

Eisnukleierende Aerosole in der Atmosphäre

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

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

von Herr Dipl.-Met.

Jann Erik Schrod

aus

Hanau

Frankfurt (2017)
(D30)

vom Fachbereich 11 Geowissenschaften / Geographie der

Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Peter Lindner

Gutachter: Prof. Dr. Joachim Curtius
Prof. Dr. Martin Ebert

Datum der Disputation:

“ It’s the questions we can’t answer that teach us the most. They teach us how to think. If you give a man an answer, all he gains is a little fact. But give him a question and he’ll look for his own answers. ”

– PATRICK ROTHFUSS,
THE WISE MAN’S FEAR

Zusammenfassung

Eiskeime (ice nucleating particles: INP) sind Aerosolpartikel, die das Entstehen von Eiskristallen in der Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 0 bis -37°C ermöglichen, indem sie die zur Ausbildung der Eisphase nötige Energie gegenüber einem reinen Wassersystem stark herabsetzen. Dabei sind aktive Stellen auf der Oberfläche dieser Partikel für die erste Nukleation von Eis verantwortlich. In der Folge können die Eiskristalle zulasten von verdunstenden Wasserdampfmolekülen und Wassertröpfchen weiter anwachsen. Über Eismultiplikationsprozesse zersplittern und vervielfältigen sich die Eiskristalle und wachsen über Bereifung schließlich zu einer kritischen Größe heran, wodurch sie als Niederschlag zu Boden fallen können. Auch wenn der Anteil der zur heterogenen Eiskristallnukleation fähigen Aerosole vergleichsweise gering ist, spielen INP eine entscheidende Rolle für die Entwicklung von Niederschlag und nehmen Einfluss auf Strahlungsprozesse, indem sie auf die Phase der Wolken und damit auf deren Strahlungseigenschaften einwirken. Viele Fragen im Forschungsgebiet der heterogenen Eiskristallnukleation sind jedoch weiterhin nicht hinreichend genau geklärt. Ohne eine verbesserte Kenntnis von Konzentrationen, geographischer und vertikaler Verteilung, sowie zeitlicher Variation, Quellen und Natur von INP, sind noch vorhandene Wissenslücken im Strahlungsantrieb durch Wechselwirkungen von Aerosolen und Wolken nur zu einem gewissen Grad zu reduzieren. Dies ist wiederum nötig, um aktuelle Beobachtungsdaten der sich erwärmenden Atmosphäre besser verstehen und die zukünftigen Änderungen des Klimas sicherer vorhersagen zu können.

In dieser Arbeit wird die isostatische Vakuumdiffusionskammer FRIDGE (FRankfurt Ice nucleation Deposition freezinG Experiment) verwendet, um die atmosphärische INP-Konzentrationen zu bestimmen. Aerosolpartikel werden dabei in einem ersten Schritt aufgeladen und auf einem Silicium-Probenträger

elektrostatisch niedergeschlagen. Die Effizienz des Sammelprozesses, also der Anteil der Partikel die tatsächlich auf dem Si-Substrat abgeschieden werden, wurde mittels zweier unabhängiger Methoden auf etwa 60 % bestimmt. In einem zweiten Mess-Schritt werden die Proben in FRIDGE typischen Bedingungen von Mischphasenwolken ausgesetzt, wodurch Eiskristalle an den INP aktiviert werden und im Verlauf einer Messung anwachsen. Eine CCD-Kamera beobachtet die durch das Eiswachstum entstehenden Helligkeitsänderungen auf dem dunklen Probensubstrat. Die Kriterien, wann ein Objekt als Eiskristall identifiziert und gezählt wird, mussten im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt werden. In der zu Beginn der Arbeit vorgefundenen Einstellung hatte bereits eine sehr geringe Helligkeitsänderung, wie sie durch das hygroskopische Wachstum von Aerosolpartikeln hervorgerufen wird, zu Signalen geführt, die fälschlicherweise als Eiskristalle gezählt wurden.

Das re-evaluierte Messverfahren von FRIDGE wurde im Zuge des Fifth International Workshop on Ice Nucleation part 2 (FIN-02) in einem groß angelegten Laborexperiment an der AIDA Wolkenkammer mit zahlreichen anderen INP-Zählern aus der ganzen Welt verglichen. Für den Großteil der Messungen der untersuchten Modell-Aerosoltypen konnte eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den anderen Instrumenten erzielt werden.

In einer einmonatigen Feldmesskampagne im östlichen Mittelmeerraum konnten die ersten INP-Messungen an Bord eines unbemannten Flugzeugs durchgeführt werden. Während der Kampagne auf Zypern wurden mehrere Fälle von transportiertem Saharastaub beprobt, in denen die INP-Konzentration maßgeblich erhöht war. Lidar-Beobachtungen und ein Staubtransportmodell zeigten, dass sich das Maximum der Staubschichten zumeist in etwa 2–4 Kilometern Höhe befand. In der Höhe wurden INP-Konzentrationen gefunden, die im Mittel um einen Faktor 10 größer waren als auf Bodenniveau. Es wird gefolgert, dass INP-Messungen am Boden möglicherweise nur begrenzte Aussagekraft über die Situation nahe der Wolkenbildung besitzen.

Im Rahmen des EU geförderten BACCHUS-Projekts wurden zwischen August 2014 und Januar 2017 (mit Unterbrechungen) regelmäßig alle 1–2 Tage Proben an drei Reinluftstationen gesammelt (insgesamt über 900). Das INP-Messnetz mit einer geographischen Ausdehnung von der Arktis zum Äquator bestand aus Stationen in Spitzbergen, Martinique und im Amazonas. Die Mess-

station im brasilianischen Regenwald ist durch wechselnde Bedingungen von sauberer Regen- und verunreinigter Trockenzeit charakterisiert. In der Trockenzeit steigen die Partikelkonzentrationen durch starke Belastung aus Biomassenverbrennung um eine Größenordnung an; eine gleichzeitige Zunahme der INP-Konzentrationen konnte jedoch nicht beobachtet werden. Daraus kann vermutet werden, dass Partikel aus Feueremissionen keine ausgezeichneten Fähigkeiten zur Eiskernbildung aufweisen. Die INP-Konzentrationen in der Karibik konnten mit dem Jahresgang von transportiertem Saharastaub in Verbindung gebracht werden. In der Arktis wurden die niedrigsten INP-Konzentrationen der drei Stationen beobachtet. Zum Zeitpunkt des Erstellens dieser Arbeit können die determinierenden Einflussfaktoren, sowie der anthropogene Einfluss zur Zeit des arktischen Dunstes noch nicht abschließend geklärt werden.

Abstract

Ice nucleating particles (INPs) are aerosol particles that enable the emergence of ice crystals in the atmosphere at temperatures between 0°C and -37°C by significantly lowering the energy barrier that exists for spontaneous nucleation of water molecules. Active sites on the surface of these particles are responsible for the first nucleation of ice. The now formed ice crystals start to grow at the expense of water molecules and droplets. The ice crystals splinter and multiply, then grow further by riming to a critical size at which they start get relevant for precipitation processes. Although the fraction of aerosol particles able to nucleate ice is relatively small, INPs play an important role for the development of precipitation and influence the radiation budget by affecting the phase of the cloud. However, many questions in the topic of ice nucleation are not yet solved to a satisfying degree. As long as the knowledge of concentrations, geographical and vertical distribution, temporal variation, sources and nature of INPs will not improve, it is unlikely that the existing gaps in understanding the radiative forcings of aerosol-cloud interactions will reduce significantly. In turn, this is needed to better understand observations of the warming atmosphere and predict future climate changes more accurately.

The isostatic vacuum diffusion chamber FRIDGE (FRankfurt Ice nucleation Deposition freezinG Experiment) was used in this thesis to measure INP concentrations. In a first step aerosol particles are electrostatically precipitated onto a silicon disc. The efficiency of this sampling process (the fraction of particles that are actually sampled on the substrate) was determined by two independent methods to be about 60%. In a second measurement step the samples are exposed to typical conditions of mixed-phase clouds within FRIDGE. During a measurement ice crystals activate on the INPs and start to grow. Changes in brightness associated with the emerging ice crystals on

the dark substrate are observed by a CCD camera. The criteria, which determine if an object is counted as an ice crystal, had to be changed during this thesis. According to the settings from the beginning of this work even little changes in brightness due to the hygroscopic growth of water droplets were enough to cause an erroneous count of a supposedly ice crystal.

The re-evaluated FRIDGE instrument was compared to many other INP counters from all over the world in a large-scale laboratory experiment at the AIDA cloud chamber during the Fifth International Workshop on Ice Nucleation part 2 (FIN-02). A reasonable agreement with the other instruments could be achieved for most measurements of the various aerosol types.

The first INP measurements on board of an unmanned aerial vehicle could be performed during a one-month field campaign in the Eastern Mediterranean. The transport of Saharan dust was observed on several occasions during the Cyprus campaign, influencing the INP concentrations substantially. Measurements by lidar and a dust transport model revealed that the densest layer of the dust was usually found at 2–4 km altitude. INP concentrations in elevated plumes were found to be a factor of 10 higher in average than the ground based measurements. It is concluded that INP measurements at ground level may only be of limited significance for the situation at the level cloud formation.

As part of the EU project BACCHUS more than 900 FRIDGE samples were collected routinely every one or two days at three remote stations between August 2014 and January 2017 (with interruptions). The stations of the INP network were located at Svalbard, Martinique and the Amazon, covering a global geographic scale. The station in the Brazilian rainforest is characterized by changing conditions of the clean wet season and the polluted dry season. In the dry season particle concentrations rise one order of magnitude due to a strong increase of biomass burning. However, a simultaneous increase of INP concentrations could not be observed, suggesting that particles of fire emissions are not particularly ice active. The INP concentration in the Caribbean could be associated with the seasonal pattern of transported Saharan dust. The lowest INP concentrations of the three stations were found in the Arctic. The factors controlling the INP concentration, as well as the possible influence of the anthropogenic arctic haze, could not be resolved conclusively at the time this thesis was written.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	3
1.2	Theoretischer Hintergrund	9
1.2.1	Ice Nucleating Particles (INP)	9
1.2.2	Aktueller Forschungsstand	14
1.2.2.1	Mineralstaub	14
1.2.2.2	Biologische Nano-Fragmente an Mineralstaub	19
1.2.2.3	Biologische Partikel	19
1.2.2.4	Marine Aerosole	21
1.3	Messtechnik	25
1.3.1	Reinigung der Probenträger	25
1.3.2	PEAC	26
1.3.3	FRIDGE	27
1.3.3.1	Depositions- und Kondensationsgefrieren	27
1.3.3.2	Cold-Stage Tröpfchengefrieren	30
1.3.3.3	Re-Evaluierung	31
1.4	Aufbau dieser Arbeit	32
2	Re-evaluating the Frankfurt isothermal static diffusion chamber for ice nucleation	35
2.1	Introduction	39
2.2	Automated and remotely controlled multiple-sampling unit	40
2.3	Image analysis	41
2.4	Particle losses	44
2.5	Experimental repeatability and analysis uncertainty	45
2.5.1	The effects of wafer transport and storage	46

2.6	Re-evaluating FRIDGE using Saharan dust as a test case	47
2.7	Conclusions	48
3	Overview of results from the Fifth International Workshop on Ice Nucleation part 2 (FIN-02): Laboratory intercomparisons of ice nucleation measurements	51
4	Ice nucleating particles over the Eastern Mediterranean measured by unmanned aircraft systems	61
4.1	Introduction	65
4.2	Methods	67
4.2.1	Site description and campaign setup	67
4.2.2	Meteorological conditions	67
4.2.3	Unmanned aircraft systems	69
4.2.4	Measurements of ice nucleating particles: FRIDGE	70
4.2.5	Electron microscopy	71
4.2.6	Measurements of aerosol number concentrations: Met One OPC	72
4.2.7	Lidar	72
4.2.8	Dust transport model DREAM	73
4.3	Results and Discussion	73
4.3.1	Mineral dust particles	73
4.3.2	Ice nucleating particles	74
4.3.2.1	Parameterizations	75
4.3.2.2	Ice active fraction and active site density	76
4.3.3	Case study: major dust event of 9 April	77
4.3.4	Electron microscopy of aerosol particles	79
4.4	Summary and conclusions	80
5	Die INP-Konzentration an Reinluftstationen	85
5.1	Das BACCHUS Projekt	87
5.1.1	Struktur des Projekts	87
5.1.2	Ziele des Projekts	88
5.1.3	Messkonzept von BACCHUS und die Rolle von FRIDGE	90
5.1.4	Gesellschaftliche Bedeutung	91

5.2	Messstationen	92
5.2.1	Amazonian Tall Tower Observatory (ATTO)	92
5.2.2	Observatoire Volcanologique et Sismologique de la Martinique	97
5.2.3	The Zeppelin Observatory	103
5.3	Vorindustrielle Aerosole: Gibt es überhaupt noch unberührte natürliche Regionen auf der Erde?	114
5.4	Ergebnisse der Langzeitmessungen	121
5.4.1	Amazonas (AZ)	125
5.4.2	Martinique (MQ)	130
5.4.3	Spitzbergen (SB)	137
5.5	Schlussfolgerungen	140
6	Fazit	143
6.1	Fazit	145
6.2	Conclusions	149
	Literaturverzeichnis	176
	Abbildungsverzeichnis	180
	Tabellenverzeichnis	181
	Abkürzungsverzeichnis	186
A	Weiterführende Informationen	187
A.1	Supplement: Re-Evaluating FRIDGE	189
A.2	Supplement: INP measurements by UASs	201
B	Datenbasis	211
C	Erklärung	215
D	Lebenslauf	219

1

Einleitung





1.1 Motivation

Ohne Wolken wäre Leben auf der Erde nur schwer vorstellbar. Jegliche Form von Niederschlag, welche einen unerlässlichen Austauschprozess im Wasserkreislauf der Erde darstellt, wird in Wolken gebildet. Obwohl die gesamte Atmosphäre nur circa 0,001% des verfügbaren Wassers der Erde enthält (Seinfeld u. Pandis, 2006), spendet der Niederschlag, der aus der Atmosphäre zum Boden fällt, die nötige Versorgung von Süßwasser für Mensch und Tier- und Pflanzenwelt. Zudem reinigt der Niederschlag die Atmosphäre, indem er Spurenstoffe und Aerosole auswäscht. Jedoch regnet nicht jede Wolke aus. Im Mittel verbleibt ein Wasserdampfmolekül, vom Verdunsten bis zum Ausregnen, 9 Tage in der Atmosphäre, sodass der gesamte Wasserdampf der Atmosphäre in etwa 40 mal pro Jahr umgesetzt wird (Berrie u. a., 2009). Neben dem Einfluss von Wolken auf den Wasserhaushalt und -Kreislauf, sowie das Wetter, sind Wolken auch in erheblichen Maß für den Strahlungshaushalt der Erde und das Klima relevant. Die mittlere Albedo der Erde beträgt ca. 30%, ohne Wolken wäre die Reflexionsfähigkeit für die solare Einstrahlung jedoch nur bei 10%. Die weißen Wolken sind allgegenwärtig und prägen das Bild des sonst blauen Planeten (Abb. 1.1).

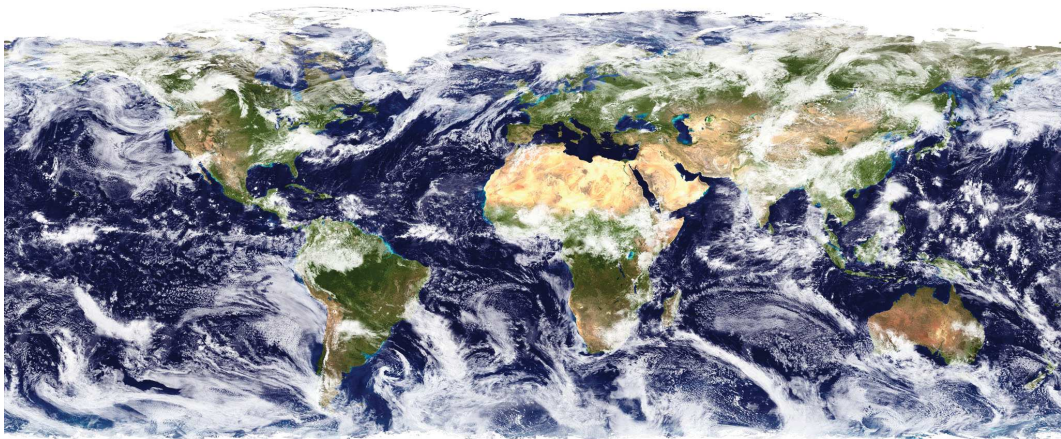


Abbildung 1.1: Das bis heute detailreichste Echtfarben-Bild, das die gesamte Erde abbildet. Wolken prägen das Erscheinen der Erde. Daten stammen von satellitenbasierten Beobachtungen mit MODIS (Visible Earth, NASA, 2002).



Im globalen jährlichen Mittel bedecken Wolken 67% der Erdoberfläche und zu keinem Zeitpunkt sinkt der globale Bedeckungsgrad tagsüber auf weniger als 65%. Dies geht aus einer Studie von King u. a. (2013) hervor, bei der 12 Jahre kontinuierliche Satellitenbeobachtungen mit MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) ausgewertet wurden. Landflächen sind im Mittel zu 55% bedeckt, wobei hier ein beachtlicher saisonaler Kreislauf vorliegt; über den Ozeanen sind es etwa 72%.

Wolken können nur entstehen, wenn Aerosolpartikel (Abb. 1.2) als heterogene Kondensationskeime vorhanden sind. Hierdurch wird die Energiebarriere herabgesetzt, die für die spontane Nukleation von Wassermolekülen existiert. Wäre diese zusätzliche Oberfläche der Aerosole nicht gegeben, würde Wasserdampf erst bei Übersättigungen von einigen hundert Prozent zu flüssigen Wolkentröpfchen auskondensieren, welche in der Atmosphäre nicht vorkommen.

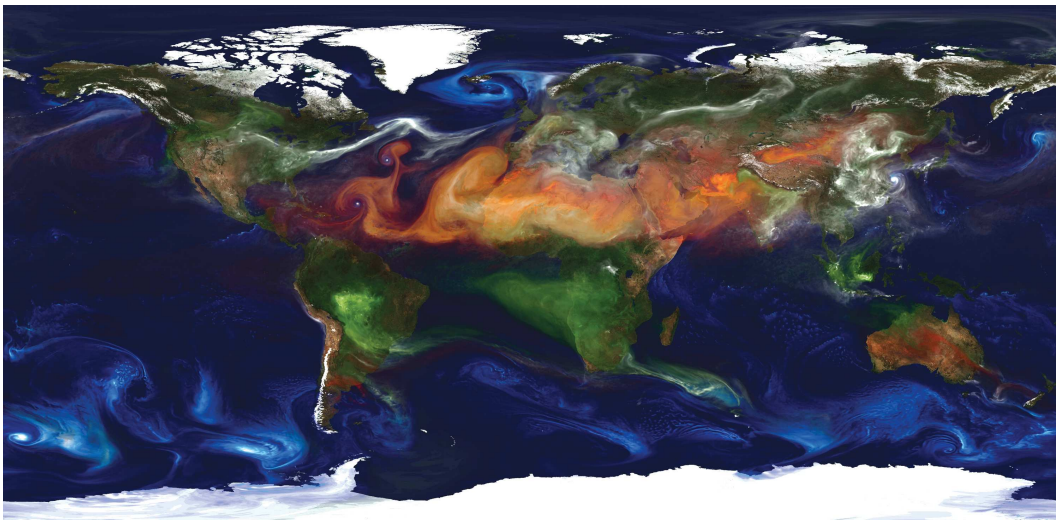


Abbildung 1.2: Hochauflösendes globales atmosphärisches Modell von Aerosolen. Rot: Staub, blau: Seesalz, grün: Rauch von Waldbränden, weiß: Sulfatpartikel von Vulkanen und Verbrennungsemissionen (William Putman, NASA, Goddard Earth Observing System Model, 2012).

INP (Ice Nucleating Particles, englisch für: eiskleierende Partikel, Eiskeime) können in diesem Zusammenhang als niedrig Temperatur-Variante von CCN (Cloud Condensation Nuclei, englisch für: Wolkenskondensationskeime) verstanden werden. Analog zu CCN agieren INP als Oberfläche, an der sich Eis



anlagern kann, wodurch das Entstehen und Wachstum von makroskopischen Eiskristallen in der Atmosphäre begünstigt wird. Obwohl nur vergleichsweise wenige INP in der Atmosphäre vorhanden sind (1 von 1.000 bis weniger als 1 von 1.000.000 Partikeln), sind sie von essentieller Bedeutung für die Entwicklung von Eis in Wolken. Ohne ihre Existenz würde die Eisphase in Wolken ausschließlich unterhalb von -37°C durch den Prozess der homogenen Eisnukleation entstehen. In der Anwesenheit von INP kann Wasser jedoch schon bei deutlich höheren Temperaturen durch die heterogene Eisnukleation gefrieren. Mülmenstädt u. a. (2015) fanden, dass Niederschlag insbesondere über kontinentalen Regionen und den Ozeanen der mittleren Breiten wesentlich über die Eisphase produziert wird (Abb. 1.3).

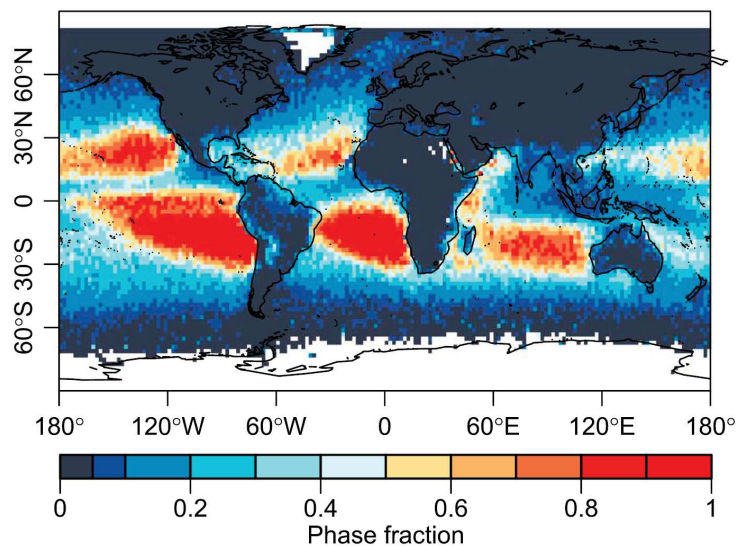


Abbildung 1.3: Mittlerer Anteil von Wolken aus den Jahren 2006–2011, die über die flüssige Phase ausgegnet sind. Blaue Flächen zeigen Regionen an, bei denen Regen nur zu geringem Anteil über die flüssige Phase produziert wurde (stattdessen: Eisphase, gemischte Phase) (Mülmenstädt u. a., 2015).

Allerdings sind viele Bereiche der heterogenen Eisnukleation noch nicht zu einem befriedigendem Maß erforscht: sowohl Konzentrationen, geographische und vertikale Verteilung, sowie saisonale und interannuelle Variationen der INP, als auch deren Natur, Quellen und Eigenschaften (wie Morphologie oder chemische Zusammensetzung) sind zu großen Teilen weiterhin unbekannt. Welche physikalischen und chemischen Eigenschaften die Eisbildung an der Oberfläche von Aerosolpartikeln begünstigen, bleibt zudem immer noch ein Gebiet



intensiver Forschung. Auch die zeitliche und geographische Abdeckung durch weltweite Beobachtungen ist derzeit noch relativ gering. Viele Regionen der Erde (und sogar ganze Kontinente und Ozeane) werden nur äußerst lückenhaft mit Messdaten abgedeckt (Abb. 1.4).

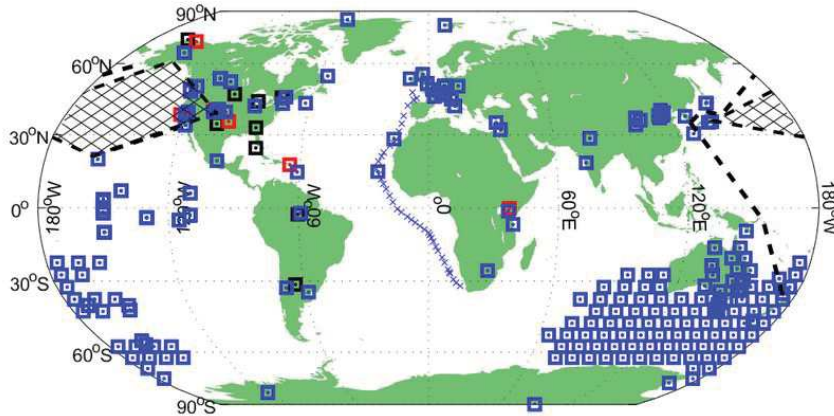


Abbildung 1.4: Verfügbare Datensätze von INP Konzentrationen aus der BACCHUS INP Datenbank (Atkinson, BACCHUS, 2017).

Es ist also nicht verwunderlich, wenn in Kapitel 7 der Arbeitsgruppe I des IPCC Berichts (Boucher u. a., 2013) davon gesprochen wird, dass „unser geringes Verständnis der Klimatologie und des Lebenszyklus der Aerosolpartikel, die als INP fungieren können, (jegliche) Versuche erschweren, beurteilen (zu können), was eine anthropogene Störung auf die INP Population darstellt, geschweige denn welchen Effekt eine solche Störung haben könnte“. Auch aufgrund dieser Wissenslücken sind die Abschätzungen des Strahlungsantriebes durch die „Beeinflussung von Wolken durch Aerosole“ im Assessment Report 5 des IPCC (2014) mit der größten Unsicherheit aller Kategorien versehen (Abb. 1.5a). Trotz intensiviertem wissenschaftlichem Interesse konnte der genaue Strahlungsantrieb durch Wechselwirkungen von Aerosolen und Wolken über die letzten 25 Jahre nicht wesentlich präzisiert werden (Abb. 1.5b).

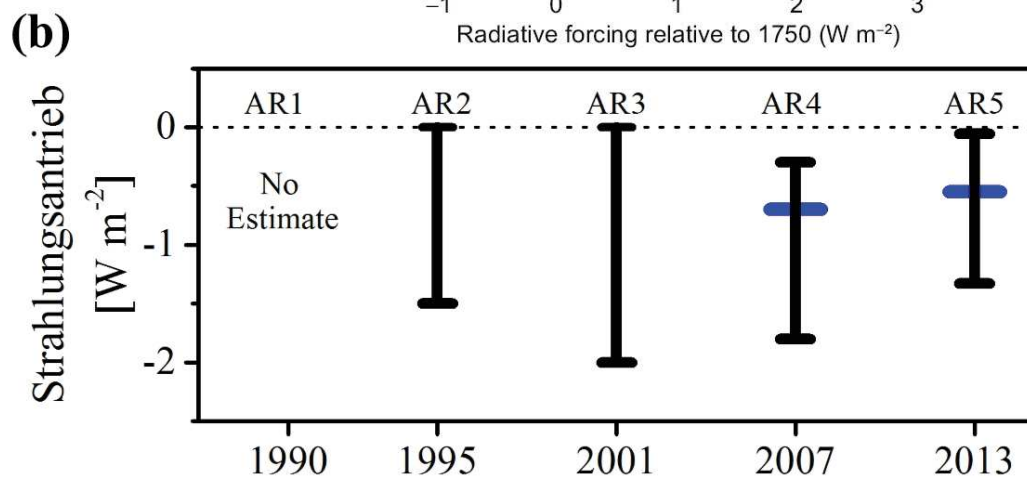
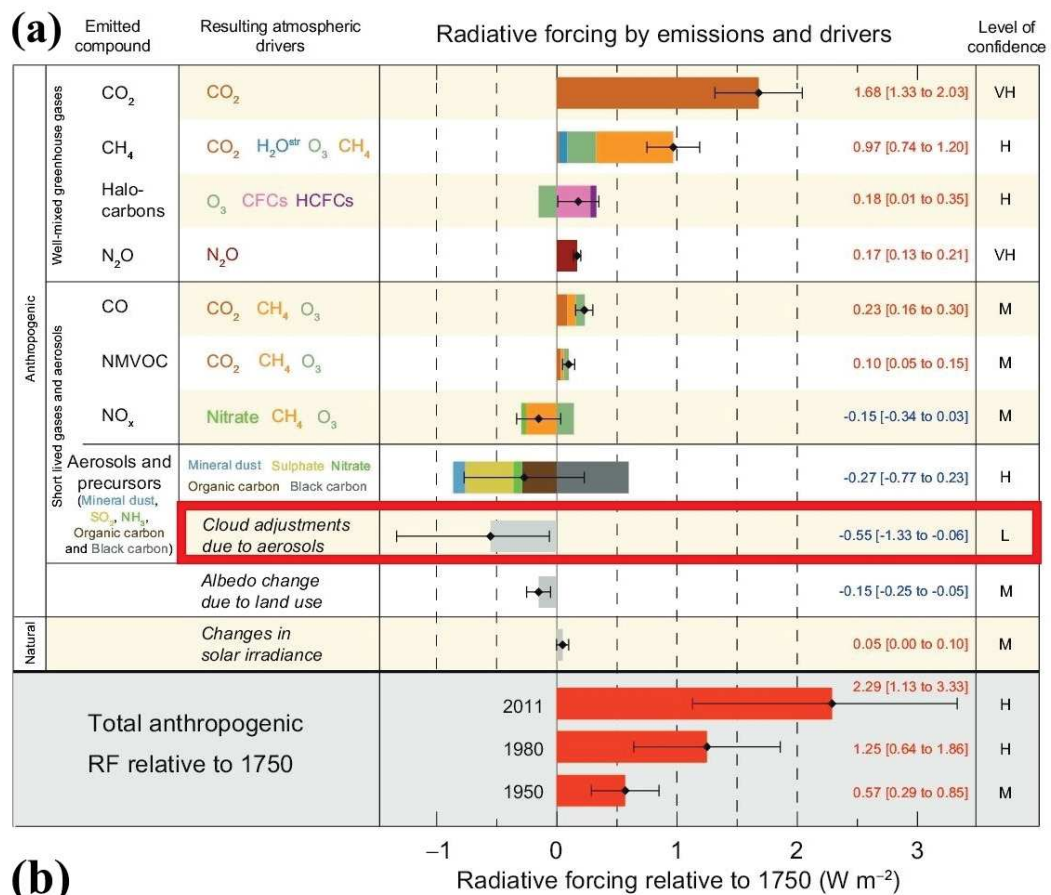


Abbildung 1.5: (a): Strahlungsantrieb relativ zu 1750 für alle relevanten anthropogenen und natürlichen Einflussfaktoren mit zugehörigen Unsicherheiten (IPCC, 2014). Rot hervorgehoben sind die Wechselwirkungen zwischen Aerosolen und Wolken. (b): Angabe des Strahlungsantriebes ebendieses Effekts in den einzelnen Assessment Reports des IPCC. Im vierten Report konnte erstmals ein wahrscheinlichster Wert (blau) angegeben werden.



Um die aktuellen Beobachtungsdaten der voranschreitenden Klimaerwärmung besser verstehen zu können (Abb. 1.6a, b), und die zukünftigen Klimaänderungen sicherer vorherzusagen (Abb. 1.6c), ist es notwendig, die strahlungsrelevanten Wechselwirkungen zwischen Aerosolen und Wolken konkreter als derzeit zu beziffern. Daraus kann im Anschluss gelernt werden, zu welchem Teil die beobachtete Erwärmung bereits durch kühlende aerosolinduzierte Effekte ausbalanciert wurde.

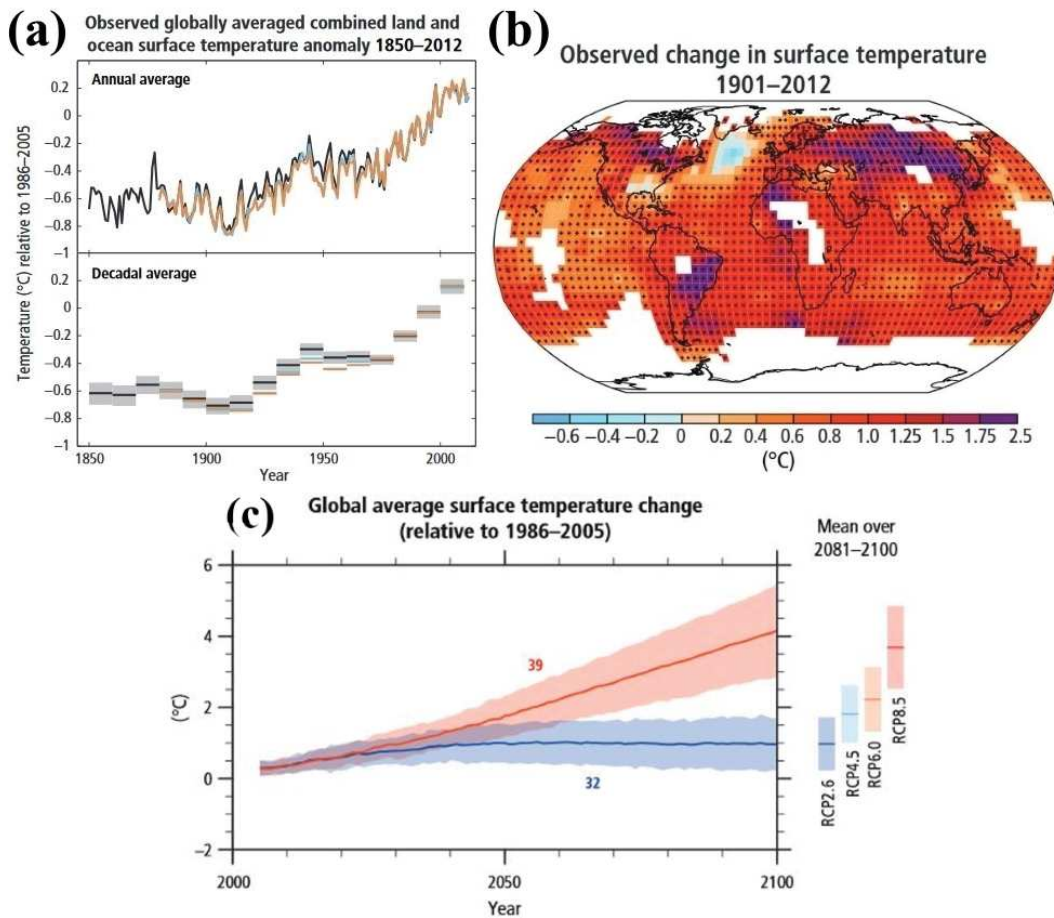


Abbildung 1.6: (a): Beobachtete globale Anomalie der Oberflächentemperatur relativ zur Referenzperiode 1986 bis 2005 als jährlicher Mittelwert (oben) und als Dekadenmittelwert (unten, Unsicherheit graue Schattierung). (b): Farbkoodierte Karte der beobachteten Temperaturänderung von 1901 zu 2012. + Zeichen zeigen an, wenn die Daten auf ein 10%-Level signifikant sind. (c): Multi-Model Simulationen der zu erwartenden Temperaturänderungen von 2006 bis 2100 relativ zur genannten Referenzperiode für die Szenarien RCP2.6 und RCP8.5. Unsicherheiten sind durch Schattierungen angegeben (IPCC, 2014).



1.2 Theoretischer Hintergrund

1.2.1 Ice Nucleating Particles (INP)

Wolken im Temperaturbereich zwischen 0 und -37°C werden als Mischphasenwolken bezeichnet, da diese gleichzeitig Wasser in der flüssigen (unterkühlte Wassertropfen) und in der festen Phase (Eiskristalle) enthalten können. Jedoch genügen bereits einige wenige Partikel, die in der Lage sind, an ihrer Oberfläche Eiskristalle anwachsen zu lassen (INP), um einen Großteil des Wassers zur Eisphase hin zu verschieben. Denn unterkühlte Wassertropfen können nicht in einem stabilen Gleichgewicht mit Eiskristallen koexistieren (Seinfeld u. Pandis, 2006). In der Eisphase hat Wasser höhere molekulare Bindungskräfte, wodurch im Vergleich zur flüssigen Phase bereits bei einem geringeren Wasserdampfpartialdruck eine Sättigung der Gasphase eintritt. Die Folge ist, dass Eiskristalle zulasten von verdunstenden Wassertröpfchen und Wasserdampf aus der Umgebungsluft immer weiter anwachsen können, solange eine Übersättigung über der Eisphase vorliegt. Dieser Effekt ist als Wegener-Bergeron-Findeisen-Prozess bekannt (nach Wegener (1911); Bergeron (1933); Findeisen (1938)). Abbildung 1.7 zeigt den mikroskopischen Ablauf des Wegener-Bergeron-Findeisen-Prozesses in einer übersättigten Umgebung, wie er in FRIDGE beobachtet werden konnte. Ein einziger Eiskristall reicht aus, um tausende Wassertröpfchen innerhalb von Sekundenbruchteilen verdampfen zu lassen. In der Atmosphäre zersplintern und vervielfältigen sich diese Eiskristalle und wachsen durch Bereifung weiter an, bis sie groß genug sind, um als Regen, Graupel oder Schnee zum Erdboden zu fallen.

Der folgenden Abschnitt folgt den Definitionen, die von Vali u. a. (2015) und Teilen der Forschungscommunity in dem ACP Artikel *Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology* und seiner Diskussionsfassung eingeführt wurden. Die heterogene Eiskernung bezeichnet demnach den Prozess, bei dem die ersten Elemente einer thermodynamisch stabilen Eisphase in der Gegenwart einer Fremdschubstanz auftreten. In diesem Zusammenhang ist ein INP als das Aerosolpartikel zu verstehen, das für die Initialisierung der heterogenen Eiskernung verantwortlich ist. Hierfür werden geringere Übersättigungen bzw. weniger kalte Temperaturen benötigt, als es für den Fall der

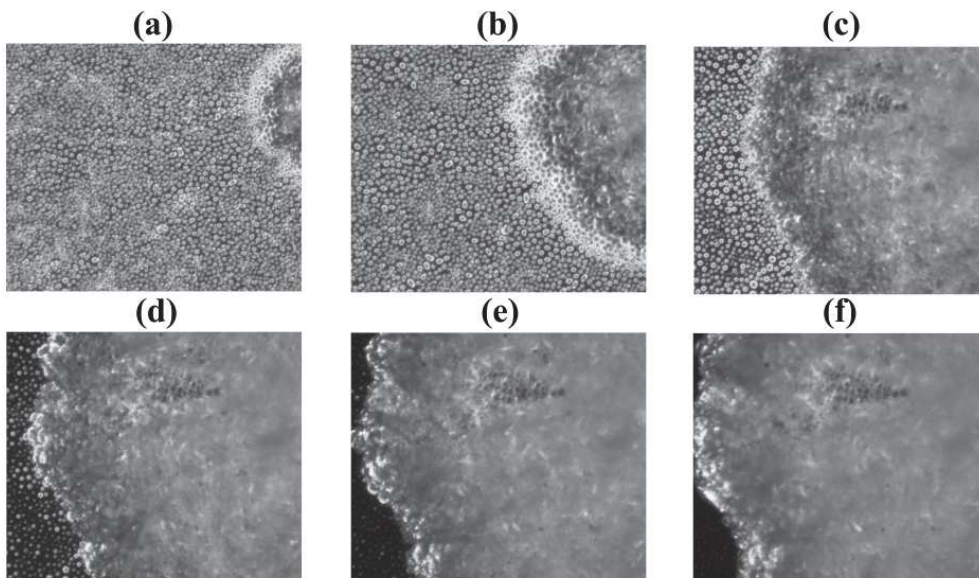


Abbildung 1.7: Hochauflösende Aufnahme mit FRIDGE-Zoom-Optik einer Probe im wasserübersättigten Regime. Kurz nach Einlassen des Wasserdampfes bilden sich viele kleine Wassertröpfchen und ein einzelner Eiskristall (a, oben rechts). In der zeitlichen Abfolge wächst der Eiskristall rasch an und die flüssigen Tröpfchen verdunsten (b bis f). Bildhorizontale: einige hundert μm , zeitlicher Abstand pro Bild: wenige hundert ms.

homogenen Eiskernung der Fall wäre. Desweiteren kann zwischen verschiedenen Gefriermoden unterschieden werden:

- **Depositionsnukleation:** Die Eiskernung findet durch Resublimation am INP direkt aus der übersättigten Gasphase statt, ohne dass sich dabei zuvor ein flüssiges Tröpfchen gebildet hat. Jedoch ist es in der Praxis schwer festzustellen, ob der Prozess in der Realität auch tatsächlich auf der mikroskopischen Ebene so abläuft. Marcolli (2014) stellte die These auf, dass Depositionsgefrieren möglicherweise vielmehr eine Art von Kondensationsgefrieren ist, bei dem sich flüssiges Wasser zuerst durch Kapillareffekte in Poren und Hohlräumen eines Aerosols bildet, anschließend durchfriert und lediglich das Wachstum durch Deposition aus der Gasphase weiter gespeist wird.
- **Gefrierende Nukleation:** Eiskernung innerhalb eines unterkühlten Wassertröpfchens unter Beteiligung eines INP.



- Immersionsgefrieren: Die Eiskernung wird direkt durch ein INP initiiert, das in einem flüssigen Tröpfchen eingeschlossen ist.
- Kontaktgefrieren: Hierbei wird die Eiskernung in dem Moment gestartet, wenn das INP mit dem unterkühlten Tröpfchen in Kontakt kommt.
- Kondensationsgefrieren: Bei diesem Mechanismus gefriert ein unterkühltes Wolkentröpfchen in direkter Folge seiner Aktivierung durch ein CCN. Praktisch und auch theoretisch ist dieser Prozess nur äußerst schwierig vom Immersionsgefrieren abzugrenzen.

Aus den meisten Studien geht hervor, dass Wassersättigung eine signifikante Eisformation in niedrigen und mittelhohen Wolken fördert oder gar dafür notwendig ist, weswegen Kontakt- und Immersionsgefrieren als wichtigste Mechanismen angesehen werden (Murray u. a., 2012). Abbildung 1.8a zeigt die verschiedenen Gefriermoden schematisch in einem Temperatur-Feuchte-Diagramm. In der zugehörigen Nachbarabbildung 1.8b sind die Onset-Nukleationsbedingungen von weit über 100 Studien aus den Jahren zwischen 1949 bis 2012 eingetragen (Hoose u. Möhler, 2012).

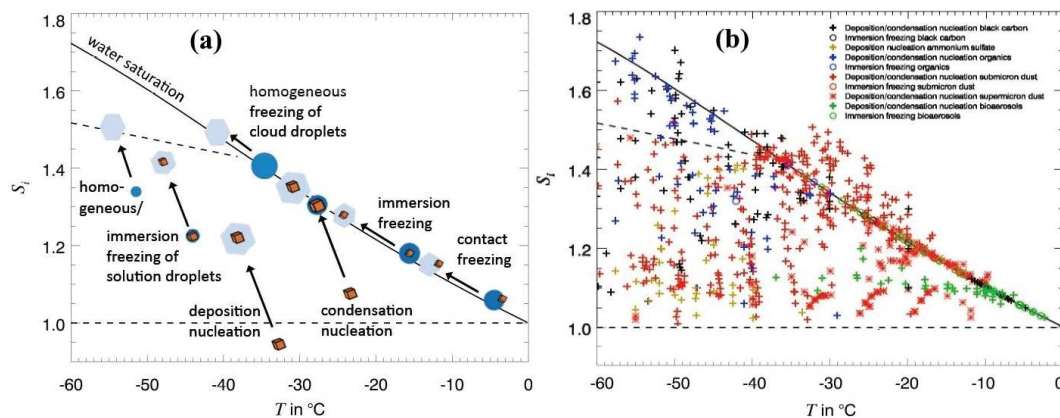


Abbildung 1.8: (a): Schematische Darstellung der verschiedenen Gefriermoden im T-S-Diagramm. (b): Zusammentragung INP-Messungen zahlreicher Studien (Hoose u. Möhler, 2012).



Dieser vor allem früher häufig verwendete Parameter gibt die wärmste Temperatur bzw. niedrigste Sättigung an, bei der eine bestimmte (uneinheitlich definierte) Menge an Eisbildung festgestellt werden konnte. Messdaten unterscheiden sich nicht nur in der untersuchten Aerosolspezies, sondern auch in der Gefriermode, den Aktivierungsbedingungen, sowie dem eingesetzten Messverfahren, bis hin zu den betrachteten Aerosolgrößenverteilung oder Probenvorbereitung. Offensichtlich erschwert diese Unterschiedlichkeit der Datengrundlage es enorm, Messungen miteinander zu vergleichen oder gar allgemein gültige Aussagen tätigen zu können.

