hartmann, S., Clauss, T., Stratmann, F., Reitz, P., Schneider, J. und Sierau, B.: Irreversible loss of ice nucleation active sites in mineral dust particles caused by sulphuric acid condensation. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11471-11487, doi:10.5194/acp-10-11471-2010, 2010.

- Sullivan, S. C., Hoose, C., Kiselev, A., Leisner, T. und Nenes, A.: Initiation of secondary ice production in clouds. *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 1593-1610, doi:10.5194/acp-18-1593-2018, 2018.
- Takahashi, T., Nagao, Y. und Kushiya, Y.: Possible high ice particle production during graupel-graupel collisions. *J. Atmos. Sci.*, 52, 4523–4527, doi:10.1175/1520-0469, 1995.
- Thomson, E. S., Weber, D., Bingemer, H. G., Tuomi, J., Ebert, M. und Pettersson, J. B. C.: Intensification of ice nucleation observed in ocean ship emissions. *Sci. Rep.*, 8, 1111, doi:10.1038/s41598-018-19297-y, 2018.
- Tobo, Y., DeMott, P. J., Hill, T. C. J., Prenni, A. J., Swoboda-Colberg, N. G., Franc, G. D. und Kreidenweis, S. M.: Organic matter matters for ice nuclei of agricultural soil origin. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 14, 9705–9728, doi:10.5194/acpd-14-9705-2014, 2014.
- Ullrich, R., Hoose, C., Möhler, O., Niemand, M., Wagner, R., Höhler, K., Hiranuma, N., Saathoff, H. und Leisner, T.: A new ice nucleation active site parametrization for desert dust and soot. *J. Atmos. Sci.*, 74, 699–717, doi:10.1175/JAS-D-16-0074.1, 2017.
- Umo, N. S., Murray, B. J., Baeza-Romero, M. T., Jones, J. M., Lea-Langton, A. R., Malkin, T. L., O'Sullivan, D., Neve, L., Plane, J. M. C. und Williams, A.: Ice nucleation by combustion ash particles at conditions relevant to mixed-phase clouds. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 5195-5210, doi:10.5194/acp-15-5195-2015, 2015.
- Vali, G.: Nucleation terminology, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 66, 1426-1427, 1985, also in: *J. Rech. Atmos.*, 19, 333–336, 1985, and *J. Aeros. Sci.*, 16, 575–576, 1985.
- Vali, G.: Quantitative Evaluation of Experimental Results on the Heterogeneous Freezing Nucleation of Supercooled Liquids. *J. Atmos. Sci.*, 28, 402-409, doi:10.1175/1520-0469(1971)028<0402:QEOERA>2.0.CO;2, 1971.
- Vardiman, L.: The generation of secondary ice particles in clouds by crystal-crystal collision. *J. Atmos. Sci.*, 35, 2168–2180, doi:10.1175/1520-0469, 1978.
- Von Blohn, N., Mitra, S. K., Diehl, K. und Borrmann, S.: The ice nucleating ability of pollen Part III: New laboratory studies in immersion and contact freezing modes including more pollen types. *Atmos. Res.* 78, 182-189, doi:10.1016/j.atmosres.2005.03.008, 2005.