Entsprechend variieren die beobachteten INP Anzahl-Konzentrationen sehr beachtlich (Abb. 1.9). DeMott u. a. (2003a) finden zum Beispiel typische INP Konzentrationen von $< 10 \text{ L}^{-1}$ in Luftmassen der freien Troposphäre. Inmitten einer Staubschicht beobachten DeMott u. a. (2003b) jedoch Konzentrationen die sogar 1000 L^{-1} übersteigen können. Abbildung 1.9a zeigt das breite Spektrum von zu erwarteten INP Konzentrationen, die DeMott u. a. (2010) aus CFDC Messungen vieler Kampagnen zusammengetragen haben. Normiert man nun die INP Anzahlkonzentration mit der Anzahl der Aerosole von großem Durchmesser ($> 0,5 \mu\text{m}$), so verringert sich die Streuung der beobachteten Messdaten gewaltig. DeMott u. a. (2010) (und später DeMott u. a. (2015)) führten entsprechend eine Parametrisierung ein, die neben der Aktivierungstemperatur ausschließlich von diesem Parameter abhängig ist. Partikel mit großen Durchmessern haben aufgrund des quadratischen Zusammenhangs ($A \propto d^2$) eine deutlich höhere Oberfläche und somit eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass sich irgendwo an dieser Oberfläche eine aktive Stelle (englisch: active site) befinden kann, an der die erste Eisbildung stattfindet. Aber auch wenn das Prinzip der *active site density* (n_s), also der Anzahl an INP pro Gesamtaerosoloberfläche, betrachtet wird, zeigen sich je nach untersuchter Aerosolspezies große Schwankungen in der Eisaktivität (Abb. 1.9b). Selbst wenn Aerosol des selben Materials untersucht wird, können Unterschiede von einigen Größenordnungen auftreten (Hiranuma u. a. (2015a), Abb. 1.9c). In dieser Studie untersuchten Hiranuma u. a. (2015a) die Mineralstaubkomponente Illit NX mit insgesamt 17 verschiedenen Messinstrumenten. Die beobachteten Differenzen verdeutlichen, dass sowohl die Probenvorbereitung, als auch die Messmethode an sich großen Einfluss auf die Ergebnisse hat.

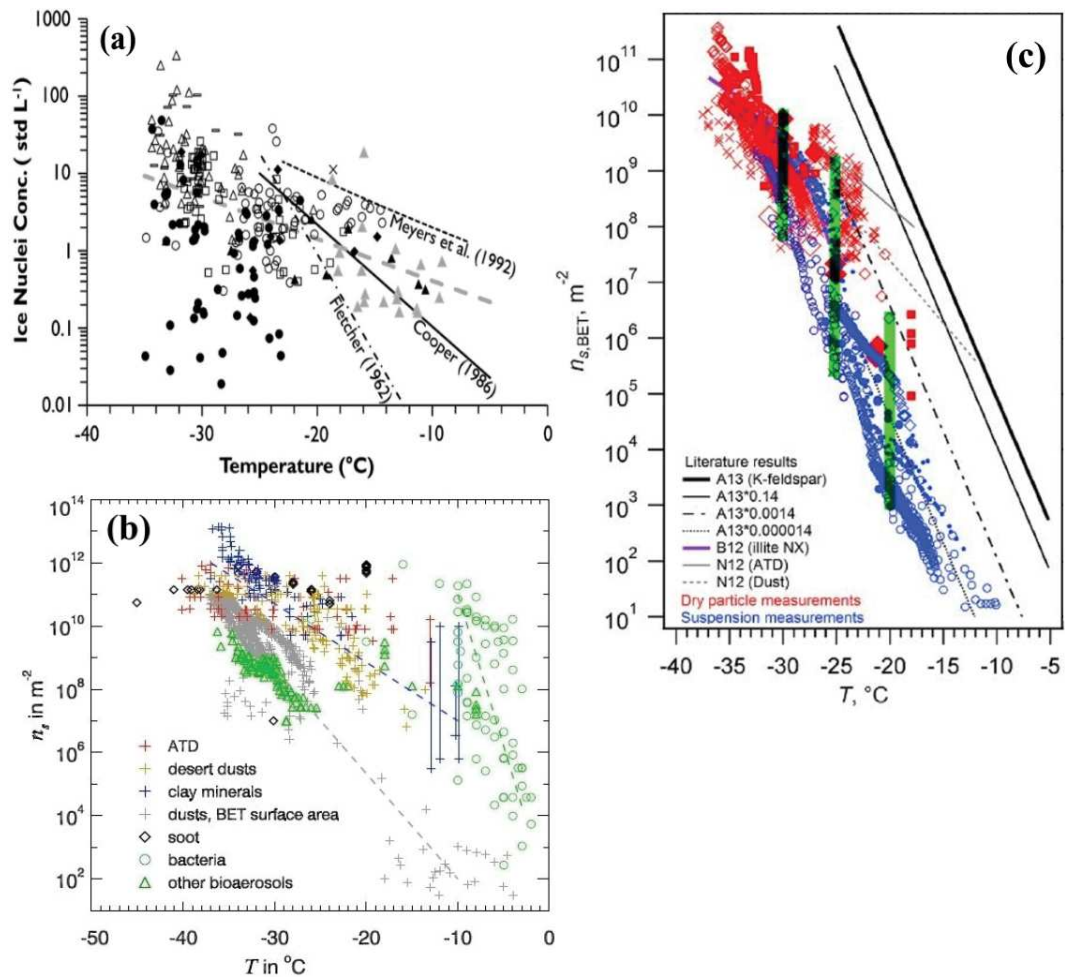


Abbildung 1.9: Überblick über die Variation der INP-Konzentrationen einiger Feldkampagnen ((a), DeMott u. a., 2010) und der *active site density* diverser Aerosolspezies ((b), Hoose u. Möhler, 2012) und speziell für Illit NX ((c), Hirayama u. a., 2015a). Grün transparente Balken geben die Schwankungsbreite bei den Temperaturen -20 , -25 und -30 °C an. Für genauere Informationen über die Legenden der einzelnen Diagramme, siehe entsprechende Originalstudie.



1.2.2 Aktueller Forschungsstand

Obwohl durch Laborexperimente eine Vielzahl von eiskleierenden Aerosolpezies identifiziert werden konnte, ist trotzdem erstaunlich wenig darüber bekannt, wie relevant die jeweilige Aerosolart in der realen Atmosphäre für die Eisbildung in Wolken tatsächlich ist. Dies liegt größtenteils darin begründet, dass ein kontrollierter Versuch im Labor unter bekannten Umgebungsbedingungen und gesteuerten Einflüssen sich oft nicht 1:1 in die echte Welt übertragen lässt, in der deutlich mehr und komplexere Variablen die wirklichen Prozesse regulieren. Als einige Beispiele der oft nur unzureichend bekannten Einflussfaktoren sind hier die Quellstärke, Verweilzeit und Transportprozesse der Aerosole, deren Größenverteilung und diverse atmosphärische Wechselwirkungen zu nennen. Hinzu kommt, dass die Ergebnisse der IN-Experimente den Unsicherheiten der einzelnen Messmethoden selbst unterworfen sind (vgl. vorherige Sektion). In den folgenden Abschnitten soll der momentane Forschungsstand zu den wahrscheinlichsten INP-Kandidaten genauer vorgestellt werden.

1.2.2.1 Mineralstaub

Mineralstaub aus den Wüsten der Erde wird schon seit langer Zeit als einer der wichtigsten atmosphärischer INP angesehen (Wegener, 1911). Mineralische Partikel wurden überall auf der Welt in vielen verschiedenen Studien (z.B. Kumai, 1951; Isono, 1955; DeMott u. a., 2003b; Pratt u. a., 2009; Prenni u. a., 2009b) konsistent als aktiver INP identifiziert, zumeist im Temperaturbereich unter -20°C . Viele der früheren Studien belegen die eiskleierenden Fähigkeiten des Staubes über indirekte Hinweise, wie Korrelationen zwischen Staubparametern und der INP-Häufigkeit. Die fortgeschrittene Verbindung von INP-Messungen mit Elektronenmikroskopie oder Massenspektrometrie und die damit verbundene eindeutige Identifizierung von einzelnen nukleierenden Partikeln, konnte die Wichtigkeit von Mineralstaubpartikeln an der INP-Population nochmals bestätigen. DeMott u. a. (2003b) zeigten, dass die INP-Konzentrationen innerhalb einer Staubschicht sogar 1000 L^{-1} übersteigen können. Durch einen effizienten Ferntransport können Staubpartikel auch Regionen beeinflussen, die mehrere tausend Kilometer von den ariden und



semi-ariden Gebieten der Erde entfernt sind, wo sie durch starke Bodenwinde aufgewirbelt werden (z.B. Prospero (1999), vgl. Kap. 5.2). Liu u. a. (2008) zeigten die erste höhen aufgelöste globale Verteilung von Mineralstaubaerosol basierend auf Lidar-Messungen von CALIPSO. Sie fanden heraus, dass der Frühling der Nordhemisphäre die staubaktivste Jahreszeit ist: 12% der gesamten Fläche zwischen 0 und 60° N waren mindestens zur Hälfte der Beobachtungszeit von Staub beeinflusst. Im allgemeinen wurde festgestellt, dass die vertikale Ausbreitung des Mineralstaubes sehr stark von Jahreszeit und Quellregion abhängt. Die stärksten Staubschichten wurden im Sommer zwischen 2–3 km Höhe über Grund gesehen, in den anderen Jahreszeiten in etwa bei 1–2 km Höhe. Die Wüstenregionen von Nordafrika und der Arabischen Halbinsel wurden als die beständigsten Quellregionen identifiziert. Murray u. a. (2012) verglichen die Analyseergebnisse von am Boden und im Flugzeug gesammelten Filterproben verschiedener Studien bezüglich ihrer mineralogischen Zusammensetzung. Demnach enthält Mineralstaub nahe den Quellregionen im Vergleich zu ferntransportiertem Staub höhere Anteile von Quarz und K-Feldspat. Im Mittel (gewichtsbezogen) besteht atmosphärischer Staub hauptsächlich aus Tonmineralien (47%), Quarz (29%) und Feldspat (13%) (Abb. 1.10a). Atkinson u. a. (2013) konnten demonstrieren, dass Feldspat-Mineralien die Eisnukleationseigenschaften von Staub dominieren, obwohl sie nur eine kleine Komponente des gesamt emittierten Wüstenstaubs darstellen (Abb. 1.10b, c, d). Tonmineralien, die aufgrund ihres großen Anteils am Mineralstaub in früheren Studien häufig untersucht wurden, gelten nach diesen Erkenntnissen als weniger relevant für Eisnukleationsprozesse. Abbildung. 1.10d vergleicht die *active site density* von K-Feldspat mit der Parametrisierung von Niemand u. a. (2012), die auf INP-Messungen in der Wolkenkammer AIDA aus einem breiten Spektrum an natürlichen Mineralstäuben beruht. Wenn angenommen wird, dass 1–25% der gesamten Aerosoloberfläche der von Niemand u. a. (2012) untersuchten natürlichen Stäube aus Feldspat besteht, sieht man eine sehr gute Übereinstimmung der Daten für den überlappenden Temperaturbereich. Somit könnte die außerordentliche Eisnukleationsfähigkeit von Feldspat die INP-Eigenschaften von natürlichen Mineralstäuben begründen.

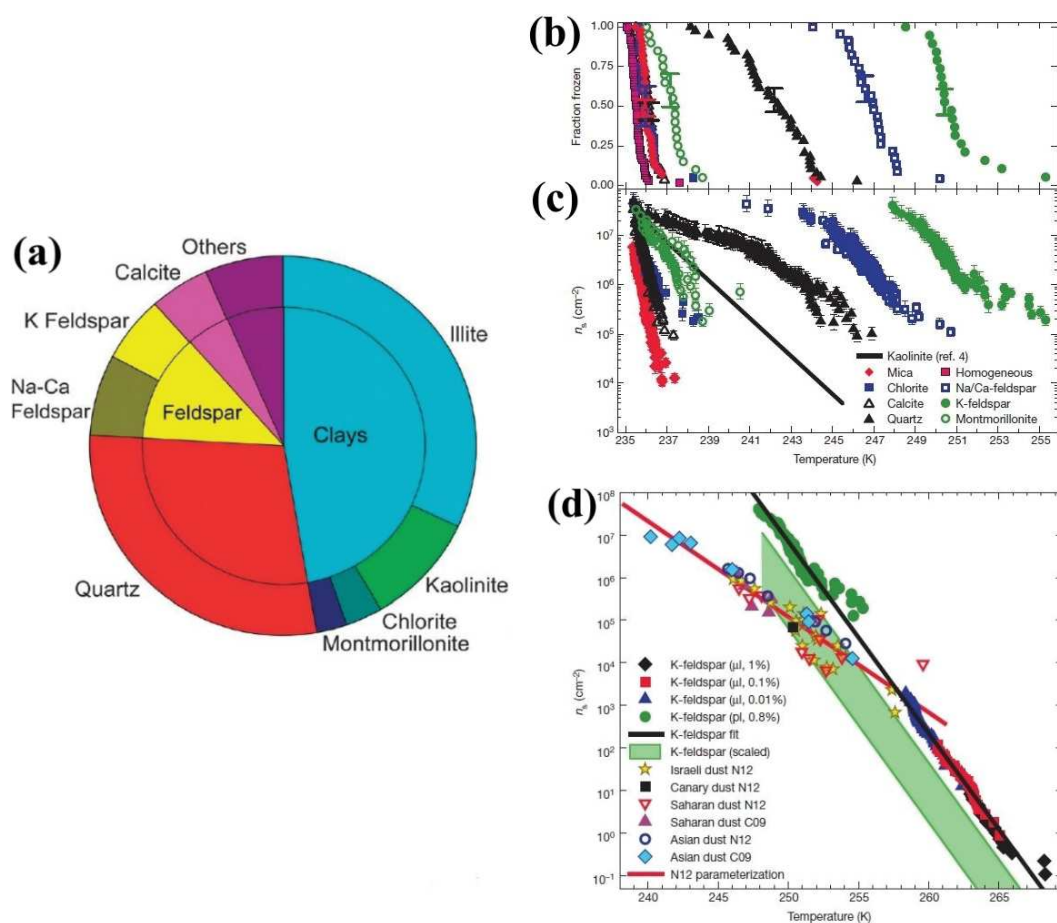


Abbildung 1.10: (a): Mittlere Staubzusammensetzung aus 18 Proben aus unterschiedlichen global verteilten Regionen (Murray u. a., 2012). Tröpfchengefrierexperimente mit Mineralstaubkomponenten (Atkinson u. a., 2013): (b) Anteil gefrorener Tröpfchen, (c) *active site density*, (d) Vergleich der *active site density* von K-Feldspat aus (c) und Verdünnungen davon mit den Ergebnissen und der Parametrisierung aus Niemand u. a. (2012). Grüne Schattierung: 1–25 %-Skalierung der K-Feldspat-Fits: Veranschaulicht beobachtete Aerosoloberflächen-Anteile in natürlichem Mineralstaub.

Des Weiteren zeigen Atkinson u. a. (2013) in einer Modellrechnung, dass INP aus Feldspat global verteilt sind (Abb. 1.11b) und dass sie unterhalb von -15°C zu einem großen Anteil zu den INP der Atmosphäre beitragen (Abb. 1.11c). In Regionen fern von den Staubquellen scheinen jedoch auch andere mineralische Bestandteile wichtig zu sein, deren Partikel kleiner als Feldspat-Partikel (oft $> 2\ \mu\text{m}$) sind und somit niedrigere Sedimentationsraten haben (Abb. 1.11d).

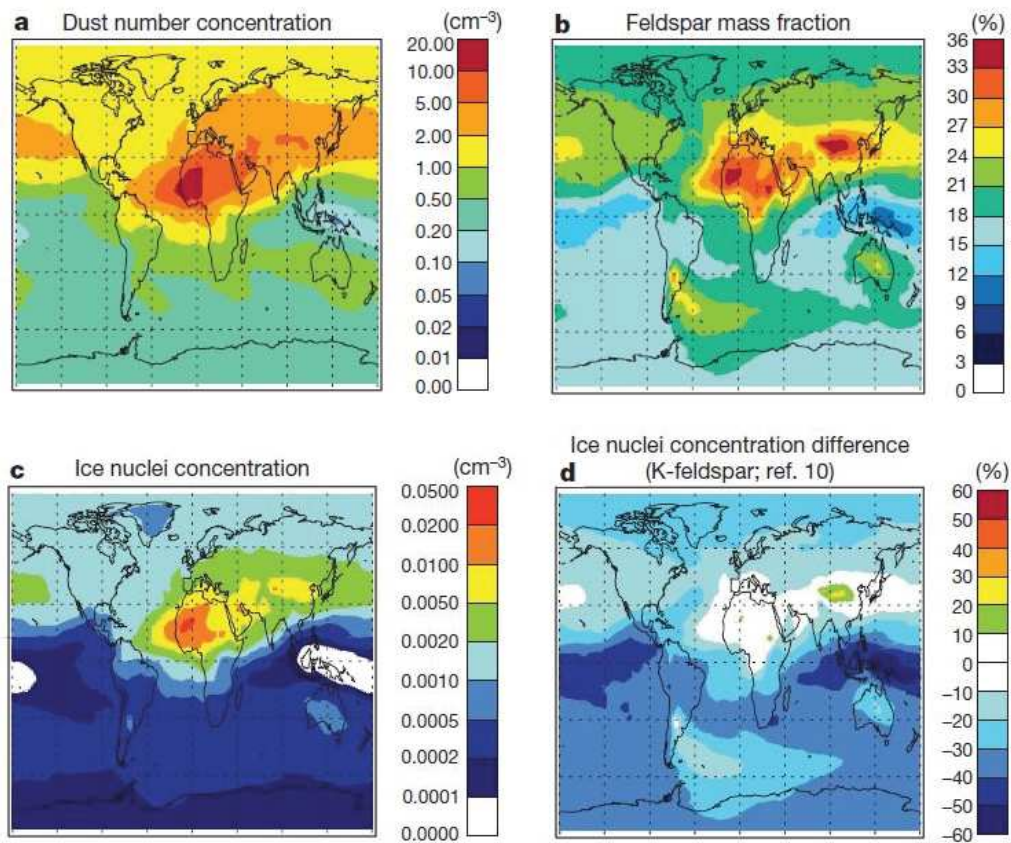


Abbildung 1.11: (a): Modellierte globale Staub-Anzahlkonzentration bei 600 hPa. (b): Gesamter Massenanteil von Feldspat am Staub. (c): INP-Konzentrationen durch K-Feldspat bei 253 K unter der Annahme, dass 35% der Feldspatmasse K-Feldspat ist. (d): Unterschiede zwischen den INP-Konzentrationen aus (c) und der Niemand u. a. (2012)-Parametrisierung (Atkinson u. a., 2013).

Kiselev u. a. (2017) konnten durch Echtzeit-Elektronenmikroskopanalyse unter Mischphasenwolken-Bedingungen zeigen, dass die meisten Eiskristalle auf der Oberfläche von K-Feldspat die gleiche kristallographische Orientierung aufweisen (Abb. 1.12). Eiskristalle wuchsen bevorzugt an mikroskopischen Rissen, Spalten, Stufen oder Höhlen, welche sich durch mechanischen Abrieb oder Witterung bilden können. An solchen aktiven Stellen, kann die sonst nicht vorhandene, weil instabile, (100)-Ebene hervortreten, die scheinbar die Nukleationseigenschaften von K-Feldspat dominiert. Nach Murray (2017) trägt die Studie von Kiselev u. a. (2017) nicht nur zur Frage bei, warum Feldspat im Speziellen so außergewöhnliche Eiskernungsfähigkeit besitzt, sondern bildet



überdies hinaus einen wichtigen Schritt in Richtung hin zu einem allgemeineren Verständnis davon, wie sich Eiskristalle bilden.

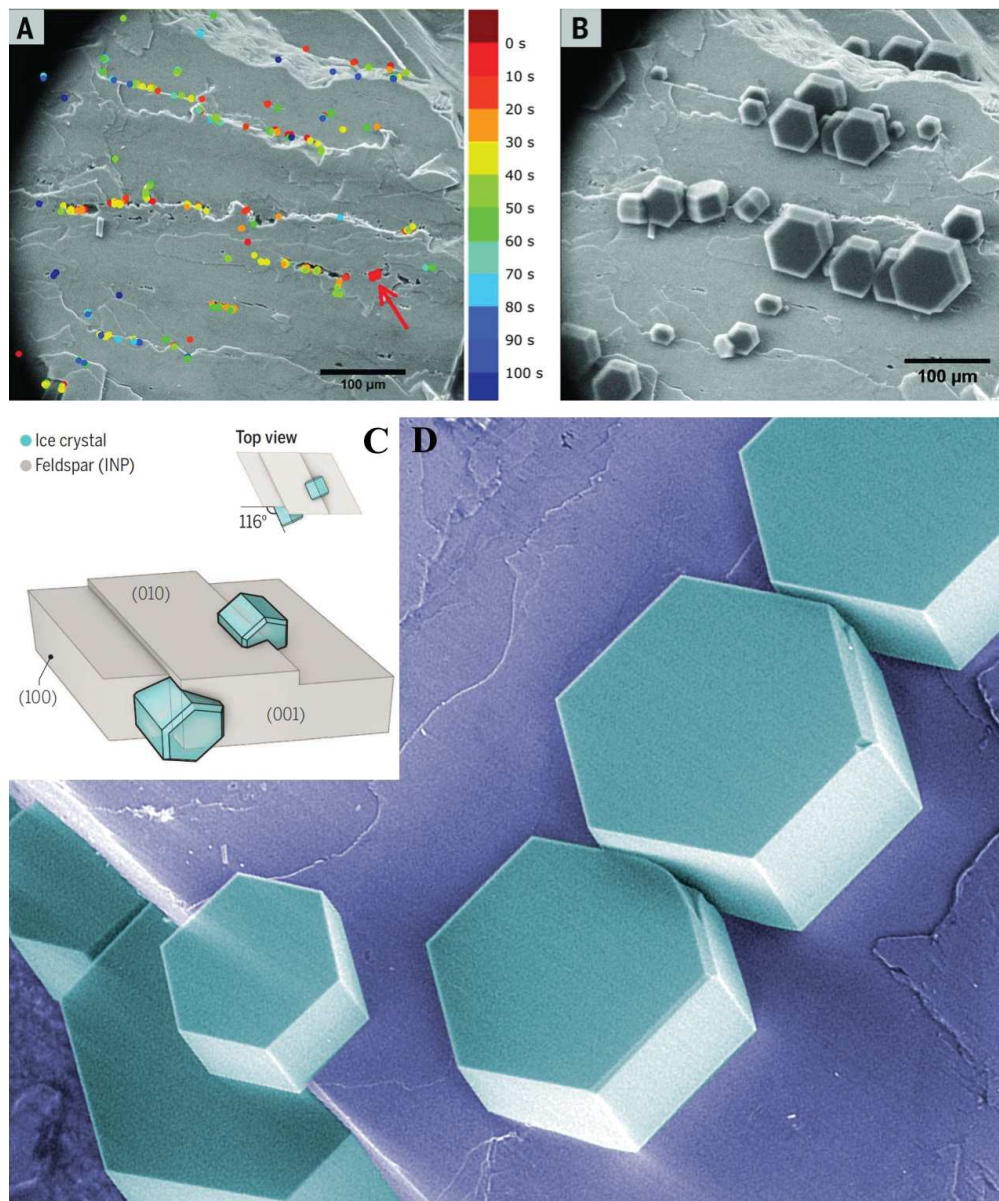


Abbildung 1.12: ESEM-Aufnahme von den Nukleationsstellen von acht aufeinanderfolgenden Eisaktivierungen an der Oberfläche von gealtertem Feldspat (A). Die Farbcodierung gibt die Zeit der Nukleation seit dem ersten aktiviertem Kristall (Pfeil). Eine bevorzugte Aktivierung an Rissen u.Ä. ist sichtbar. B zeigt die Eiskristalle des ersten Aktivierungszyklus bei 233 K (Kiselev u. a., 2017). C stellt den Prozess schematisch dar (Murray, 2017). D zeigt ein weiteres Beispiel von perfekt angeordneten Eiskristallen auf K-Feldspat in einem SEM-Bild mit Falschfarben (Murray, 2017).



1.2.2.2 Biologische Nano-Fragmente an Mineralstaub

In den letzten Jahren sind einige Untersuchungen getätigt worden, die nahelegen, dass bestimmte kleine oder gar Spuren-Komponenten von organischem (oder biologischem) Material als Oberflächen-Beschichtungen oder heterogenen Einschlüssen die INP-Aktivität von Mineralstäuben beeinflussen. Zum Beispiel schlossen Conen u. a. (2011), dass kohlenstoffhaltige oder biologische Rückstände die Nukleationseigenschaften von Bodenstaub im Bereich von -4°C bis -15°C definieren. Ähnlich dazu hoben Tobo u. a. (2014) die Signifikanz von organischem Material in landwirtschaftlichen Bodenstäuben für Mischphasenwolken hervor. O’Sullivan u. a. (2015) schlugen vor, dass nanometergroße Fragmente von biologischen Partikeln, welche deutlich zahlreicher als ihre Supermikrometer-Ursprungspartikel sind, eine wichtige Rolle für Vereisungsprozesse in Wolken im Bereich oberhalb von -20°C spielen. Diese könnten gemeinsam mit Bodenstaubpartikeln aufgewirbelt werden und an diesen geheftet in relevanter Zahl in die Atmosphäre eingetragen werden. O’Sullivan u. a. (2016) demonstrierten anschließend, dass Nanopartikel des verbreiteten Pilzes *Fusarium avenaceum* sich leicht an Kaolinitpartikel anheften können, wobei die INP-Aktivität der Nanopartikel übertragen wird. Sogar nach mehrmaligem Abwaschen konnte die Mischung ihre hohe Eisbildungsfähigkeit beibehalten. Allerdings müssen die absoluten Quellstärken solcher nanometergroßen biologischen Partikel noch erforscht werden.

1.2.2.3 Biologische Partikel

Dass primäre biologische Partikel (englisch: primary biological aerosol particles, PBAP), also Pollen, Pilzsporen oder Bakterien wie beispielsweise *Pseudomonas syringae*, ein enormes Potential besitzen, bereits bei warmen Temperaturen Eisbildungsprozesse zu initiieren, konnte schon in vielen älteren Studien nachgewiesen werden (z.B. Schnell u. Vali, 1973; Maki u. a., 1974; Vali u. a., 1976). Auch in neueren atmosphärischen Messungen konnten biologische INP beobachtet werden. Prenni u. a. (2009b) konnten mit Elektronenmikroskopie zwischen 16% und 76% der INP aus 7 Proben aus dem brasilianischen Regenwald als kohlenstoffhaltig charakterisieren, welche sie als primäre biologische Partikel vermuten. Pratt u. a. (2009) konnten sogar noch in



8 km Höhe 33% der Eiskristallresiduen während einer Flugzeugkampagne über Wyoming, UAS mittels Massenspektrometrie als biologische Partikel nachweisen. Jedoch ist die globale atmosphärische Häufigkeit von eisaktiven biologischen Aerosolen bisher noch unbekannt. Hoose u. a. (2010) untersuchten die Rolle von PBAP als heterogene INP in einem globalen Modell. Dazu nutzten sie Emissions-Parametrisierungen für Bakterien, Pilzsporen und Pollen (Abb. 1.13), sowie Immersionsgefrier-Parametrisierungen, die auf der klassischen Nukleationstheorie und Labormessungen basieren. Im globalen Mittel tragen PBAPs nur zu einem vernachlässigbaren Anteil der simulierten Eisnukleationsrate bei: der Bereich reicht von 10^{-5} % (realistischster Fall) über 0,03% (deutlich erhöhten PBAPs) bis hin zu 0,6% (extremen Annahmen) (Hoose u. a. (2010), Abb. 1.14). Demnach sind Niederschlagsprozesse, die von PBAPs hervorgerufen sind, nur von untergeordneter Bedeutung auf globaler Skala.

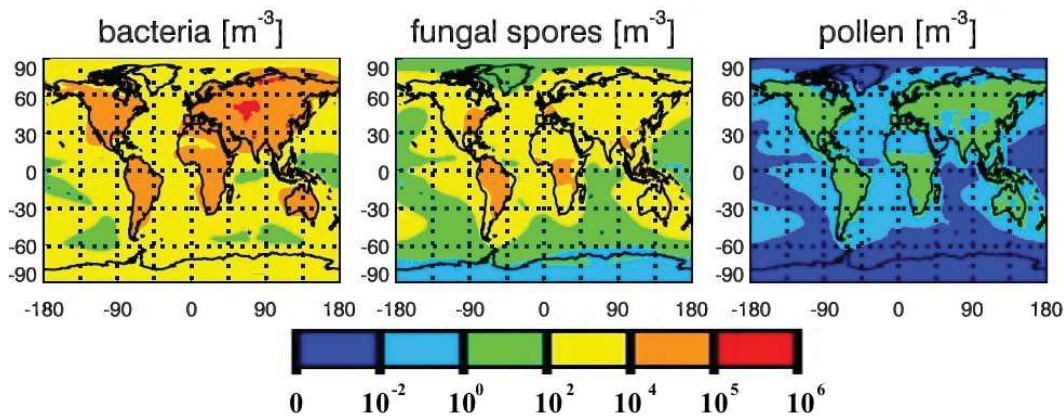


Abbildung 1.13: Simulierte Jahresmittelwerte der bodennahen Bioaerosol-Konzentrationen (Hoose u. a., 2010).

Seither sind jedoch einige neue Erkenntnisse und Fragestellungen zu biologischen Eiskeimen in den Fokus der Forschungsgemeinschaft gerückt. So zeigten Pummer u. a. (2012), dass Wasser, das mit Pollen in Kontakt gekommen ist, genauso gute IN-Fähigkeit aufweist wie die Originalpollen. Sie schließen daraus, dass leicht abwaschbare Makromoleküle auf den Pollen die eisaktiven Stoffe sein müssen. Sobald diese in Wasser extrahiert sind, können sie deutlich leichter und weiter in der Atmosphäre verteilt werden als die schweren Pollenkerne selbst. Huffman u. a. (2013) fanden, dass sich die Konzentrationen von luftgetragenen biologischen Partikeln in einem nordamerikanischen Waldgebiet

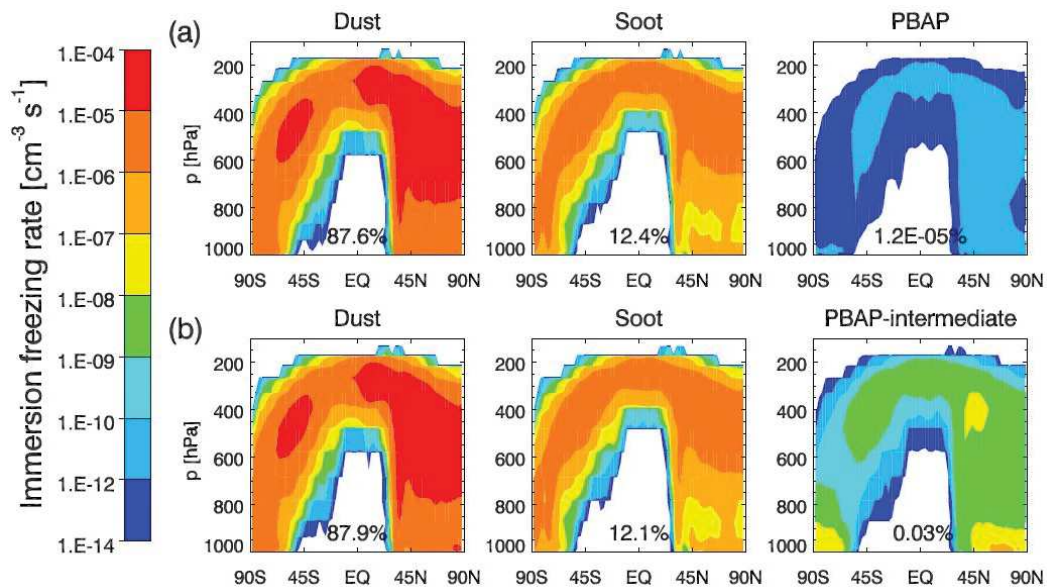


Abbildung 1.14: Jahresmittel der zonalen Immersionsgefrierraten für zwei Annahmen der PBAP-Konzentrationen (a: realistisch, b: erhöhte INP-Aktivität der PBAPs) (Hoose u. a., 2010).

während und nach dem Einsetzen von Regen signifikant erhöhen, und dass die Konzentrationen dieser Bioaerosole stark mit den INP-Konzentrationen korreliert sind. Hiranuma u. a. (2015b) haben mit Cellulose, welches in luftgetragener Form weit verbreitet über das ganze Jahr in der Atmosphäre vorhanden ist, einen weiteren möglicherweise hochrelevanten INP vorgeschlagen. In Immersiongefrierexperimenten konnten sie eine relativ hohe *active site density* der mikrokristallinen Cellulose nachweisen (Abb. 1.15a). Anhand der beobachteten atmosphärischen Cellulose-Konzentrationen konnten sie in einem globalen Aerosolmodell zeigen, dass die Eisnukleation von Cellulose unterhalb von -21°C signifikant wird ($> 0,1 \text{ L}^{-1}$) (Abb. 1.15b).

1.2.2.4 Marine Aerosole

Sea Spray Aerosol (SSA) ist einer der global meist emittierten atmosphärischen Partikel, jedoch ist seine Rolle für die Eisnukleation in Wolken bisher relativ unklar (Wilson u. a., 2015). SSA enthält eine große Menge an organischem Material, das bei dem sogenannten *bubble bursting* von der obersten organika-reichen Mikrolayer der Meeresoberfläche in die Atmosphäre eingetragen wird

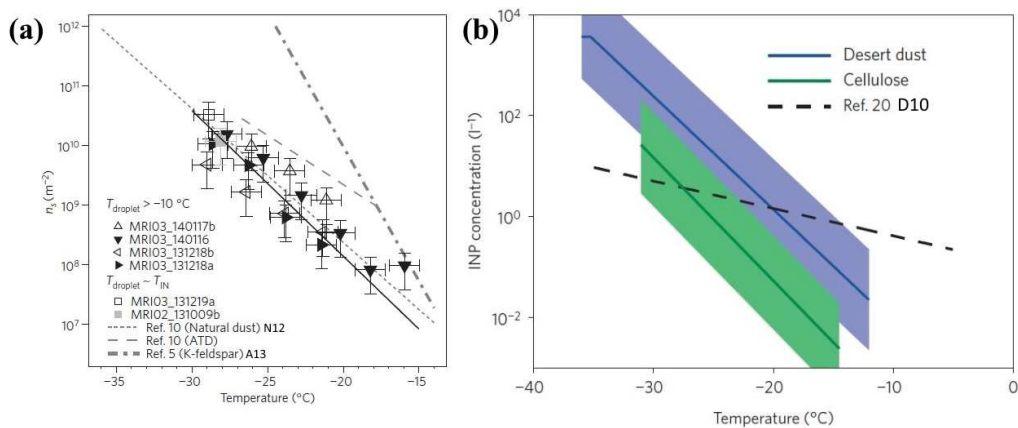


Abbildung 1.15: (a): *active site density* von Cellulose aus Immersionsgefrier-Experimenten im Vergleich zu Mineralstäuben. (b): Berechneter Bereich der INP-Konzentrationen aus beobachteten Cellulose-Konzentrationen und simulierten Mineralstaub-Konzentrationen für sechs Messstationen (Azoren bis Ungarn) (Hiranuma u. a., 2015b).

(Wilson u. a., 2015, Abb. 1.16). Die Menge des organischen Materials, das auf diese Weise als primäres submikrometer Aerosol von marinen Quellen global emittiert wird, wird auf 10 ± 5 Tg geschätzt (Gantt u. Meskhidze, 2013).

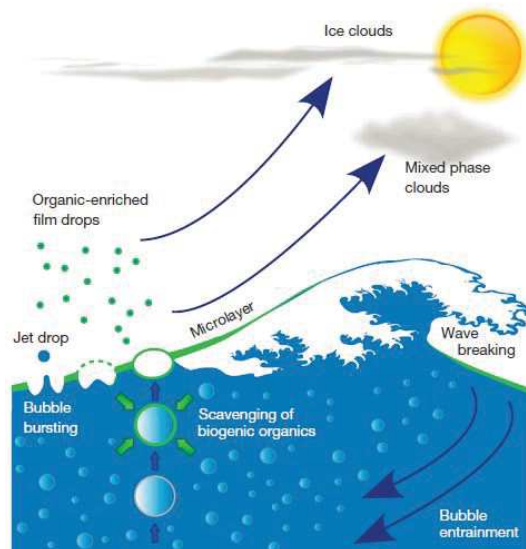


Abbildung 1.16: Schematische Darstellung der Prozesse, die zur Eintragung von organischem marinen Material in die Atmosphäre führen (Wilson u. a., 2015).



Abbildung 1.17a zeigt die oberflächennahen Konzentrationen des marinen organischen Aerosols. Wilson u. a. (2015) untersuchten die Eiskernungseigenschaften von Mikrolayer-Proben aus der Arktis, dem Atlantik, dem Nordpazifik und Küstenregionen Kanadas. Sie konnten feststellen, dass biologisches Material für Eiskernungsprozesse in Mischphasenwolken relevant sein kann. Abbildung 1.17b zeigt die simulierten INP-Konzentrationen aus diesen marinen organischen Quellen im Vergleich zu Feldspat. Zudem stellen Wilson u. a. (2015) die Hypothese auf, dass Exsudate (ausgeschiedene Substanzen) von Phytoplankton oder marinen Mikroorganismen die IN-Fähigkeit des Materials verursachen (vergleichbar zu den Beobachtungen in Abschnitt 1.2.2.2).

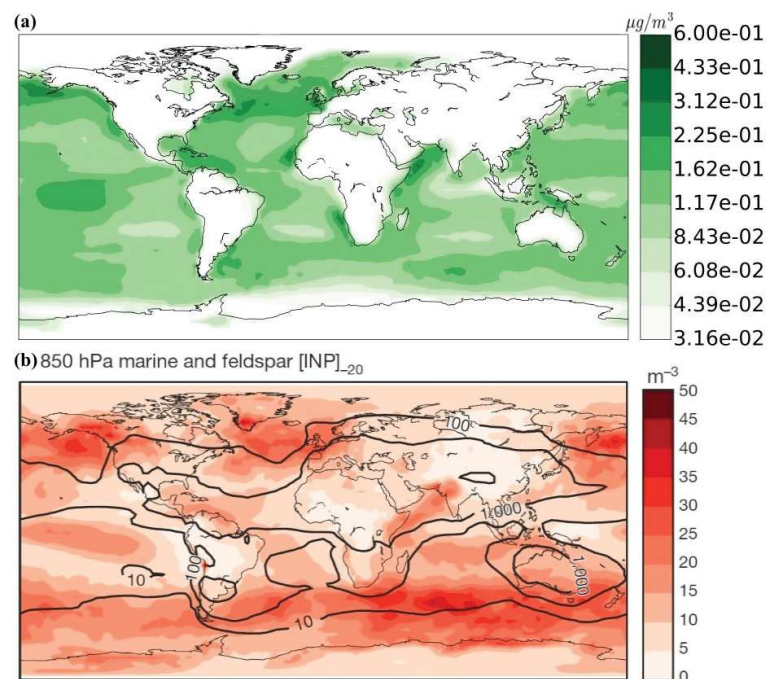


Abbildung 1.17: (a): Jahresmittel der oberflächennahen Massenkonzentration von submikrometer marinem organischen Aerosol (Vergara-Temprado u. a., 2017). (b): Modellerte Verteilung von marinen organischen INP-Konzentrationen bei -20°C und 850 hPa (Farbskala) im Vergleich zu INP-Konzentrationen durch K-Feldspat-Emissionen (Isolinien) (Wilson u. a., 2015).

DeMott u. a. (2016) konnte die Plausibilität des Zusammenhangs zwischen einer Erhöhung der Emissionen von SSA-INP und der Blüte von Phytoplankton durch Simulationen und ein Laborexperiment bestätigen, indem sie das echte Wellenbrechen und die damit verbundene SSA-Generierung in einem



Labor-Tank nachstellten. Vergara-Temprado u. a. (2017) entwickelten ein globales Modell der INP-Konzentrationen, dass ausschließlich auf den Eisnukleationseigenschaften von K-Feldspat und marinen organischen Aerosolen von SSA beruht. Laut den Autoren ist dieses Modell in der Lage, die für Mischphasenwolken relevanten INP-Konzentrationen aus atmosphärischen Messungen deutlich besser vorherzusagen, als es Modelle vermögen, die lediglich von Temperatur und Partikelgröße abhängen. Auch wenn die INP-Konzentrationen oder *active site densities* von SSA einige Größenordnungen unterhalb jener von Mineralstäuben liegen, stimmen die vorgestellten Studien darin überein, dass marines organisches Material aus SSA eine wichtige Quelle von INP in abgelegenen marinen Umgebungen wie den Südlichen Ozeanen, dem Nordpazifik oder dem Nordatlantik darstellen kann (Wilson u. a., 2015; DeMott u. a., 2016; Vergara-Temprado u. a., 2017, Abb. 1.17b, 1.18).

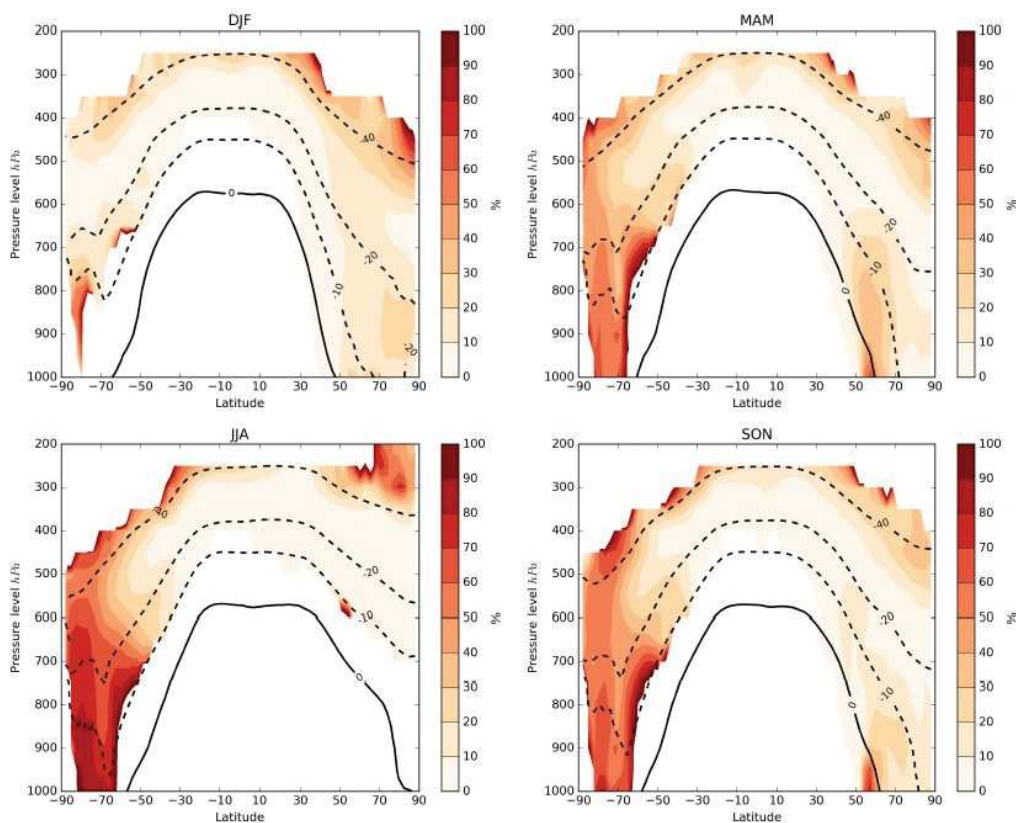


Abbildung 1.18: Anteil der Tage pro Jahreszeit, bei denen die INP-Konzentration bei Umgebungstemperatur (Isothermen) durch marinen Quellen größer sind als die von K-Feldspat-Emissionen (Vergara-Temprado u. a., 2017).



1.3 Messtechnik

Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Verfahren zur Messung von Eiskernkonzentration setzt sich im ersten Schritt aus einer Probenahme mit einem elektrostatischen Aerosolsammler (Abschnitt 1.3.2) zusammen, bei der Aerosolpartikel auf ein gereinigtes Probensubstrat (Silicium Wafer, Abschnitt 1.3.1) abgeschieden werden. In einem zweiten separaten Schritt werden die Aerosolpartikel auf der Probe in der isothermen statischen Vakuumdiffusionskammer FRIDGE (Abschnitt 1.3.3) im Labor auf ihre Eiskernkonzentrationseigenschaften hin untersucht. Während einer Messung wird die Probe einer eisübersättigten Wasserdampf-atmosphäre und Temperaturen von typischerweise unter -20°C ausgesetzt, um so die Bedingungen in Mischphasenwolken zu simulieren. In einer solchen Messung kann die INP-Konzentration im Depositions- und Kondensationsgefriermodus ermittelt werden (Abschnitt 1.3.3.1).

1.3.1 Reinigung der Probenträger

Bevor ein Silicium-Wafer als Probenträger für die Messung in FRIDGE verwendet werden kann, muss sichergestellt sein, dass sich keine Verunreinigungen auf dessen Oberfläche befinden. Ist ein hoher Partikelhintergrund aufgrund von Verunreinigungen vor der Probenahme auf dem Wafer vorhanden, so erschwert dies niedrige INP-Konzentrationen zuverlässig aufzulösen. Eine hohe Variabilität des Blindwerts erhöht zudem den Fehlerbalken der INP-Konzentration. Bis 2016 wurde hierzu ein zeitintensiver mehrstufiger Prozess mit teilweise nicht unbedenklichen Chemikalien (Dichlormethan, verschiedene Säuren) verwendet. Diese Reinigungsmethode konnte für die neuen Messbedingungen, die nach der Re-Evaluierung des Messverfahrens (Abs. 1.3.3.3, Kap. 2) angepasst wurden, keine zufriedenstellenden Ergebnisse mehr erzielen. Aufgrund dieser Gesichtspunkte wurde nach einer alternativen Reinigungsprozedur gesucht. 2016 wurde eine effiziente Lösung ohne den Einsatz vieler Chemikalien gefunden. In der Bachelorarbeit von Jesswein (2016) wird das neue Verfahren aus einer Vorreinigung mit unvergälltem Ethanol und dem Bestrahlen mit kaltem Kohlenstoffdioxid-Schnee im Detail vorgestellt. An dieser Stelle folgt nur eine kurze Beschreibung der Prozedur. Im ersten Schritt werden Öl-Rückstände aus der Messung von dem Silicium-Wafer entfernt. Dabei wird wahlweise entweder



(1) ein Zellulose Labortuch mit Ethanol getränkt, womit Vorder- und Rückseite des Probenträgers gründlich abgewischt werden oder (2) mehrere Wafer in einer Halterung in ein mit 200 ml Ethanol gefüllten Becherglas für 5 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend werden die Wafer jeweils mit einem Labortuch poliert, bis keine Schlieren mehr zu sehen sind. Zuletzt folgt die Reinigung mit einer SNO-Gun (SNO-GUN-II, Va-Tran Systems). Dazu wird ein Wafer auf einer Saughalterung platziert und durch Bestrahlen mit einer Infrarot-Lampe erwärmt (um möglicher Kondensation vorzubeugen). Im Abstand von 20–30 cm wird der Wafer nun wenige Sekunden in einem Winkel von 45° mit Kohlenstoffdioxid-Schnee beschossen, wodurch zuverlässig Partikel von der Oberfläche entfernt werden.

1.3.2 PEAC

Der programmable electrostatic aerosol collector (PEAC, programmierbarer elektrostatischer Aerosolsammler, Schrod, 2012; Schrod u. a., 2016) wurde entwickelt, um den Prozess der Probenahme soweit wie möglich zu automatisieren. Das Gerät (Fig. 1, erste Veröffentlichung, Kap. 2) kann mit bis zu sieben Proben ausgestattet werden, die in Einbuchtungen einer rotierbaren Drehscheibe eingefügt werden. Über einen Schrittmotor kann jede der sieben Einbuchtungen in die Sammelposition unterhalb der Aufladungseinheit gedreht werden. Die Aufladungseinheit mit dem Lufteinlass ist in die obere Hälfte einer Aluminiumplatte integriert, die zum Drehteller hin mit einem O-Ring und Schrauben abgedichtet werden kann. Die Platte kann entfernt werden, damit die Probensubstrate ausgetauscht werden können. Sobald der Sammelprozess gestartet werden soll, wird Aerosol mit einer konstanten Flussrate durch den Einlass gepumpt. Anschließend werden die Partikel durch Kollision mit Elektronen der Korona-Entladung negativ aufgeladen und elektrostatisch auf den geerdeten Wafer abgeschieden (Ausführungen zur Sammeleffizienz finden sich in Kap. 2.4). Eine Hochspannungsquelle (12 kV) ist mit den Elektroden (12 konzentrisch angeordnete Goldfäden) verbunden und ermöglicht somit den Sammelprozess. Weitere Bestandteile des Sammlers sind ein Neodym-Magnet, der die Position der Drehscheibe kalibriert, eine Pumpe, ein Rotameter, ein Flow-Controller, sowie Elektronik und Bedienelemente. PEAC ist in ein standardisiertes 19-Zoll-Rack eingelassen. Zudem kann PEAC über das digitale



Bedienfeld oder über eine serielle Schnittstelle (RS-232) mit einem Computer direkt programmiert und kontrolliert werden. Hierdurch kann PEAC eine Sammelroutine mitgeteilt werden, die zum entsprechenden Zeitpunkt automatisch ausgeführt wird. Parameter hierfür sind gewünschtes Datum und Uhrzeit, Flussrate und Sammeldauer der entsprechenden Probe (1–7). Die Verbindung zu einem Computer ermöglicht die Bedienung und Kontrolle aus der Ferne. Die Probenahme durch PEAC hat im Vergleich zu der vorherigen Version (Klein u. a., 2010) einige offensichtliche Vorteile, wie beispielsweise einen deutlich reduzierten manuellen Aufwand. Besonders hervorzuheben ist aber, dass sich PEAC durch die Programmierbarkeit, die Fernsteuerung und die erhöhte Anzahl an Probenauflageflächen für regelmäßige Messungen und langzeitliche Beobachtungen der INP-Konzentration an abgelegenen Stationen eignet (siehe Kap. 5).

In der zweiten Veröffentlichung (Kap. 4) wurden zwei Varianten des PEAC entwickelt (Figs. 5 und 6), deren Maße und Gewicht speziell auf die Anforderungen angepasst wurden, welche für die Verwendung in unbemannten Flugzeugen erforderlich waren.

1.3.3 FRIDGE

1.3.3.1 Depositions- und Kondensationsgefrieren

Nachdem das Aerosol durch den Sammelvorgang auf dem Wafer abgeschieden wurde, wird die Probe in FRIDGE Wolkenbedingungen ausgesetzt, wodurch an INP makroskopische Eiskristalle anwachsen und gezählt werden.

FRIDGE (Abb. 1.19) besteht aus einer Messkammer (a) von ca. 500 ml Volumen (Innendurchmesser: 70 mm; Innenhöhe: 30 mm), die sich öffnen und abgedichtet verschließen lässt. Ist der Messzylinder geöffnet, kann der zu messende Wafer in den Probenstisch (b) eingelegt werden. Die Unterseite der Probe wird zuvor mit ungefähr 200 μ l Vakuumöl (Pfeiffer P3 Mineralöl für Vakuumpumpen) benetzt, damit ein guter thermischer Kontakt mit dem unter der Probe befindlichen Peltierelement garantiert wird. Auf der Oberseite des Silicium-Wafers wird ein Temperatursensor (c, PT1000, Platin-Temperatursensor, Heraeus M1020) angebracht, der die Oberflächentemperatur des Wafers misst. Ein Kryostat (d) durchspült den Probenstisch unterstützend zum Peltierelement

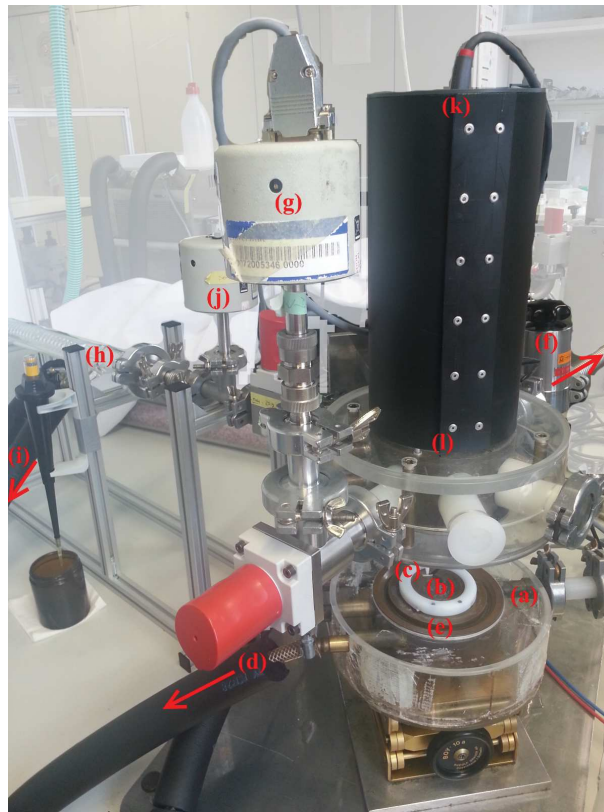


Abbildung 1.19: Vakuumdiffrusionskammer FRIDGE mit seinen einzelnen Elementen (a) bis (l), siehe Text.

(e) mit flüssigem Ethanol, das auf eine passende Temperatur eingestellt wird. Dabei wird entstehende Abwärme an der Unterseite des Peltierelements abgeführt. Über ein Ventil ist ein Pumpstand (f) mit der Messkammer verbunden. Die Pumpen sorgen dafür, dass in der Messkammer ein Vakuum vorliegt. Ein erster Drucksensor (g, Edwards Barocel 600) kontrolliert den Luftdruck in der Messkammer (Vakuum vor und nach einer Messung, Wasserdampfdruck während einer Messung). Ein weiteres Ventil verbindet die Messkammer mit der Wasserdampfquelle (h). Diese besteht aus einem Glaszylinder, in dessen Mitte sich eine Kühlschlange befindet, die von temperiertem Ethanol eines zweiten Kryostats (i, Huber Petit Fleur) durchströmt wird. In dem Glaszylinder befindet sich etwa 10 ml Wasser als dünne Eisschicht an der Außenwand der gekühlten Glasspirale. Je nach gewünschter Messbedingung wird die Temperatur dieser Eisschicht direkt über den Kontakt zu dem temperierten Ethanol aus dem Kryostat reguliert. Über einen zweiten Drucksensor (j) wird der Wasser-



dampfdruck der ansonsten leeren Wasserdampfquelle ausgelesen und geregelt. In diesem Fall lässt sich der Gleichgewichtsdampfdruck des Wassers eindeutig in eine zugehörige Temperatur umrechnen. Der gemessene Dampfdruck wird automatisch mit dem gewünschten Solldruck abgeglichen. Wenn nötig, wird ein entsprechender Befehl zum Wärmen oder Kühlen an das Kryostat der Wasserdampfquelle gesendet. Die Kontrolle und Steuerung aller Messparameter wird über ein LabView-Programm durchgeführt.

Sind alle Messparameter (Temperatur an der Oberfläche der Probe, Wasserdampfdruck in der Wasserdampfquelle und berechnete relative Luftfeuchtigkeit) konstant auf dem vorher eingestellten Wert, kann mit einer Messung begonnen werden. Das Ventil zum Pumpenstand wird geschlossen, daraufhin wird das Ventil zur Wasserdampfquelle geöffnet. Der Wasserdampf breitet sich in Sekundenbruchteilen per Diffusion ins Vakuum der Messkammer aus. In der eisübersättigten Wasserdampfatmosphäre werden nun Eiskristalle an der Oberfläche der INP auf dem Substrat aktiviert. Die Eiskristalle wachsen im Verlauf der Messung (max. 100 s) so weit an, dass sie von einer CCD-Kamera (AVT Stingray F-504C 2/3"CCD bzw. ACT Oscar F-510C 2/3"CCD) beobachtet werden können. Alle 10 Sekunden wird hierfür ein Bild von der Kamera abgespeichert, das automatisch mit einem Referenzbild abgeglichen wird, welches direkt vor dem Beginn der Messung gemacht wurde. Verursacht ein Objekt eine Helligkeitsänderung bei mindestens 30 zusammenhängenden Pixeln um mehr als einen Helligkeitswert von 30 (0 = schwarz, keine Änderung, 255 = weiß, maximale Änderung) im Vergleich zum Referenzbild, so wird es von der LabView-Software als anwachsender Eiskristall erkannt und gezählt. Die CCD-Kamera (k) befindet sich am Ende eines abgedunkelten Zylinders, der oberhalb der Messkammer angebracht ist und mit einer Glasscheibe von dieser abgeschlossen ist. Zur gleichmäßigen Beleuchtung der Probe wird ein LED-Ring (l, Schott VisiLED S40-55) verwendet. Nach dem Ende der Messung wird das Ventil zum Pumpenstand geöffnet und das Ventil zur Wasserdampfquelle verschlossen. Die Eiskristalle verdampfen nun wieder. Anschließend können neue Messbedingungen für eine weitere Aktivierung der Probe eingestellt werden.

Des Weiteren kann über drei mit Laser eingravierte Kreuze jeder Probe ein Koordinatensystem zugeordnet werden, dass die Lage der beobachteten INP



auf dem Wafer eindeutig beschreibt. In einem weiteren Schritt können diese Koordinaten in einem Elektronenmikroskop (ESEM, TU Darmstadt) gezielt angefahren werden, wodurch die Morphologie und chemische Zusammensetzung der INP analysiert werden kann. Abbildung 1.20 zeigt nochmals den schematischen Aufbau von FRIDGE.

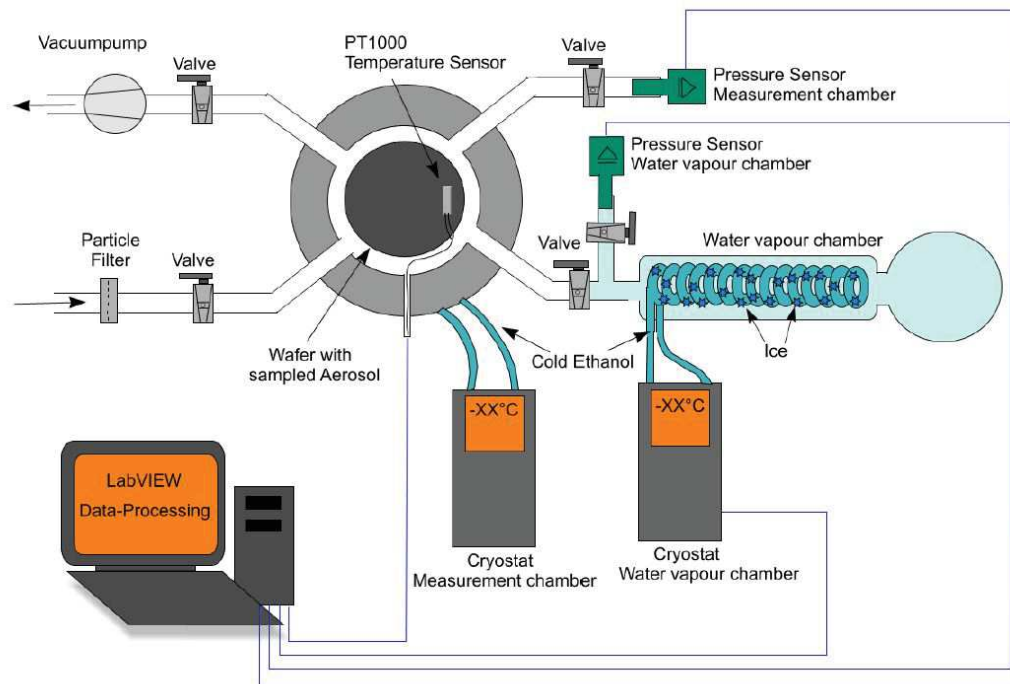


Abbildung 1.20: Schematischer Aufbau von FRIDGE (Danielczok, 2015).

Anhand der beobachteten Anzahl der sich bildenden Eiskristalle $N_{crystal}$ bei der Temperatur T und Sättigung S_i kann bei bekanntem Probenluftvolumen V (Produkt aus Sammelzeit t und Flussrate F), Blindwert BW und Abscheideeffizienz des Sammlers ε auf die INP-Konzentration $N_{INP}(T, S_i)$ geschlossen werden:

$$N_{INP}(T, S_i) = \frac{N_{crystal} - BW}{V\varepsilon} \quad (1.1)$$

1.3.3.2 Cold-Stage Tröpfchengefrieren

Danielczok (2015) ergänzte die Palette der mit FRIDGE beobachtbaren Gefriermoden um das Immersionsgefrieren. Dabei ist herauszustellen, dass die



zwei Methoden zwar an dem gleichen Messgerät ausgeführt werden, diese sich jedoch in der Durchführung einer Messung wesentlich voneinander unterscheiden. An dieser Stelle soll nur eine kurze Beschreibung des Verfahrens aufgeführt werden, da diese Messmethode für diese Arbeit nicht weiter verwendet wurde. Eine detaillierte Abhandlung findet sich in der Dissertation von Danielczok (2015). Im Immersionsmodus wird FRIDGE als eine Cold-Stage verwendet. Hier werden auf die kalte Platte 100–150 Tröpfchen von 0,5 μm Volumen mit einer Pipette auf einen silanisierten Wafer aufgetragen und mit einer konstanten Kühlrate von 1 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ heruntergekühlt. Die Tröpfchen enthalten Aerosole, die zuvor mittels Filtration durch einen Membranfilter (Fluoropore, 0,2 μm Porengröße) gesammelt wurden. Um das Aerosol von dem Filter auszuwaschen, wird dieser in eine Phiole mit 10 ml Reinstwasser getaucht und für mindestens 10 Minuten in einem Ultraschallbad durchgeschüttelt. Während einer Messung werden alle 10 Sekunden von der Kamera Bilder des Substrates mit flüssigen und gefrorenen Tröpfchen aufgenommen, anhand derer beurteilt werden kann, bei welcher Temperatur wie viele Tröpfchen durchgefroren sind. Aus der Gefriertemperatur T , dem Tropfenvolumen V_d , dem Wasservolumen V_w , in welchem das Aerosol vom Filter gelöst wurde, dem Luftvolumen V , welches durch den Filter gesammelt wurde, der Gesamtanzahl der Tropfen N_0 und der Anzahl der bei T noch nicht gefrorenen Tröpfchen $N(T)$ kann mit Glg. 1.2 die kumulative INP-Konzentration $N_{INP,imm}(T)$ berechnet werden.

$$N_{INP,imm}(T) = \frac{1}{V_d} [\ln(N_0) - \ln(N(T))] \frac{V_w}{V} \quad (1.2)$$

1.3.3.3 Re-Evaluierung

Seit den ersten Veröffentlichungen der Messmethoden von FRIDGE (Bundke u. a., 2008; Klein u. a., 2010), sind im Rahmen dieser Arbeit und der Dissertation von Danielczok (2015) einige wesentliche Verbesserungen in der optischen Auswertung der Messbilder eingeführt worden. Die zuvor für die Unterscheidung zwischen Eis und Wasser verwendeten Analyse-Parameter wie Helligkeit und Kontrast, sowie ein künstlicher Verstärkungsfaktor erwiesen sich als zu sensitiv und ungeeignet. So wurden über mehrere Jahre hinweg Daten falsch beurteilt, weil hygroskopisch anwachsende Wassertröpfchen als Eiskristalle fehlinterpretiert wurden. Erstmals aufmerksam wurde man auf



ein mögliches Problem, als in stark salzhaltigen Proben aus marinen Umgebungen in Messungen von Kohn (2012) unerwartet hohe (scheinbare) INP-Konzentrationen beobachtet wurden. Der beschriebene Fehler war jedoch nicht ausschließlich in marinen Proben zu beobachten, sondern wirkte sich auch auf atmosphärische Messungen aus, in denen offensichtlich kein extremer Anteil an hygroskopischen salzhaltigen Partikeln vorlag. Die INP-Konzentrationen für Messungen aus dem Zeitraum von 2008–2012 mussten durch manuelles optisches Auszählen der Eiskristalle stark nach unten korrigiert werden. Seitdem wurden strengere Kriterien für die eindeutige Identifikation von Eiskristallen eingeführt, wodurch bis zu 99% der zuvor gezählten Objekte nun nicht mehr beachtet werden.

Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode entwickelt, um die Sammeleffizienz des PEAC korrekt zu beurteilen. Durch Experimente mit fluoreszierendem Aerosol stellte sich die Annahme, dass alle Partikel, die durch die Corona-Entladung aufgeladen werden, ausschließlich auf dem Probenträger abgeschieden werden, als fehlerhaft heraus. Vielmehr konnte bestätigt werden, dass ein gewisser Anteil der Partikel in Wirklichkeit an den Corona-Nadeln selbst, sowie dem Gehäuse des PEAC abgeschieden werden. Durch Messungen mit einem Spektrophotometer konnte der Massenverlust im Sammelprozess quantitativ bestimmt werden. Eine detaillierte Beschreibung über die Re-Evaluierung von FRIDGE ist in der ersten Veröffentlichung (Kap. 2, Schrod u. a., 2016), sowie in der Dissertation von Danielczok (2015) zu finden.

1.4 Aufbau dieser Arbeit

Nachdem das voranstehende Kapitel die Grundlagen und den Forschungsstand zu eisnukleierenden Partikeln wiedergegeben, sowie deren Bedeutung für Niederschlag und Klima diskutiert hat, sollen die folgenden Kapitel dieser Arbeit tiefer in die Materie eintauchen. In Kapitel 2 folgt die erste Veröffentlichung, die sich im Detail mit der Beschreibung und Behebung einer fehlerhaften Differenzierung zwischen Eiskristallen und hygroskopischen Wassertröpfchen in FRIDGE beschäftigt. Die Re-Evaluierung der Messmethode wird mit der quantitativen Charakterisierung von Partikelverlusten im Sammelvorgang



und einem Abschnitt zur Handhabung von Messunsicherheiten ergänzt. Zudem wird das neu evaluierte System in einer Fallstudie getestet, in der zum Kleinen Feldberg transportierter Saharastaub in der Atmosphäre beprobt werden konnte. Das 3. Kapitel gibt eine Zusammenfassung des Überblickspapers von DeMott u. a. (2017, in Vorbereitung) von der groß angelegten Vergleichskampagne FIN-02 (fifth international workshop on ice nucleation, phase 2) an der Wolkenkammer AIDA, an der FRIDGE, sowie 20 weitere unterschiedliche IN-Messverfahren teilgenommen haben. Wie in Kapitel 1.2.1 bereits erwähnt wurde, können zwischen unterschiedlichen Messmethoden große Differenzen in der INP-Konzentration auftreten. Ziel von FIN-02 war es die Fragen zu beantworten, wie zuverlässig und untereinander vergleichbar einzelne Instrumente die Konzentration eisnukleierender Partikel messen, welche Unsicherheiten aktuell noch bestehen und wie diese zu beheben sind. Kapitel 4 präsentiert die zweite Veröffentlichung. Während einer einmonatigen Messkampagne in Zypern wurde die INP-Konzentration zum ersten Mal überhaupt mithilfe eines unbemannten Flugzeugs durch die Kombination von PEAC-Probenahme und FRIDGE-Laboranalyse bestimmt. Die Ergebnisse aus FRIDGE werden zusammen mit Beobachtungen von Lidar-Rückstreuung, Aerosolkonzentrationen, Staubkonzentrationen aus dem Transportmodell DREAM, sowie chemisch morphologischer Elektronenmikroskopanalyse präsentiert. In insgesamt 42 Flügen wurde gefunden, dass die INP-Konzentrationen gut mit diversen Mineralstaub-Parametern korrelieren. In den Staubschichten war die INP-Konzentration im Mittel um eine Größenordnung höher als am Boden. Es wird diskutiert, welche Schlussfolgerungen sich aus diesem Befund ergeben. Schließlich werden in Kapitel 5 Langzeitmessungen mit FRIDGE im Rahmen des BACCHUS-Projekts vorgestellt. Zunächst wird das EU-Forschungsprojekt im Allgemeinen beschrieben, wobei speziell auf dessen Strategie eingegangen wird, in natürlichen Regionen Messungen zu machen. Anschließend werden die drei Messstationen vorgestellt (Amazonas, Martinique und Spitzbergen) und aktuelle Forschungsergebnisse zu Aerosolen und Wolken in den jeweiligen Regionen aufgeführt. Bevor die Ergebnisse zur Eisnukleation präsentiert werden, wird die Frage diskutiert, ob und wenn ja, wo überhaupt noch Regionen auf der Erde existieren, die so wenig vom Menschen beeinflusst sind, dass ihre Aerosolkonzentrationen noch mit den vor-industriellen Bedingungen vergleichbar sind. Die Arbeit



wird mit Kapitel 6 beendet, worin nochmals die Ergebnisse zusammengefasst werden und ein Fazit gezogen wird.

2

Re-evaluating the Frankfurt isothermal
static diffusion chamber for ice
nucleation





ERSTE PUBLIKATION: Re-evaluating the Frankfurt isothermal static diffusion chamber for ice nucleation

Jann Schrod, Anja Danielczok, Daniel Weber, Martin Ebert, Erik S. Thomson und Heinz G. Bingemer

Das nachfolgende Manuskript wurde als Erstautor angefertigt und am 30. März 2016 in der international anerkannten, peer-reviewten Zeitschrift *Atmospheric Measurement Techniques* (AMT) publiziert.

Zusammenfassung

Zuletzt wurden signifikante Fortschritte in dem Sammelprozess, der Detektion und der Charakterisierung von Eiskeimen (eng: ice nucleating particles, INP) gemacht. Eiskeime sind Partikel, welche die heterogene Nukleation von Eis an atmosphärischem Aerosol begünstigen, indem sie die Energiebarriere senken. Dadurch kann es zur spontanen Bildung und dem Anwachsen von Eis aus atmosphärischem Wasser und Wasserdampf kommen. Die Frankfurter isostatische Diffusionkammer (FRankfurt Ice nucleation Deposition freezinG Experiment: FRIDGE) beruht auf einem Verfahren, bei dem INP offline gesammelt werden und diese anschließend im Labor detektiert werden können. Das Messverfahren findet immer weitreichendere Anwendung und zeigt zusätzliches Potential für atmosphärische Messungen. Seit der ersten Entwicklung von FRIDGE wurden einige Iterationen und Verbesserungen an dem System durchgeführt. Hier beschreiben wir Neuerungen, die im Bereich der Sammelmethode und der Analysetechnik zum Einsatz kommen. Dabei gehen wir genauer auf Unsicherheiten ein, die der Messmethode inne liegen, und schlagen eine systematische Methode der Fehlerrechnung für FRIDGE Messungen vor. Entsprechend sollte die folgende Studie als eine Grundlage für künftige Veröffentlichungen dienen, bei denen Messungen mit dem FRIDGE Instrument durchgeführt werden.



Schrod, J., Danielczok, A., Weber, D., Ebert, M., Thomson, E. S., and Bingenmer, 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.



Atmos. Meas. Tech., 9, 1313–1324, 2016
www.atmos-meas-tech.net/9/1313/2016/
doi:10.5194/amt-9-1313-2016
© Author(s) 2016. CC Attribution 3.0 License.



Atmospheric
Measurement
Techniques
Open Access
EGU

Re-evaluating the Frankfurt isothermal static diffusion chamber for ice nucleation

Jann Schrod¹, Anja Danielczok¹, Daniel Weber¹, Martin Ebert², Erik S. Thomson³, and Heinz G. Bingemer¹

¹Institute for Atmospheric and Environmental Sciences, J. W. Goethe University, Frankfurt am Main, 60438 Frankfurt, Germany

²Institute for Applied Geosciences, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany

³Department of Chemistry and Molecular Biology, Atmospheric Science, University of Gothenburg, 41296 Gothenburg, Sweden

Correspondence to: Erik S. Thomson (erik.thomson@chem.gu.se)

Received: 11 November 2015 – Published in Atmos. Meas. Tech. Discuss.: 1 December 2015

Revised: 11 March 2016 – Accepted: 15 March 2016 – Published: 30 March 2016

Abstract. Recently significant advances have been made in the collection, detection and characterization of ice nucleating particles (INPs). Ice nuclei are particles that facilitate the heterogeneous formation of ice within the atmospheric aerosol by lowering the free energy barrier to spontaneous nucleation and growth of ice from atmospheric water and/or vapor. The Frankfurt isostatic diffusion chamber (FRANKfurt Ice nucleation Deposition freezinG Experiment: FRIDGE) is an INP collection and offline detection system that has become widely deployed and shows additional potential for ambient measurements. Since its initial development FRIDGE has gone through several iterations and improvements. Here we describe improvements that have been made in the collection and analysis techniques. We detail the uncertainties inherent in the measurement method and suggest a systematic method of error analysis for FRIDGE measurements. Thus what is presented herein should serve as a foundation for the dissemination of all current and future measurements using FRIDGE instrumentation.

1 Introduction

Presently significant scientific resources are focused on identifying and categorizing what types of particles within the atmosphere are active ice nuclei. Ice nucleating particles (INPs) are particles suspended within the atmosphere that lower the free-energy barrier that exists to spontaneous nu-

cleation. Thus INPs can be seen as the low-temperature variant of cloud condensation nuclei (CCN), in that they assist in the nucleation of ice in the atmosphere. Almost any type of solid particle can help to nucleate ice in the atmosphere, but it remains an open question what types of particles are best able to lower the barrier to heterogeneous nucleation. Many aerosol particles such as mineral dust and primary biological particles have been identified as ice nucleators, yet the measured abundance of such INPs does not agree with observed macroscopic features of clouds, wherein a host of complicated and dynamic interactions lead to ice particles (DeMott et al., 2011). Although some of the mechanisms of ice multiplication are known (Hallett and Mossop, 1974), it remains a significant scientific hurdle to identify the substances and processes that control the formation of cloud ice and precipitation.

The FRANKfurt Ice nucleation Deposition freezinG Experiment (FRIDGE) is a system that pairs electrostatic precipitation of particles onto Si wafers in a collection unit with an isostatic diffusion chamber for the activation, growth and optical detection of ice on ice nucleating particles. The instrument and technique have been previously discussed (Bundke et al., 2008; Klein et al., 2010a); since the original development, new multiple-sampling (Sect. 2 and Schrod et al., 2013) and measurement chamber units (Jiang et al., 2015; Ardon-Dryer and Levin, 2014) have been built. As with any of the current measurement devices used to characterize ice nucleation, FRIDGE has strengths and weaknesses. Its prin-



principle strengths are the ease of aerosol collection and storage, which also allow for single-particle electron microscopy analysis. In addition to the automated and remotely programmable collector described in Sect. 2, lightweight collection units have been manufactured that can be deployed onto unmanned aerial vehicles (Born et al., 2012; Lange et al., 2013). Sample wafers can be transported and stored easily for laboratory-based analyses without any strict procedural precautions. A systematic study of wafers exposed to varying storage times and conditions shows little variation in resulting INP counts as described in Sect. 5.1. Disadvantages of FRIDGE that require consideration include the possible evaporation of volatile aerosol constituents during the analysis of samples under medium vacuum conditions, 10^{-1} to 10^2 Pa. Also, the analysis is time intensive and limited to deposition and condensation/immersion mode freezing behavior. Furthermore, after analysis the wafers collected in the sampling process must be prepared for reuse in a labor-intensive multi-stage cleaning process. Thus the ratio of sampling time to processing time is one area of focus for continuous incremental improvement.

Since the FRIDGE instrument descriptions were first published by Bundke et al. (2008) and Klein et al. (2010a), there have been significant improvements in wafer analysis and the general understanding of results. Here we summarize recent experimental improvements made to FRIDGE, including a description of the automated PEAC7 (programmable electrostatic aerosol collector) sample collector, and report on errors that are contained in some of the previously published data from the FRIDGE method. The work includes a detailed analysis of these errors and proposes solutions for the FRIDGE user community. Furthermore, a detailed description of measurement uncertainties that must be considered when reporting FRIDGE measurement data is included. The methodological refinements come primarily in three broad areas: (i) improved experimental accuracy for determining nucleated ice, (ii) a clear and systematic understanding of particle and mass losses during the collection process and (iii) a clear quantitative procedure for assessing the measurement uncertainty inherent in reported results.

The existing FRIDGE analysis chambers are all based on the Frankfurt design but have been used in various operating modes (Klein et al., 2010a; Jiang et al., 2015; Ardon-Dryer and Levin, 2014). In particular the Tel Aviv group have employed the FRIDGE chamber to study immersion mode freezing using droplet assays (Ardon-Dryer et al., 2011; Ardon-Dryer and Levin, 2014). Herein we focus on utilizing the FRIDGE technique with ice formation proceeding from a vapor-saturated environment. Thus it should be clear that, although the measurements we discuss at vapor pressures exceeding water saturation can encompass immersion mode freezing, they do not involve freezing in macroscopic droplets. A useful discussion of the nuances pertaining to the pathways of freezing nucleation can be found in Vali et al. (2015) and the associated public discussion materials.

The simple design and operation of the FRIDGE collectors make the method uniquely suited to use as a monitoring tool. In this regard FRIDGE has been identified as an important resource in an effort to establish a global network of INP measurement data (Ansmann et al., 2014). Thus it is important that current and future results be understood in the context of the method's systematic error.

2 Automated and remotely controlled multiple-sampling unit

A programmable electrostatic aerosol collector (PEAC7) has been developed for the automated sequential sampling of up to seven wafers. The PEAC7 is based on the design of the single wafer electrostatic aerosol collector as described in Klein et al. (2010a, b) but adds a rotatable wafer tray that includes seven sampling slots. In Fig. 1 a schematic and photograph of the unit are shown side by side. The main body of the sampler made from anodized aluminum consists of a cylindrical housing that encloses a concentric, rotatable plate. The plate rotation is powered by a stepper motor that can position each of seven machined wafer cavities in the sampling position below the charging unit. The charging unit and air intake are integrated into the top plate, which is secured to the underlying main body with a series of set screws during operation and can be removed to exchange the substrate wafers. When secured, an O-ring hermetically seals the top and bottom save for the inlet and outlet of the flow system. The aerosol being sampled flows through the unit at a set rate, while within the sampling chamber particles are negatively charged by collision with corona discharge electrons and are electrostatically precipitated onto the grounded Si wafer underneath (the charging unit). The glass housing of the aerosol inlet and charging unit are clearly visible in Fig. 1. The stepper motor uses a neodymium magnet to calibrate the position of the disc, while a pump, a rotameter, a flow controller and a high-voltage generator enable the sample collection and electrostatic precipitation. The entire unit is mounted in a standard 19 in. rack-mount case and uses a standard IEC 60320 C14 power inlet.

The PEAC7 can be programmed and directly controlled from a digital front panel or vis-à-vis serial communication with a computer through a RS-232 serial port. The unit is designed to allow for automated sampling using programmable date, time, wafer number (1–7), flow rate and sampling duration. The computer link allows for remote control and thus monitoring and reprogramming of scheduled sampling tasks. A number of benefits arise from the use of automated PEAC7 sample collection, including the obvious advantages of reduced manual intervention. Most importantly the process of collecting regular measurements for long-term monitoring is highly simplified. This makes the PEAC7 uniquely suited to unstaffed and/or isolated stations that might be included in regional or global networks for INP monitoring.

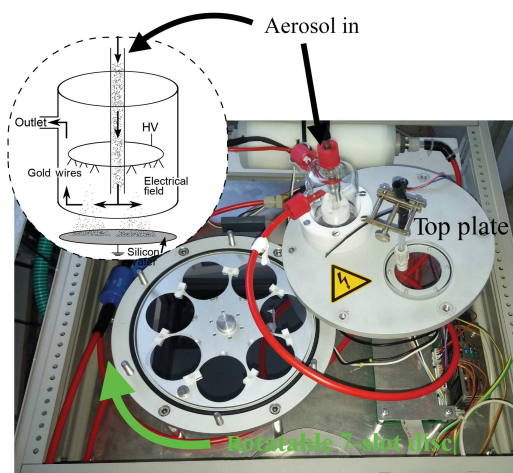


Figure 1. Picture of the PEAC7 multiple-sampling unit with a schematic of the charging unit inset. For the photograph the top plate containing the charging unit has been removed and offset to reveal the underlying rotatable disc with seven sample wafers mounted into machined slots.

3 Image analysis

The FRIDGE instrument relies on automated image analysis to identify and count nucleated ice particles on the collection substrates. Experiments demonstrate that the process of ice identification and INP counting are sensitive to illumination, camera resolution and image contrast, and that the INP identification procedure used until 2012 introduced systematic errors. Thus, FRIDGE data generated between 2008 and 2012 (data appear in the following publications: Bundke et al., 2008; Klein et al., 2010a, b; Bingemer et al., 2012; Niemand et al., 2012) have been identified to include erroneous measurements, resulting from the miscounting of liquid droplets as ice. Unfortunately, the full extent of the error is variable and depends upon the sampled aerosol, meaning that the entirety of data collected from the stated time period and reported in the cited publications must be re-evaluated. Likewise, any conclusions and proposed hypotheses based on INPs counted by FRIDGE from those cited publications must be re-examined.

The experimental procedure and image processing using FRIDGE was previously summarized in Klein et al. (2010a). In this work we review details of the system where previous mistakes were made and clarify how those mistakes have been (or should be) corrected.

A measurement is begun by allowing water vapor to diffuse from the water vapor source, which is a 1.25 L temperature-controlled glass vessel coated with ice, into the evacuated FRIDGE sample cell that encloses the wafer substrate on top of a cold stage, and ice grows on activated INPs. The sample cells are analogous to environmentally controlled

microscope stages with the substrate wafers replacing microscope slides. The chamber pressure is monitored to preclude vapor depletion from limiting nucleation, and a CCD camera ($2/3''$ CCD ≥ 5 megapixels, 1 pixel $\approx 400 \mu\text{m}^2$) is used to monitor and record the sample substrates. LabView software is used to download images and detect changes in brightness on the aerosol collection wafer surface by comparing real-time images with a reference image taken prior to the introduction of vapor. If more than $ST \geq 30$ (previously $ST \sim 4$) adjacent pixels, where ST is used to indicate a size threshold, are bright enough to exceed a brightness threshold BT , the area is counted as an ice crystal. Like ST the currently utilized value for $BT = 30$ exceeds the previously used parameters $BT \sim 6$ by nearly an order of magnitude. Each pixel domain which exceeds these critical values is counted as an ice crystal and is assumed to originate from a single INP. The FRIDGE chamber has generally been operated in a water vapor regime that is supersaturated with respect to ice but subsaturated with respect to liquid water. This is done to prevent the miscounting of water droplets as ice crystals, although the current detection method also enables specific measurements above water saturation. For analysis the temperature and relative humidity in the chamber are set to the desired conditions, and the evolution of ice crystals on the wafer is monitored for 100 s, which is sufficient to activate all INPs. Due to the viscous flow conditions present in the FRIDGE chamber, the adjusted RH field may be disturbed after the first ice nucleation event and subsequent ice nucleation may occur at different RH. Since quantification of this effect is challenging and its magnitude/importance for the given setup is not entirely clear, we report all ice nucleation events at the same RH.

The primary cause of image misinterpretation that existed in earlier FRIDGE measurements stemmed from water droplets being miscounted as ice crystals. This was somewhat a result of overly sensitive ST and BT parameters; but more significantly, studies targeting hygroscopic marine aerosol samples have made plain that such particles grow by condensation and deliquescence at lower-than-expected vapor saturations. Samples heavily loaded with marine aerosol showed unreasonably high levels of detected INPs using the previous analysis technique, suggesting that hygroscopic aerosols were counted instead of INPs. Furthermore, a re-analysis of archived data and image files demonstrates that many counted objects did not grow or change brightness over time as would be expected for ice crystals in an ice-supersaturated environment. Rather, many particles tended to activate immediately upon access to water vapor and maintain a constant size throughout the experiments (Fig. 2). An amplification factor that was applied within the software to make small brightness changes visible to the observer further masked the error by limiting the range of distinguishable grey levels. In contrast to small hygroscopic particles, ice crystals appear as defined objects that grow rapidly and steadily in the ice-supersaturated regime and ultimately result in signals



1316

J. Schrod et al.: Re-evaluating FRIDGE

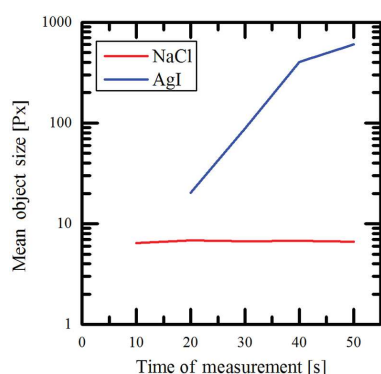


Figure 2. Mean object size in pixels recorded in 10 s increments, for a strongly ice nucleating silver iodide sample (blue) and a separate hygroscopic NaCl salt sample (red) vs. the measurement time. Measurements made at -18°C and $\text{RH}_i = 118\%$.

with size and brightness magnitudes larger than hygroscopic particles.

The effect is most easily recognized by examining particle growth originating from idealized aerosol particle samples. Figure 2 shows the mean diameter in pixels of counted objects using the outdated image processing algorithm for a hygroscopic salt sample (red line) and an efficient ice nucleating silver iodide sample (blue line). Shortly after the introduction of the water vapor the first signal appears in the salt sample, but as time elapses the mean size of the counted objects remains constant at seven pixels. Contrastingly, the silver iodide sample shows a steady increase to a mean size of 600 pixels after 50 s. The phase of the objects counted by the algorithm can also be unraveled by analyzing the yield of detected objects in samples of hygroscopic and non-hygroscopic aerosols as a function of supersaturation with respect to ice and water (Fig. 3). This is done in Fig. 3, where the number of counted objects is plotted vs. relative humidity for both sea salt (a, b – hygroscopic) and silver iodide (c, d – non-hygroscopic, ice nucleating) at three temperature conditions. The count number from the sea salt sample does not depend on ice supersaturation and even decreases slightly with colder temperatures. However, when the data are re-plotted vs. water saturation, a correlation is observed, suggesting that there is a hygroscopic growth effect for liquid water. In contrast a strong exponential increase in count number as a function of ice supersaturation is visible in the silver iodide data.

Raw images of the wafers also show the clear difference between growing ice particles and small, stationary particles with microscopic amounts of surface-bound water (Figs. 4 and 5).

Repeated laboratory studies with well-known ice-active aerosolized materials including silver iodide, Snomax[®] and Arizona Test Dust consistently show the strong response of

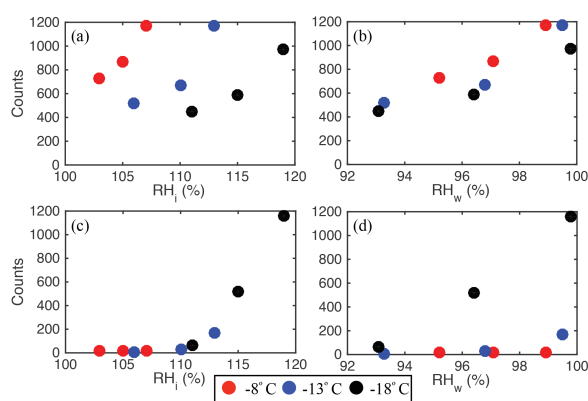


Figure 3. Number of counted INPs on wafers with deposited sea salt (a, b) and silver iodide (c, d) particles vs. relative humidity with respect to ice (left panels) and water (right panels) for -8°C (red), -13°C (blue) and -18°C (black).

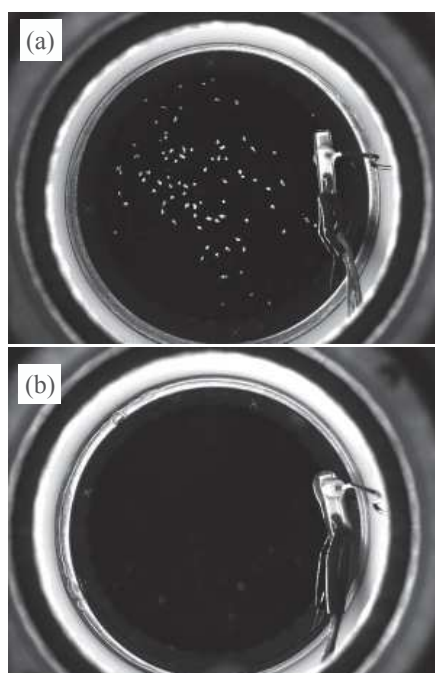


Figure 4. Unprocessed images of sample wafers 50 s after water vapor injection at $T = -18^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}_i = 118\%$ for (a) silver iodide and (b) NaCl.

these particles as INPs and their rapid growth, as illustrated in Figs. 2, 3, and 4.