- Wagner, R., Höhler, K., Huang, W., Kiselev, A., Möhler, O., Mohr, C., Pajunoja, A., Saathoff, H., Schiebel, T., Shen, X. und Virtanen, A.: Heterogeneous ice nucleation of α -pinene SOA particles before and after ice cloud processing. *J. Geophys. Res. Atmos.* 122, 4924–4943, doi:10.1002/2016JD026401, 2017.
- Welti, A., Müller, K., Fleming, Z. L. und Stratmann, F.: Concentration and variability of ice nuclei in the subtropical maritime boundary layer. *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 5307–5320, doi:10.5194/acp-18-5307-2018, 2018.
- Westbrook, C. D. und Illingworth, A. J.: The formation of ice in a long-lived supercooled layer cloud. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 139, 2209–2221, doi:10.1002/qj.2096, 2013.
- 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. und Stratmann, F.: Intercomparing different devices for the investigation of ice nucleating particles using Snomax® as test substance. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 1463–1485, doi:10.5194/acp-15-1463-2015, 2015.
- Wildeman, S., Sterl, S., Sun, C. und Lohse, D.: Fast dynamics of water droplets freezing from the outside in. *Phys. Rev. Lett.*, 118, 084101, doi:10.1103/PhysRevLett.118.084101, 2017.
- 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., Najera, J. J., Polishchuk, E., Rae, S., Schiller, C. L., Si, M., Temprado, J. V., Whale, T. F., Wong, J. P. S., Wurl, O., YakobiHancock, J. D., Abbatt, J. P. D., Aller, J. Y., Bertram, A. K., Knopf, D. A. und Murray, B. J.: A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. *Nature*, 525, 234–238, doi:10.1038/nature14986, 2015.
- WMO Cloudatlas: The 10 genera within their allocated level or levels, https://cloudatlas.wmo.int/images/cartoon/useful_concepts.jpg (Abgerufen am 08.11.2018).
- Wright, T. P. und Petters, M. D.: The role of time in heterogeneous freezing nucleation. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 3731–3743, doi:10.1002/jgrd.50365, 2013.
- Yu, F. und Hallar, A. G.: Difference in particle formation at a mountaintop location during spring and summer: Implications for the role of sulfuric acid and organics in nucleation. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 12,246–12,255, doi:10.1002/2014JD022136, 2014.

Zawadowicz, M. A.: Understanding the Chemistry of Atmospheric Particles using Single Particle Mass Spectrometry. Diss., Massachusetts Institute of Technology, 2017.

Zellweger, C., Forrer, J., Hofer, P., Nyeki, S., Schwarzenbach, B., Weingartner, E., Ammann, M. und Baltensperger, U.: Partitioning of reactive nitrogen (NO_y) and dependence on meteorological conditions in the lower free troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 779-796, doi:10.5194/acp-3-779-2003, 2003.

Zender, C. S., Bian, H. und Newman, D.: Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108, D14, 4416, doi:10.1029/2002JD002775, 2003.

Zender, C. S., Miller, R. L. und Tegen, I.: Quantifying mineral dust mass budgets: Terminology, constraints, and current estimates. *EOS Transactions*, 85, 509-512, doi:10.1029/2004EO480002, 2004.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Jahresmittelwert des Gesamtbewölkungsgrades.....	5
2.2	Schematische Darstellung der zehn Wolkengattungen.....	5
2.3	jährlicher Anteil von Regenereignissen auf 1 km Höhe aus darüber geschmolzenem Schnee.....	7
2.4	Schematische Darstellung der verschiedenen Eiskondensationsprozesse.....	9
2.5	Schematische Darstellung von Interaktionsformen von Wolkenpartikeln.....	10
2.6	Emission und Verteilung des globalen Aerosols.....	12
2.7	Zusammenfassung von INP-Konzentrationen aus weltweit durchgeführten Messungen in der Atmosphäre.....	17
3.1	FRIDGE Instrument mit geöffneter Kammer.....	20
3.2	Elektrostatischer Aerosolpartikelsammler, PEAC7.....	22
3.3	Multisammler für Filter und dessen größenabhängige Sammeleffizienz.....	26
3.4	Gefrierkurven der Reinstwasser.....	29
3.5	Gefrierkurven für Tröpfchen mit einem Volumen von 0,5, 2,5, 5,0, 10 und 50 μl	30
3.6	Gefriertemperatur als Funktion des Tröpfchenvolumens.....	31
3.7	INAS density n_s bestimmt aus der Messung verschieden großer Tröpfchen einer Probe.....	32
3.8	INAS density n_s aus der Originalprobe und einer 1:100-Verdünnung mit gemahlenem Pflanzenmaterial.....	33
3.9	Gefriertemperaturen einzelner Tröpfchen bei wiederholtem Abkühlen.....	34
4.1	INAS density n_s für Illit-NX, abgeleitet aus mehreren Experimenten.....	40
4.2	INAS density n_s für K-Feldspat abgeleitet aus mehreren Experimenten.....	41
4.3	INAS density n_s für die Bodestäube aus Argentinien und Tunesien abgeleitet aus mehreren Experimenten.....	42
4.4	INAS density n_s für Snomax®-Partikel abgeleitet aus mehreren Experimenten.....	43
5.1	Mit FRIDGE gemessene $n_s(T)$ Spektren für MCC und NCC.....	47