To verify that small, slow-growing ice crystals are not neglected in the counting scheme, several experiments were performed with higher-resolution optical methods. Both a light microscope and a high-resolution lens (Navitar 12X

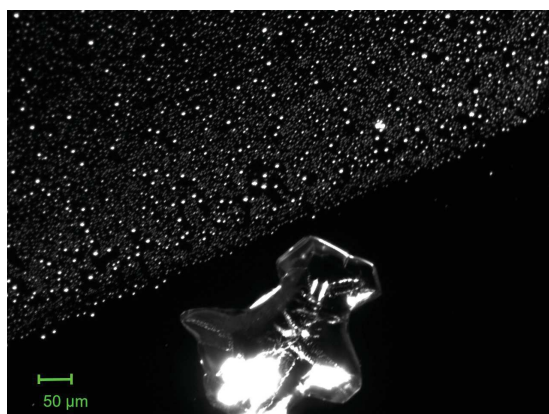


Figure 5. Microscope image of a sample laden with many small salt particles (upper left) and a single silver iodide particle (lower right). The hygroscopic salt facilitates the formation of many small spherical objects, while a distinct ice crystal grows on the sector with the deposited silver iodide. $T = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}_i = 118\%$.

Zoom) were utilized to observe in detail small subsections of wafer substrates in real time as ice crystals and water droplets formed and evolved (Fig. 5). Figure 5 shows a microscope image of a wafer with many small hygroscopic salt particles and a single ice-active silver iodide particle sampled in separate sectors. The line demarcating the separation between microscopic droplets and a large ice crystal is clear.

Light polarization was also used to distinguish liquid isotropic droplets from ice crystals. The anisotropy of ice crystals ensures that reflected and refracted light intensity and polarization are a function of the incident parameters and geometry of the ice crystal (Thomson et al., 2009). Thus a polarization filter can be used to distinguish ice particles from unfrozen droplets (Fig. 6).

More high-resolution imaging was used to examine the sub-pixel-scale behavior of ice and droplet activation. Figure 7 shows the antiquated FRIDGE pixel domains (red grid) overlaying a high-resolution image. The shaded stars illustrate the grey level change from the reference picture if such a difference exists, with the white stars indicating the changes which exceeded the BT . The plot demonstrates two important aspects of the image processing. First, BT and ST must be chosen to allow objects to overlap pixel boundaries. In Fig. 7 the bright spherical object with a diameter of $18\text{ }\mu\text{m}$ (growing from $6\text{ }\mu\text{m}$ before the measurement) is smaller than even a single pixel, yet it causes seven neighboring pixels to exceed BT and therefore could be falsely counted as an ice crystal if $ST \leq 7$ pixels. Secondly, it highlights the critical nature of the density of sampling. Clearly, too much particle loading on the sample will cause overlapping signals, but too few particles will make statistical analyses more difficult (cf. Sect. 5). As an operational protocol we recommend investigators use initial wafer sampling followed by quick analysis

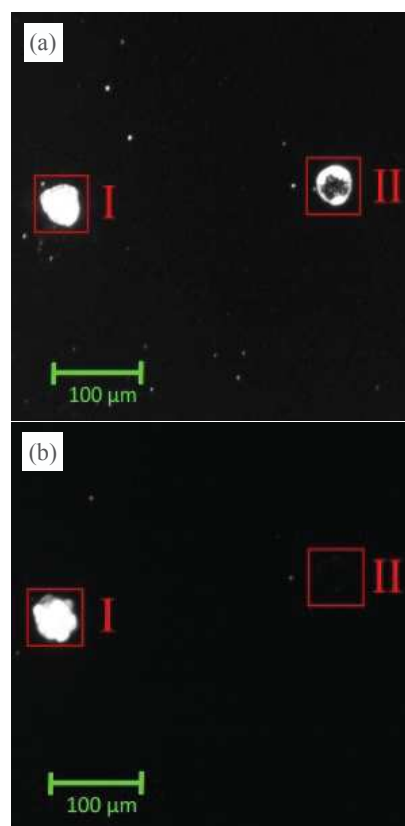


Figure 6. Successive microscope images of a sample substrate (a) without using a polarization filter and (b) with the filter inserted. The latter highlights the use of polarized light to identify frozen ice (I) vs. a liquid droplet (II), whereby the birefringence of the ice crystal sufficiently alters the light polarization to allow it to pass through the filter.

to determine estimated INP concentrations. Such initial results can be used to approximate appropriate sampling volumes (times).

These findings have led to alterations of the image processing procedure. First, BT and ST are carefully chosen to maximize the signal-to-noise ratio. Second, objects which are observed not to grow in ice saturated conditions are not counted as ice. Establishing these restrictions for FRIDGE measurements means that as much as 99% of previously counted objects are now neglected. As a consequence sampling volume, analysis temperatures and relative-humidity conditions must be altered in order to obtain statistically meaningful INP counts on a substrate.



1318

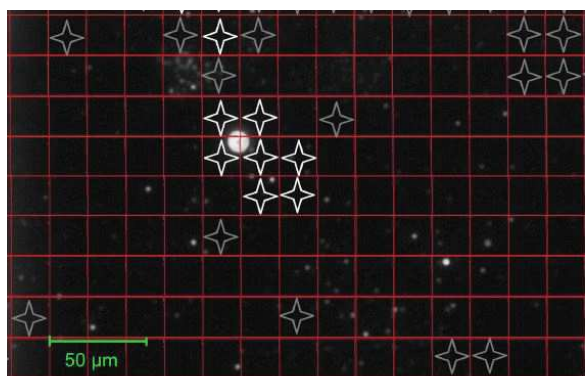


Figure 7. Overlay of high-resolution substrate image taken using a Navitar 12× zoom lens and the outdated FRIDGE image processing (red grid cells = 1 Px, stars signal with which color those pixels would have been displayed).

4 Particle losses

Previously, the FRIDGE electrostatic sampling unit collection efficiency has been reported as near 100 % over a wide range of sizes measured using a TSI 3936 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS; cf. Fig. 5; Klein et al., 2010a). More recently it has been suggested that 100 % retention efficiency, which was measured by Klein et al. (2010a), does not necessarily correspond to 100 % deposition onto the sampling wafers. With the PEAC7 a number of tests have been run to ascertain potential particle losses within the collector housing and to determine the fraction of particles deposited onto the wafers.

In order to assess the deposition efficiency of the electrostatic collector, tracer fluorescein sodium particles (Carl Roth Fluorescein-Natrium (C.I. 45350), article number 5283.1) were aerosolized by dry dispersion in compressed air and simultaneously measured in parallel using filter sampling (47 mm Fluoropore filters, 0.2 μm pore size, Merck Millipore Ltd.) and the PEAC7. In parallel with sampling, the size spectra of the generated aerosols were determined using a TSI 3330 Optical Particle Sizer (OPS). After sampling, the material is washed from the respective substrates by submerging in 25 mL deionized ultrasonic water baths. The washing water is analyzed for the concentration of dissolved fluorescein sodium using a HACH DR/2010 spectrophotometer. The fluorescein mass concentration can be related to the 494 nm absorption maximum using a calibration for concentration as a function of absorbance. From the measured absorbances a deposition efficiency \mathcal{E} can be calculated that corresponds to the ratio of material absorbed onto the wafer M_{waf} vs. the material absorbed by the filter M_{filt} :

$$\mathcal{E} = \frac{M_{\text{waf}}}{M_{\text{filt}}}, \quad (1)$$

J. Schrod et al.: Re-evaluating FRIDGE

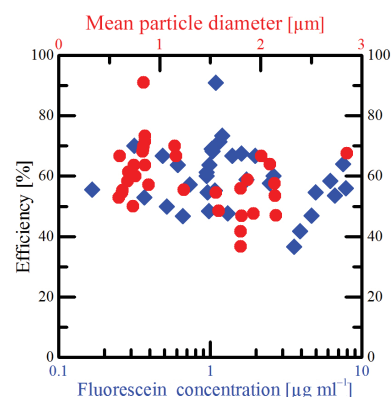


Figure 8. Measured deposition efficiency in a PEAC7 aerosol sampler for 35 samples, exhibiting a range of fluorescein concentrations (lower abscissa scale, blue diamonds) and mean particle diameters (upper abscissa scale, red dots).

where the collection efficiency of the filter was verified to be unity using downstream sampling. Washing water was also used to irrigate the sample tubing to test for losses elsewhere in the collection system. Those tests were negative for fluorescein, and thus it is concluded that all particle losses occur within the FRIDGE wafer housing unit.

Figure 8 depicts measured deposition efficiencies for a range of fluorescein concentrations and varied particle size distributions expressed using the measured mean particle diameter. Mean particle diameters represent the averages of broad distributions spanning more than an order of magnitude of particle size as resolved by an OPS (0.3–10 μm scanning range). These systematic measurements show no correlation between either particle size or fluorescein concentration with deposition efficiency. By extension the combined measurements allow us to conclude for this experiment that deposition efficiency will be similarly independent of number concentration and particle size in the 0.5–3 μm range. In fact one advantage of FRIDGE is that it can be used to sample the entire aerosol size spectrum without artificial size cut-offs introduced by the sampling and/or measurement method. From the aggregate of experiments a mean collection efficiency $\bar{\mathcal{E}} \pm \Delta\mathcal{E} = 0.596 \pm 0.018$ is calculated, where $\Delta\mathcal{E}$ represents the standard error of the mean. Thus the particles deposited onto the FRIDGE wafers represent approximately 60 % of the total ambient particles.

A second test of the collection efficiency with aerosolized mineral hematite particles was undertaken by scanning electron microscopy (SEM). The results from direct particle counting in the SEM were used as a verification test of the fluorescein results. Hematite was chosen as reference particles because its iron signature is easily identifiable using SEM and because the aerosolized hematite sample includes smaller particles (size distributions centered around 0.8–1.0 μm) that are not as abundant in the fluorescein sam-

**Table 1.** Particle data for SEM measurements.

Wafer	OPS total particles	SEM counted particles		SEM total particles		Efficiency [%]	
		Lower	Upper	Lower	Upper	Lower	Upper
1*	177 132	162	386	63 302	150 832	35.7	85.2
2	214 292	332	403	129 731	157 475	60.5	73.5
3	211 232	279	298	109 021	116 445	51.6	55.1
Mean efficiencies [%]:						49.3	71.3
						60.3	

* The heavy clustering observed in wafer 1 was subsequently minimized by using a cyclone separator to remove the large particle fraction.

ples. Using the SEM's high-resolution imaging, 33 cross-sectional scans of three wafers with precipitated hematite were made. Each scan consisted of 33 images, each covering $3.7 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$, thus resulting in total scanned areas of approximately 4 mm^2 per wafer. The scanned particle numbers were scaled by the areal ratio, assuming that the random SEM sampling procedure was representative of the total particle distribution. Thus the total particle number calculated from the SEM was compared with the particle number measured from the same aerosol using the TSI 3330 OPS to compute a mean efficiency of 60.3%. The data presented in Table 1 illustrate that some uncertainty exists due to clustering of particles – lower and upper bounds correspond respectively to the assumptions that deposited agglomerates did or did not exist in the aerosol and thus were or were not present in the OPS counting. It is unknown if and how many clusters are present in the raw aerosol; however, some amount of clustering can be expected simply due to the deposition mechanism. Given the uncertainty and repetitive nature of individual particle counting, the excellent agreement with the fluorescein is remarkable.

Thus for the PEAC7 collector the identified mean collection efficiency $\bar{\mathcal{E}} \pm \Delta\mathcal{E} = 0.596 \pm 0.018$ and associated uncertainty must be considered when reporting measured INP concentrations as outlined in Sect. 5. Although deposition efficiencies are not expected to vary significantly for other collectors, or collectors run under unusual collection conditions, investigators should be aware of potential variability.

5 Experimental repeatability and analysis uncertainty

Due to the time-consuming nature of routine FRIDGE analysis it is impossible to repeat individual wafer analysis to the extent that an ensemble of nucleation counts would be generated for every wafer. Thus there exists some intrinsic uncertainty to FRIDGE wafer analysis, in that repeated cooling cycles on a single wafer will yield some spread in the number of observed INPs. Repetitive experiments have been conducted with exemplary wafers loaded with ambient atmospheric samples from the from the Taunus Observatory at Mt.

Kleiner Feldberg (826 m a.s.l., 50.221879° N, 8.446297° E), where daily INP sampling is conducted (see also Sect. 6). Through repeating such measurements for many samples, the weighted mean relative uncertainty in the counted absolute INP number is determined to be 20%. This reported uncertainty is taken from 226 individual measurements of 18 wafers measured with between 2 and 10 repetitions at 8 temperature and saturation conditions (T , $\text{RH}_i = -15^\circ\text{C}$, 110%; -20°C , 120%; -25°C , 119%; -25°C , 126%; -30°C , 130%; -30°C , 132%; -32°C , 127%; -32°C , 134%) that cover the span of the conditions used in typical FRIDGE analyses. From the multiple analysis of each wafer at each saturation condition a mean INP number and standard deviation was determined. These standard deviations were used to calculate the relative error associated with each subset of repeated experiments (one wafer repeated n times represents one subset). Because no clear trend in relative uncertainty is observed with total wafer count number or saturation condition, we have sought to calculate a generally representative reproducibility envelope. Thus the relative errors of all 87 subsets were weighted by their mean INP and summed to arrive at the total weighted error. Three subsets which include a total of 30 measurements are shown in Fig. 9 to illustrate the spread of INP results for repeated samples. The details of the calculations and the entirety of the raw data are presented in the Supplement for the benefit of the community.

The reported relative error can be taken to be representative of the absolute count uncertainty for single measurements, and it is valid over the range of parameter space accessible to FRIDGE analysis. However, given the significant variability we encourage investigators to utilize the attached data set if they are interested in reprocessing the data for a narrower window of saturation conditions. At very low absolute INP numbers, 20% can remain as a guidepost, but there are a host of cautionary issues, including the strong effect of single INPs. Furthermore, there also exists an upper limit for the resolvable INP number that is defined by the ability to distinguish individual ice domains vis-à-vis the image analysis protocols (Sect. 3). Thus an upper bound of sampling density must be defined at the user level. For typical conditions



1320

J. Schrod et al.: Re-evaluating FRIDGE

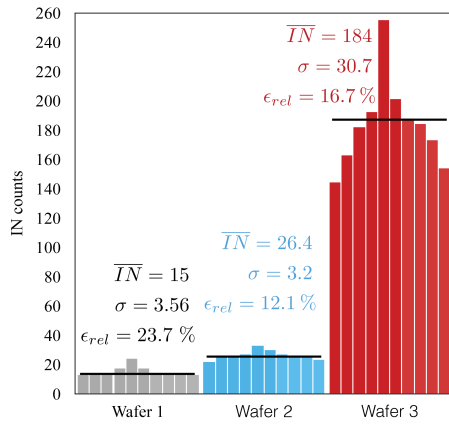


Figure 9. Example data from wafer measurements repeated 10 times and reordered to resemble normal distributions. The weighted mean relative error determined from repeated measurements of 18 wafers (3–10 repetitions per wafer) is 20%.

in the Frankfurt system average INP densities exceeding one INP per square millimeter become problematic.

In addition to the uncertainty based upon the replicability of INP counts on a given wafer, some added uncertainty stems from the FRIDGE collection units, which include flow regulators and, as outlined for the PEAC7, programmable, timed sampling. Thus for each unit and sampling protocol the uncertainty of the flow (ΔF) and the timing (Δt) must be empirically determined. These uncertainties combined with the INP count uncertainty and the uncertainty in collection efficiency (Sect. 4) can be used to calculate the individual measurement uncertainty using standard error propagation techniques. For example the ambient INP concentration IN/L can be calculated from the number of INPs counted on a single wafer:

$$\text{IN/L} = \frac{\text{IN}^{\#} - \text{IN}_{\text{blank}}^{\#}}{tF} \mathcal{E}^{-1}, \quad (2)$$

where the INPs counted on a blank (clean) wafer under identical conditions $\text{IN}_{\text{blank}}^{\#}$ are subtracted from the INPs counted on the sample wafer $\text{IN}^{\#}$ and divided by the total volume sampled as determined by the product of the sampling time t and the sampling flow rate F , modulo the collection efficiency \mathcal{E} . Thus the uncertainty in the concentration can be expressed as

$$\Delta \text{IN/L} = |\text{IN/L}| \sqrt{\frac{(\Delta \text{IN}^{\#})^2 + (\Delta \text{IN}_{\text{blank}}^{\#})^2}{(\text{IN}^{\#} - \text{IN}_{\text{blank}}^{\#})^2} + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \mathcal{E}}{\mathcal{E}}\right)^2}, \quad (3)$$

where

$$\Delta \text{IN}^{\#} = 0.2 (\text{IN}^{\#}) \text{ and } \Delta \text{IN}_{\text{blank}}^{\#} = 0.2 (\text{IN}_{\text{blank}}^{\#}). \quad (4)$$

In general the number of INPs counted on blank wafers is small or zero, and thus there is little or no contribu-

tion to the uncertainty from clean wafers. However, when analyzing wafers at low temperatures $T \leq -30^{\circ}\text{C}$, experimenters should cautiously verify the background detection from cleaned wafers. Similar error propagation procedures can be followed when calculating other quantities from INP counts measured using the FRIDGE system.

Typical laboratory and field measurements of INPs use repeated sampling schemes in order to collect broad data sets. Although laboratory methods may yield constant INP production, it is unlikely that natural systems will have less variability than the uncertainty intrinsic to the FRIDGE method that is reported here. Rather, observations to this point show that the methods uncertainty is significantly less than the natural variability captured by repeated measurements. Thus, it is a general recommendation that when reporting data both the intrinsic uncertainty and any statistical uncertainties associated with averaging, or the like, be independently reported.

5.1 The effects of wafer transport and storage

One significant advantage of the FRIDGE system is the ease of sample collection, wafer transport and storage, which makes it suited as a platform for a network of sampling stations. In general and for the results presented herein FRIDGE wafers are stored and transported in sealed wafer holders at ambient conditions. Systematic measurements of multiple wafers sampled from a single laboratory aerosol show little variation with storage time as depicted in Fig. 10. The samples were collected from test aerosols provided at the Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere (AIDA) test facility in Karlsruhe, Germany, during the Fifth International Ice Nucleation Workshop (FIN02; Möhler et al., 2015). In Fig. 10 the activated fractions, or the ratio of INP to total particle number determined using condensation particle counters, for wafers with short storage times are plotted vs. activated fractions from identical aerosol sampling but longer wafer storage times. Individual points represent the mean values of multiple wafers, with the error bars corresponding to the calculated standard deviations. For comparison the 1 : 1 line is plotted straddled by the $\pm 20\%$ envelope that is indicative of the reproducibility given repeated analysis of single wafers (cf. Sect. 5). The plot is illustrative in myriad ways. First it makes clear that variability encapsulated by wafer-to-wafer differences significantly outstrips the uncertainty in the measurement technique. For example, compare the error bars with the 20% envelope that is similar in span to the symbol size. Second, to within the uncertainty of the measurement there appears to be little or no effect of storage. It should be noted that for these wafers no special storage precautions were taken (stored in PetriSlides at ambient lab conditions). There may be materials (e.g., primary biological particles) for which storage time and/or conditions do play a role, and as such investigators should remain cautious. As expected the agreement is worse for the smallest activated

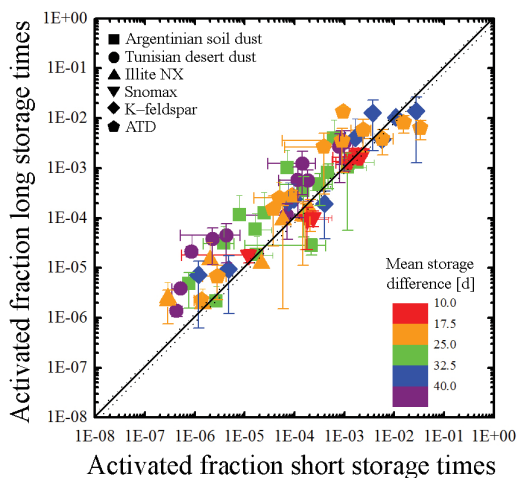


Figure 10. Effect of storage on sample integrity. Scatterplot of the fraction of INPs activated in aerosol samples that were analyzed shortly after sampling (abscissa) vs. the same parameter for samples from the same aerosol that were analyzed after storage (ordinate). Symbols correspond to different test aerosols as indicated, while the color codes represent the average storage time difference between analyses. The test aerosols were provided during the FIN02 workshop by the organizers (Möhler et al., 2015).

fractions, or fewest INPs, where the consequences of small changes in particle counts are amplified.

Repeated measurements at varying storage times make manifest the suitability of FRIDGE for monitoring applications and serve to reinforce the importance of clear and systematic approaches to the discussion of methodological uncertainties.

6 Re-evaluating FRIDGE using Saharan dust as a test case

On 16 April 2015 a Saharan dust event was sampled using the FRIDGE electrostatic deposition wafers at the Taunus Observatory at Mt. Kleiner Feldberg. For completeness, a description of the dust event is included within the Supplement. Nine samples were taken over ≈ 6 h that day and were subsequently analyzed at -16 , -18 , -20 , -22 and -24 °C at ice supersaturations straddling water saturation. In Fig. 11 the INP concentrations measured at $\text{RH}_{\text{water}} = 101\%$ are presented and compared with INP values calculated from the empirically based immersion freezing parameterization model developed by DeMott et al. (2010) that has since been adapted specifically to mineral dust (DeMott et al., 2015). The latter were calculated using the aerosol size spectra concurrently measured at the site with a TSI 3330 OPS and the nucleation temperature measured in kelvin T_k as input parameters. The DeMott et al. (2015) mineral dust parameteri-

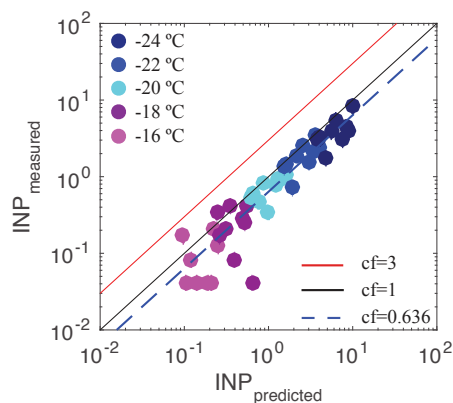


Figure 11. Measured INP concentrations vs. calculated INP concentrations for mineral-dust-loaded aerosol transported to Mt. Kleiner Feldberg in April 2015. Error bars indicate the complete measurement uncertainty as enumerated in Eq. (3). The three lines correspond to three realizations of the DeMott et al. (2015) parameterization given three different calibration factors (Eq. 5). Where they do not appear, error bars are subsumed by the points.

zation,

$$n_{\text{INP}}(T_k) = (\text{cf})(n_{a>0.5\mu\text{m}})^{(\alpha(273.16-T_k)+\beta)} \exp(\gamma(273.16-T_k)+\delta), \quad (5)$$

is based on continuous-flow diffusion chamber (CFDC) measurements of both laboratory and naturally generated INPs and predicts INP concentration $n_{\text{INP}}(T_k)$ as a function of the total particle number concentration with diameters greater than $0.5 \mu\text{m}$ $n_{a>0.5\mu\text{m}} (\text{cm}^{-3})$ and the aforementioned temperature. The parameters cf , $\alpha = 0$, $\beta = 1.25$, $\gamma = 0.46$ and $\delta = -11.6$ are empirically determined, with cf segregated to account for instrument-specific calibration factors. For laboratory data $\text{cf} = 1$, while for atmospheric data $\text{cf} = 3$ is shown to yield a better parametric fit. As shown in Fig. 11, the FRIDGE data are best fit by the model using $\text{cf} = 0.636$, while maintaining $\alpha = 0$, $\beta = 1.25$, $\gamma = 0.46$ and $\delta = -11.6$. It is impossible to determine whether the observed deviation from the earlier parametric fits results from instrumental differences or from the fact that the DeMott et al. (2015) parameterization was developed using measurements subject to size cutoffs ranging from 1.5 to $2.4 \mu\text{m}$ and saturation conditions $\text{RH}_{\text{water}} = 105\%$ (DeMott et al., 2010, 2015) that differed slightly from the FRIDGE measurements. It is reasonable to assume that some combination of these effects yields the measured trend. However, given these differences the overall agreement with the DeMott et al. (2015) model is very strong over a broad range of temperature and more than 3 orders of magnitude of INP concentration.

The agreement of FRIDGE measurements with the DeMott et al. (2015) parameterization that is based on a host of data collected from both laboratory and field measure-



ments for a variety of mineral dusts is not in itself proof that FRIDGE measurements yield strictly constrained absolute INP numbers. However, it is important evidence that the uncertainties of the FRIDGE instrument are well enough constrained such that the measurements can be systematically compared with other reported INP data. Furthermore, DeMott et al. (2015) demonstrated their simple model to be in agreement with the more complex surface-area-based parameterization of Niemand et al. (2012). Niemand et al. (2012) utilized data from cloud chamber expansion experiments performed at the AIDA facility to construct an immersion freezing parameterization, whereby temperature and dust particle surface area are used to calculate INP concentration. Thus the FRIDGE results are transitively linked with the experimental results from AIDA and therefore compare favorably with multiple natural and experimental systems.

7 Conclusions

The FRIDGE electrostatic deposition and wafer analysis system for INPs is a utilitarian tool for INP collection and evaluation that possesses several unique advantages. Collection units themselves are compact and simple to operate, and analysis for INP counting and particle characterization vis-à-vis scanning electron microscopy can be done in controlled laboratory settings. For these reasons a network of FRIDGE sampling and analysis instruments has begun to emerge, targeting globally distributed long-term measurements. The PEAC7 we have described here is a remotely controlled collector that can be automated for intermittent sampling and has been designed to target monitoring applications. FRIDGE can also complement other INP measurement techniques like continuous-flow diffusion chambers and droplet freezing arrays. For example, FRIDGE can be used to measure and identify larger supermicron particles that may be a significant component of INPs in some environments (Mason et al., 2016).

Challenges for the FRIDGE system include technical limitations with regards to the method's temporal resolution and a previously flawed analysis system. The former challenge can and will be incrementally addressed to improve the sampling technique and chain of analysis. While those incremental changes will potentially improve spatial and temporal resolution, they will not affect the underlying measurement principle and/or uncertainties.

Herein we have addressed the latter challenge by laying bare where problems have occurred in the past and how those problems can be systematically addressed to obtain accurate INP number results. First and foremost it is clear that a majority of counting error can result from the choice of image analysis parameters. Although the suggested values for image thresholds are not failsafe, they should be taken as a guide, and any FRIDGE user should be aware of the potential pitfalls detailed in Sect. 3. The FRIDGE collec-

tion system has also been re-examined, and it has been determined that deposition to non-wafer parts of the collector housing account for particle losses within the system. Experiments utilizing fluorescein tagged aerosol particles determined a mean deposition collection efficiency of $\bar{\epsilon} \pm \Delta\epsilon = 0.596 \pm 0.018$, a value which is supported by direct SEM counting of hematite particles. Similarly, repeated analysis of single wafers has helped to constrain the uncertainty of any single INP number measurement to be $\pm 20\%$. These factors plus any additional uncertainty in measurement duration and volume must be considered in order to construct a complete treatment of FRIDGE measurement uncertainty. Under most experimental conditions the repeatability will dominate other uncertainties, and thus $\pm 20\%$ is a useful guidepost for the intrinsic measurement uncertainty. However, as illustrated in Figs. 10 and 11, the natural variability typically observed outweighs the intrinsic uncertainty. Thus it is suggested that any communicated FRIDGE data should independently specify both this intrinsic measurement uncertainty and any statistical uncertainty associated with measurements whereby multiple sampling is used to illuminate variability.

A test case of the re-evaluated FRIDGE system illustrates agreement with other INP measurement methods that utilize both laboratory and natural aerosols. We find agreement up to -16°C with the parameterization previously developed by DeMott et al. (2015) that uses aerosol number concentration to predict INP concentration. Thus the FRIDGE observations further support the DeMott et al. (2015) hypothesis that laboratory results for ice nucleation in idealized systems have applicability to natural atmospheric aerosols. Although such parameterizations have begun to be used in prognostic ice nucleation schemes for cloud and climate models (Fan et al., 2014a, b), the FRIDGE work also makes clear that among other things, investigations must continue to strive for a deeper understanding of instrument-dependent parametric variation.

Significant resources and energy are currently focused on addressing the broad issues that surround intercomparison of data collected using different techniques. In this regard FRIDGE has taken part in a series of instrument intercomparisons, beginning in March 2015 with the FIN02 campaign at the AIDA facility (Möhler et al., 2015). There more than a dozen different ice-nuclei-counting instruments and techniques were collected to measure and compare various ice-active materials in a rigorously designed laboratory environment. As a follow-up FRIDGE joined the third component of the intercomparison (FIN03) in September 2015, where measurements focused on utilizing multiple INP sampling techniques at a single field site (Storm Peak Laboratory, Steamboat Springs, CO, USA). Data analysis and synthesis from these campaigns is ongoing and will be available in upcoming publications. These efforts are expected to be a big step forward for the scientific understanding of how best to measure, characterize and systematically compare ice nuclei.



The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/amt-9-1313-2016-supplement.

Acknowledgements. Support and funding for this work were contributed by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) under the Research Unit FOR 1525 (INUIT), the EU FP7-ENV-2013 BACCHUS project under Grant Agreement 603445, the Swedish Research Council, the Swedish Research Council FORMAS and the Nordic Top-Level Research Initiative CRAICC. The provision of test aerosols by the FIN02 organizing team is gratefully acknowledged.

Edited by: B. Ervens

References

- Ansmann, A., Atkinson, J., Decesari, S., Bühl, J., Facchini, M. C., Gysel, M., Baltensperger, U., Herrmann, E., Connolly, P., Crooks, M., Rosenfeld, D., and Sierau, B.: Definition of the BACCHUS aerosol/cloud database (structure, contents), first preliminary data set (some cloud products from satellite observations and first CCN/IN data), Deliverable report, TROPOS, Leipzig, Germany, 18 pp., 2014.
- Ardon-Dryer, K. and 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., and 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.
- Bingemer, H., Klein, H., Ebert, M., Haunold, W., Bundke, U., Herrmann, T., Kandler, K., Müller-Ebert, D., Weinbruch, S., Judt, A., Weber, A., Nillius, B., Ardon-Dryer, K., Levin, Z., and Curtius, J.: Atmospheric ice nuclei in the Eyjafjallajökull volcanic ash plume, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 857–867, doi:10.5194/acp-12-857-2012, 2012.
- Born, J., Möhler, O., Haunold, W., Schrod, J., Brooks, I., Norris, S., Brooks, B., Hill, M., and Leisner, T.: Meteorological and Aerosol Sensing with small Unmanned Aerial Systems, in: EGU General Assembly Conference Abstracts, edited by: Abbasi, A. and Giesen, N., vol. 14 of EGU General Assembly Conference Abstracts, Vienna, AT, 22–27 April 2012, p. 897, 2012.
- Bundke, U., Nillius, B., Jaenicke, R., Wetter, T., Klein, H., and Bingemer, H.: The fast Ice Nucleus chamber FINCH, *Atmos. Res.*, 90, 180–186, doi:10.1016/j.atmosres.2008.02.008, 2008.
- DeMott, P. J., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., Twohy, C. H., Richardson, M. S., Eidhammer, T., and Rogers, D. C.: Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 107, 11217–11222, doi:10.1073/pnas.0910818107, 2010.
- 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., and 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., McMeeking, G. R., Sullivan, R. C., Petters, M. D., Tobo, Y., Niemand, M., Möhler, O., Snider, J. R., Wang, Z., and 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.
- Fan, J., Leung, L. R., DeMott, P. J., Comstock, J. M., Singh, B., Rosenfeld, D., Tomlinson, J. M., White, A., Prather, K. A., Minnis, P., Ayers, J. K., and Min, Q.: Aerosol impacts on California winter clouds and precipitation during CalWater 2011: local pollution versus long-range transported dust, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 81–101, doi:10.5194/acp-14-81-2014, 2014a.
- Fan, J., Leung, L. R., DeMott, P. J., Comstock, J. M., Singh, B., Rosenfeld, D., Tomlinson, J. M., White, A., Prather, K. A., Minnis, P., Ayers, J. K., and Min, Q.: Corrigendum to Aerosol impacts on California winter clouds and precipitation during CalWater 2011: local pollution versus long-range transported dust published in *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 81–101, 2014, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 3063–3064, doi:10.5194/acp-14-3063-2014, 2014b.
- Hallett, J. and Mossop, S. C.: Production of secondary ice particles during the riming process, *Nature*, 249, 26–28, doi:10.1038/249026a0, 1974.
- Jiang, H., Yin, Y., Su, H., Shan, Y., and Gao, R.: The characteristics of atmospheric ice nuclei measured at the top of Huangshan (the Yellow Mountains) in Southeast China using a newly built static vacuum water vapor diffusion chamber, *Atmos. Res.*, 153, 200–208, doi:10.1016/j.atmosres.2014.08.015, 2015.
- Klein, H., Haunold, W., Bundke, U., Nillius, B., Wetter, T., Schallenberg, S., and 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, 2010a.
- Klein, H., Nickovic, S., Haunold, W., Bundke, U., Nillius, B., Ebert, M., Weinbruch, S., Schuetz, L., Levin, Z., Barrie, L. A., and Bingemer, H.: Saharan dust and ice nuclei over Central Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10211–10221, doi:10.5194/acp-10-10211-2010, 2010b.
- Lange, M., Argyrides, M., Ioannou, S., Keleshis, C., and Levin, Z.: Unmanned Aerial Systems as Versatile Tools for Atmospheric and Environmental Research, in: EGU General Assembly Conference Abstracts, vol. 15 of EGU General Assembly Conference Abstracts, Vienna, AT, 7–12 April 2013, p. 7851, 2013.
- Mason, R. H., Si, M., Chou, C., Irish, V. E., Dickie, R., Elizondo, P., Wong, R., Brintnell, M., Elsasser, M., Lassar, W. M., Pierce, K. M., Leaitch, W. R., MacDonald, A. M., Platt, A., Toom-Sauntry, D., Sarda-Estève, R., Schiller, C. L., Suski, K. J., Hill, T. C. J., Abbatt, J. P. D., Huffman, J. A., DeMott, P. J., and Bertram, A. K.: Size-resolved measurements of ice-nucleating particles at six locations in North America and one in Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 1637–1651, doi:10.5194/acp-16-1637-2016, 2016.
- Möhler, O., Cziczó, D. J., DeMott, P. J., Hiranuma, N., and Petters, M. D.: The 5th International Ice Nucleation Workshop Activities FIN-1 and FIN-2: Overview and selected results, AGU Fall Meeting, 14–18 December 2015, San Francisco, 2015.



1324

J. Schrod et al.: Re-evaluating FRIDGE

Niemand, M., Möhler, O., Vogel, B., Vogel, H., Hoose, C., Connolly, P., Klein, H., Bingemer, H., DeMott, P., Skrotzki, J., and Leisner, T.: A particle-surface-area-based parameterization of immersion freezing on desert dust particles, *J. Atmos. Sci.*, 69, 3077–3092, doi:10.1175/JAS-D-11-0249.1, 2012.

Schrod, J., Bingemer, H., Haunold, W., Curtius, J., Decesari, S., Marinoni, A., Rinaldi, M., Bonasoni, P., and Cristofanelli, P.: Ice nuclei measurements at a high altitude remote station in the Northern Apennines, in: EGU General Assembly Conference Abstracts, vol. 15 of EGU General Assembly Conference Abstracts, Vienna, AT, 7–12 April 2013, p. 1925, 2013.

Thomson, E. S., Wilen, L. A., and Wettlaufer, J. S.: Light scattering from an isotropic layer between uniaxial crystals, *J. Phys.-Condens. Mat.*, 21, 195407, doi:10.1088/0953-8984/21/19/195407, 2009.

Vali, G., DeMott, P. J., Möhler, O., and Whale, T. F.: Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 10263–10270, doi:10.5194/acp-15-10263-2015, 2015.

3

Overview of results from the Fifth
International Workshop on Ice
Nucleation part 2 (FIN-02): Laboratory
intercomparisons of ice nucleation
measurements





Overview of results from the Fifth International Workshop on Ice Nucleation part 2 (FIN-02): Laboratory intercomparisons of ice nucleation measurements

Paul J. DeMott, Ottmar Möhler, Daniel J. Cziczo, Naruki Hiranuma, Markus D. Petters, **Jann Schrod** und andere Teilnehmer der FIN02 Kampagne

Im folgenden Abschnitt wird die Zusammenfassung eines Manuskripts von DeMott u. a. (2017) präsentiert, welches als Co-Author mit angefertigt wurde. Es wird vermutlich innerhalb von einigen Wochen bis wenigen Monaten nach dem Einreichen dieser Dissertation in der Zeitschrift *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* (ACPD) eingereicht. Mein Beitrag zu diesem zukünftigen Manuskript besteht im Beiwirken in a) der Beschreibung der Messmethode des FRIDGE Instruments, b) dem Aufbau und der Durchführung der FRIDGE Messungen, sowie c) der wissenschaftlichen Interpretation der daraus resultierenden Daten. Auch wenn das Manuskript derzeit noch in Vorbereitung zur *submission* ist, wird das Manuskript und dessen Befunde als wichtig für die Struktur und den Inhalt dieser Arbeit empfunden. Deshalb wird in der unten dargestellten Form eine ausführlichere Zusammenfassung des Manuskripts von DeMott u. a. (2017) angefügt. Für die abgeschlossene Publikation (und die vollständige Autorenliste) wird auf die neuen Erscheinungen von ACPD (<http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/>) verwiesen.

Datum, Ort

Unterschrift



Zusammenfassung

In der zweiten Phase des Fünften Internationalen Workshops zur Eiskernbildung (Fifth International Ice Nucleation Workshop, FIN-02) hat sich eine große Anzahl von Wissenschaftlern an der Aerosol Interactions and Dynamics of the Atmosphere (AIDA) Wolkenkammer des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zusammengefunden, um eine Vielzahl aus Eiskernbildungsmethoden aus der ganzen Welt miteinander zu vergleichen. Insgesamt haben sich 21 Messverfahren an den Aktivitäten von FIN-02 beteiligt, darunter 9 online und 11 offline Systeme, sowie die AIDA Wolkenkammer. Im Rahmen der Aktivitäten von FIN-02 wurden atmosphärisch relevante Aerosoltypen in insgesamt 56 Experimenten in zwei verschiedenen Kammern zur Beprobung und vergleichenden Analyse der INP-Konzentration im Immersionsgefriermodus bereitgestellt. Dabei handelte es sich um die Mineralstaubkomponenten Illit-NX und K-Feldspat, natürliche Bodenstäube aus Argentinien, Tunesien und der Sahara, sowie Snomax[®] als biologische INP-Spezies. Die Mineralstaubpartikel wurden über einen *rotating brush disperser* (PALAS, RGB1000) generiert und im Anschluss durch eine Reihe von Cyclon-Impaktoren geleitet, bevor sie in die Kammern eingebracht wurden. Hierdurch wurde eine einheitliche Aerosolgrößenverteilung mit einer limitierten Anzahl von Partikeln größer als 1 μm generiert. Auch wenn in atmosphärischen Proben ein substantieller Anteil von noch größeren INP vorkommen kann, konnten durch diesen Schritt potentielle Messunterschiede begrenzt werden, die bei polydisperserem Aerosol durch unterschiedliche Sammeleffizienzen bei großen Partikeln auftreten könnten. Snomax[®]-Partikel wurden mit einem Atomizer aus einer Lösung (5 g Snomax[®] in 1 L 18,2 M Ω ultrareinem Wasser) in die Kammern gesprüht. Die Aerosolpartikel aus der sogenannten Aerosol-Partikel-Kammer (engl. APC) wurden für Messinstrumente bereitgestellt, die ihre Gefriermessungen von INP in flüssigen Lösungen (wet suspension) offline als Tröpfchengefrieren in einer Coldstage durchführen. Die Aerosolpartikel in der AIDA Kammer wurden Messverfahren angeboten, die trockene Partikel sammeln und entweder online, also in Echtzeit, die INP-Aktivierung in einer CFDC bei Wolkenbedingungen analysieren, oder offline die auf einem Substrat abgeschiedenen Partikel in einem weiteren Schritt in einer Diffusionskammer den entsprechenden Tem-



peraturen und Feuchten aussetzen. AIDA wurde am Ende jedes Experiments über eine kontrollierte Expansion herab gekühlt, wodurch die zuvor injizierten Aerosolpartikel zu Wolkenpartikeln in der Kammer aktiviert wurden. Somit diente AIDA als Vergleichsstandard für die anderen Messverfahren. FRIDGE wurde in dieser Studie sowohl als Tröpfchengefrieren-Coldstage (FRIDGE_{Imm}), als auch in seinem Standardmodus (FRIDGE_{default}) verwendet. Da in dieser Dissertation nur FRIDGE-Messungen im Standardmodus betrachtet werden, werden die FRIDGE_{Imm}-Ergebnisse in dieser Zusammenfassung nicht weiter diskutiert (in DeMott u. a. (2017) jedoch schon). Des Weiteren werden nur Daten aus beispielhaften AIDA-Experimenten gezeigt (AF und n_s), die kurz vor der AIDA-Expansion durchgeführt wurden.

Insgesamt wurde für die meisten Experimente der verschiedenen Aerosoltypen eine sehr gute Übereinstimmung über eine breite Temperaturspanne von typischerweise etwa 30 °C zwischen den unterschiedlichen Messverfahren erzielt. In vielen Fällen lagen die INP-Konzentrationen, Aktivierte Fraktionen oder *active site densities* aus Messungen von online und offline, bzw. *dry* und *wet* Verfahren innerhalb einer Größenordnung. Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen die AF und n_s von Illit NX und Snomax[®], bzw. dem argentinischem und tunesischem Bodenstaub, Abbildung 3.3 zeigt die AF von K-Feldspat. Die Ergebnisse aus AF und n_s sind voneinander abgeleitet und werden demzufolge nicht separat diskutiert.

Abbildung 3.1 demonstriert eine sehr gute Übereinstimmung aller Messmethoden für die IN-Aktivität des biologischen Eiskeims Snomax[®] (schwarz) über den Temperaturbereich von etwa –10 bis –25 °C. Die Eisaktivierung von Snomax[®] beginnt schon bei etwa –4 °C. Bei Immersionsgefrier-Experimenten nimmt der gefrorene Anteil der Tröpfchen typischerweise bis etwa –10 °C steil zu und verharrt dann auf einem Plateau hoher Eisaktivierung. Die hier dargestellten Methoden zeigen also nur das Plateau mit einer geringen Temperaturabhängigkeit.

Die Ergebnisse der INP-Eigenschaften von Illit NX (grün, Abb. 3.1) zeigen wieder nur geringe Unterschiede zwischen den Messverfahren, die typischerweise kleiner als eine Größenordnung sind. Für Illit NX decken die verschiedenen Instrumente einen Bereich von –15 bis –40 °C ab. Vergleicht man je-

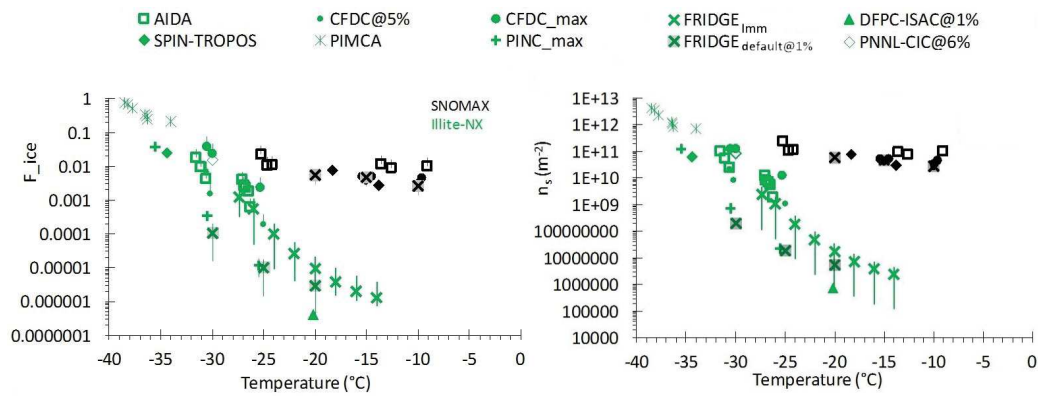


Abbildung 3.1: AF (links) und n_s (rechts) von mehreren Experimenten von Illit NX (grün) und Snomax[®] (schwarz), bei denen Aerosolpartikel in AIDA direkt vor der Wolkenexpansion gesammelt wurden. Die zugehörigen AIDA-Messungen entsprechen den Bedingungen, bei denen Wasserübersättigung im Expansionszyklus erreicht wurde. $\text{FRIDGE}_{\text{default}}$ wird von $\text{FRIDGE}_{\text{Imm}}$ durch eine Schattierung der Symbole unterschieden (DeMott u. a., 2017, die vorläufigen Daten der jeweiligen Messinstrumente sind Eigentum der zugehörigen Wissenschaftler bzw. Institutionen, siehe Tab. 3.1).

doch die Tröpfchengefriermessungen von $\text{FRIDGE}_{\text{Imm}}$ mit $\text{FRIDGE}_{\text{default}}$ und dem vergleichbaren dynamischen Filter-Prozessierungs-Kammer DFPC-ISAC, bei denen eine Messung knapp über Wassersättigung ($101\% \text{ RH}_W$) gemacht wurde, so sieht man einen mit der Temperatur zunehmenden scheinbar systematischen Unterschied. Die Signifikanz dieses Ergebnisses und der Beziehung von Messungen im reinen Immersionsmodus und solchen, die versuchen das Immersionsgefrieren (bzw. eher Kondensationsgefrieren) bei Wasserübersättigung über einem mit Aerosolpartikeln beladenen Substrat nachzustellen, ist derzeit noch nicht klar. Die Diskrepanz könnte auch auf einen Volumeneffekt hinweisen, der bei einigen Messungen aus FIN-02 mit $\text{FRIDGE}_{\text{default}}$ beobachtet wurde. Dabei musste drauf geachtet werden, dass die Aerosolbeladung auf Proben nicht zu groß war, da sonst nach der Aktivierung der ersten Eiskristalle eine Verknappung des Wasserdampfs auftreten kann, in dessen Folge nur geringere INP-Konzentrationen gemessen werden, als wenn die Aerosolbeladung kleiner gewesen wäre.

Partikel aus argentinischem (schwarz) und tunesischem (grün) Bodenstaub erreichten ähnliche Level der AF (Abb. 3.2). Es zeigt sich wiederum eine Konsistenz der Messergebnisse innerhalb von einer Größenordnung für alle



Instrumente unterhalb von -20°C . Die Ergebnisse von PINC, DFPC-ISAC und FRIDGE_{default} fielen in moderatem Maß zum unteren Bereich der anderen Messmethoden. Insgesamt ergibt sich aber ein ähnlich gutes Maß an Übereinstimmung wie in der zuvor diskutierten Abbildung, das sich auch im Vergleich der Eiskristallaktivierung der AIDA Wolkenkammer zu den diversen anderen Messverfahren widerspiegelt.

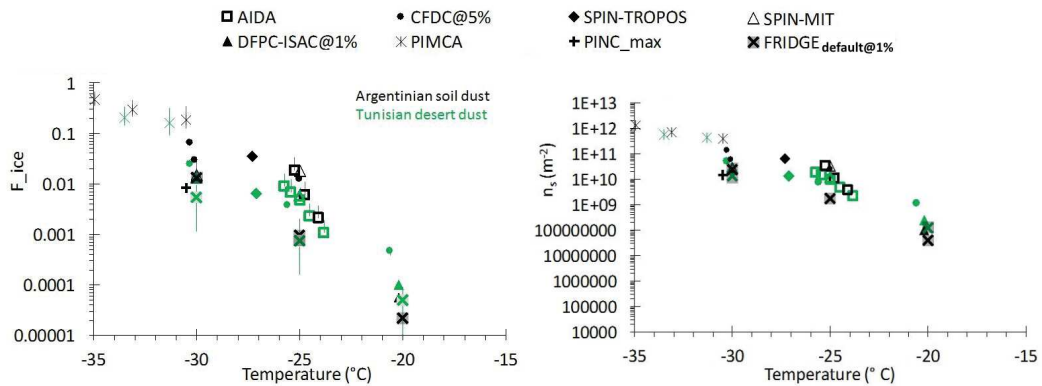


Abbildung 3.2: Wie Abb. 3.1, aber für Aerosolpartikel aus argentinischem (schwarz) und tunesischem (grün) Bodenstaub (DeMott u. a., 2017, die vorläufigen Daten der jeweiligen Messinstrumente sind Eigentum der zugehörigen Wissenschaftler bzw. Institutionen, siehe Tab. 3.1).

Die Ergebnisse der AF von K-Feldspat der verschiedenen Messverfahren und AIDA sind in Abb. 3.3 dargestellt. Diese Aerosolpartikel zeigen eine starke Eisaktivierung unterhalb von -20°C . Vor allem für die kälteren Temperaturen ist die Vergleichbarkeit unter den Messergebnissen für die meisten Fälle als relativ gut zu bewerten. Speziell nahe -20°C wird jedoch ein großer Unterschied zwischen den Messmethoden festgestellt, der sich über etwa 4 Größenordnungen erstreckt. Auch nahe -25°C weichen die Ergebnisse von PINC und FRIDGE_{default} erneut deutlich von den anderen Messmethoden ab.

Neben der im Allgemeinen guten Übereinstimmung der diversen Messverfahren konnten noch einige weitere Beobachtungen während den Aktivitäten von FIN-02 gemacht werden. So scheinen Aerosolpartikel aus Bodenstaub, die gemischte Staubzusammensetzungen enthalten, konsistentere und gleichmäßigere Eisaktivierung in den INP-Zählern zu erzielen, als Mineralien aus nur einer einzigen Staubkomponente (Illit, K-Feldspat). Zudem wurde in den untersuch-

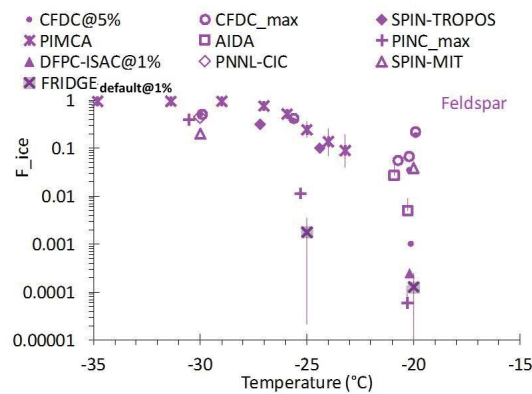


Abbildung 3.3: Wie Abb. 3.1 (hier nur AF), aber für K-Feldspat (DeMott u. a., 2017, die vorläufigen Daten der jeweiligen Messinstrumente sind Eigentum der zugehörigen Wissenschaftler bzw. Institutionen, siehe Tab. 3.1).

ten atmosphärisch relevanten Aerosoltypen bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Illit NX, Hiranuma u. a., 2015a) kein systematischer Unterschied zwischen online und offline Messverfahren festgestellt. Entsprechend sollte es erlaubt sein, Messungen aus verschiedenen INP-Messsystemen in einer Studie zusammenzufügen, um die atmosphärische INP-Aktivierung eines größeren Temperaturbereich abzudecken. Die deutlichen Unterschiede, die bei der Illit-NX-Studie von Hiranuma u. a. (2015a) (vgl. Abb. 1.9c) zwischen unterschiedlichen Messverfahren gefunden wurden, wurden in dieser Studie nicht beobachtet. Als mögliche Gründe kommen das einheitliche Sammeln aus der gleichen Aerosolquelle aus dem gleichen Labor und die einheitliche Aerosolgenerierung in Betracht, bei der die Anzahl von großen Partikeln limitiert wurde, sodass alle Techniken die gleiche Aerosolgrößenverteilung beproben konnten. Im Umkehrschluss deutet dies jedoch an, dass bei atmosphärischen Messungen, bei denen große Aerosolpartikel vorhanden sind, mit Unterschieden je nach Messmethode gerechnet werden kann.

Auch in Zukunft sollten groß angelegten Vergleichskampagnen wie FIN-02 durchgeführt werden, um INP-Messverfahren und deren potentielle Unterschiede zu charakterisieren. Speziell sollte ein Ziel sein, die INP-Aktivität verschiedener Materialien auch bei Temperaturen von wärmer als -20°C zuverlässig von vielen Instrumenten bestimmen zu lassen. Zudem könnten neue Erkenntnisse über die Fähigkeiten und Unterschiede von online und offline Verfahren gewonnen werden, wenn supermikrometer Partikel eines Materials alternierend



zugelassen und entfernt werden.

Ein weiterer Teil von FIN-02 war die Durchführung von sogenannten „Blind“-Experimenten, bei denen alle Messverfahren Material eines zuvor unbekanntes Aerosoltyps gesammelt und auf Eisnukleationsfähigkeit untersuchten. Die Ergebnisse hieraus sollen separat veröffentlicht werden (Hoose u.a., vor. 2017). FIN-03 schloss die Aktivitäten des Workshops ab, bei dem mehrere IN-Zähler (FRIDGE eingeschlossen) vergleichende atmosphärische Messungen unter Umgebungsbedingungen während einer Kampagne im September 2015 in den Rocky Mountains (Storm Peak, Colorado, USA) unternommen haben (Brooks u.a., vor. 2018).

Tabelle 3.1: Institutionen und Wissenschaftler der Daten aus Abb. 3.1–3.3.

Instrument	Affiliation	Wissenschaftler
AIDA	KIT	Ottmar Möhler Naruki Hiranuma
SPIN-TROPOS	TROPOS	Andre Welti Frank Stratmann
SPIN-MIT	MIT	Dan Cziczo Sarvesh Garimella
CFDC	CSU	Paul DeMott Kaitlyn Suski Ezra Levin
PIMCA, PINC	ETH Zürich	Monika Burkert-Kohn Zamin Kanji
PNNL-CIC	PNNL	Gourihar Kulkarni
DFDC-ISAC	ISAC	Franco Belosi Gianni Santachiara

Paul J. DeMott, Ottmar Möhler, Daniel J. Cziczo, Naruki Hiranuma, Markus D. Petters, und andere Teilnehmer der FIN-02 Kampagne: Overview of results from the Fifth International Workshop on Ice Nucleation part 2 (FIN-02): Laboratory intercomparisons of ice nucleation measurements, Atmos. Chem. Phys. Discuss, 2017, to be submitted.



4

Ice nucleating particles over the Eastern
Mediterranean measured by unmanned
aircraft systems





ZWEITE PUBLIKATION: Ice nucleating particles over the Eastern Mediterranean measured by unmanned aircraft systems

Jann Schrod, Daniel Weber, Jaqueline Drücke, Christos Keleshis, Michael Pikridas, Martin Ebert, Bojan Cvetkovic, Slobodan Nickovic, Holger Baars, Albert Ansmann, Eleni Marinou, Mihalis Vrekoussis, Nikos Mihalopoulos, Jean Sciare, Joachim Curtius und Heinz G. Bingemer

Das nachfolgende Manuskript wurde als Erstautor angefertigt und am 12. April 2017 in der international anerkannten, peer-reviewten Zeitschrift *Atmospheric Chemistry and Physics* (ACP) publiziert.

Zusammenfassung

Während einer intensiven Feldmesskampagne, deren Fokus auf der Beobachtung von Aerosol, Wolken und Eiskernung lag, haben wir die Häufigkeit von Eiskeimen (engl: ice nucleating particles, INP) in der unteren Troposphäre mittels dem Einsatz von unbemannten Luftfahrzeugen (engl: unmanned aircraft systems, UAS) gemessen. Die Kampagne fand im östlichen Mittelmeerraum im April 2016 statt. Die Aerosolproben wurden mit einem miniaturisierten elektrostatischen Abscheider in Höhen bis zu 2,5 km an Bord der UAS gesammelt. Die Anzahl der INP in diesen Proben, welche im Depositions- und Kondensationsgefriermodus bei Temperaturen von -20°C bis -30°C aktiv waren, wurden direkt nach dem Sammelvorgang vor Ort mit dem Eiskeimzähler FRIDGE analysiert. Während der einmonatigen Kampagne wurden diverse Saharastaubschichten registriert, bei denen der Mineralstaub in mehreren Kilometern Höhe transportiert wurde. Hier präsentieren wir die INP-Daten von 42 individuellen Flügen, zusammen mit Aerosolanzahlkonzentrationen, Beobachtungen von Lidar-Rückstreuung, Staubkonzentrationen des Staubtransportmodells DREAM und Ergebnissen aus elektronenmikroskopischer Analyse einiger Proben. Der Einfluss der Staubschichten spiegelt sich in dem gleichzeitigen Auftreten von hohen INP-Konzentrationen und Feinstaub (engl: particulate



matter, PM), dem Signal aus Lidar und der modellierten Staubvorhersage wider. Dies weist darauf hin, dass Mineralstaub oder ein Bestandteil dessen zu einem großen Teil an den Eiskernungseigenschaften des aufgefundenen Aerosols beigetragen hat. In der Spitze wurden Konzentrationen von über 100 sL^{-1} bei -30°C gemessen. Die INP-Konzentration in den Staubschichten war im Mittel über einen Faktor 10 höher als auf Bodenniveau. Da Wüstenstaub hauptsächlich in einigen Kilometern Höhe über große Entfernungen über weite Bereiche der Erde transportiert wird, schlussfolgern wir, dass INP-Messungen, die auf Bodenniveau durchgeführt werden, möglicherweise nur begrenzte Aussagekraft über die Situation nahe der Wolkenbildung besitzen.

Schrod, J., Weber, D., Drücke, J., Keleshis, C., Pikridas, M., Ebert, M., Cvetkovic, B., Nickovic, S., Marinou, E., Baars, H., Ansmann, A., Vrekoussis, M., Mihalopoulos, N., Sciare, J., Curtius, J., and 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.



Atmos. Chem. Phys., 17, 4817–4835, 2017
www.atmos-chem-phys.net/17/4817/2017/
doi:10.5194/acp-17-4817-2017
© Author(s) 2017. CC Attribution 3.0 License.



Atmospheric
Chemistry
and Physics
Open Access
EGU

Ice nucleating particles over the Eastern Mediterranean measured by unmanned aircraft systems

Jann Schrod¹, Daniel Weber¹, Jaqueline Drücke¹, Christos Keleşhis², Michael Pikridas², Martin Ebert³, Bojan Cvetković⁴, Slobodan Nicković⁴, Eleni Marinou^{5,6}, Holger Baars⁷, Albert Ansmann⁷, Mihalis Vrekoussis^{2,8,9}, Nikos Mihalopoulos^{2,10}, Jean Sciare², Joachim Curtius¹, and Heinz G. Bingemer¹

¹Institute for Atmospheric and Environmental Sciences, Goethe University Frankfurt, 60438 Frankfurt am Main, Germany

²Energy, Environment and Water Research Center, The Cyprus Institute, Nicosia, 2121 Aglantziá, Cyprus

³Institute for Applied Geosciences, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany

⁴Republic Hydrometeorological Service of Serbia, 11000 Belgrade, Serbia

⁵Institute for Astronomy, Astrophysics, Space Applications and Remote Sensing, National Observatory of Athens, 15236 Athens, Greece

⁶Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

⁷Leibniz Institute for Tropospheric Research, 04318 Leipzig, Germany

⁸Institute of Environmental Physics and Remote Sensing, IUP, University of Bremen, 28359 Bremen, Germany

⁹Center of Marine Environmental Sciences, MARUM, University of Bremen, 28359 Bremen, Germany

¹⁰Institute for Environmental Research and Sustainable Development, National Observatory of Athens, 15236 Athens, Greece

Correspondence to: Jann Schrod (schrod@iau.uni-frankfurt.de)

Received: 5 December 2016 – Discussion started: 7 December 2016

Revised: 28 February 2017 – Accepted: 20 March 2017 – Published: 12 April 2017

Abstract. During an intensive field campaign on aerosol, clouds, and ice nucleation in the Eastern Mediterranean in April 2016, we measured the abundance of ice nucleating particles (INPs) in the lower troposphere from unmanned aircraft systems (UASS). Aerosol samples were collected by miniaturized electrostatic precipitators onboard the UASS at altitudes up to 2.5 km. The number of INPs in these samples, which are active in the deposition and condensation modes at temperatures from -20 to -30 °C, were analyzed immediately after collection on site using the ice nucleus counter FRIDGE (FRankfurt Ice nucleation Deposition freezinG Experiment). During the 1-month campaign, we encountered a series of Saharan dust plumes that traveled at several kilometers' altitude. Here we present INP data from 42 individual flights, together with aerosol number concentrations, observations of lidar backscattering, dust concentrations derived by the dust transport model DREAM (Dust Regional Atmospheric Model), and results from scanning electron microscopy. The effect of the dust plumes is reflected by the coincidence of INPs with the particulate matter (PM), the lidar signal, and the predicted dust mass of the model. This

suggests that mineral dust or a constituent related to dust was a major contributor to the ice nucleating properties of the aerosol. Peak concentrations of above 100 INPs std L^{-1} were measured at -30 °C. The INP concentration in elevated plumes was on average a factor of 10 higher than at ground level. Since desert dust is transported for long distances over wide areas of the globe predominantly at several kilometers' altitude, we conclude that INP measurements at ground level may be of limited significance for the situation at the level of cloud formation.

1 Introduction

Ice nucleating particles (INPs) act as a seed surface for water vapor and liquid water to enable the emergence and growth of ice crystals in the atmosphere. The process of ice nucleation can occur by immersion, condensation, deposition, or contact freezing (for a detailed explanation, see Vali et al., 2015). Despite their low abundance in the atmosphere, INPs are crucial for the evolution of ice in clouds. Without their existence,



the ice phase in clouds would solely arise from homogeneous ice nucleation at temperatures below about -36°C . In the presence of INPs, water freezes at much higher temperatures by heterogeneous ice nucleation, thus affecting the formation of clouds, precipitation, and climate. It is a well-known fact that the ice phase plays a key role in the development of precipitation via the Wegener–Bergeron–Findeisen process. Mülmenstädt et al. (2015) found that precipitation especially over continental regions and the midlatitude oceans is mainly produced via the ice phase. However, the abundance and distribution of INPs are largely unknown (DeMott et al., 2010). Partly due to this fact, the estimates of radiative climate forcing presented in the IPCC AR5 show the largest error bars and the lowest levels of confidence in the category of cloud adjustments due to aerosol (IPCC, 2013).

Many topics in ice nucleation are not yet investigated to a satisfying degree: e.g., the abundance and vertical profile of INPs as a function of cloud nucleation conditions (temperature and supersaturation), the aerosol particle spectrum, as well as the nature, source, and properties (such as morphology, chemical composition, and degree of coating) of individual INPs. Which physical and chemical properties favor the formation of ice on the surface of an aerosol particle still remains a field of intense research. Furthermore, field data of INPs are very limited in a number of ways. The number of observations is still relatively small. These observations cover only a few selected geographical locations and the bulk comes from the United States of America or Europe. Very few to no measurements are available for the vast majority of other regions of the world (or even whole continents and oceans). Although from laboratory experiments a number of aerosol species are identified as being capable of nucleating ice, rather little is known about their importance in the real atmosphere. Primary biological particles such as certain bacteria like *Pseudomonas syringae* show a high potential to nucleate at high temperatures (Schnell and Vali, 1973; Maki et al., 1974; Vali et al., 1976; Wex et al., 2015). However, little is known about their atmospheric abundance, which appears to be low. Whether or not they have an actual global-scale impact on ice formation in mixed-phase clouds is still unclear (Hoose et al., 2010). Recently, O’Sullivan et al. (2015) proposed that nanometer-scale fragments of biogenic particles, which appear to be far more numerous than the supermicron parent species, may indeed play an important role for cloud glaciation processes, especially at temperatures above -20°C . While these biological nanoparticles are unlikely to be directly aerosolized in great numbers from the surface, they may be mobilized mixed together with soil dust particles. O’Sullivan et al. (2016) demonstrated that nanoscale particles from the common fungus *Fusarium avenaceum* adsorb easily to kaolinite and transfer their high ice nucleating activity to the clay in the process. They found that even after multiple water washings, the mixture preserved a high ice activity. Yet the absolute source strengths of such

nanometer-scale biological particles, released into the atmosphere, still need to be determined.

On the other hand, mineral dust particles originating from the deserts have been postulated for a long time (Wegener, 1911) to be major contributors to atmospheric INPs. Mineral dust particles have consistently been identified worldwide as INPs in many studies (e.g., Kumai, 1951; Isono, 1955; DeMott et al., 2003b; Pratt et al., 2009; Prenni et al., 2009b), usually at temperatures below -20°C . Many of the earlier field studies conclude that dust has ice nucleating properties by circumstantial reasoning, i.e., from the correlation of dust parameters with INP abundance. The advanced coupling of INP measurements to electron microscopy or to mass spectrometry, which allows the identification of single nucleating particles, again demonstrated that mineral dust is a major constituent of INPs but that a significant biological INP compound can be present too (Pratt et al., 2009; Prenni et al., 2009b). INP concentrations measured within a dust layer can reach up to 1000L^{-1} (DeMott et al., 2003a). Once mobilized by high surface winds in arid and semiarid regions of the world, mineral dust particles can travel up to several thousands of kilometers (Prospero, 1999). Hence, regions that are far away from the desert can still be influenced by mineral dust due to efficient long-distance transport. Liu et al. (2008) have shown the first height-resolved global distribution of dust aerosol based on lidar measurements of CALIPSO. They found northern hemispheric spring to be the most active dust season, with 12 % of the areas between 0° and 60°N to be influenced at least half the time. In general the vertical extent of the mineral dust was found to be strongly dependent on season and source region. Peak dust layers were found to be between 2 and 3 km in summer and 1 and 2 km in the other seasons. The regions of North Africa and the Arabian Peninsula were found to be the most persistent sources of mineral dust. Transatlantic transport of African dust was seen all year, with a significant amount of dust transported in the free troposphere in layers above 2 km in summer. In winter most dust was transported below 2 km. In summary, existing climatologies demonstrate that mineral dust is mainly transported in the lowest few kilometers of the atmosphere. Nonetheless, to date, most INP measurements are made at ground level and not at elevations where clouds are actually formed.

These findings strongly emphasize the need for more measurements of INPs above ground level. Yet achieving INP measurements in free-tropospheric air masses is challenging and usually requires substantial effort. For over a decade, large research aircraft equipped with continuous-flow diffusion chambers (CFDCs) have been used to measure INP concentration and composition in the free troposphere (e.g., Rogers et al., 2001a, b; DeMott et al., 2003a; Cziczo et al., 2004; Prenni et al., 2009a). So far, a lightweight and easy-to-use alternative solution has been lacking. The unmanned aircraft systems (UASs)-based offline INP measurement technique presented in this study may be able to fill this gap.



However, admittedly, this technique lacks the capability of high time resolution and large spatial coverage as can be expected with a CFDC–aircraft combination. With their easy commercial availability, high flexibility, and light dimensions, UASs theoretically offer the potential of more frequent or even regular measurements of INPs in many different locations all around the world. This could enhance the number of global INP observations drastically, therewith shedding light on many regions of the world where such data are missing. While the UASs used here could not be operated in the altitude regions where it is cold enough for INP activation to take place, our free-tropospheric measurements are likely to be much more representative of the atmospheric conditions of ice formation in clouds than ground-based measurements. Larger drones (e.g., global hawk) might one day even be offering the space for online measuring CFDCs, although many of the advantages of the light and easy setup of smaller-sized UASs would be lost.

The scientific community in various fields has already identified UAS technology as a great platform for new approaches. The diverse areas of investigations with UASs cover remote sensing (Colomina et al., 2014; Watts et al., 2012), meteorological profiling (Holland et al., 1992; Reuder et al., 2009), and greenhouse gases (McGonigle et al., 2008), to name but a few. More recently, vertical profiles and distributions of aerosol particles (Corrigan et al., 2008; Bates et al., 2013) and cloud microphysical parameters (Roberts et al., 2007; Jensen et al., 2012) have been measured with UASs, highlighting the versatility and the immense potential of UAS-operated observations, especially for atmospheric sciences. However, to our knowledge, no measurements of INPs based on UASs have been performed or published to this day.

The method we present here to measure INPs from the UAS is based on the offline ice nucleus counter FRIDGE (FRankfurt Ice nucleation Deposition freezinG Experiment) (Schrod et al., 2016). FRIDGE couples the sampling of INPs onboard the UAS by electrostatic precipitation of aerosol particles onto substrates with the subsequent analysis of the substrates in the isostatic diffusion chamber FRIDGE. The presence of INPs is detected by growing ice crystals on the substrate. No information on the nature of the INPs is derived. The question whether the ice nucleation happened on a dust particle or a biological particle mixed with the dust remains open. An advanced version of our method that couples INP detection by FRIDGE with subsequent electron microscopy analysis of the individual active INP was not applied here, due to the heavy loading of the samples.

From 27 March to 28 April 2016, a joint field campaign of Ice Nuclei Research Unit (INUIT) and the EU projects BACHUS (Impact of Biogenic versus Anthropogenic emissions on Clouds and Climate: towards a Holistic UnderStanding) and ACTRIS (Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure) took place at a remote location in Cyprus in the Eastern Mediterranean Sea, an environment that is fre-

quently affected by desert dust. The campaign objectives were centered on studying aerosol and cloud properties, with a special interest in ice nucleation. This study is the first in a series of publications to come from this experiment. For more information about the campaign itself and a more detailed analysis of the meteorological situation, we refer to an upcoming overview paper, which will also cover simultaneous ground-based measurements of INPs by other groups and instruments (Kanji et al., 2017).

2 Methods

2.1 Site description and campaign setup

The island of Cyprus is located in the Mediterranean Sea approximately 100 km south of the Turkish mainland, 100 km west of the Syrian coast and 300 km north of the Egyptian coast. This geographical location with the close proximity of the Sahara Desert in the southwest and the deserts of the Arabian Peninsula in the southeast favors a regular encounter of mineral-dust-rich air masses. Particularly during spring time and early summer, depressions south of the Atlas Mountains mobilize dust and inject it into the westerly flow (Moulin et al., 2008; Querol et al., 2009; Pey et al., 2013). Israelevich et al. (2001) identified the Chad Basin at 16° N, 16° E and the Eljof Basin in Mauritania at 5° W, 19° N as the major source areas of dust for the Mediterranean Basin. Furthermore, Cyprus is influenced by marine aerosol and by anthropogenic emissions from southeastern Europe and the Middle East. The exposure to these highly variable emission sources favored our choice of this location for an intensive campaign on aerosol properties and ice nucleation. During the campaign three independent measurement sites were operated. Lidar measurements were performed in Nicosia (35°08'26" N, 33°22'52" E; 181 m a.s.l.). At the Cyprus Atmospheric Observatory (CAO) in the foothills of Troödos Mountains (Agia Marina Xyliatou, 35°02'19" N, 33°03'28" E; 532 m a.s.l.; <http://www.cyi.ac.cy/index.php/cao.html>), aerosol properties and INPs were measured. The UAS-based observations were carried out 6.5 km north of CAO at the Cyprus Institute UAS airfield (Orounda, 35°05'42" N, 33°04'53" E; 327 m a.s.l.; <http://www.cyi.ac.cy/index.php/usrl.html>). This paper focuses on the INP measurements conducted on the UAS.

2.2 Meteorological conditions

During the campaign the Eastern Mediterranean was mainly under westerly flow, as indicated by the contours of the monthly mean stream function at 500 hPa (Fig. 1a). This flow meandered according to the eastward propagation of troughs and ridges with periods of several days. At sea surface level, pressure gradients over the Eastern Mediterranean were mostly weak (Fig. 1b). The days of 27 to 30 March in Cyprus were characterized by cold, cyclonic conditions

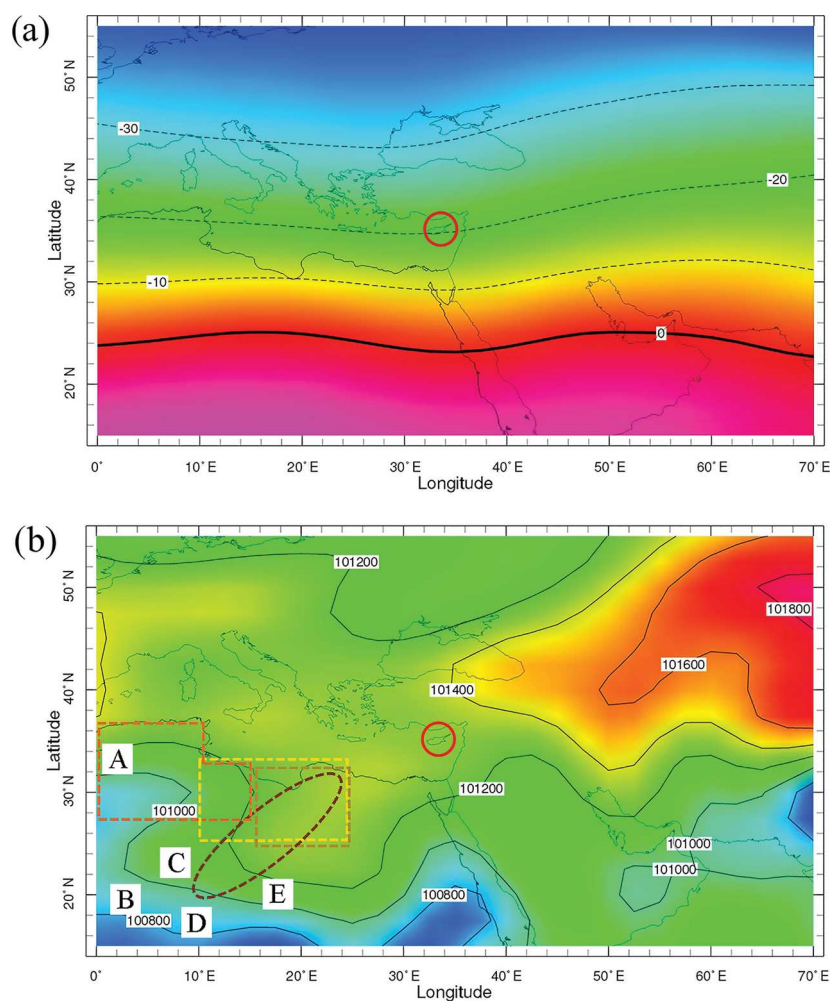


Figure 1. (a) Mean stream function at 500 hPa (range: -40 (blue) to 10 (purple) $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). (b) Mean sea level pressure (range: $100\,600$ (blue) to $102\,000$ (purple) Pa) in April 2016 for the Eastern Mediterranean (IRI 2016). The island of Cyprus is indicated by a red circle. Letters A to E in the lower panel refer to North African orography: A – foothills of the Atlas Mountains; B – Adrar Plateau; C – Ahaggar Mountains; D – Air massif; and E – Tibesti Mountains. The dashed rectangles and ellipse refer to dust source regions for this campaign (cf. Sect. 3.1 and Movie S1 in the Supplement)

and 1 to 8 April by warm, anticyclonic conditions. A low-pressure system that was cut off the major trough over Spain on 6 April traveled slowly eastward along the North African coastline and the Eastern Mediterranean Sea and over Cyprus (12 to 13 April) towards Syria, where it dissipated. On 14 to 20 April, anticyclonic conditions prevailed in Cyprus with a westerly flow of warm air; on 21 to 27 April, again a cyclonic pattern with predominantly warm southwesterly air was present. The Movie S1 gives a more detailed view of atmospheric transport as seen by DREAM (Dust Regional Atmospheric Model) (cf. Sects. 2.8 and 3.1), using the dust load as a tracer for atmospheric motion during the campaign.

Figure 2 shows the meteorological conditions at CAO during the campaign. During the first 2 weeks of the campaign the daily maximum temperature was increasing and relative humidity was decreasing. This was followed by a strong increase in humidity on 9 April and a period of high humidity and lower temperatures with a few millimeters of rain on 12 April. Days with rising temperatures and decreasing humidity conditions then followed. The local wind direction at CAO was from the western sector nearly 70 % of the time with wind speeds usually below 5 m s^{-1} (Figs. 2c and 3). Figure 4 shows the 10-day backward trajectories ending at 1000 m above ground at Orounda. The model used here is

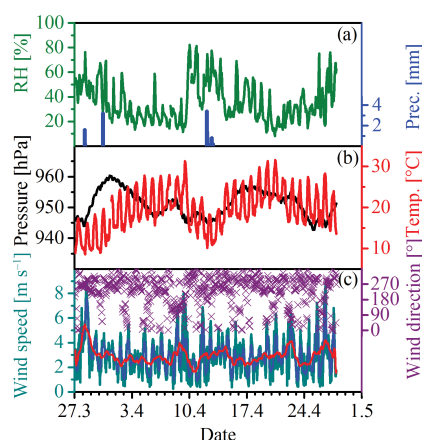


Figure 2. One-hour averages of meteorological parameters (**a** relative humidity (green) and precipitation (blue); **b** unreduced pressure (black) and temperature (red); **c** wind direction (purple crosses) and speed (cyan) and its running means of 6 h (blue) and 24 h (red)) during the campaign measured at CAO by the Department of Labour Inspection of Cyprus (DLI).

the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (HYSPLIT; Stein et al., 2015; Rolph, 2016). Trajectories were calculated at 03:00, 06:00, and 09:00 UTC, in phase with most UAS flights which took place from 04:00 to 12:00 UTC. The vast majority of air masses that reached the UAS site were transported from the west over the Mediterranean Sea. More than 10 % of the trajectories touched central and western Europe, northern Africa, and the Atlantic. Additionally, more than 5 % of the trajectories showed paths over northern Europe and the northern Atlantic or the African continent. Since many trajectories originated from the Sahara or adjacent regions, mineral dust particles were episodically transported to Cyprus during the campaign. Figure 5 displays the aerosol mass concentration (particulate matter, PM) during the campaign. In desert dust that was transported over thousands of kilometers the particles usually still have a diameter of a few microns (e.g., Prospero, 1999) and thus are larger than most other aerosol species. As these large particles make up the bulk of aerosol mass, PM can be considered as a good proxy for mineral dust in the air. By far the highest concentration of PM occurred on 9 April.

2.3 Unmanned aircraft systems

Two different types of UASs were used for INP sampling in this campaign. They are described below.

The Cruiser (Fig. 6) is a fixed-wing, medium-size UAS (3.8 m wingspan) with a two-stroke engine and a maximum takeoff weight of 40 kg that can carry a payload of up to 10 kg for a maximum flight duration of 3 h. Since this type of engine may produce a significant source of particle contamination, we thoroughly checked the data of an inte-

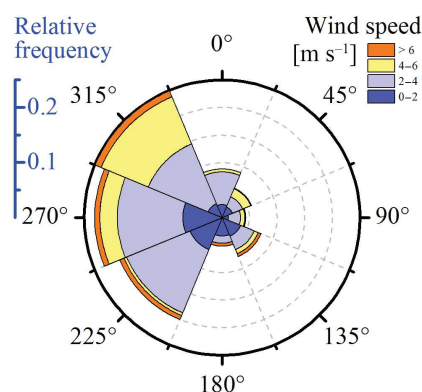


Figure 3. Wind rose based on hourly averages of wind speed and direction measured at CAO by DLI.

Table 1. Thermodynamic conditions of INP analysis in FRIDGE.

T (°C)	RH _{water} (%)	RH _{ice} (%)
−20	95	115.6
	97	118.0
	99	120.4
	101	122.9
−25	95	121.3
	97	123.9
	99	126.4
	101	129.0
−30	95	127.4
	97	130.1
	99	132.7
	101	135.4

grated aethalometer (AethLabs, Model AE51; Fig. S1 in the Supplement) as well as the data from electron microscopy (cf. Sect. 3.4) for any indications of contamination but did not find any evidence of contaminants in our samples. A small fraction of carbonaceous particles (< 1.5 %) was indeed identified in the samples. However, the same amount was also found in a sample acquired using the battery-powered UAS, suggesting that their origin was not due to the engine's exhaust (Fig. 18, Table 3). During the campaign the maximum altitude never exceeded 2.5 km above ground level (ca. 2850 m a.s.l.) due to flight plan restrictions. Flight duration was approximately 1.5 h.

The Skywalker X8 (Fig. 7) has a wingspan of 2.1 m, an electric engine and a maximum takeoff weight of 5 kg. It can fly up to 3 km altitude with an endurance of about 1 h. The maximum altitude reached in this campaign was 2.5 km above ground level with a maximum flight duration of about 1 h. Compared to the Cruiser it is a much more flexible system as it does not require a runway for takeoff and landing.



4822

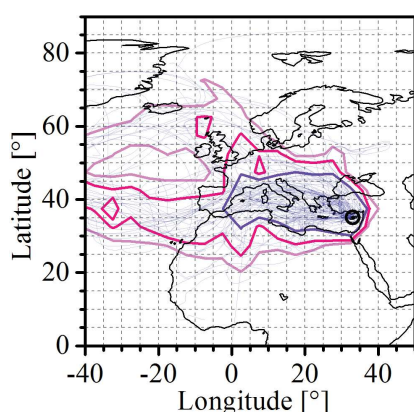


Figure 4. Frequency of trajectories arriving at the UAS airfield (black circle) during the campaign. Back trajectories (10 days) were computed with HYSPLIT (NOAA-ARL, GDAS1, start height 1000 m; Stein et al., 2015; Rolph, 2016). Three back trajectories (faint blue lines) were initiated for each day of the campaign (03:00, 06:00, 09:00 UTC). More than 5 % of the trajectories touch the area that lies inside the light pink lines, more than 10 % that inside the dark pink lines, and more than 20 % that inside the purple line (based on a 5° by 5° grid size).

Table 2. Correlation coefficients of INP concentration sampled from UASs ($T = -30\text{ °C}$; $RH_{\text{ice}} = 135.4\%$) to dust-related parameters.

Dust parameter	R	n	Platform/location
$n_{a>0.5\mu\text{m}}$	0.97	11	UAS path
Lidar volume depolarization ratio	0.74	46	Time and altitude of UAS path at Nicosia
DREAM dust mass concentration	0.69	49	UAS path
PM	0.59	49	Ground, at CAO
AOT	0.31	49	Total column above CAO

Indeed, it can take off from almost anywhere using a bungee-launching catapult system and it lands on its belly. On the other hand, it is limited to a payload of ca. 2 kg.

The flights were operated from a mobile ground control station, which is equipped with state-of-the-art technology to establish a stable communications link with the UAS for reliable data streaming. The UAS airfield site consists of a private paved runway of 12×200 m and overhead airspace which is approved by the Civil Aviation Authority of Cyprus. Both UASs run on the same autopilot system, which enables the UASs to fly automatically in a preprogrammed flight plan.

2.4 Measurements of ice nucleating particles: FRIDGE

INP concentrations were measured by electrostatic precipitation of aerosol particles onto silicon wafers onboard the UAS,

J. Schrod et al.: INP measurements by UASs

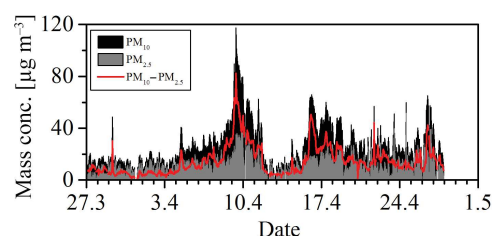


Figure 5. Aerosol mass concentrations PM_{10} (black), $PM_{2.5}$ (gray), and the difference between both, i.e., the coarse mode (red) measured at CAO by DLI.



Figure 6. The Cruiser UAS with the multi-sample aerosol collector (green rectangle; photograph by Kjell-Sture Johansen).

followed by laboratory analysis of the samples in the ice nucleus counter FRIDGE. The method for INP measurements was originally introduced in Bundke et al. (2008) and Klein et al. (2010) and was reevaluated by Schrod et al. (2016). FRIDGE usually addresses the deposition or condensation freezing mode(s). FRIDGE's aerosol sampling unit (programmable electrostatic aerosol collector: PEAC; Schrod et al., 2016) either starts and stops sampling automatically in a prescribed time window or can be remotely controlled when connected to a local network or the internet. Sampling procedure, transportation, and storage of wafers are easy to handle without strict precautions, making it a well-suited instrument for the use in a UAS.

Both UASs were equipped with a customized inlet nozzle that was connected by tubing to the aerosol sampling unit. The diameter D_s of the sample inlet nozzle was such that near isokinetic sampling was achieved at the average air speed U_0 of the UAS and sampling rate Q . The error due to anisokinetic sampling was estimated to be typically less than 20 % of particle number for particles up to $10\ \mu\text{m}$ in diameter. A detailed discussion of sampling errors due to anisokinetic sampling is presented in the Supplement.

A custom-built, lightweight version (600 g) of a single-sampling PEAC was integrated into the Skywalker X8 UAS. The Cruiser UAS had a 2.5 kg multi-sampling PEAC installed, which enabled the sampling of up to seven substrates in one flight. Thereby an altitude profile could be sampled



Figure 7. The Skywalker UAS with the single-sample aerosol collector (green rectangle; photograph by Christos Keleshis).

Table 3. Average chemical composition of randomly selected single aerosol particles analyzed by electron microscopy of sample 25 (9 April) and sample 39 (21 April).

	Sample 25 count	Sample 39 count
Total particles analyzed	401	628
Saharan dust particles	395	620
Carbonaceous particles	4	8
Other	2	0
Saharan dust particles only		
Aluminosilicates (Mg, K, Fe)	283 (72 %)	463 (75 %)
Aluminosilicates (Ti-rich)	23 (6 %)	21 (3 %)
Ca-rich aluminosilicates/ Ca (Mg) carbonates	84 (21 %)	130 (21 %)
Gypsum	5 (1 %)	6 (1 %)

from a single flight. The PEAC uses the principle of electrostatic precipitation to ensure that aerosol particles are homogeneously distributed on the silicon sample substrate. In the sampling process, a pump is used to establish a constant air flow (5 L min^{-1}), a high-voltage source generates an electric field and the aerosol particles are charged negatively by collisions with electrons from a corona discharge. The charged aerosol particles then precipitate on the grounded silicon wafer. The sampling process was controlled remotely from the ground control station and was started as soon as the UAS reached the desired altitude and flight conditions were stable. Sampling length was selected according to criteria like the presence of dust, aerosol concentration, and weather conditions and usually ranged between 6 and 20 min (30 to 100 L of sampled air).

During the campaign a total of 42 flights were performed, which generated a total of 52 samples over 19 different days (Cruiser: 7 flights with a total of 17 samples over 6 days; Skywalker: 35 flights with a total of 35 samples over 16 days).

After the flights the samples were analyzed in the isotatic diffusion chamber FRIDGE. A sample substrate is placed on the cold table inside the sample cell. The evacu-

ated cell is then inflated with water vapor. The combination of desired substrate temperature and ice supersaturation defines the exact pressure of water vapor that is inserted into the measurement cell. The water vapor rapidly activates the INPs, and ice crystals begin to grow on the surface of these aerosol particles. A CCD (charge-coupled device) camera (AVT Stingray F-504C 2/3") monitors the growth of ice (usually for 100 s) and a LabView-controlled software automatically detects changes in the brightness of the images of the emerging ice crystals. For this purpose the real-time picture is compared to a reference picture taken prior to the measurement. After a measurement is completed the sample cell is evacuated again and the ice crystals evaporate completely. Then the temperature and relative humidity can be set to new conditions for the next activation.

During this campaign, samples were usually analyzed at -20 , -25 , and -30°C and relative humidity of 95, 97, 99, and 101 % with respect to water or equivalently 115 to 135 % with respect to ice (see Table 1).

After the analysis, selected samples were examined by scanning electron microscopy (SEM) to gain information on the chemical composition and morphology.

For a detailed description of the sampling procedure and FRIDGE's measurement principle as well as its limitations and possible caveats, see Schrod et al. (2016). These limitations include, for example, (a) the possible loss of volatile aerosol constituents due to the analysis under medium vacuum, (b) the possibility of a transient depletion of water vapor above the nucleating particles due to the uptake of water occurring at very high numbers of particles on the substrate, and (c) technical restrictions regarding the method's time resolution. Although our measurements can cover the freezing induced by nuclei that are immersed in droplets after condensation (i.e., condensation freezing), they do not involve the freezing of macroscopic droplets with immersed INPs.