5.2	$n_s(T)$ Spektren bei Wasserübersättigung für MCC, FC und NCC von verschiedenen Techniken.....	49
5.3	Von den Instrumenten FRIDGE und WISDOM gemessene $n_s(T)$ Spektren für NCC.....	50
6.1	Radonkonzentration am Jungfraujoch.....	54
6.2	Blick vom Jungfraujoch: Altostratus und Stratocumuli über dem Aletschgletscher.....	54
6.3	Mittlere langwellige Einstrahlung und mittlere tägliche Sonnenscheindauer am Jungfraujoch.....	55
6.4	Temperatur am Jungfraujoch.....	56
6.5	Lokale Windverhältnisse am Jungfraujoch.....	56
6.6	Tägliche Rückwärtstrajektorien vom Jungfraujoch für die Zeit vom 21.01. - 25.02.2017.....	57
6.7	Anzahlpartikelkonzentration am Jungfraujoch.....	58
6.8	Größenspektrum der Aerosolpartikel für die gesamte Kampagne und separat für das Saharastaub Ereignis.....	59
6.9	Durchschnittliche INP-Konzentration am Jungfraujoch während der gesamten Kampagne.....	60
6.10	INP-Konzentration am Jungfraujoch für -20°C , -25°C und -30°C (Diffusionskammer FRIDGE).....	61
6.11	Aktivierete Fraktion am Jungfraujoch für -20°C , -25°C und -30°C (Diffusionskammer FRIDGE).....	61
6.12	Streudiagramm der INP-Konzentration (Diffusionskammer FRIDGE, -30°C) und der Radon Konzentration.....	62
6.13	INP-Konzentration von den Instrumenten FRIDGE (Diffusionskammer, -30°C , $101\% \text{RH}_w$) und HINC (-31°C , $104\% \text{RH}_w$).....	63
6.14	INP-Konzentration am Jungfraujoch (FRIDGE droplet freezing device).....	64
6.15	INP-Konzentration (FRIDGE droplet freezing device) der Filter und Schneeproben vom Jungfraujoch.....	65
6.16	INP-Konzentration am Jungfraujoch für -25°C (Diffusionskammer ($101\% \text{RH}_w$ und droplet freezing device).....	65
6.17	Modell und Beobachtung der INP-Konzentration für -25°C	66
6.18	chemische Zusammensetzung der INP.....	67