2.5 Electron microscopy

Size and elemental composition of individual particles of selected samples were investigated by scanning electron microscopy using a field emission gun instrument (FEI ESEM Quanta 200 FEG, Eindhoven, the Netherlands), equipped with an energy-dispersive X-ray microanalysis system (EDX). Almost all ambient particle types are detectable by SEM-EDX analysis, but as SEM is a high-vacuum method, very volatile organic compounds (VOCs) will be lost. The samples were analyzed automatically by the software-controlled electron microscope (software EDAX/AMETEK GENESIS 5.231). Since the substrates cause a high silicon signal, silicon could not be used for the classification of desert dust particles. Instead, aluminum was used for the identification of the Saharan components (in addition with: Mg, K, Ca, Ti, and Fe). Besides the main aluminosilicate group, Ti-rich aluminosilicates and Ca-rich parti-

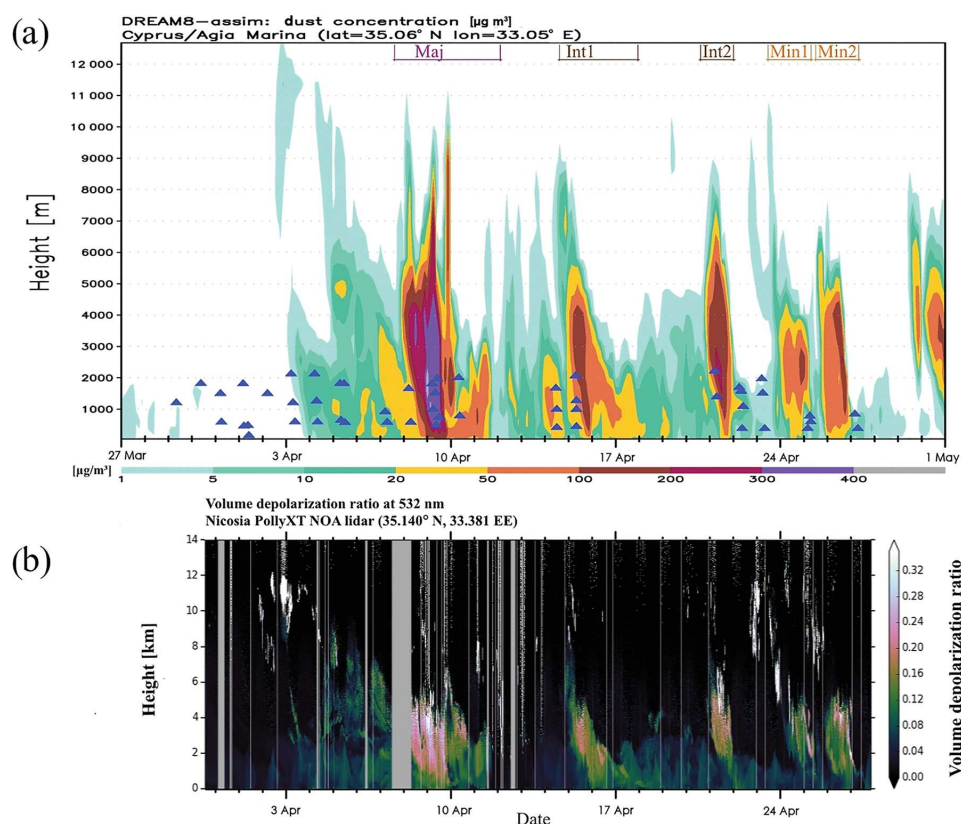


Figure 8. (a) Time series of dust mass concentration vs. altitude predicted by DREAM for the UAS airfield site. Episodes of mineral dust are categorized as major (Maj_{DE}), intermediate ($\text{Int}_{\text{DE}1}$, $\text{Int}_{\text{DE}2}$), or minor ($\text{Min}_{\text{DE}1}$, $\text{Min}_{\text{DE}2}$) dust events; see text. Blue triangles indicate UAS flights with INP sampling. (b) Time series of volume depolarization ratio at 532 nm vs. height obtained from PollyXT lidar in Nicosia.

cles (either Ca (Mg) carbonates or mixtures of Ca carbonates with aluminosilicates) were classified separately.

2.6 Measurements of aerosol number concentrations: Met One OPC

The Cruiser UAS was equipped with an optical particle counter (OPC; Met One Instruments, Model 212 Profiler) that measured the size distribution of airborne aerosol as a function of its optical diameter. The OPC reports aerosol particle number concentration with 1 Hz resolution in eight different channels ranging from 0.3 to 10 μm . The inlet of the OPC was preheated to keep relative humidity below 50 % to minimize the influence of water absorption onto particles.

2.7 Lidar

An automated multiwavelength PollyXT Raman polarization lidar with near-range capabilities (Althausen et al., 2009; Engelmann et al., 2016) was operated at Nicosia. This system emits linearly polarized light at 355, 532, and

1064 nm and has 10 receiver channels. The system is part of PollyNET (Baars et al., 2016) and measured around-the-clock autonomously. EARLINET quality standards were applied; e.g., the depolarization signal was calibrated automatically three times a day. The vertical and temporal resolution are 7.5 m and 30 s, respectively. More details can be found in Engelmann et al. (2016).

Products from the lidar used in this study are time–height plots of the attenuated backscatter coefficient at 1064 nm and the volume depolarization ratio at 532 nm. All heights are above ground level. The attenuated backscatter coefficient is the calibrated range-corrected lidar signal (see, e.g., Wandinger, 2012); i.e., it contains information on the backscattering by molecules and particles and is attenuated by the extinction of these two types of scatterers. However, at 1064 nm, molecular scattering and total extinction are very low, so that the attenuated backscatter coefficient at 1064 nm is nearly equal to the real particle backscatter coefficient. Thus, this product gives an indication of the amount of particles in the atmosphere. The lidar signal is calibrated using 2 h mean profiles of extinction and backscatter coefficients



obtained with the Raman method (Ansmann et al., 1992). The volume depolarization ratio is defined as the ratio of the backscattered light in orthogonal and parallel polarization plane with respect to the plane of polarization of the emitted light. It contains information from the whole volume, i.e., molecules and particles. It is a measure of the non-sphericity of the observed scatterers; i.e., the higher the value the more non-spherical particles (e.g., dust) are present. At 532 nm Saharan dust typically yields a particle depolarization ratio of about 0.3, whereas spherical scatterers are considered to show a particle depolarization ratio of less than 0.05 (Mamouri and Ansmann, 2014, and references therein). Depolarization from molecular scattering is between 0.005 and 0.006.

Using the particle backscatter coefficient and the particle depolarization ratio at 532 nm, the number concentration of particles with a diameter $> 0.5 \mu\text{m}$ can be estimated with an uncertainty of $\pm 30\%$ from lidar observations following the methodology of Mamouri and Ansmann (2016). A dust lidar ratio of 40 sr and an extinction-to-number conversion factor of 0.2 have been considered for that methodology according to the values provided by Mamouri and Ansmann (2016).

2.8 Dust transport model DREAM

In this study we used DREAM (Nickovic et al., 2001; Nickovic, 2005; Pejanovic et al., 2011) driven by the National Centers for Environmental Predictions Nonhydrostatic Multiscale atmospheric Model – NMME (Janjic et al., 2001; Janjic, 2003; Janjic et al., 2011). The NMME–DREAM coupled modeling system has been developed to predict the atmospheric dust process, including dust emission from desert surfaces, horizontal and vertical turbulent mixing, long-range transport, and deposition. It solves the Euler-type partial differential nonlinear equation for dust mass continuity. Dust concentration is composed of eight bins with radii ranging from 0.15 to $7.1 \mu\text{m}$. Dust emission in the model is proportional to the intensity of the turbulent vertical mixing regimes (laminar, transient, and turbulent mixing) near the surface. The specification of dust sources is based on the mapping of the areas that are dust-productive under favorable weather conditions. The USGS land cover data combined with the preferential sources of dust originating from the sediments in paleo-lake and riverine beds (Ginoux et al., 2001) have been used to define barren and arid soils as dust-productive areas. The North Africa–Middle East–Europe domain of the model has a horizontal resolution of 25 km; in the vertical, the model has 28 layers ranging from the surface to 100 hPa. The initial and boundary atmospheric conditions for NMME were updated every 24 h using the ECMWF 0.5° analysis data. The concentration was set to zero at the “cold start” of DREAM, launched 4 days before 1 April, thus permitting a 4-day spin-up time to develop a meaningful concentration field at the date considered as an effective model start. After that time, 24-hour dust concentration forecasts from the

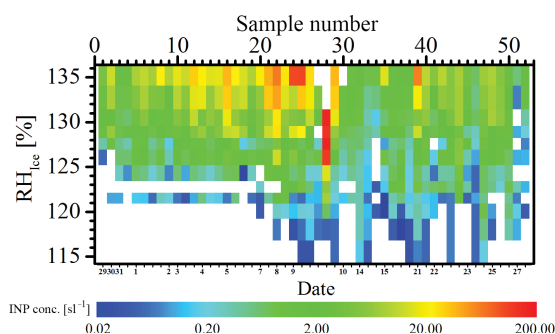


Figure 9. INP concentrations (color-coded) as function of relative humidity with respect to ice in the temperature range from -20 to -30°C (see Table 1) observed during all UAS flights. The date (in days of March (29 to 31) and April (1 to 27)) corresponding to the sample number is given on the lower abscissa. Where no number appears, the date is the same as for the previous sample(s).

previous-day runs have been declared as initial states for the next-day run of DREAM.

3 Results and discussion

3.1 Mineral dust particles

During the entire month of the campaign, desert dust was frequently mobilized mainly from sources in the central and western Sahara and was injected into the prevailing westerly flow, which carried it eastward across the Mediterranean Sea. Some of the dust plumes were carried as far north as central and eastern Europe, but in general the filaments meandered eastward over the Mediterranean Sea and partly over Cyprus. In the atmosphere above Cyprus, we encountered one major dust event (Maj_{DE}, 8 to 11 April), two intermediate dust events (Int_{DE1}, 15 to 16 April, and Int_{DE2}, 21 April) and two minor dust events (Min_{DE1}, 24 April, and Min_{DE2}, 26 April; Fig. 8). The classification of these different dust events builds on the peak dust concentrations in the operational layer of the UASs (0 to 3 km altitude) as predicted by DREAM: a dust event was classified as (a) major, when the model dust mass concentrations for more than 12 h continuously exceeded $200 \mu\text{g m}^{-3}$, (b) intermediate between 100 and $200 \mu\text{g m}^{-3}$, and (c) minor between 50 and $100 \mu\text{g m}^{-3}$. The corresponding time series of the predicted dust mass concentration is shown in Fig. 8a. Figure 8b shows lidar observations of the volume linear depolarization ratio at 532 nm for the same period. The agreement between the model and the observations is very good: a high dust concentration correlates to a high-volume depolarization ratio ($R = 0.75$ for $n = 10850$ pairs of 3 h and 100 m interpolated data in the altitude range of 0 to 5 km a.g.l.).

The evolution of the dust load over the Mediterranean Basin and its adjacent regions during the course of the cam-



4826

paing as predicted by DREAM is shown in the Supplement (available online). The Movie S1 depicts the dust load, i.e., the vertically integrated mass of mineral dust per surface area, over the stated regions (left panel). The movie starts on 28 March and ends on 1 May 2016. The time step is 3 h. The dust load ranges from 0.1 to 4 g m^{-2} , indicated by colors from green to orange to purple. Blue contours show the 700 hPa geopotential height. The middle panel of the movie zooms in on Cyprus and its surrounding area. Here, the wind field at 3 km is indicated by arrows. The right panel displays the vertical distribution of dust above the UAS airfield site, using the same time step.

In the first days of the campaign (27 March to 7 April) no significant dust was observed throughout the lowest 10 km of the atmosphere over Cyprus. On 2 and 3 April, a very strong dust outbreak from sources in the western Sahara carried dust far north across Europe but did not affect the Eastern Mediterranean. On 7 April dust was mobilized from central Saharan sources (ranging diagonally from northern Niger at 20° N , 10° E to northeastern Libya at 31° N , 23° E ; dark brown ellipse in Fig 1b) and was advected by southwesterly flow directly towards Cyprus, causing the major dust event of the campaign on 8 and 9 April. This plume impacted Cyprus with a layer of dust arriving at 3 to 4 km altitude above the ground early on 8 April. The concentration intensified until it peaked at $450 \mu\text{g m}^{-3}$ at 2 to 3 km altitude in the night of 8 to 9 April. The highest dust load reached Cyprus at 06:00 UTC on 9 April, when a homogeneous dust layer of $350 \mu\text{g m}^{-3}$ between 1 and 6 km altitude swept across the island. Until 12:00 UTC DREAM dust concentrations still remained at the same high levels for a broad range of altitudes (1–4 km). Thereafter the concentration decreased steadily towards clean conditions, which prevailed after 11 April. The next dust episode of intermediate strength was observed on 15 and 16 April with a peak of $150 \mu\text{g m}^{-3}$ at about 2–4 km above ground level. For this case DREAM suggests source regions of the mineral dust in western and central North Africa (orange rectangle in Fig 1b). After this dust layer passed over Cyprus, concentrations decreased while the dust sedimented on 17 April. At about this date dust was mobilized in central North Africa once more (yellow rectangle in Fig 1b). The corresponding intermediate dust event reached Cyprus on 21 April and showed peak concentrations above $150 \mu\text{g m}^{-3}$ at 2 to 5 km altitude. In the last days of the campaign, two minor dust plumes (24 and 26 April) traveled to Cyprus, both coming from sources in northeastern Libya (light brown rectangle in Fig 1b).

3.2 Ice nucleating particles

The concentrations of INPs measured from the UAS range over 5 orders of magnitude when the full range of analyzing conditions is considered. Figure 9 shows the INP concentrations (color-coded) as a function of relative humidity with respect to ice (RH_{ice}). At the lowest ice supersatura-

J. Schrod et al.: INP measurements by UASs

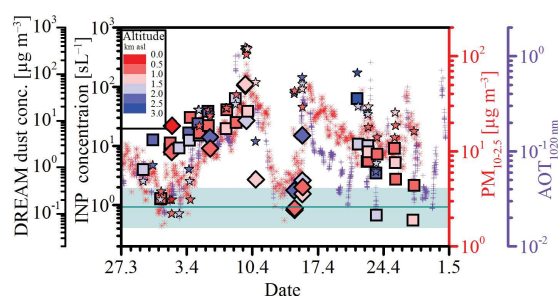


Figure 10. INP concentration ($T = -30^\circ \text{ C}$; $\text{RH}_{\text{ice}} = 135.4\%$) sampled during flights with Skywalker (squares) and Cruiser (diamonds). The symbols are color-coded by the mean sampling altitude. The cyan line gives the median INP concentration of 33 FRIDGE measurements from this campaign at ground level at CAO (532 m a.s.l.); the shaded area shows the interquartile range. The stars represent DREAM output of the dust mass concentration. The dust proxies PM and AOT (P. Goloumb, personal communication, 2016) are indicated in red and purple.

tions and highest temperature tested (i.e., at -20° C), concentrations were typically around 0.1 std L^{-1} or below. Concentrations increased exponentially with ice supersaturation. At the highest relative humidity and lowest temperature (i.e., at -30° C) more than $100 \text{ INPs std L}^{-1}$ were measured. Note that in sample 28, INPs could not be analyzed quantitatively at the highest supersaturation and lowest temperature due to overloading, causing problems in the algorithm that distinguished and counted individual crystals. Samples 1 to 19, 21, 30, and 31 were only analyzed at -25 and -30° C . The INP concentrations increased from the beginning of the campaign until they reached a pronounced maximum on 9 April (Maj_{DE}), followed by a minimum right after. In the following days, INP concentrations were generally lower than in the first half of the campaign except for single events (e.g., 21 April, Int_{DE2}). No flights could be performed between 11 and 13 and between 16 and 20 April due to unfavorable meteorological conditions and maintenance on the UASs.

The contribution of dust to local INPs is reflected by the good agreement between INPs and specific dust parameters, such as PM, aerosol optical thickness (AOT), and the modeled dust mass concentration. Figure 10 presents the INP concentration at $T = -30^\circ \text{ C}$ and $\text{RH}_{\text{ice}} = 135.4\%$ (i.e., the top row of Fig. 9) from UASs together with coarse-mode PM ($\text{PM}_{10}\text{-PM}_{2.5}$), AOT at 1020 nm measured at CAO, and the dust mass concentrations calculated by DREAM for the sampling altitude. The mean UAS sampling altitude is given by the color-coding of the symbols.

The mean vertical INP profile as derived from averaging INP concentrations in the height bins 0.5 to 1, 1 to 1.5, 1.5 to 2, and 2 to 2.5 km is given in Fig. 11. The INP data in each altitude bin show considerable spread. However, the median vertical profile shows the lowest INP concentration close to the surface and a gradual increase towards the top layer.



The low INP concentration of around 1 L^{-1} measured from FRIDGE samples at ground level at CAO is consistent with the observations made by the UASs. This reflects the overall situation during the campaign, in which layers of dust were frequently advected over the island at 2 to 3 km altitude (e.g., Fig. S4). The lower parts of these layers were sampled by the UASs. The vertical profiles of dust calculated by DREAM (right panel of Movie S1) support this view. The dominance of large-scale dust advection can be seen from the correlation between the levels of INPs aloft and at the ground (Table 2). The highest correlation is found between INPs and the total particle number concentration with diameters larger than $0.5 \mu\text{m}$ ($n_{a>0.5}$), both measured onboard the UAS ($R = 0.97$; $n = 11$). The volume depolarization ratio at the time and altitude of the INP sampling is also well correlated ($R = 0.74$; $n = 46$). The correlation between the individual local concentrations of INPs sampled from UASs and of the aerosol mass concentration calculated for the same sampling path by DREAM is $R = 0.69$; $n = 49$. INPs from the UAS are correlated to coarse-mode PM ($R = 0.59$; $n = 49$) measured at CAO at ground level and to the vertically integrated AOT ($R = 0.31$; $n = 49$). Furthermore, the peaks of INPs and the mineral dust parameters coincide (Fig. 10).

3.2.1 Parameterizations

The establishment of robust empirical correlations between ice nucleating properties and physical characteristics (size spectra) of atmospheric aerosol has been a challenge for decades (Georgii and Kleijnung, 1976), since it might allow us to predict INPs from aerosol data, which are much more easily available than INP measurements. As presented above, we found that the INP concentration from UASs is highly correlated to the number of large particles measured simultaneously by OPC onboard. Thus, in the following we will compare our INP measurements to recent particle-based empirical parameterizations of INPs ($n_{\text{INP}}(T_k)$). However, we have to bear in mind that the nucleation modes addressed by the different methods on which these parameterizations build do not perfectly overlap. From aircraft measurements in various different locations, DeMott et al. (2010) derived the following relationship (hereafter called D10):

$$n_{\text{INP, D10}}(T_k) = a(273.16 - T_k)^b (n_{a>0.5})^{(c(273.16 - T_k) + d)}, \quad (1)$$

where the empirical parameters were set to $a = 0.0000594$, $b = 3.33$, $c = 0.0264$, and $d = 0.0033$. Equation (1) was revised by DeMott et al. (2015) for mineral dust scenarios; i.e., the new parameterization (hereafter called D15) was obtained by compiling data from mineral dust INPs collected in the laboratory and from aircraft-based CFDC measurements inside mineral dust layers. D15 has been developed from the parameterizations of DeMott et al. (2010) and Tobo

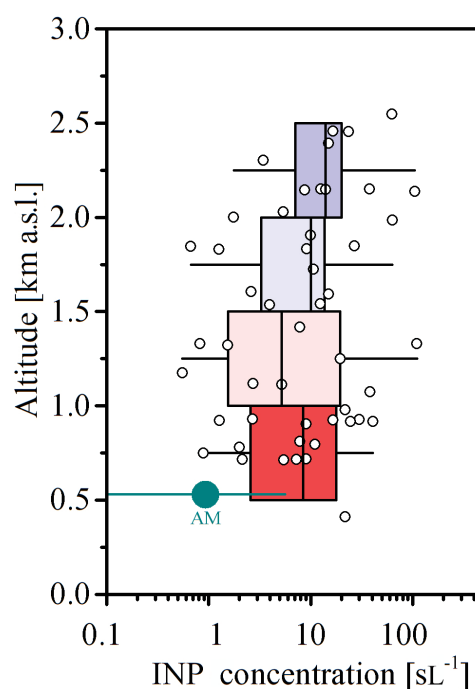


Figure 11. INP concentrations ($T = -30 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{RH}_{\text{ice}} = 135.4 \%$, circles) versus sampling altitude. The boxes (colors same as Fig. 10) show the interquartile range of the data with the median given as a vertical solid line, the black bars give the full range of concentrations. The median INP concentration of 33 FRIDGE measurements from this campaign at CAO in Agia Marina (AM; 532 m a.s.l.) is indicated by a cyan circle; the range is shown by a cyan bar.

et al. (2013) and is given by Eq. (2):

$$n_{\text{INP, D15}}(T_k) = (\text{cf})(n_{a>0.5})^{(\alpha(273.16 - T_k) + \beta)} \exp(\gamma(273.16 - T_k) + \delta). \quad (2)$$

The parameters $\alpha = 0$, $\beta = 1.25$, $\gamma = 0.46$, and $\delta = -11.6$ were empirically fitted by DeMott et al. (2015). The calibration factor cf has no deeper underlying physical meaning. DeMott et al. (2015) state that the constants α , β , γ , and δ could have captured this coefficient, but they wanted to introduce it separately to account for instrument-specific calibration of their CFDC. More precisely, when measuring mineral dust aerosol in the AIDA cloud expansion chamber at $\text{RH}_{\text{water}} = 105 \%$, they found INP concentrations lower by a factor of 3 than the maximum concentration shortly before droplet breakthrough is observed in the CFDC (usually at $\text{RH}_{\text{water}} = 108$ to 109%). Therefore, they argue that a pre-factor of $\text{cf} = 3$ is needed to obtain the maximum immersion freezing INP concentration for mineral-dust-specific atmospheric data.

In this paper the calibration factor cf is handled completely independently of this definition. Instead, we use it simply as



4828

J. Schrod et al.: INP measurements by UASs

a mathematical degree of freedom when fitting the observed measurements to the predicted INP concentrations.

Figure 12 compares the INP concentration that we measured over Cyprus (for $RH_{\text{water}} = 101\%$; $T_k = 253, 248,$ and 243 K) to the INP concentration that is predicted for the same temperature (but somewhat higher RH) on the basis of the D10 and D15 parameterizations and the $n_{a>0.5}$ that was measured onboard the UAS. D10 is shown in Fig. 12a and D15 in Fig. 12b. The range of confidence intervals shown in red (1σ) and gray (2σ) is a little smaller for D10 than for D15. D10 predicts the high concentrations better than D15, but the lower concentrations are predicted poorly. The dust-specific parameterization D15 on the other hand seems to be better suited to predict the observed measurements. While the slope of Fig. 12b is close to unity, the measurements are 1 order of magnitude lower than the estimate based on the parameterization. At this stage it remains difficult to determine whether this offset is caused by differences in (a) instrumentation and measurement technique in general, (b) the lacking overlap of freezing modes between the different experimental methods, (c) different aerosol inlet systems (D15 used 1.5 to 2.4 μm cutoffs, whereas we used no cutoff), (d) a variation in relative humidity (D15: 105%; FRIDGE: 101%), or a combination of all these. Furthermore, not all of our samples may have been affected by dust. In a dust case study over Germany (Schrod et al., 2016), we recently observed a slope close to unity between FRIDGE and D15, but with a 40% underestimate ($T_k = 257$ to 249 K) of the INPs observed by FRIDGE as compared to the D15 parameterization.

However, in the case presented here, we do see a better fit between observed FRIDGE INP concentrations and D15 predicted immersion mode INP concentration when empirically setting $cf = 0.086$ (Fig. 12c), thus lowering the predicted values by a factor of 11. With this alteration the confidence intervals are narrowed markedly. Now 70% of the data are within a factor of 3.28 and 97% are within a factor of 14.37 around the 1 : 1 line. Even when allowing all the parameters to change freely, we only achieve a slightly better agreement (Fig. 12d). In this case the parameter γ was set to $\gamma = 0.472$, while the $cf = 0.086$ and the other parameters were kept fixed. Then 70% of the data are located within a factor of 2.63, and 97% within a factor of 10.65 around the 1 : 1 line. Note that the variation of these constants (other than the pre-factor cf) between this best-fit case and the values given in D15 is very small.

3.2.2 Ice active fraction and active site density

The nucleating properties of the aerosol encountered over Cyprus may be characterized by its activated fraction (AF) as well as by the active site density (n_s). Both parameters are a measure of how well the aerosol acted as a seed surface for ice nucleation. AF stands for the fraction of INPs out of the total aerosol particle number (Eq. 3); i.e., it indicates how many particles are needed in total to encounter one active ice

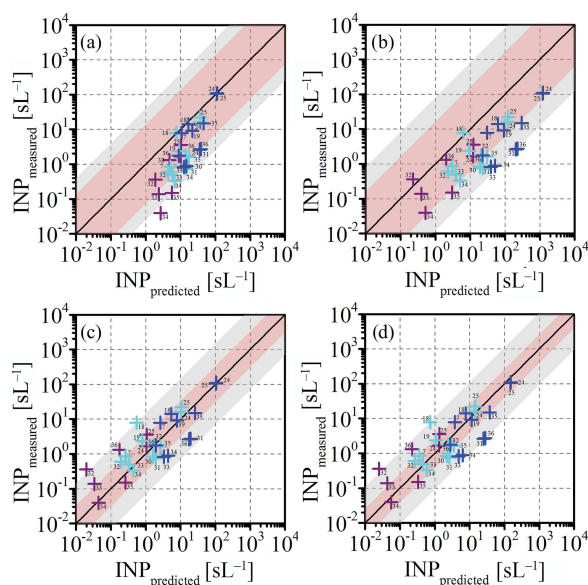


Figure 12. Scatterplot of INP concentration measured by FRIDGE against the same as predicted by (a) D10 and (b) D15. Panel (c) uses the same parameterization as (b) with the exception that cf is set to the best fit of 0.086. Panel (d) also has the same fixed values for α , β , δ , and cf as in (c), but the constant γ is fitted to best represent the measured data. The confidence intervals of 1σ (70%) and 2σ (97%) are indicated by a red and gray belt around the 1 : 1 line. FRIDGE data were measured at $RH_{\text{water}} = 101\%$ and temperatures $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (purple), $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (cyan), and $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (blue) and had valid OPC measurements carried out simultaneously aboard Cruiser. Numbers beside the symbols corresponds to the sample numbers from Fig. 9.

nucleus:

$$AF = \frac{n_{\text{INP}}}{(n_{a>0.5})}. \quad (3)$$

The n_s parameter is an estimate of how many active sites are present upon the total aerosol surface ($s_{a>0.5}$; Eq. 4):

$$n_s \approx \frac{n_{\text{INP}}}{s_{a>0.5}}. \quad (4)$$

Figure 13 depicts AF (a) and n_s (b) as functions of RH_{ice} in a box plot. Both parameters increase towards higher RH_{ice} in a similar manner because they originate from the same aerosol and INP values. An exponential increase with RH_{ice} is discerned, which is characteristic of deposition freezing (Meyers et al., 1992). Some measurements are made nearly at the same supersaturation but at different temperatures (see the set of freezing conditions in Table 1). This yields an interesting result that is somewhat difficult to interpret. It appears that in a sample that is analyzed at roughly the same RH_{ice} but at a different temperature, the higher INP counts are found at the higher temperature, which is the opposite

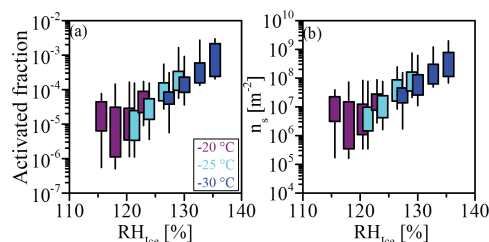


Figure 13. Activated fraction (AF) (a) and active site density n_s (b) of aerosol particles larger than $0.5 \mu\text{m}$ in diameter as a function of ice supersaturation for Cruiser flights. The boxes represent the interquartile range. Vertical lines give the full range of observations. The width of the boxes represents the uncertainty in humidity ($\pm 1\%$).

of what is expected. Since the number of measurements are relatively small, we cannot say with certainty whether this observation is a real effect or not. Possibly, the higher values at higher temperatures could be explained by condensation freezing starting to matter at RH close to water saturation, whereas at the lower temperatures only the deposition mode dominates the freezing process.

The values of AF and n_s compare reasonably well with measurements performed in atmospheric environments influenced by mineral dust. For example, Boose et al. (2016) found that the active site density from 2-month measurement data at Izaña in Tenerife ranged between 7×10^7 – $3 \times 10^8 \text{ m}^{-2}$ at $T = -25^\circ\text{C}$, $\text{RH}_{\text{ice}} = 130\%$ (this study: 2×10^7 – $7 \times 10^8 \text{ m}^{-2}$ at $T = -25^\circ\text{C}$, $\text{RH}_{\text{ice}} = 129\%$; Fig. S5a) and between 2×10^8 – $2 \times 10^9 \text{ m}^{-2}$ at $T = -33^\circ\text{C}$, $\text{RH}_{\text{ice}} = 135\%$ (this study: 7×10^7 – $2 \times 10^9 \text{ m}^{-2}$ at $T = -30^\circ\text{C}$, $\text{RH}_{\text{ice}} = 135\%$; Fig. S5b). Figure S5 also compares the observed active site densities with the laboratory-based mineral dust immersion freezing parameterizations of Niemand et al. (2012) (hereafter: N12) and Atkinson et al. (2013) (hereafter: A13). Both parameterizations predict higher active site densities than were found in this study. The data agree to an acceptable level with N12, with the highest measured n_s being usually within the same order of magnitude as N12 or better. However, the K feldspar parameterization A13 does not match the observed slope. Especially for cold temperatures the data diverge from A13 by several orders of magnitude. As probably only a fraction of dust particles was composed of this highly ice-active material, we did not expect a good agreement.

Furthermore, we did not find a significant variation of AF and n_s during the campaign (not shown), indicating that the composition of the aerosol and its source might not have changed substantially between the different UAS flights. This suggests that a background of mineral dust of fairly uniform nucleating properties was present over the Mediterranean Sea at all times, and it was only the burden of dust that affected the INP concentration that we measured.

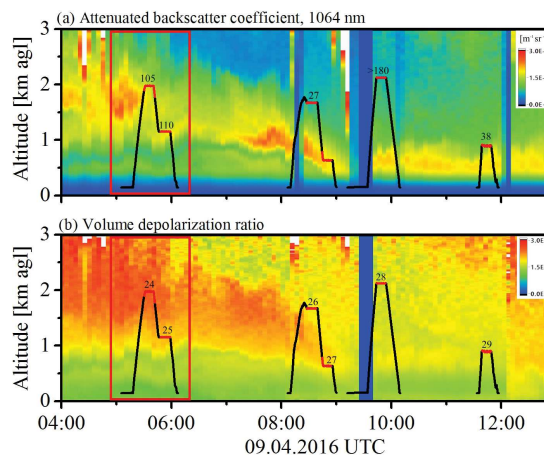


Figure 14. Time series of lidar observations measured in Nicosia on 9 April. The upper panel shows the attenuated backscatter signal at 1064 nm and the lower panel the volume depolarization ratio. The smoothed lidar image is superimposed on the UAS flight track (black). Periods of sampling are indicated in red (numbers 24 to 29 in panel b). The numbers above the sampling period in panel a) give the INP concentration in std L^{-1} at -30°C and 135.4% ice saturation. Altitude is given in meters above ground level relative to the location of the lidar in Nicosia (180 m a.s.l.). The red rectangle refers to the time periods investigated in Figs. 15, 16, and 17.

3.3 Case study: major dust event of 9 April

On 9 April the highest concentration of both dust and INPs was observed during the campaign (Fig. 10). Therefore, we present an in-depth analysis of this day.

Figure 14 depicts vertical profiles of the four flights of that day together with the time series of the attenuated backscatter and volume depolarization profile measured by lidar. The first two flights were performed with Cruiser, the last two with Skywalker X8. Figure 14a shows the smoothed attenuated backscatter signal at 1064 nm of the lidar measurement in Nicosia, 30 km away from the UAS airfield. Most of the sampling altitudes (red) matched the layer of high backscattering (yellow and red colors) containing mineral dust. The dust layer was located well above 1 km during the night and descended to below 1 km in the morning hours, where it stayed after $09:00 \text{ UTC}$. Its vertical extent also shrank considerably between $04:00$ and $09:00 \text{ UTC}$. The lower panel of Fig. 14 shows the volume depolarization ratio. A high depolarization ratio (yellow and red colors) indicates the presence of non-spherical particles such as mineral dust. The concentration of INPs (std L^{-1}) along the horizontal sampling tracks (red lines) is indicated by numbers (Fig. 14a). Most, but not all of the INP concentrations appear in reasonable agreement with the lidar observations: high INP concentrations coincide with high backscatter coefficients and high depolarization ratios. Note that sample 28 (second to last) showed such

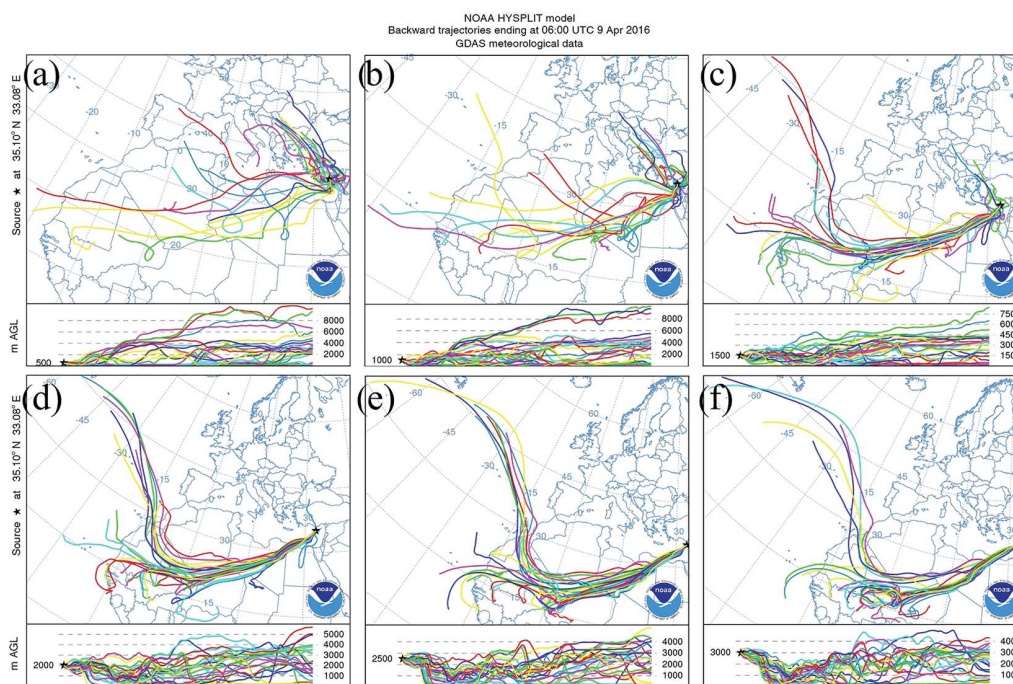


Figure 15. Ensembles of 27 seven-day HYSPLIT backward trajectories (Stein et al., 2015; Rolph, 2016) for the starting heights of 500 (a), 1000 (b), 1500 (c), 2000 (d), 2500 (e), and 3000 (f) m a.g.l. calculated for the UAS airfield on 9 April, 06:00 UTC.

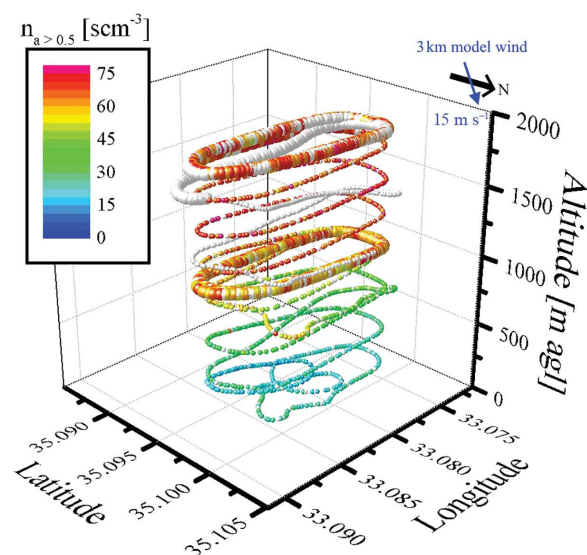


Figure 16. Flight track of the first Cruiser flight on 9 April. Colored spheres give the total number concentration of particles larger than $0.5 \mu\text{m}$ (white: no measurement available). Larger-sized spheres indicate when sampling was carried out. The 3000 m wind at 06:00 UTC from DREAM (Movie S1) is given by the blue arrow.

high ice activation even at -25°C ($180 \text{ INPs std L}^{-1}$) that no measurement could be conducted at -30°C . This is rather surprising since the sampling altitude was seemingly well above the maximum of the actual dust layer (500 to 1000 m). The depolarization signal (Fig. 14b), on the other hand, still showed a signal of medium to high strength for a broad range of altitudes up to 3 km, suggesting that a considerable amount of mineral dust might have been collected. In fact, no depolarization ratio from any other day corresponding to the time or altitude of the samplings was found to be higher. Furthermore, we cannot rule out that the observed differences might have been caused by a heterogeneity in the dust spatial distribution between the two different operational sites.

The following paragraphs focus on the first Cruiser flight (red rectangle of Fig. 14, samples 24 and 25) of 9 April. HYSPLIT ensembles of backward air mass trajectories reaching the UAS airfield at elevation levels between 500 and 3000 m above ground on 9 April, 06:00 UTC, are shown in Fig. 15. For every 500 m a new plot is shown (a to f). The ensemble option of the HYSPLIT model computes each member of the ensemble by varying the initial meteorological condition of the model. Therefore, this method can be used to estimate how likely it is that an air mass of a specific time and place was transported from a certain region. Virtually all members of the ensemble of 27 trajectories ending at an elevation of 1500 m above ground or higher (c to



f) passed over the Sahara. Furthermore, the individual paths show very little spreading, suggesting that it is very likely that the air masses traveled in the given direction. For 1000 m and especially 500 m, the trajectories diverged more strongly, with only 63 and 37 % of the trajectories passing over northern Africa, respectively. This would suggest that sample 24 (05:30 to 05:41 UTC, mean alt. 1814 m a.g.l.) was very likely influenced by mineral dust transported from the Sahara and sample 25 (05:48 to 05:58 UTC, 1006 m a.g.l.) was likely influenced by mineral dust transported from the Sahara.

These findings agree with the lidar measurements discussed above and are supported by the high concentration of large particles measured by OPC, which was the highest of all flights. The latter translates also into the highest INP concentrations predicted (see Fig. 12) when the parameterizations are applied to these high $n_{a>0.5}$ values. The vertical profile and size spectra of $n_{a>0.5}$ during the flight are shown in Figs. 16 and 17. In Fig. 16 the three-dimensional flight track is plotted along with the color-coded aerosol number concentration measured with the OPC. It illustrates a typical flight routine.

Right after takeoff the Cruiser UAS was set to ascent mode. While spiraling up, the UAS accelerated up to its maximum speed. The aerosol concentration for particles $d > 0.5 \mu\text{m}$ increased from about 15 cm^{-3} at ground level to 50 cm^{-3} at 1 km and remained more or less constant until Cruiser reached the maximum altitude (Fig. 17c). These measurements agree well with the aerosol particle concentration retrieved from lidar in Nicosia by the method introduced in Mamouri and Ansmann (2016) ($R = 0.96$ for $n = 19$ bins of 100 m averages; OPC measurements: 05:05 to 05:55 UTC; lidar observation period: 06:50 to 07:00 UTC). Figure 17c also features the INP concentrations from the samples 24 and 25 and the INP concentration profile based on $n_{a>0.5}$ from lidar and OPC observations and the D15 parameterization with best-fitting parameters from Fig. 12d. Figure 17d depicts the aerosol size distribution. Above 500 m the number of particles as large as $2 \mu\text{m}$ clearly increased, confirming the presence of a layer of mineral dust. Air temperature was stable at about 23 to 25 °C in the lower 500 m, from where it decreased linearly with altitude at a rate of -8 °C km^{-1} (Fig. 17b). The relative humidity showed a dry layer between 0.2 and 1 km and a more humid layer above (Fig. 17a). As soon as the desired elevation was hit (1800 m a.g.l.), the electrostatic sampling process started automatically for 10 min. The UAS took an oval-shaped course (Fig. 16), while maintaining the altitude until the sampling ended. After sampling was completed the UAS descended to the second pre-set height (1000 m a.g.l.) where the sampling process was repeated.

3.4 Electron microscopy of aerosol particles

After the ice nucleation analysis in FRIDGE, two selected Si wafers (sample nos. 25 and 39) were analyzed with SEM

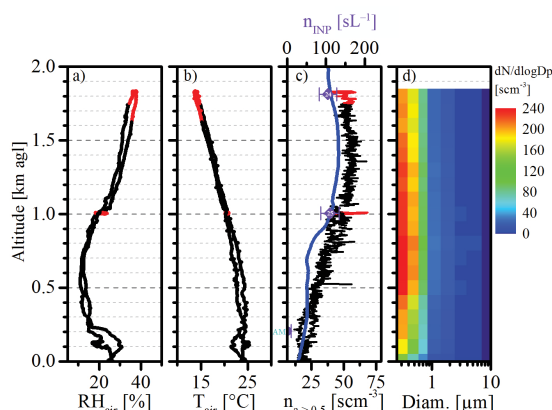


Figure 17. Vertical profiles of the first Cruiser flights on 9 April: (a) relative humidity and (b) temperature. Panel (c) shows number concentration (black line) $n_{a>0.5}$ of particles with $d > 0.5 \mu\text{m}$ measured by OPC onboard UASs (lower scale) as well as INP concentration (upper scale) derived from $n_{a>0.5}$ using the parameterization from Fig. 12d. Blue line: $n_{a>0.5}$ derived from lidar backscatter (lower scale) as well as INP concentration (upper scale) derived from $n_{a>0.5}$ using the parameterization from Fig. 12d. The INP measurements at $T = -30 \text{ °C}$ of the samples 24 and 25 are given by purple diamonds; data from the ground station are labeled with AM. Altitude is given in meters above ground level relative to the location of the UAS airfield (327 m a.s.l.). The INP sampling interval is indicated in red. Panel (d) shows that the average aerosol size distribution is binned into 100 m intervals.

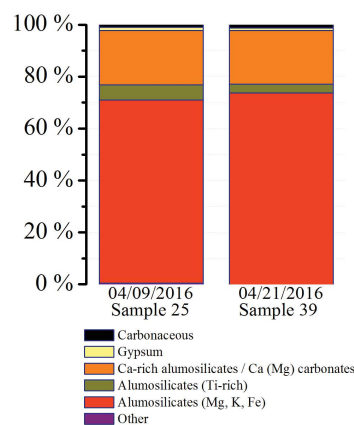


Figure 18. Chemical composition of single aerosol particles from electron microscopy of sample 25 (9 April) and sample 39 (21 April).

equipped with an EDX for the elemental composition and morphology of the individual aerosol particles. Sample 25 was from the major dust event (9 April) and sample 39 from the second intermediate dust event (21 April). More than 1000 individual particles with diameters $> 400 \text{ nm}$ were ana-



4832

J. Schrod et al.: INP measurements by UASs

lyzed (sample 25: 401 particles; sample 39: 628 particles). Overall, the chemical composition of the ambient aerosol sampled in the different dust events is very similar (Table 3, Fig. 18). For both samples around 99 % of the analyzed particles were determined to be Saharan dust. In addition, a small number of Ca sulfates and carbonaceous particles was found. The Saharan dust particle category includes a main aluminosilicate group, Ti-rich aluminosilicates, and Ca-rich particles, which are either Ca (Mg) carbonates or mixtures of Ca carbonates with aluminosilicates. Furthermore, for both cases about 20 % carbonates was found, which are a good tracer for dust particles that have source regions in the north Sahara (Scheuvens et al., 2013, cf. Sect. 3.1 and the Movie S1). From the present SEM analysis we cannot draw conclusions on the chemical composition and nature of INPs, which make only a 10^{-3} to 10^{-5} fraction of the randomly selected particles on a wafer. Nevertheless, given the predominance of Saharan dust particles in those two samples, it seems likely that mineral dust particles also formed the majority of INPs. Of course, it cannot be excluded that the ice nucleating activity of the individual mineral dust particles will also be affected by minor or trace compounds present as thin surface coatings or small heterogeneous inclusions, which are hardly detectable in SEM. For example, Conen et al. (2011) concluded from soil dust measurements in the range of -4 to -15 °C that the carbon content or biological residues within dust samples can define their ice nucleation properties. Similarly, Tobo et al. (2014) underlined the significance of organic matter in soil dusts as INPs in mixed-phase clouds at temperatures warmer than -36 °C.