6.19	Größenverteilung der INPD	68
7.1	Blick vom Storm Peak Laboratory nach Westen ins Yampa Valley.....	70
7.2	Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit am Storm Peak Laboratory.....	72
7.3	Windverhältnisse am Storm Peak Laboratory.....	72
7.4	Tägliche Rückwärtstrajektorien vom Storm Peak Laboratory für die Zeit vom 13.-27.09.2015.....	73
7.5	Partikelkonzentration (Stundenmittelwerte) für Partikel zwischen 0,01-3,0 µm für den gesamten Messzeitraum.....	75
7.6	Ausschnitt der Partikelkonzentration des CPC sowie des SMPS.....	75
7.7	Verlauf des Partikelnukleationsereignisses vom 18.09.2015.....	76
7.8	Durchschnittliche INP-Konzentration am Storm Peak während der gesamten Kampagne.....	77
7.9	Zeitreihe der INP-Konzentration am Storm Peak Laboratory (Diffusionskammer FRIDGE).....	77
7.10	INP-Konzentration in Abhängigkeit der Gesamtaerosolkonzentration und aktivierte Fraktion in Abhängigkeit des Anteils der Akkumulations-Mode Partikel.....	78
7.11	Zeitreihe der INP-Konzentration am Storm Peak Laboratory (FRIDGE droplet freezing device).....	80
7.12	INP-Konzentration von den Instrumenten FRIDGE droplet freezing device und CSU-IS.....	81
7.13	INP-Konzentration am Storm Peak Laboratory bei -25°C (Diffusionskammer (101% RH _w) und droplet freezing device).....	82
8.1	Cyprus Atmospheric Observatory.....	83
8.2	Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Niederschlagsmenge am CAO.....	85
8.3	Windverhältnisse am CAO.....	86
8.4	Tägliche Rückwärtstrajektorien am CAO für die Zeit vom 02.-26.04.2016 und Häufigkeit, mit der Trajektorien, die das CAO erreichten, eine Modelzelle (1°×1°) durchquerten.....	87
8.5	Blick vom CAO nach Nordosten an einem mineralstaubarmen Tag (12.04.2016) und an einem mineralstaubreichen Tag (09.04.2016).....	88
8.6	Anzahl- und Massen-Aerosolpartikelkonzentration am CAO.....	89

8.7	Größenspektren der Aerosolpartikel am CAO für einen normalen Tag (19.04.) und einen staubreichen Tag (09.04.).....	89
8.8	INP-Konzentration (FRIDGE droplet freezing device), PM10-PM2.5 Konzentration und Niederschlag.....	91
8.9	Korrelation von INP- und Partikelkonzentration (DLI) und durchschnittliche INAS density von mineralstaub-beeinflussten Proben vom CAO und tunesischem Bodenstaub.....	91
8.10	INP-Konzentration von den Instrumenten FRIDGE droplet freezing device, CSU-IS und TROPOS INDA.....	92
8.11	INP-Konzentrationen von mehreren Instrumenten.....	93
9.1	Mittlere INP-Konzentration (Diffusionskammer FRIDGE und FRIDGE droplet freezing device) für -25°C an den Stationen Jungfrauoch (JFJ), Storm Peak Laboratory (SPL) und Cyprus Atmospheric Observatory (CAO).....	96
9.2	Mittlere INP-Konzentration (Diffusionskammer FRIDGE) an den Stationen Storm Peak Laboratory (SPL), Cyprus Atmospheric Observatory (CAO) und Jungfrauoch (JFJ).....	96
9.3	Mittlere INP-Konzentration (FRIDGE droplet freezing device) an den Stationen Storm Peak Laboratory (SPL), Cyprus Atmospheric Observatory (CAO) und Jungfrauoch (JFJ).....	97
9.4	Streudiagramm von INP_I und INP_D aus den Feldmessungen am Storm Peak Laboratory (SPL) und Jungfrauoch (JFJ).....	98
9.5	Vergleich von beobachteten und prognostizierten INP_I -Konzentrationen.....	100

Tabellenverzeichnis

3.1	Angepasste Parameter für die Bildauswertung zur Registrierung gefrorener Tropfen	28
-----	-------------------------------------------------------------------------------------------	----

Anhang

A) Parametrisierung der Hintergrund-INP-Konzentration im FRIDGE droplet freezing device

Das Gefrierverhalten einer Probe Reinstwasser aus einer Aufbereitungsanlage (MembraPure Astacus), in das ein leerer Filter ohne zusätzliches Aerosol gegeben wurde, wurde im FRIDGE droplet freezing device für Tröpfchen mit einem Volumen von 0,5 μL bestimmt. Der Anteil gefrorener Tröpfchen $A_{T,g}$ als Funktion der Temperatur T wurde wie folgt parametrisiert:

$$\begin{aligned}
 T \geq -22,0^{\circ}\text{C}: & \quad A_{T,g} = 0 \\
 -22,0^{\circ}\text{C} > T \geq -27,5^{\circ}\text{C}: & \quad A_{T,g} = 0,3201 \cdot T^2 + 14,107 \cdot T + 155,54 \\
 -27,5^{\circ}\text{C} > T \geq -29,0^{\circ}\text{C}: & \quad A_{T,g} = 0,000004 \cdot \exp(-0,5333 \cdot T) \\
 -29,0^{\circ}\text{C} > T \geq -32,7^{\circ}\text{C}: & \quad A_{T,g} = -3,9454 \cdot T^2 - 264,01 \cdot T - 4317,9 \\
 -32,7^{\circ}\text{C} > T \geq -34,0^{\circ}\text{C}: & \quad A_{T,g} = -2,5487 \cdot T + 13,33 \\
 T > -34,0^{\circ}\text{C}: & \quad A_{T,g} = 1
 \end{aligned}$$

Bei -29°C gefrieren 20% der Tröpfchen aufgrund des Hintergrunds. Bei niedrigeren Temperaturen nimmt dieser Anteil rapide zu. In der vorliegenden Arbeit werden aus diesem Grund Ergebnisse bis zu einer Minimaltemperatur von -29°C präsentiert.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich in der Zeit für diese Arbeit unterstützt haben.

Zuerst danke ich Prof. Dr. Joachim Curtius und Dr. Heinz Bingemer für die Ermöglichung und Förderung dieser Arbeit. Insbesondere von der Teilnahme an zahlreichen internationalen Labor- und Feldkampagnen, Workshops und Konferenzen habe ich sehr profitiert. Sie tragen maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Prof. Dr. Martin Ebert danke ich für seine Tätigkeit als Zweitgutachter.

Großer Dank gilt Dr. Heinz Bingemer und Dr. Jann Schrod für die Unterstützung bei der Umsetzung meiner Ideen, für die permanenten Diskussionen, sei es über die Performance der Instrumente, die Bewertung und Interpretation der Ergebnisse oder bei der Planung neuer Projekte. Ohne die enge Zusammenarbeit und gemeinsame Entwicklung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ich danke Prof. Dr. Konrad Kandler, Prof. Dr. Martin Ebert und Lisa Schneider für ihre Analysen mit dem Elektronenmikroskop. Der Erkenntnisgewinn aus unserer Zusammenarbeit ist sehr wertvoll.

Ich danke allen Beteiligten des INUIT Projekts, den Organisatoren der Messkampagnen, stellvertretend Prof. Dr. Johannes Schneider, Prof. Dr. Daniel Cziczo, Dr. Paul DeMott, Dr. Naruki Hiranuma und Dr. Ottmar Möhler, sowie allen Teilnehmern für ihre tatkräftige Unterstützung und konstruktiven, kreativen Diskussionen vor Ort. Vielen Dank an Bojan Cvetkovic für die INP-Modellrechnungen.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern des IAU für die gute Atmosphäre und Zusammenarbeit im Institut. Besonders hervorheben möchte ich Susanne Stächelin und Birte Hülsen, die nicht nur viel Organisatorisches übernommen haben, sondern mit der Summer School 2016 und der INUIT-Konferenz 2018 auch zwei große Veranstaltungen auf die Beine gestellt haben. Ebenso danke ich Werner Haunold, Robert Sitals, Rainer Roßberg und Frank Malkemper mit seinem Werkstatt-Team, die für den Aufbau neuer Instrumente und die Umsetzung technischer Ideen

unerlässlich waren. Gleichmaßen danke ich allen studentischen HiWis, die viel Zeit und Geduld aufgebracht haben und im Labor schier unzählige Proben für diese und weitere Arbeiten gemessen haben. Zudem danke ich Marius Hauck für die angenehme Atmosphäre im gemeinsamen Büro und den Ventilator an heißen Sommertagen.

Herzlichen Dank natürlich auch meiner Familie und allen Freunden, die mich jederzeit unterstützt und motiviert haben.