4 Summary and conclusions

The atmosphere over Cyprus during the INUIT, BACCHUS, and ACTRIS joint experiment was dominated by advection of dust in the lower and middle troposphere from North Africa, which coincided with high concentrations of INPs. At ground level, INP concentrations were an order of magnitude lower than aloft, pointing to relatively weak local marine and terrestrial sources from Cyprus. From these pronounced vertical profiles, we conclude that in atmospheric environments that are affected by the large dust sources of the globe, INP measurements performed at ground level will be only of limited significance for the situation several kilometers aloft at cloud level, for which this information is needed. Although the situation encountered by us over the Mediterranean Sea must not be generalized, it is well known as a climatological feature that desert dust regularly travels over distances of thousands of kilometers in this altitude range (Prospero, 1999; Liu et al., 2008).

Several events of long-range transport of Saharan mineral dust with varying intensity were registered during the campaign. The INP concentration followed various dust proxy parameters and correlated well with the number of large

aerosol particles ($d > 0.5$ μm) measured in-flight as well as with lidar observations and the dust mass modeled by DREAM. The ice-active site density of the aerosol encountered during the flights compared reasonably well with published data from the Sahara (Boose et al., 2016). SEM analysis of samples taken during the two strongest dust events of the campaign identified about 99 % of the individual aerosol particles with diameters above 400 nm as dust from the northern Sahara. Concomitant with the strongest dust event, the INP concentrations reached a peak value of more than 100 active ice nuclei per liter air. The measurements allow no conclusion as to whether it is dust that actively nucleates ice or particles that are admixed and travel with the dust.

These are the first INP measurements obtained with the technology of unmanned aircraft systems. The combination of a UAS and an offline sampling system with subsequent laboratory analysis of INPs is novel and represents a promising alternative to measurements on a research aircraft. Aside from the simplicity as compared to a conventional aircraft mission, the main advantage of the combination of UAS and INP sampling device is its versatility. We were able to adapt rapidly to the current meteorological situation, thereby scheduling flights to accurately target specific small- to medium-scale phenomena such as dense layers of dust. However, admittedly, the small to medium-sized UASs have certain limitations in terms of maximum payload, top elevation, flight time, spatial coverage, and meteorological conditions (wind speed or precipitation), as well as flight restrictions due to the safety of air traffic.

Nevertheless, we encourage other groups to consider UASs as an option to carry out measurements of ice nucleating particles, whether with a similar setup as presented here or in a different configuration. This tool could broaden the few existing sets of non-surface-based INP observations significantly for regions all over the world.

Data availability. The INP data used in this study can be accessed through the BACCHUS database of INP observations. The database is accessible to members only but membership is free: <http://www.bacchus-env.eu/in/>. The INP dataset of this study can be reached through this link: <http://www.bacchus-env.eu/in/info.php?id=72>. If you are interested in the accompanying datasets (lidar observations, DREAM model data, etc.), please contact the authors.

The Supplement related to this article is available online at doi:10.5194/acp-17-4817-2017-supplement.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. The research leading to these results has received funding from the European Union's Seventh Framework



J. Schrod et al.: INP measurements by UASs

4833

Programme (FP7/2007-2013) project BACCHUS under grant agreement no. 603445 and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) under the Research Unit FOR 1525 (INUIT). This campaign was performed at the Cyprus Atmospheric Observatory (CAO), which is part of the ACTRIS2 project that has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement no. 654109. Mihalis Vrekoussis acknowledges support from the DFG-Research Center/Cluster of Excellence "The Ocean in the Earth System-MARUM". Eleni Marinou acknowledges the Stavros Niarchos Foundation for its support. The support by the international Research Institute for Climate and Society, Columbia University, Palisades, NY, with meteorological data and software is gratefully acknowledged. We thank SNO PHOTONS/AERONET from INSU/CNRS/University of Lille, France, AERONET-Europe/ACTRIS Calibration Center, and the AERONET team at GSFC for their kind cooperation. The Department of Labour Inspection (DLI, Ministry of Labour, Welfare, and Social Insurance) is thanked for the provisions of ground-based weather and PM data at CAO. The provision of the HYSPLIT transport and dispersion model from the NOAA Air Resources Laboratory is gratefully acknowledged.

Edited by: B. Ervens

Reviewed by: two anonymous referees

References

- Althausen, D., Engelmann, R., Baars, H., Heese, B., Ansmann, A., Müller, D., and Komppula, M.: Portable Raman Lidar PollyXT for Automated Profiling of Aerosol Backscatter, Extinction, and Depolarization, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 26, 2366–2378, doi:10.1175/2009JTECHA1304.1, 2009.
- Ansmann, Wandinger, U., Riebesell, M., Weitkamp, U., and Michaelis, W.: Independent measurement of extinction and backscatter profiles in cirrus clouds by using a combined Raman elastic-backscatter lidar, *Appl. Opt.*, 31, 7113–7131, doi:10.1364/AO.31.007113, 1992.
- Atkinson, J. D., Murray, B. J., Woodhouse, M. T., Whale, T. F., Baustian, K. J., Carslaw, K. S., Dobbie, S., O'Sullivan, D., and Malkin, T. L.: The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds, *Nature*, 498, 355–358, doi:10.1038/nature12278, 2013.
- Baars, H., Kanitz, T., Engelmann, R., Althausen, D., Heese, B., Komppula, M., Preißler, J., Tesche, M., Ansmann, A., Wandinger, U., Lim, J.-H., Ahn, J. Y., Stachlewska, I. S., Amiridis, V., Marinou, E., Seifert, P., Hofer, J., Skupin, A., Schneider, F., Bohlmann, S., Foth, A., Bley, S., Pfüller, A., Gianakaki, E., Lihavainen, H., Viisanen, Y., Hooda, R. K., Pereira, S. N., Bortoli, D., Wagner, F., Mattis, I., Janicka, L., Markowicz, K. M., Achtert, P., Artaxo, P., Pauliquevis, T., Souza, R. A. F., Sharma, V. P., van Zyl, P. G., Beukes, J. P., Sun, J., Rohwer, E. G., Deng, R., Mamouri, R.-E., and Zamorano, F.: An overview of the first decade of PollyNET: an emerging network of automated Raman-polarization lidars for continuous aerosol profiling, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 5111–5137, doi:10.5194/acp-16-5111-2016, 2016.
- Bates, T. S., Quinn, P. K., Johnson, J. E., Corless, A., Brechtel, F. J., Stalın, S. E., Meinig, C., and Burkhardt, J. F.: Measurements of atmospheric aerosol vertical distributions above Svalbard, Norway, using unmanned aerial systems (UAS), *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 2115–2120, doi:10.5194/amt-6-2115-2013, 2013.
- Boose, Y., Sierau, B., García, M. I., Rodríguez, S., Alastuey, A., Linke, C., Schnaiter, M., Kupiszewski, P., Kanji, Z. A., and Lohmann, U.: Ice nucleating particles in the Saharan Air Layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 9067–9087, doi:10.5194/acp-16-9067-2016, 2016.
- Bundke, U., Nillius, B., Jaenicke, R., Wetter, T., Klein, H., and Bingemer, H.: The fast Ice Nucleus chamber FINCH, *Atmos. Res.*, 90, 180–186, doi:10.1016/j.atmosres.2008.02.008, 2008.
- Colomina, I., and Molina, P.: Unmanned aerial systems for photogrammetry and remote sensing: A review, *ISPRS J. Photogramm.*, 92, 79–97, doi:10.1016/j.isprsjprs.2014.02.013, 2014.
- Conen, F., Morris, C. E., Leifeld, J., Yakutin, M. V., and 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.
- Corrigan, C. E., Roberts, G. C., Ramana, M. V., Kim, D., and Ramanathan, V.: Capturing vertical profiles of aerosols and black carbon over the Indian Ocean using autonomous unmanned aerial vehicles, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 737–747, doi:10.5194/acp-8-737-2008, 2008.
- Cziczo, D. J., Murphy, D. M., Hudson, P. K., and Thomson, D. S.: Single particle measurements of the chemical composition of cirrus ice residue during CRYSTAL-FACE, *J. Geophys. Res.*, 109, D04201, doi:10.1029/2003JD004032, 2004.
- DeMott, P. J., K. Sassen, M. R. Poellot, D. Baumgardner, D. C. Rogers, S. D. Brooks, A. J. Prenni, and Kreidenweis, S. M.: African dust aerosols as atmospheric ice nuclei, *Geophys. Res. Lett.*, 30, ASC 1-1–ASC 1-4, doi:10.1029/2003GL017410, 2003.
- DeMott, P. J., Cziczo, D. J., Prenni, A. J., Murphy, D. M., Kreidenweis, S. M., Thomson, D. S., Borys, R. and Rogers, D. C.: Measurements of the concentration and composition of nuclei for cirrus formation, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 100, 14655–14660, doi:10.1073/pnas.2532677100, 2003.
- DeMott, P. J., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., Twohy, C. H., Richardson, M. S., Eidhammer, T., and Rogers, D. C.: Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 107, 25, 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., and 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.
- DLI: Data from the Department of Labour Inspection (DLI) of the Ministry of Labour, Welfare and Social Insurance of Cyprus available at: <http://www.airquality.dli.mlsi.gov.cy/> (last access: 5 December 2016).
- Engelmann, R., Kanitz, T., Baars, H., Heese, B., Althausen, D., Skupin, A., Wandinger, U., Komppula, M., Stachlewska, I. S., Amiridis, V., Marinou, E., Mattis, I., Linné, H., and Ansmann, A.: The automated multiwavelength Raman polarization and water-vapor lidar PollyXT: the neXT generation, *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 1767–1784, doi:10.5194/amt-9-1767-2016, 2016.



4834

J. Schrod et al.: INP measurements by UASs

- Georgii, H. W. and Kleinjung, E.: Relations between the chemical composition of atmospheric aerosol particles and the concentration of natural ice nuclei, *J. Rech. Atmos.*, 3, 145–156, 1967.
- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J. M., Holben, B., Dubovik, O., and Lin, S.: Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model, *J. Geophys. Res.*, 106, 20255–20273, doi:10.1029/2000JD000053, 2001.
- Holland, G. J., McGeer, T., and Youngren, H.: Autonomous Aerosondes for Economical Atmospheric Soundings Anywhere on the Globe, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 73, 12, 1987–1998, doi:10.1175/1520-0477(1992)073<1987:AAFEAS>2.0.CO;2, 1992.
- Hoose, C., Kristjánsson, J. E., Chen, J.-P., and Hazra, A.: A Classical-Theory-Based Parameterization of Heterogeneous Ice Nucleation by Mineral Dust, Soot, and Biological Particles in a Global Climate Model, *J. Atmos. Sci.*, 67, 8, 2483–2503, doi:10.1175/2010JAS3425.1, 2010.
- IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by: Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex V., and Midgley, P. M., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp., doi:10.1017/CBO9781107415324, 2013.
- IRI 2016: International Research Institute for Climate and Society, Climate Data Library, Columbia University, Palisades, N.Y., USA, available at: <http://iridl.ldeo.columbia.edu/>, (last access: 15 November 2016).
- Isono, K.: On ice-crystal nuclei and other substances found in snow crystals *J. Meteorol.*, 12, 5, 456–462, doi:10.1175/1520-0469(1955)012<0456:OICNAO>2.0.CO;2, 1955.
- Israelevich, P. L., Levin, Z., Joseph, J. H., and Ganor, E.: Desert aerosol transport in the Mediterranean region as inferred from the TOMS aerosol index, *J. Geophys. Res.*, 107, 4572, doi:10.1029/2001JD002011, 2002.
- Janjic, Z. I., Gerrity Jr., J. P., and Nickovic, S.: An Alternative Approach to Nonhydrostatic Modeling, *Mon. Weather Rev.*, 129, 1164–1178, doi:10.1175/1520-0493(2001)129<1164:AAATNM>2.0.CO;2, 2001.
- Janjic, Z. I.: A Nonhydrostatic Model Based on a New Approach, *Meteorol. Atmos. Phys.*, 82, 271–285, doi:10.1007/s00703-001-0587-6, 2003.
- Janjic, Z., Janjic, T., and Vasic, R.: A class of conservative fourth order advection schemes and impact of enhanced formal accuracy on extended-range forecasts, *Mon. Weather Rev.*, 139, 1556–1568, doi:10.1175/2010MWR3448.1, 2011.
- Jensen, E. J., Diskin, G., Lawson, R. P., Lance, S., Bui, T. P., Hlavka, D., McGill, M., Pfister, L., Toon, O. B., and Gao, R.: Ice nucleation and dehydration in the Tropical Tropopause Layer, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 110, 2041–2046, doi:10.1073/pnas.1217104110, 2012.
- Kanji, Z., and the science team of the INUIT-BACCHUS-ACTRIS field campaign: in Cyprus 2016, in preparation, 2017.
- Klein, H., Haunold, W., Bundke, U., Nillius, B., Wetter, T., Schallenberg, S., and 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.
- Kumai, M.: Electron-microscopy study of snow-crystal nuclei, *J. Meteorol.*, 8, 3, 151–156, doi:10.1175/1520-0469(1951)008<0151:EMSOSC>2.0.CO;2, 1951.
- Liu, D., Wang, Z., Liu, Z., Winker, D., and Trepte, C.: A height resolved global view of dust aerosols from the first year CALIPSO lidar measurements, *J. Geophys. Res.*, 113, D16214, doi:10.1029/2007JD009776, 2008.
- Maki, L. R., Galyan, E. L., Chang-Chien, M.-M., and Caldwell, D. R.: Ice Nucleation Induced by *Pseudomonas syringae*, *Appl. Microbiol.*, 28, 3, 456–459, 1974.
- Mamouri, R. E. and Ansmann, A.: Fine and coarse dust separation with polarization lidar, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 3717–3735, doi:10.5194/amt-7-3717-2014, 2014.
- Mamouri, R.-E. and Ansmann, A.: Potential of polarization lidar to provide profiles of CCN- and INP-relevant aerosol parameters, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 5905–5931, doi:10.5194/acp-16-5905-2016, 2016.
- McGonigle, A. J. S., Aiuppa, A., Giudice, G., Tamburello, G., Hodson, A. J., and Gurrieri, S.: Unmanned aerial vehicle measurements of volcanic carbon dioxide fluxes, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L06303, doi:10.1029/2007GL032508, 2008.
- Meyers, M., DeMott, P., and Cotton, W.: New Primary Ice-Nucleation Parameterizations in an Explicit Cloud Model, *J. Appl. Meteor.*, 31, 708–721, doi:10.1175/1520-0450(1992)031<0708:NPINPI>2.0.CO;2, 1992.
- Moulin, C., Lambert, E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y. J., Guelle, W., Marti-corena, B., Bergametti, G. and Dulac, F.: Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 103, 13137–13144, doi:10.1029/98JD00171, 1998.
- Mülmenstädt, J., Sourdeval, O., Delanoë, J., and 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.
- Nickovic, S., Papadopoulos, A., Kakaliagou, O., and Kallos, G.: A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 106, 18113–18129, doi:10.1029/2000JD900794, 2001.
- Nickovic, S.: Distribution of dust mass over particle sizes: impacts on atmospheric optics, Forth ADEC Workshop – Aeolian Dust Experiment on Climate Impact, 26–28 January, Nagasaki, Japan, 357–360, 2005.
- Niemand, M., Möhler, O., Vogel, B., Vogel, H., Hoose, C., Connolly, P., Klein, H., Bingemer, H., DeMott, P. and Skrotzki, J.: A particle-surface-area-based parameterization of immersion freezing on desert dust particles, *J. Atmos. Sci.*, 69, 3077–3092, doi:10.1175/JAS-D-11-0249.1, 2012.
- O’Sullivan, D., Murray, B. J., Ross, J. F., Whale, T. F., Price, H. C., Atkinson, J. D., Umo, N. S., and Webb, M. E.: The relevance of nanoscale biological fragments for ice nucleation in clouds, *Sci. Rep.*, 5, 8082, doi:10.1038/srep08082, 2015.
- O’Sullivan, D., Murray, B. J., Ross, J. F., and 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.
- Pejanovic, G., Nickovic, S., Vujadinovic, M., Vukovic, A., Djurdjevic, V., and Dacic, M.: Atmospheric deposition of minerals in dust over the open ocean and possible consequences on climate,



J. Schrod et al.: INP measurements by UASs

4835

- WCRP OSC Climate Research in Service to Society, 24–28 October 2011, Denver, CO, USA, 2011.
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Forastiere, F., and Stafoggia, M.: African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001–2011: PM10 concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1395–1410, doi:10.5194/acp-13-1395-2013, 2013.
- Pratt, K. A., DeMott, P. J., French, J. R., Wang, Z., Westphal, D. L., Heymsfield, A. J., Twohy, C. H., Prenni, A. J., and Prather, K. A.: In situ detection of biological particles in cloud ice-crystals, *Nat. Geosci.*, 2, 398–401, doi:10.1038/NNGEO521, 2009.
- Prenni, A. J., DeMott, P. J., Rogers, D. C., Kreidenweis, S. M., McFarquhar, G. M., Zhang, G., and Poellot, M. R.: Ice nuclei characteristics from M-PACE and their relation to ice formation in clouds, *Tellus*, 61B, 436–448, doi:10.1111/j.1600-0889.2009.00415.x, 2009.
- Prenni, A. J., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., Heald, C. L., Martin, S. T., Artaxo, P., Garland, R. M., Wollny A. G., and Pöschl, U.: Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin, *Nat. Geosci.*, 2, 402–405, doi:10.1038/ngeo517, 2009.
- 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, *P. Natl. Acad. Sci.*, 96, 7, 3396–3403, doi:10.1073/pnas.96.7.3396, 1999.
- Querol X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Pérez, N., Moreno, T., Viana, M., Mihalopoulos, N., Kallos, G., and Kleanthous, S.: African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin, *Atmos. Environ.*, 43, 4266–4277, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.06.013, 2009.
- Reuder, J., Brisset, P., Jonassen, M., Müller, M., and Mayer, S.: The Small Unmanned Meteorological Observer SUMO: A new tool for atmospheric boundary layer research, *Meteorol. Z.*, 18, 2, 141–147, doi:10.1127/0941-2948/2009/0363, 2009.
- Roberts, G. C., Ramana, M. V., Corrigan, C., Kim, D., and Ramanathan, V.: Simultaneous observations of aerosol-cloud-albedo interactions with three stacked unmanned aerial vehicles, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 105, 21, 7370–7375, doi:10.1073/pnas.0710308105, 2007.
- Rogers, D. C., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., and Chen, Y.: A continuous-flow diffusion chamber for airborne measurements of ice nuclei, *J. Atmos. Ocean. Tech.*, 18, 5, 725–741, doi:10.1175/1520-0426(2001)018<0725:ACFDCF>2.0.CO;2, 2001.
- Rogers, D. C., DeMott, P. J., and Kreidenweis, S. M.: Airborne measurements of tropospheric ice-nucleating aerosol particles in the Arctic spring, *J. Geophys. Res.*, 106, 15053–15063, doi:10.1029/2000JD900790, 2001.
- Rolph, G. D.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website, available at: <http://ready.arl.noaa.gov> (last access: 4 August 2016), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2016.
- Scheuven, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M. and Weinbruch, S.: Bulk composition of northern African dust and its source sediments – A compilation, *Earth-Sci. Rev.*, 116, 170–194, doi:10.1016/j.earscirev.2012.08.005, 2013.
- Schnell, R. C. and Vali, G.: World-wide Source of Leaf-derived Freezing Nuclei, *Nature*, 246, 212–213, doi:10.1038/246212a0, 1973.
- Schrod, J., Danielczok, A., Weber, D., Ebert, M., Thomson, E. S., and 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.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 96, 2059–2077, doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1, 2015.
- Tobo, Y., Prenni, A. J., DeMott, P. J., Huffman, J. A., McCluskey, C. S., Tian, G., Pöhlker, C., Pöschl, U., and Kreidenweis, S. M.: Biological aerosol particles as a key determinant of ice nuclei populations in a forest ecosystem, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 10100–10110, doi:10.1002/jgrd.50801, 2013.
- Tobo, Y., DeMott, P. J., Hill, T. C. J., Prenni, A. J., Swoboda-Colberg, N. G., Franc, G. D., and Kreidenweis, S. M.: Organic matter matters for ice nuclei of agricultural soil origin, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8521–8531, doi:10.5194/acp-14-8521-2014, 2014.
- Vali, G., Christensen, M., Fresh, R. W., Galyan, E. L., Maki, L. R. and Schnell, R. C.: Biogenic Ice Nuclei, Part II: Bacterial Sources, *J. Atmos. Sci.*, 33, 1565–1570, doi:10.1175/1520-0469(1976)033<1565:BINPIB>2.0.CO;2, 1976.
- Vali, G., DeMott, P. J., Möhler, O., and Whale, T. F.: Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 10263–10270, doi:10.5194/acp-15-10263-2015, 2015.
- Wandinger, U.: Lidar – Range-Resolved Optical Remote Sensing of the Atmosphere, Springer Series in Optical Sciences, edited by: Weitkamp, C., Springer Berlin/Heidelberg, 102, 1–18, 2005.
- Watts, A. C., Ambrosia, V. G., and Hinkley, E. A.: Unmanned Aircraft Systems in Remote Sensing and Scientific Research: Classification and Considerations of Use, *Remote Sens.*, 4, 1671–1692, doi:10.3390/rs4061671, 2012.
- Wegener, A.: *Thermodynamik der Atmosphäre*, Barth, Leipzig, 331 pp., 1911.
- 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., and 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.



5

Die INP-Konzentration an
Reinluftstationen





5.1 Das BACCHUS Projekt

Das Projekt BACCHUS (Impact of Biogenic versus Anthropogenic emissions on Clouds and Climate: towards a Holistic UnderStanding, deutsch: Auswirkungen von biologischen und anthropogenen Emissionen auf Wolken und Klima: Schritte in Richtung zu ganzheitlichem Verständnis) wird als Teil des 7. Rahmenprogrammes (7th Framework Programm, FP7) von der EU finanziert. Das FP7 ist das Hauptinstrument der Europäischen Union zur Förderung von europäischer Forschung und technologischer Entwicklung. BACCHUS ist im Themenkomplex Umwelt: atmosphärische Prozesse, Öko-System und Klimawandel eingegliedert.

BACCHUS (2014) erkennt Wolken und ihre Wechselwirkungen mit Aerosolpartikeln (englisch: aerosol-cloud-interactions, ACI) als einen wichtigen, aber noch nicht hinreichend erforschten Faktor im Strahlungshaushalt der Erde und hat das Ziel die noch vorhandenen großen Unsicherheiten zu reduzieren. Durch die Verbindung von kontinuierlichen langzeitlichen Messungen und Feldkampagnen von wolken- und aerosolspezifischen Parametern (u.a. INP), sowie numerischer Modellierung sollen Schlüsselprozesse und Feedbackmechanismen identifiziert werden, welche die Aerosol-Wolken-Wechselwirkungen steuern und regulieren. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf die Untersuchung von Regionen gelegt, die als vom Menschen unberührt gelten (z.B. Amazonas) oder bei denen die größten Veränderungen durch den Klimawandel erwartet werden (z. B. Arktis). Durch die Erforschung von möglichst reinen Umgebungen sollen Rückschlüsse auf den vorindustriellen Zustand der Atmosphäre (Aerosolpartikel und Wolken) gezogen werden, was wiederum unsere Fähigkeit verbessern würde, das momentane Klimasystem zu verstehen und zukünftige Klimaszenarios akkurater vorherzusagen (BACCHUS, 2014).

5.1.1 Struktur des Projekts

Als internationales europäisches Projekt besteht das Konsortium aus 21 Partnern, die aus 13 verschiedenen Ländern stammen (Tab. 5.1, Abb. 5.1). Darunter befinden sich 10 EU Mitgliedstaaten, zwei weitere europäische Staaten und Israel. Koordiniert wird das Projekt von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.



Tabelle 5.1: Teilnehmende Partner in BACCHUS.

	Name der teilnehmenden Organisation	Land	Typ
1	ETH Zürich	CH	Universität
2	University of Helsinki	FIN	Universität
3	Paul Scherrer Institute	CH	Forschungsinst.
4a	Max Planck Institute for Meteorology	D	Forschungsinst.
4b	Max Planck Institute for Chemistry	D	Forschungsinst.
5	University of Oxford	UK	Universität
6	University of Oslo	NOR	Universität
7	Finish Meteorological Institute	FIN	Forschungsinst.
8	University of Leeds	UK	Universität
9	University of Manchester	UK	Universität
10	Leibniz Institute for Tropospheric Research	D	Forschungsinst.
11	Goethe Universität Frankfurt	D	Universität
12	University of Crete	GRE	Universität
13	National Research Council – Institute of Atmospheric Sciences and Climate	ITA	Forschungsinst.
14	National University of Ireland Galway	IRL	Universität
15	Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy	BUL	Forschungsinst.
16	The Hebrew University of Jerusalem	ISR	Universität
17	Centre National de Recherche Scientifique – CNRS GAME	FRA	Forschungsinst.
18	Karlsruhe Institute for Technology	D	Universität
19	Cyprus Institute	ZYP	Forschungsinst.
20	Cyprus University of Technology	ZYP	Universität
21	University of Gothenburg	SWE	Universität

BACCHUS ist in insgesamt sieben Workpackages (WP, deutsch: Aufgabepakete) unterteilt (Anhang A, Tab. A.1). Dabei beschäftigen sich die Arbeitsgruppen WP1–WP4 mit den wissenschaftlichen Fragestellungen des Projektes, die Arbeitsgruppen WP5–WP7 sind für das interne und wissenschaftliche Management des Projekts zuständig. Im Anhang A (Tab. A.2) finden sich die spezifischen wissenschaftlichen Aufgaben und Fragestellungen (englisch: Tasks), die von den Workpackages 1 bis 4 untersucht werden sollen.

5.1.2 Ziele des Projekts

Wie bereits beschrieben ist das Hauptziel von BACCHUS die Bedeutung von anthropogenen Partikelemissionen auf Wolkenbildungsprozesse und das Klima-

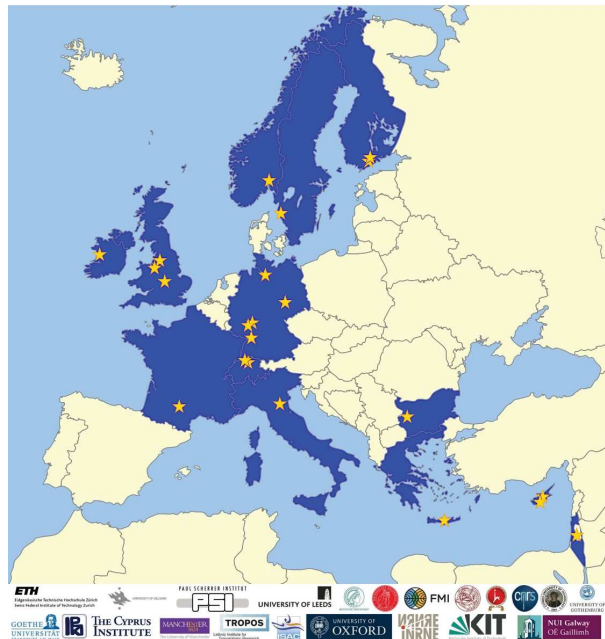


Abbildung 5.1: Teilnehmende Partner (Sterne) und Herkunftsländer (blau) im BACCHUS Projekt (Europakarte, Phil Archer).

system zu verstehen. Dazu soll zunächst der natürliche Hintergrund in Schlüsselregionen charakterisiert werden. Um dies zu erreichen wurden zwei Leitziele formuliert (englisch: objectives, BACCHUS, 2014):

- *Objective 1*: Entwicklung einer Methode, die den Einfluss von anthropogenem Aerosol auf Wolkenparameter und deren strahlungsrelevante Wechselwirkungen über Abschätzungen aus dem Hintergrundlevel natürlicher Aerosole vorhersagt. Ein spezieller Fokus soll dabei auf der Eisphase der Wolken und der Beteiligung von biogenen und organischen Aerosolen an CCN und INP liegen.
- *Objective 2*: Identifizierung der wesentlichen Interaktionen und Feedback-Mechanismen des kontinentalen und marinen Systems von Biosphäre, Atmosphäre, Wolken und Klima durch ein großes Spektrum an Methoden (in-situ Beobachtungen, Fernerkundung, numerische Modelle).

Das in Abb. 5.2 dargestellte Schaubild stellt die Beziehungen der einzelnen Methoden, Leitziele und Forschungsschwerpunkte schematisch dar.

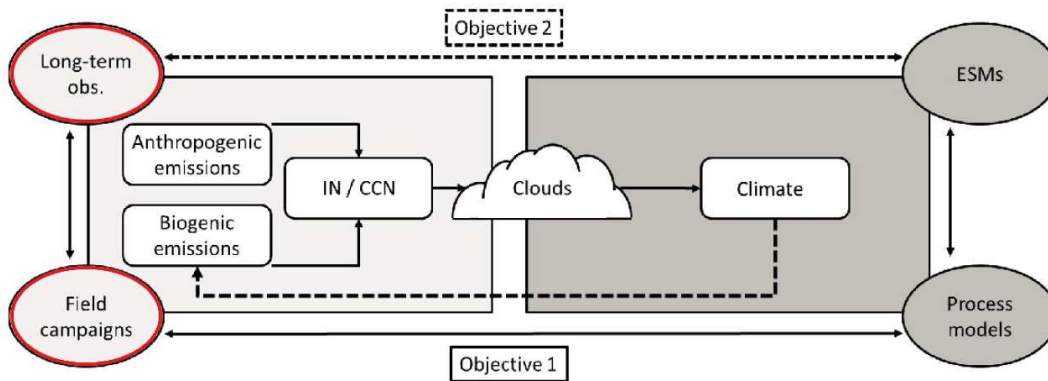


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Beziehung der Leitziele von BACCHUS (2014). Rote Markierungen zeigen, an welcher Stelle diese Arbeit mit beiträgt.

5.1.3 Messkonzept von BACCHUS und die Rolle von FRIDGE

Um die oben genannten Zielsetzungen des Projektes zu erfüllen, wird ein starker Fokus auf langzeitliche Messungen von Aerosol- und wolkenmikrophysikalischen Parametern wie CCN und INP in sehr unterschiedlichen Regionen der Erde gelegt. Das Spektrum dieser Messumgebungen setzt sich sowohl aus marinen, als auch kontinentalen Stationen diverser Klimazonen zusammen und reicht von der Arktis bis zum Äquator. Von August 2014 bis Januar 2017 wurden in diesem Rahmen regelmäßig Aerosolproben an vier Messstationen gesammelt und mit FRIDGE auf ihre Eisnukleationsfähigkeit untersucht. Dies ist derzeit das einzige langzeitliche INP-Messnetzwerk mit einer globalen geographischen Verteilung der Messstationen (siehe Abb. 5.3). Es besteht aus dem Amazonian Tall Tower Observatory (ATTO) im brasilianischen Regenwald (AZ), dem Observatoire Volcanologique et Sismologique auf der Insel Martinique in der Karibik (MQ), dem Zeppelin Observatory in Svalbard in der norwegischen Arktis (SB) und dem Taunus Observatorium in der Nähe von Frankfurt am Main in Deutschland (TO, nicht Inhalt dieser Arbeit). Die Messstationen werden in Abschnitt 5.2 näher beschrieben.

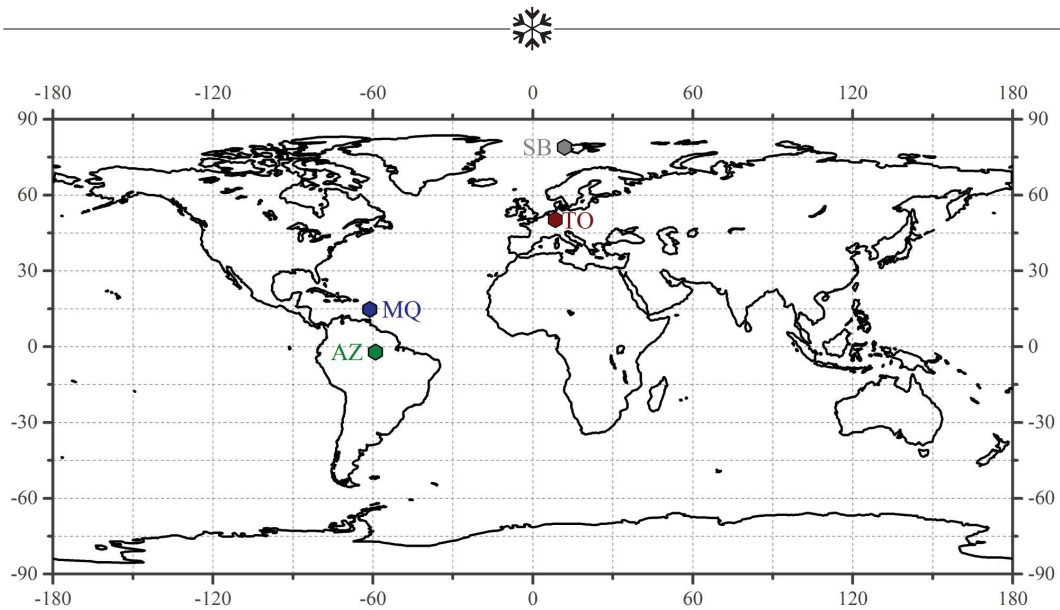


Abbildung 5.3: Lage der FRIDGE Messstationen.

5.1.4 Gesellschaftliche Bedeutung

Das sich ändernde Klima ist unumstritten eine der größten gesellschaftlichen Herausforderungen der aktuellen Zeit (BACCHUS, 2014). Die Ursachen des Klimawandels gelten wissenschaftlich als weitestgehend bekannt. Jedoch bestehen immer noch große Unsicherheiten über die Auswirkungen und Wechselwirkungen von Aerosolen und Wolken auf den Strahlungshaushalt der Erde (vgl. Abb. 1.5a). Da die Menge und Zusammensetzung des natürlichen Aerosols der vorindustriellen Atmosphäre bisher nicht hinreichend bekannt ist, können keine präzisen Abschätzungen darüber gemacht werden, in welchem Maße der positive Strahlungsantrieb durch die Treibhausgase bisher oder in Zukunft durch Aerosoleffekte ausbalanciert wurde bzw. werden könnte. Entsprechend sollen die durch BACCHUS erworbenen wissenschaftlichen Erkenntnisse eine Hilfe für politische Entscheidungsträger sein. Dabei gilt es, Strategien zu entwickeln um Schadstoffemissionen zu reduzieren und die Auswirkungen des Klimawandels zu entschärfen, sowie politische Regulierungen einzuführen, um einen besseren Schutz der menschlichen Gesundheit und des Ökosystems der Erde zu gewährleisten (BACCHUS, 2014). Speziell wird es als wichtiges Ziel angesehen, die menschlichen Einmischungen in das Klimasystem der Erde so zu minimieren, dass die mittlere Erderwärmung unter 2°C bleibt, was allgemein hin als kritische Grenze für diverse sensitive Kippschalterprozesse gilt.



5.2 Messstationen

5.2.1 Amazonian Tall Tower Observatory (ATTO)

Das Amazonasbecken hat als größter zusammenhängender Regenwald eine bedeutende Rolle für den Kohlenstoff- und Wasserkreislauf auf der Erde. Zudem gilt das Amazonasgebiet als das artenreichste Land- und Süßwasser-Ökosystem der Erde (Hoorn u. a., 2010; Wittmann u. a., 2013). Abgesehen von den südlichen Ozeanen und der Antarktis gibt es wohl kaum Regionen auf der Erde mit geringeren direkten anthropogenen Einwirkungen. Jedoch sind auch hier bereits signifikante Änderungen des Ökosystems durch menschliche Aktivität zu spüren und größere und andauernde Eingriffe werden in den kommenden Jahrzehnten noch erwartet (Andreae u. a., 2015). Davidson u. a. (2012) sehen den Zustand des Amazonasbeckens als in einer Übergangsphase. Sie erkennen in ihrem gleichnamigen Paper (*The Amazon basin in transition*) bereits einige Anzeichen für Änderungen im Wasser- und Energiehaushalt des Amazonasgebiets, ausgelöst durch menschliche Eingriffe in Form von Ausdehnung der Agrikultur, Klimaänderungen und zunehmender Waldrodung. Abbildung 5.4 zeigt anhand eines Schaubildes, welche Auswirkungen hierdurch zu erwarten sind.

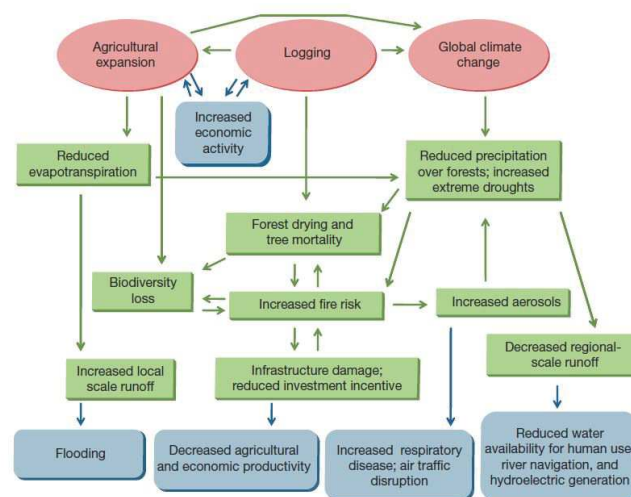


Abbildung 5.4: Wechselwirkungen von menschlichen Eingriffen in das Amazonasgebiet (rot), Prozessen (grün) und zu erwartende Konsequenzen für die Gesellschaft (blau) (Davidson u. a., 2012).



Um diese zu erwartenden Änderungen beobachten zu können und die Interaktionen von Atmosphäre und Biosphäre besser verstehen zu lernen, wurde im Jahr 2009 begonnen, das Amazonian Tall Tower Observatory (ATTO) etwa 150 km nordöstlich von der Millionenstadt Manaus tief im brasilianischen Regenwald auf einem Plateau von 130 m ü. NN zu errichten ($2,147^{\circ}\text{S}$, $59,005^{\circ}\text{W}$, Andreae u. a. (2015), Abb. 5.5a). Das Projekt wird gemeinschaftlich vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz und den brasilianischen Partnern des Instituto Nacional de Pesquisas da Amazonia (nationales Institut für Amazonasforschung) und der Universidade do Estado do Amazonas (Universität des Staates Amazonas) finanziert.

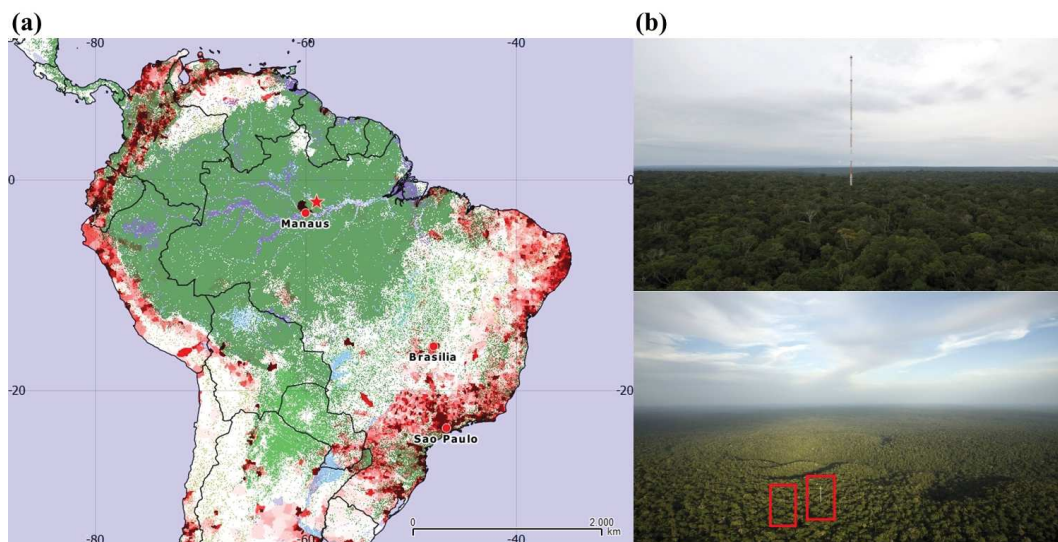


Abbildung 5.5: (a): Karte der Bevölkerungsdichte (Rottöne) von Südamerika aus Andreae u. a. (2015) und Referenzen darin. Vegetationsflächen sind in grün dargestellt, Wassergebiete in blau. ATTO ist durch einen roten Stern markiert. (b) oben: Blick auf den großen ATTO Turm, unten: Blick vom großen ATTO Turm auf die zwei anderen Türme. Photographie von Bruno Kelly (2015).

ATTO ist bezüglich seines Standortes und dem breiten Spektrum an atmosphärischen und ökologischen Messinstrumenten einzigartig auf der Welt. Unter anderem werden an der Messstelle Studien zur Biodiversität der unmittelbaren Waldregion, sowie Langzeitmessungen von meteorologischen Parametern, Spuren- und Treibhausgasen, Aerosol- und Wolkencharakteristika (CCN) durchgeführt (Andreae u. a., 2015). Der namensgebende 325 m hohe Messturm wurde im Jahr 2015 fertiggestellt und wird ergänzt durch zwei weitere Türme



von 80 m Höhe, welche bereits seit 2012 für kontinuierliche Messungen ausgelegt sind (Abb. 5.5b). Die große Höhe des ATTO-Turms soll Rückschlüsse auf Vertikalprofile, Transportprozesse, sowie Quellen und Senken von Treibhausgasen ermöglichen, deren Luftmassen über weite Strecken von Hunderten Kilometern heran transportiert werden. Durch die saisonale Änderung der Lage der Innertropischen Konvergenz Zone (englisch: Intertropical Convergence Zone, ITCZ) gibt es im Verlauf eines Jahres deutliche Unterschiede in der Luftmassenherkunft an ATTO (Abb. 5.6a). In den Wintermonaten (der Nordhemisphäre) reicht die ITCZ in Südamerika bis etwa 20° S, wodurch die Luftmassen hauptsächlich aus nordöstlichen Richtungen ans ATTO transportiert werden. In diesem Fall bewegen sich die Luftmassen über weite Gebiete von Regenwald, episodisch ist aber auch mit long-range Transport von marinem Aerosol vom Atlantik, Mineralstaub aus der Sahara oder Aerosolen aus Waldbränden in Westafrika zu rechnen. Der bereits häufig beobachtete Transport von Staub aus Nordafrika ins amazonische Becken (z.B. Swap u. a., 1992; Formenti u. a., 2001; Prenni u. a., 2009b; Ben-Ami u. a., 2010; Rizzolo u. a., 2017, Abb. 5.6b) ist im Zusammenhang mit INP von besonderer Bedeutung. Ende Mai folgt ein abrupter Wechsel, wenn die ITCZ sich wieder nördlich von ATTO verschiebt. In der folgenden Trockenzeit erreicht ATTO Luft aus östlichen und südöstlichen Regionen, wodurch ein deutlicher Einfluss von Schadstoffen und Waldbränden aus den nordöstlichen Küstenregionen Brasiliens erkennbar wird. Wie bereits angedeutet, ändert sich neben der Lage der ITCZ auch die klimatisch meteorologische Situation mit der Jahreszeit deutlich. Nach der Klimaklassifikation von Köppken und Geiger (1936) wird die Messregion als tropisches Monsunregenklima (*Am*) eingestuft. Das heißt, es herrscht ein tropisch feuchtes Klima mit einer ausgeprägten Regenzeit von Februar bis Mai und einer trockeneren Saison von Juni bis Oktober, mit zwei Übergangsphasen.

Dies hat insbesondere auch großen Einfluss auf bestimmte Aerosolcharakteristika, wie zum Beispiel die Größenverteilung (Abb. 5.7a, b). In der Regenzeit, in der saubere bis unberührte Luftmassen dominieren, werden Aerosolkonzentrationen von typischerweise $100\text{--}400$ Partikeln cm^{-3} vorgefunden (Andreae u. a., 2015). Im Kontrast zu diesen sauberen Bedingungen, die durch lokale biogene Quellen bestimmt werden, treten die bereits erwähnten Ferntransportereignisse in dieser Jahreszeit episodisch auf und erhöhen im Besonderen

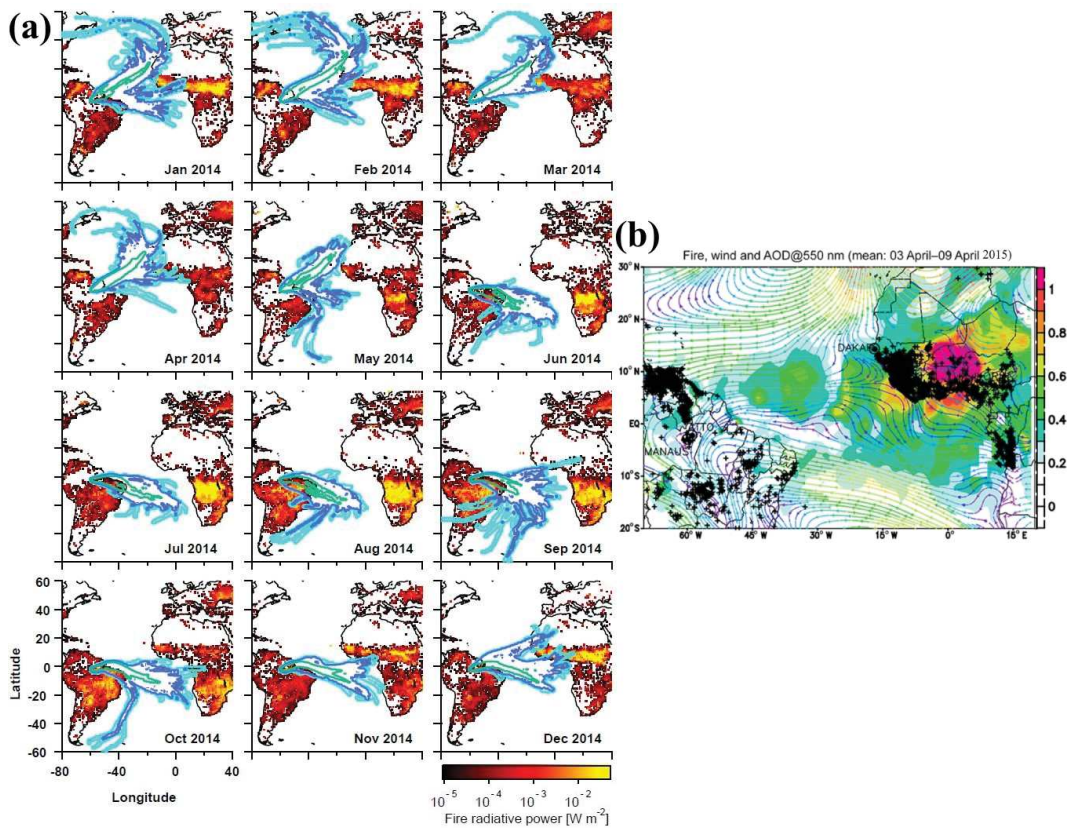


Abbildung 5.6: (a): Monatliche Ensemble Rückwärtstrajektorien-Häufigkeit von HYSPLIT (9 Tage, 1000 m Ankunftshöhe) für das Jahr 2014 an ATTO. Farbkodierung der Trajektorien-Häufigkeit: > 10 % (grün), > 1 % (blau), > 0,1% (cyan). Zusätzlich dargestellt sind die mittleren monatlichen Waldbrände (Global Fire Assimilation System) (Andreae u. a., 2015, und Referenzen darin). (b): Mittlere Aerosol optische Dicke bei 550 nm für ein Saharastaubevent im April 2015 zusammen mit den Stromlinien bei 850 hPa und aktiven Feuern (schwarze +) (Rizzolo u. a., 2017).

die Partikel im *accumulation* und *coarse mode* merklich (Abb. 5.7c, d). In der trockenen Saison gelangen häufiger auch verschmutzte Luftmassen von urbanen Gebieten, Waldrodungsflächen und Bränden ans ATTO, wodurch die Aerosolkonzentration, über das gesamte Spektrum hinweg, auf $500 - 2000 \text{ Partikel cm}^{-3}$ steigt (Andreae u. a., 2015, siehe auch Abb. 5.8). In Abwesenheit von Mineralstaubpartikeln oder anderen Aerosolen aus dem Ferntransport, dominieren primäre biologische Aerosolpartikel (englisch: primary biological aerosol particles, PBAP) den *coarse mode* (Abb. 5.7e, f).

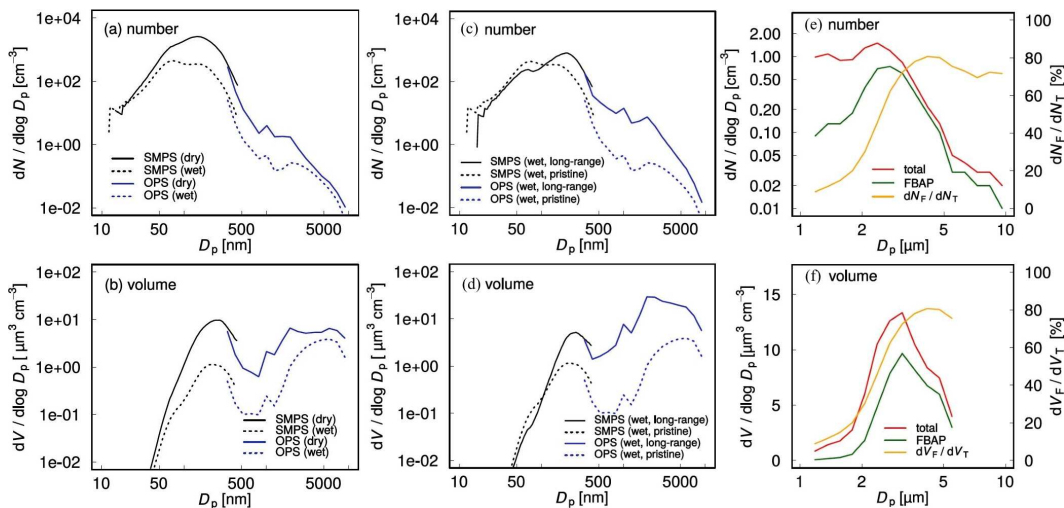


Abbildung 5.7: Links: Median Anzahl- (a) und Volumen- (b) Aerosolgrößenverteilung von SMPS und OPS während der Regenzeit (gepunktete Linie) und der Trockenzeit (durchgezogene Linie). Mitte: Beispielhafte Median Anzahl- (c) und Volumen- (d) Aerosolgrößenverteilung von SMPS und OPS während der Regenzeit bei sauberen Bedingungen (gepunktete Linie) und Ferntransport (durchgezogene Linie). Rechts: Mittlere Anzahl- (e) und Volumen- (f) Größenverteilung fluoreszierender Partikel (grün) und deren Anteil (gelb) am gesamten Aerosol (rot) (Andreae u. a., 2015).

Bezüglich wolkenaktiver Aerosolpartikel (CCN, INP) gibt es bedeutend weniger Messungen im Amazonasgebiet. Speziell kontinuierliche Langzeitmessungen sind äußerst selten und entsprechend wertvoll. M. Pöhlker u. a. (2016) führten die ersten größen aufgelösten Messungen von Wolkenkondensationskeimen im Amazonasbecken durch, die einen kompletten Jahreszyklus (März 2014 bis Februar 2015) nahezu kontinuierlich abdecken (Abb. 5.8). Es wurde ein ausgeprägter Jahresgang in der CCN-Konzentration festgestellt, welcher der Aerosolanzahlkonzentration gut folgt und somit durch transportierte Luftverschmutzung wesentlich beeinflusst wird.

Die bisher einzigen veröffentlichten Messungen von INP aus dem Amazonas-Regenwald stammen von der Messkampagne AMAZE-08, die in der Regenzeit 2008 etwa 60 km nordöstlich von Manaus durchgeführt wurde (Prenni u. a., 2009b). Die INP wurden dabei mit einer CFDC aktiviert und im Anschluss auf einigen Impaktorproben gesammelt und mit Elektronenmikroskopie auf deren chemische Zusammensetzung untersucht. Prenni u. a. (2009b) zeigen, dass die INP Konzentrationen entweder durch lokale biologische Partikel oder

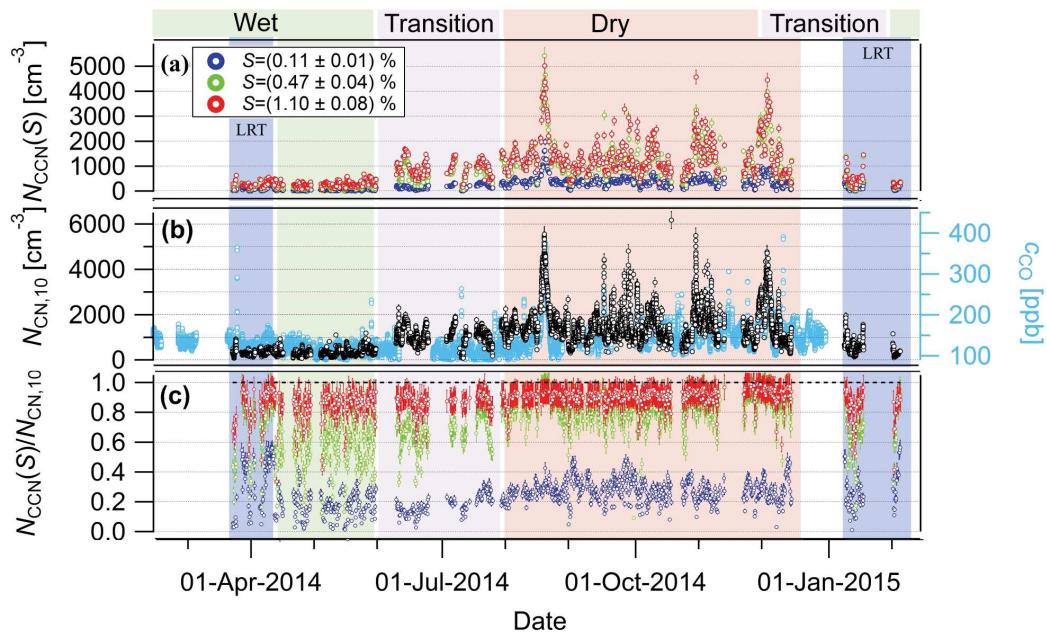


Abbildung 5.8: Saisonale Trends der CCN-Konzentration für drei Übersättigungen (a), Tracer für Luftverschmutzung (b): Gesamtaerosol (schwarz) und Kohlenmonoxid Mischungsverhältnis (hellblau), und der Anteil der CCN am Gesamtaerosol (c) (M. Pöhlker u. a., 2016).

transportierten Saharastaub erklärt werden können. Die INP Konzentrationen reichen von etwa $1-10 \text{ L}^{-1}$ im Temperaturbereich von -20 bis $-30 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei typischerweise 200 bis 400 Partikeln cm^{-3} ergibt sich daraus eine Aktivierte Fraktion der Größenordnung von 10^{-5} .

5.2.2 Observatoire Volcanologique et Sismologique de la Martinique

Eine besonders anhaltende Cumulus-Bewölkung in der unteren Troposphäre ist typisch für Regionen innerhalb der Passatwinde, wie zum Beispiel die der Karibik. Diese Wolken der marinen Grenzschicht sind besonders sensitiv in Bezug auf sich verändernde Umweltbedingungen (wie zum Beispiel ansteigende CO_2 -Konzentrationen) und gelten somit als eine der Hauptquellen der vorhandenen Unsicherheit der Klima-Rückkopplungen von tropischen Wolken (Bony u. Dufresne, 2005). Es wird erwartet, dass ein besseres Verständnis dieser Wolken wesentlich dazu beitragen kann, die Geschwindigkeit der globalen



Erwärmung präziser vorherzusagen (Stevens u. a., 2016). Jedoch gibt es bis heute leider wenige Messungen von wolkenrelevanten Parametern in den Regionen der Passatwinde (Stevens u. a., 2016). Seit 2010 werden deswegen vom Max-Planck-Institut für Meteorologie und dem Caribbean Institute for Meteorology and Hydrology (Karibisches Institut für Meteorologie und Hydrologie) am Barbados Cloud Observatory (BCO) langzeitliche Untersuchung von Wolken, Niederschlag, Wasserdampf und Aerosolen durchgeführt. Ähnlich wie bei der Messstelle im brasilianischen Regenwald (Abschnitt 5.2.1) treten auch in der Karibik saisonale Unterschiede in der Luftmassenherkunft auf. So fanden Stevens u. a. (2016) aus Daten von 2 Jahren Rückwärtstrajektorien (Dauer: 10 Tage, Ankunftshöhe: 3000 m, Barbados), dass in der Trockenzeit (Dezember bis Mai) etwa die Hälfte der Luftmassen ihren Ursprung östlich von 55° W und nördlich von 10° N haben, jedoch nur 8% über Europa oder Afrika transportiert wurden. In der Regenzeit (Juni bis November) erhöht sich dieser Anteil auf zwei Drittel nordöstlich der genannten Koordinaten bzw. auf 55% der Trajektorien, die aus Afrika oder Europa stammen. Die bei weitem größte Massenfraktion der Aerosolpartikel machen vor allem Seesalz und Mineralstaub aus Afrika aus (Abb. 5.9).

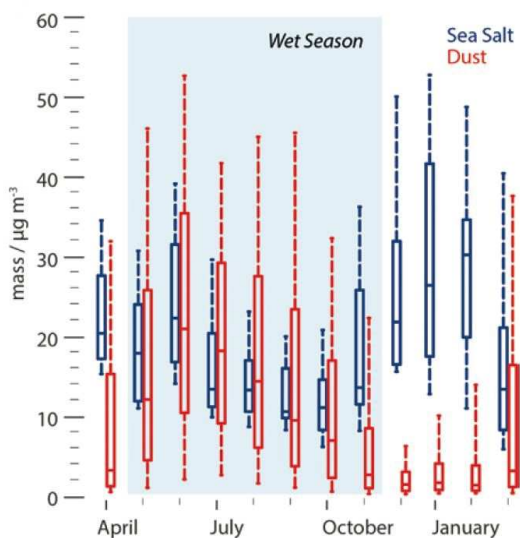


Abbildung 5.9: Monatswerte (Median, Interquartil, 10%- und 90%-Perzentil) der Staub- und Seesalz-Konzentrationen aus täglichen Filtermessungen in Barbados zwischen 2000 und 2011 (Stevens u. a., 2016).



Üblicherweise findet man erhöhte Staubkonzentrationen in den Monaten Mai bis September (Stevens u. a., 2016). Die Variation des Mineralstaubtransports hat verschiedene Periodizitäten - diese reichen von Tagen, über Jahreszeiten hin bis zu Jahrzehnten (Prospero u. Lamb, 2003). Diese langzeitlichen Trends von transportiertem afrikanischen Mineralstaub werden von der University of Miami untersucht, die an der Aerosol Research Station in Barbados seit 1965 nahezu durchgängige bodennahe Filtermessungen von Staubkonzentrationen durchführen (Delany u. a., 1967); damit handelt es sich um die längste Staub-Zeitreihe der Welt (Abb. 5.10). Prospero (2014) fand heraus, dass der in Barbados gemessene Staub mit Dürrezeiten in Westafrika verbunden ist: Die Jahresmittelwerte der Staubkonzentrationen sind mit der Niederschlagsanomalie der Vorjahres-Monate Juni bis Oktober in der Sahelzone korreliert (englisch: Sahel precipitation anomaly, SPA, Referenzzeit 1950 bis 2011).

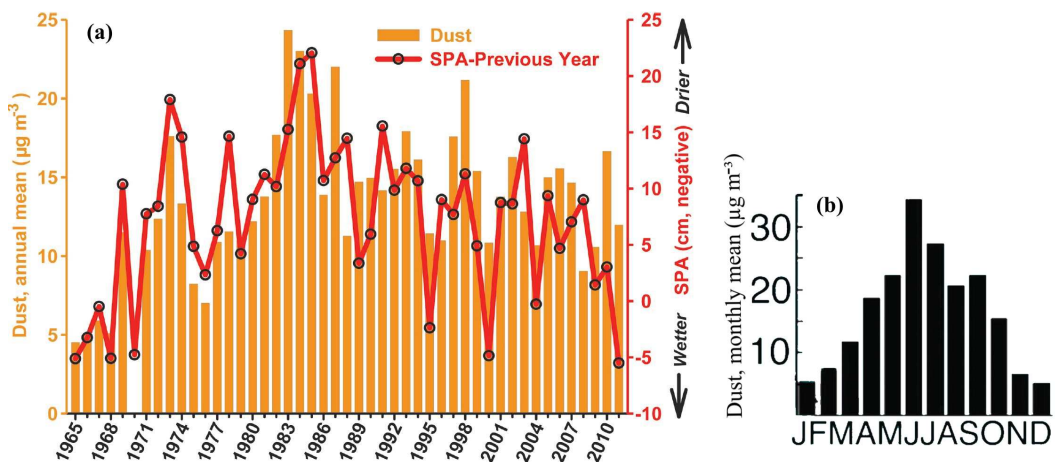


Abbildung 5.10: (a): Jahresmittel der Staubkonzentration in Barbados und Juni-Oktober Niederschlagsanomalie der Sahel-Zone (SPA). (b): Langzeitliches Monatsmittel der Staubkonzentration in Barbados (Prospero, 2014, und Referenzen daraus).

Bei der Wahl des Standortes der FRIDGE-Probenahme wurde die bereits vorhandene Infrastruktur der oben beschriebenen atmosphärischen Observatorien in Barbados gegen eine höher gelegene Messstelle mit vermeintlich weniger starkem direktem Einfluss von Seesalzpartikeln abgewogen, um Einflüsse der lokalen Windgeschwindigkeit und Sea-Sprayproduktion in der Zeitreihe zu minimieren (vgl. Abb. 5.9). Schlussendlich wurde sich für das Observatoire



Volcanologique et Sismologique de la Martinique (Vulkanologisches und Seismologisches Observatorium von Martinique) entschieden, das von dem Institut de Physique du Globe (Institut für Physik der Erde in Paris) betrieben wird. Das Observatorium befindet sich auf der Spitze eines Hügels (487 m ü. NN) auf der Karibikinsel Martinique in den kleinen Antillen (14,735° N, 61,147° W, Abb. 5.11). Wie es der Name vermuten lässt, werden neben meteorologischen Messungen hauptsächlich seismologische (Bengoubou-Valerius u. a., 2008) und vulkanologische Fragestellungen untersucht, sowie Forschung zum Entstehen von Tsunamis unternommen. Das Observatorium wurde 1937 nach dem letzten Ausbruch des Vulkans Montagne Pelée (1929–1932) in dessen Nähe erbaut. Der Mt. Pelée ist vor allem für seinen Ausbruch aus dem Jahr 1902 bekannt (Fisher u. Heiken, 1982). Diese verheerende Eruption wird auf dem logarithmischen Vulkanexplosivitätsindex als Stufe 4 eingestuft: eine von nur 307 solcher Ereignisse aus dem Holozän (zum Vergleich: Stufe 4: Eyjafjallajökull (2010), Stufe 5: Vesuv und Zerstörung Pompejis (79 n. Chr.), Stufe 6: Pinatubo (1991), Stufe 8: nur zwei Ereignisse in den letzten 100.000 Jahren) (Global Volcanism Program der Smithsonian Institution). Aufgrund der fehlenden Aerosolinstrumentierung, wurde zusätzlich zu dem FRIDGE Aerosolsammler ein optischer Partikelzähler (TSI OPS 3330) an der Station installiert.

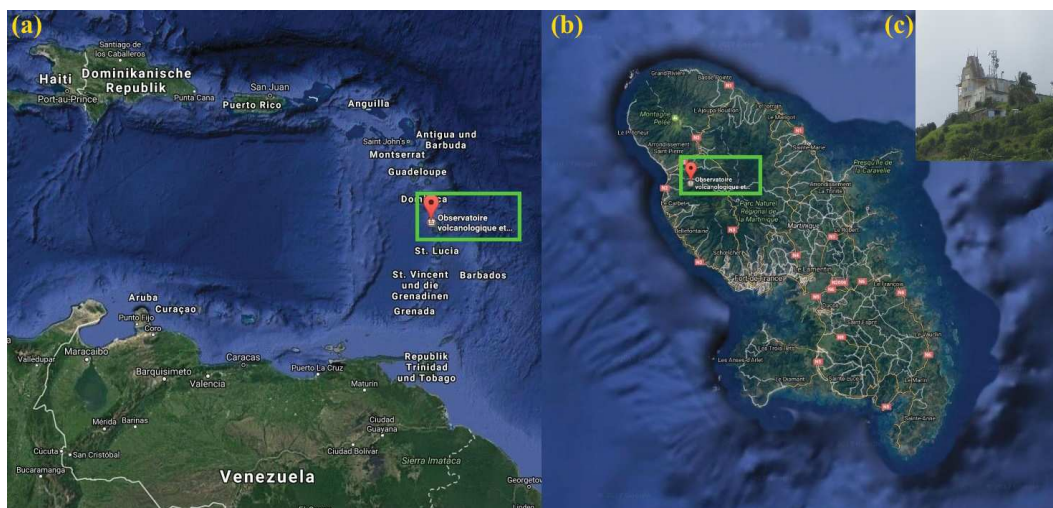


Abbildung 5.11: Lage des seismologischen und vulkanologischen Observatoriums (c) von Martinique (b) in der Karibik (a) (google maps, 2017).



Es gibt bisher nur wenige publizierte Aerosol- oder Mineralstaub-Messdaten aus Martinique. Lediglich Martet u. a. (2009) berichten von einem intensiven Mineralstaubtransportevent von der Sahara zu den karibischen Inseln aus dem Jahr 2007, welches genutzt wurde, um das Chemie-Transport-Modell *MOCAGE* des französischen Wetterdienstes *Meteo France* zu validieren. Während dem Saharastaubevent wurden die bis dahin höchsten PM_{10} Konzentrationen seit der Aufnahme der Messungen im Jahr 2000 beobachtet.

Ebenso sind feldbasierte Untersuchungen zur Eisphase in den Wolken der Karibik und Umgebung bisher selten. Es fanden lediglich zwei groß angelegte Kampagnen statt: CRYSTAL-FACE (2002) und ICE-T (2011). CRYSTAL-FACE (Cirrus Regional Study of Tropical Anvils and Cirrus Layers-Florida Area Cirrus Experiment, Jensen u. a. (2004)) sollte ursprünglich die physikalischen Eigenschaften und Bildungsprozesse von tropischen Cirruswolken mit der Unterstützung von 6 verschiedenen Forschungsflugzeugen untersuchen. Während der Kampagne wurde zudem aber eine Phase von intensivem Saharastaub-Ferntransport beobachtet, wodurch der Einfluss von Mineralstaub auf die Eiskernung in der Karibik (nahe Florida) im Detail untersucht werden konnte. Zum Höhepunkt des Staubevents konnten DeMott u. a. (2003b) mit einer CFDC bei -37°C und 123 % Eisübersättigung (86 % Wassersättigung) über mehrere Kilometer ihres Vertikalprofils hinweg überaus hohe INP-Konzentrationen von über 1000 L^{-1} messen (Abb. 5.12). Aus Lidar-Beobachtungen des gleichen Ereignisses zogen Sassen u. a. (2003) den Schluss, dass Mineralstaub in der Lage ist eine nur leicht unterkühlte ($-5,2$ bis $-8,8^{\circ}\text{C}$) Altocumuluswolke durchzufrieren. Die dominante Rolle von Staub während des Events konnte von Cziczo u. a. (2004) ebenso in Eiskristallresiduen von Cirruswolken durch in-situ Echtzeitanalyse der chemischen Zusammensetzung mit einer Kombination aus einem CVI (counter flow virtual impactor) und einem Massenspektrometer (PALMS - Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry) bestätigt werden.

Während der ICE-T Kampagne (Ice in Clouds Experiment - Tropical), bei der unter anderem flugzeuggestützte Messungen von INP in der Umgebung der Karibikinsel St. Croix (Amerikanische Jungferninseln) aufgezeichnet wurden, konnte ein ähnlicher Fall von einer transportierten Schicht von afrikanischem Staub beobachten werden wie der oben beschriebene von DeMott u. a.

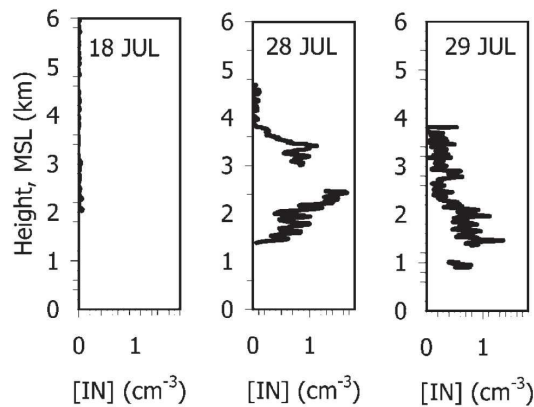


Abbildung 5.12: INP-Vertikalprofile während CRYSTAL-FACE in transportierter Staubschicht (28., 29. Juli) und für Hintergrundbedingungen (17. Juli). (DeMott u. a., 2003b).

(2003b). Diese Daten von ICE-T werden mit einigen anderen als Grundlage für die mineralstaub-spezifische IN-Parametrisierung D15 (siehe Gleichung (5) in Kapitel 2 bzw. Gleichung (2) in Kapitel 4) in DeMott u. a. (2015) verwendet. Zusätzlich nutzen DeMott u. a. (2015) diese Messungen, um D15 im Rahmen einer Fallstudie zu validieren. Anhand von Abb. 5.13a kann die marine Grenzschicht (0–1300 m, englisch: marine boundary layer, MBL) von der Staubschicht (1300–4000 m) abgegrenzt werden. Es ist nicht verwunderlich, dass die in Abb. 5.13b gezeigten Messdaten in der Staubschicht sehr gut mit D15 ($cf = 1$) übereinstimmen; bemerkenswert ist jedoch, dass die INP Konzentrationen in der MBL durch D15 um den Faktor 10 überschätzt werden, was dafür spricht, dass das Aerosol und speziell INP sich innerhalb der marinen Grenzschicht markant von der Staubschicht unterscheiden (DeMott u. a., 2015).

Tatsächlich ist die aktivierte Fraktion n_s für Bodenstäube typischerweise zwei bis drei Größenordnungen höher als für sogenanntes *sea spray aerosol* (SSA), das an der Meeresoberfläche durch brechende Wellen entsteht (DeMott u. a., 2016). In der gleichen Studie zeigen DeMott u. a. (2016), dass Filter-Immersionmessungen von ICE-T und diversen anderen ozeannahen Messungen gut mit INP Messungen von SSA aus einem Labortank-Experiment übereinstimmen. Somit können SSA Emissionen als INP-Quelle über den Ozeanen in Betracht gezogen werden. Dies könnte speziell für die Ozeane der südlichen He-

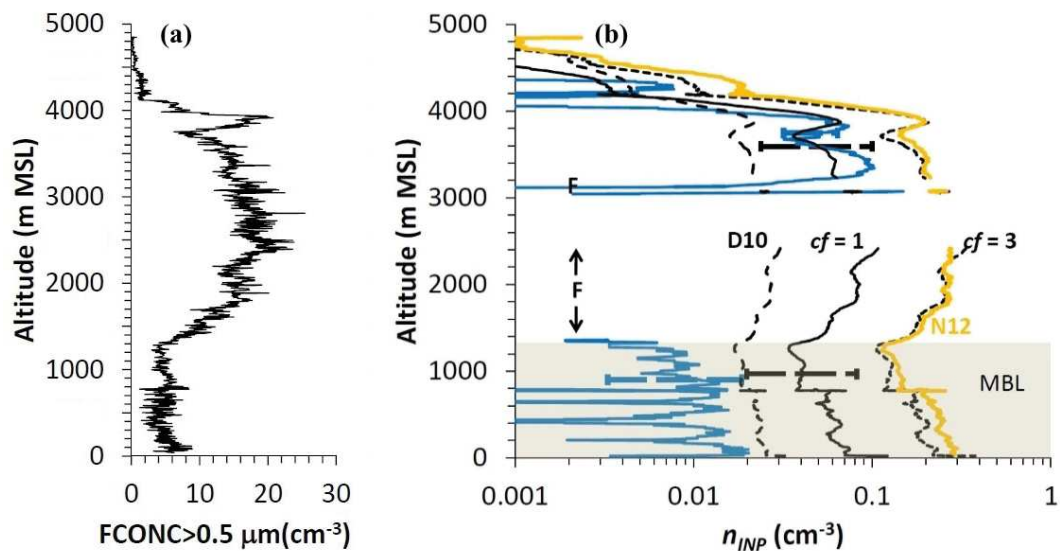


Abbildung 5.13: Vertikalprofile von Aerosolen mit $d > 0,5 \mu\text{m}$ (a) und INP-Messungen (b, blaue Linie) sowie diverse INP-Parametrisierungen (b) bei einem Flug durch eine Staubschicht während ICE-T. MBL = Marine Grenzschicht. F = Beprobte Luft wurde gefiltert (DeMott u. a., 2015, und Referenzen darin).

misphäre von Bedeutung sein, da diese wenig von Mineralstaub oder anderen INP-aktiven Aerosolquellen beeinflusst werden. Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung kommen Vergara-Temprado u. a. (2017): Sie weisen mit Modellrechnungen darauf hin, dass marine organische Aerosole die INP Konzentrationen für gewisse Teile des Jahres über den südlichen Ozeanen dominieren. Aufgrund des nur sporadischen Auftretens von Staubtransportereignissen sind sie sogar an vielen Tage pro Monat auch über den Meeren der mittleren und hohen Breitengrade von großer Bedeutung.

5.2.3 The Zeppelin Observatory

Die Arktis erwärmt sich viel schneller als der Rest der Erde. Diese Aussage wird von zahlreichen Beobachtungen gestützt. Die stärkere Erwärmung wird sich mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auch in Zukunft fortsetzen (IPCC, 2014). Je nach Szenario rechnet man global im Mittel von einer Temperaturerwärmung bis 2100 bei einer eher konservativen Schätzung von 2–4 °C, für die Arktis wird eine doppelte Wärmungsrate vorhergesagt (ACIA, 2005, vgl. Abb. 5.14).

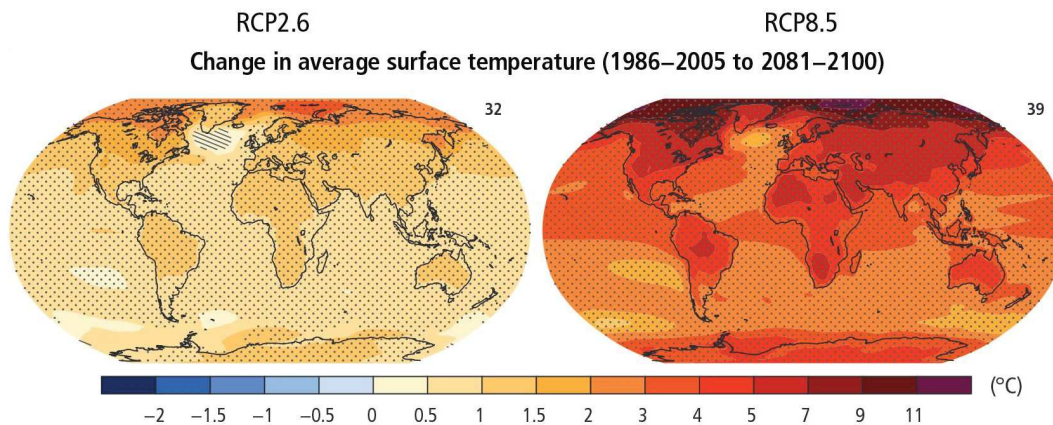


Abbildung 5.14: Änderung der mittleren Oberflächentemperatur basierend auf dem Mittelwert mehrerer Modellrechnungen (Anzahl: oben rechts) für die Periode 2081–2100 relativ zum Referenzzeitraum 1986–2005 für die Szenarien RCP2.6 (links) und RCP8.5 (rechts). Gepunktete Flächen zeigen Regionen, bei denen mindestens 90% der Modelle eine gegenüber der natürlichen Variabilität signifikante Änderungen vorhersagen. Diagonale Linien zeigen Regionen an, bei denen die prognostizierten Änderungen kleiner sind als die einfache Standardabweichung der natürlichen Schwankungen (IPCC, 2014).

Unter anderem liegt dies daran, dass höhere Temperaturen zu einem immer schnelleren Abschmelzen der Eisschicht der Arktis führen, folglich sinkt die Albedo (Oberfläche wird dunkler) und weniger Sonnenstrahlung wird zurückreflektiert; eine noch größere Erwärmung ist die Folge. Eine direkte Auswirkung der Erwärmung ist das Schmelzen des arktischen See-Eis. Nahezu jährlich werden seit dem Beginn der Satellitenbeobachtungen im Jahr 1979 neue Minimalwerte der Eisfläche gemessen (Abb 5.15a). Im Spätsommer wird der Effekt am stärksten sichtbar. So sank das arktische See-Eis-Volumen im September 2016 beispielsweise auf etwa 25% des Wertes von 1979 (Abb 5.15b).

Die komplexen Wechselwirkungen von Aerosolen, Wolken und anderen Komponenten des arktischen Klimasystems sind nicht ausreichend verstanden (McFarquhar u. a., 2011), wodurch große Unsicherheiten in der Vorhersage des arktischen Klimawandels entstehen (Inoue u. a., 2006). Beispielsweise sagen zwei Modellprojektionen den vollständigen Rückzug des arktischen See-Eis sehr unterschiedlich vorher: Wang u. Overland (2009) innerhalb von 30 Jahren und Boe u. a. (2009) erst für Ende des 21. Jahrhunderts. Dies verdeutlicht die Wichtigkeit von Feldmessungen in der Arktis, welche die Grundlage für ein besseres

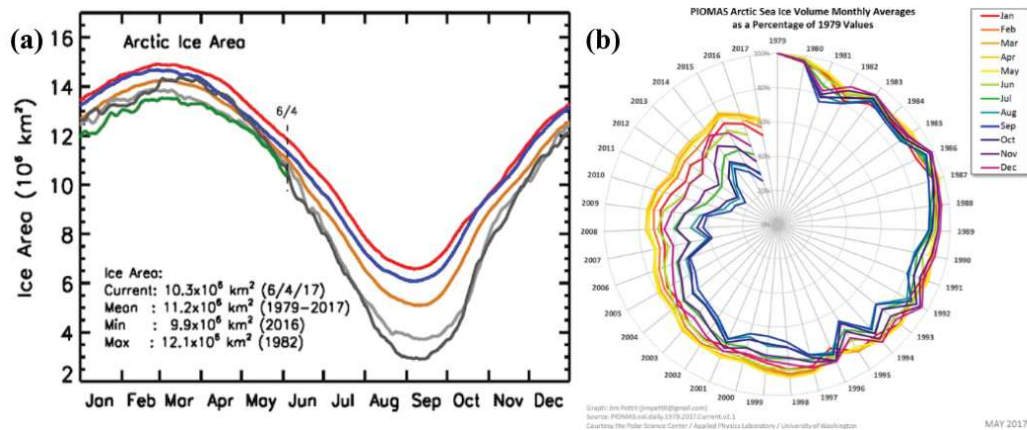


Abbildung 5.15: (a): Jahresverlauf der Fläche des arktischen See-Eis für die Mittelwert für die Jahrzehnte 1979–1988 (rot), 1979–1998 (blau), 1999–2008 (orange), sowie für Jahre mit besonders wenig Eisfläche (2007, hellgrau; 2012; dunkelgrau) und das aktuelle Jahr 2017 (grün) (NASA CSRP, 2017). (b): Monatsmittel (Farben) des arktischen See-Eis-Volumen als Prozentanteil vom Anfangswert der Beobachtungen in 1979 (Pettit, 2017).

Verständnis der klimarelevanten Prozesse sind (McFarquhar u. a., 2011).

Ein viel untersuchtes Phänomen ist der sogenannte *arctic haze* (arktischer Dunst). Entgegen den typischen Erwartungen an eine besonders saubere polare Atmosphäre zeigt sich alljährlich im späten Winter und Frühjahr eine überraschend hohe Konzentration von Schadstoffen und Aerosolen, welche vornehmlich durch industrielle Aktivität aus Quellregion in Eurasien und Nordamerika in die Arktis transportiert werden (Shaw, 1995). Die ersten Beobachtungen einschließlich der Namensgebung des Phänomens stammen von einem Offizier der US air force aus dem Jahr 1956. Während zahlreicher Wetteruntersuchungsflüge in Alaska zwischen den Jahren 1948–1961 wurde der arktische Dunst in den Berichten von 114 Flügen insgesamt 400 mal beobachtet (Raatz, 1984). Schon hier konnte eine saisonale Häufung in den Wintermonaten festgestellt werden. Seit den 1970/80er Jahren ist das Phänomen im Fokus des wissenschaftlichen Interesses. Rahn u. McCaffrey (1980) beobachteten in einer Studie über einen Zeitraum von 2–3 Jahren eine Vielzahl an natürlichen und anthropogenen chemischen Bestandteilen der Atmosphäre in Alaska. Sie konnten speziell im Winterhalbjahr einen hohen Anteil an Luftverschmutzungsaerosolen feststellen. Sie zeigten, dass im Winter die Aerosolkonzentration bestimmter Spezies um mindestens eine Größenordnung höher ist als im Sommer. Shaw (1982)



konnte den Einfluss des *arctic haze* mit seinem starken anthropogenen Fingerabdruck durch Messungen der Aerosol optischen Dicke (AOD) nördlich von 65°N über alle Längengrade beobachten. Shaw (1995) sieht die Ursache des arktischen Dunstes neben den Transportprozessen des anthropogenen Aerosols vor allem darin, dass die Partikel- und Gassenken in der dunklen und kalten Jahreszeit in einem ziemlich stabilen System deutlich zurückgehen. Die Isolation der arktischen unteren Troposphäre durch die Transportbarriere der arktischen Front spielt in diesem Zusammenhang ebenfalls eine entscheidende Rolle (Law u. Stohl, 2007). Die Forschungen zu diesem regelmäßig wiederkehrenden Verschmutzungsphänomen der Arktis sind auch ein besonderer wissenschaftlicher Fokus des Zeppelinobservatoriums in Ny-Alesund in Spitzbergen (Svalbard, Norwegen). Die atmosphärische Forschungsstation wurde 1989 vom Norwegischen Polarinstitut auf dem Zeppelinberg errichtet ($78,908^\circ\text{N}$, $11,881^\circ\text{O}$, 474 m ü. NN, Abb. 5.16). Die erhöhte Lage des Observatoriums wurde gewählt, um den Einfluss lokaler Verschmutzungsereignissen von Ny-Alesund zu minimieren. Ebenfalls ist davon auszugehen, dass der direkte Einfluss von Seesalz im Vergleich zu den ozeannahen Messstationen in Ny-Alesund reduziert ist.

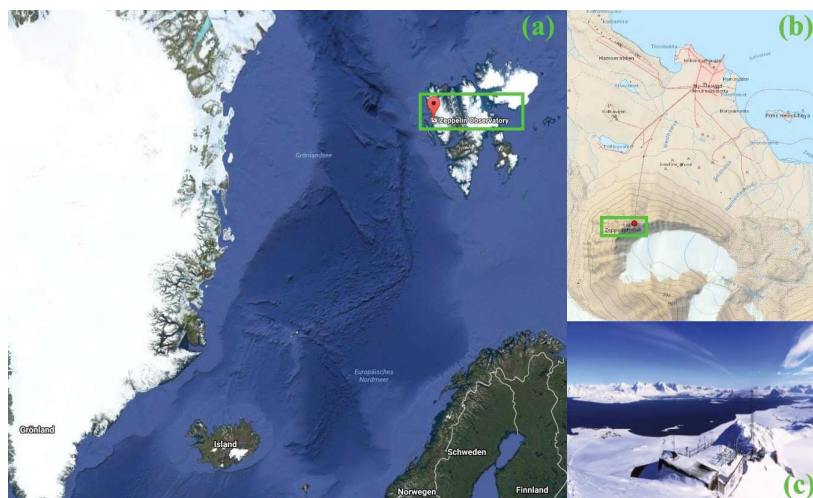


Abbildung 5.16: Das Zeppelin Observatorium (c, Ove Hermansen, 2014) und geographische (a, google maps, 2017) und topographische (b, Norwegian Polar Institute, 2017) Umgebung.

Beine u. a. (1996) konnten für die Monate Februar bis Mai 1994 mit Westeuropa, Russland, der Arktis und dem Nordatlantik vier Hauptquellregionen der Luftmassen identifizieren, die an das Zeppelinobservatorium transportiert



wurden. Sie zeigen, dass die Aerosolkonzentration sich in sauberer Luft aus der Arktis oder dem Nordatlantik bei niedrigen Werten zwischen 180 und 270 Partikeln cm^{-3} bewegt. Verschmutzte Luft aus Westeuropa zeigte im Mittel die höchsten NO_x Mischungsverhältnisse, während Strömungen aus Russland die größten Aerosolmassen mit sich führten.

Eine trajektorien-basierte monatliche Klimatologie der Luftmassenherkunft für Mt. Zeppelin wurde von Tunved u. a. (2013) für den Zeitraum von 2000–2010 gerechnet (Abb. 5.17). Tunved u. a. (2013) finden, dass in den Sommermonaten hauptsächlich atlantische Luftmassen aus Südwesten an das Zeppelin-Observatorium heran transportiert werden. Für den Rest des Jahres dominieren Trajektorien den Luftmassentransport, die das Observatorium von Sibirien, Eurasien und zum einem kleineren Teil Asien stammend über das Arktische Meer erreichen.

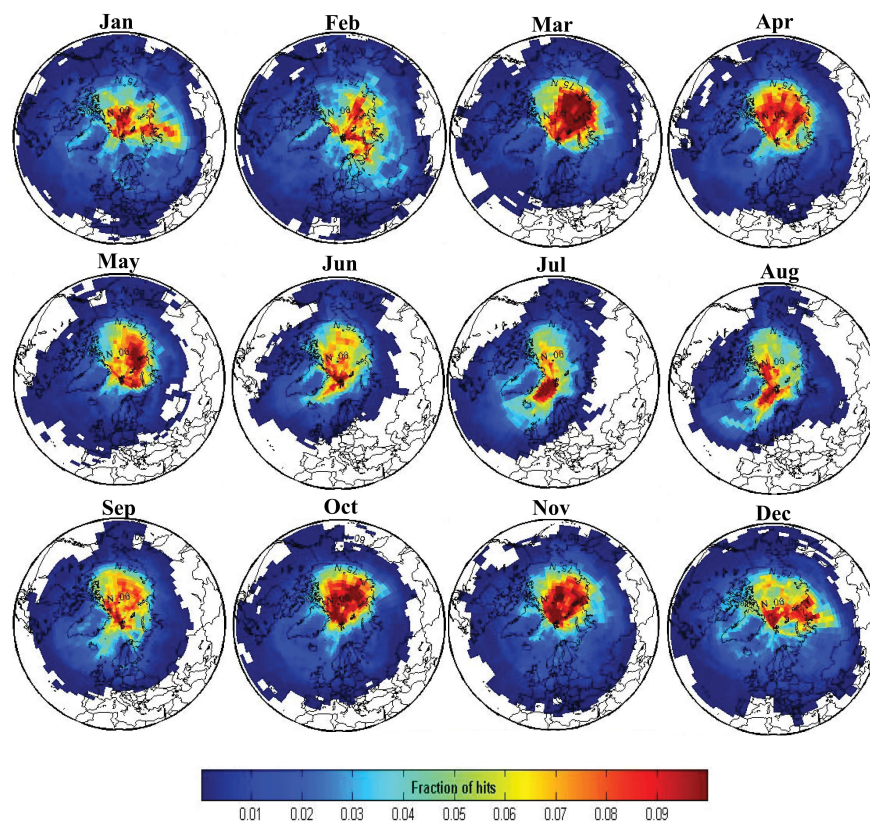


Abbildung 5.17: Monatliche geographische Wahrscheinlichkeitsdichte (Farbskala in %) für Trajektorien, die am Zeppelin Observatorium ankommen. Es handelt sich um 10 Tage Rückwärtstrajektorien von HYSPLIT aus dem Zeitraum 2000–2010 (Tunved u. a., 2013).



Dass Luftverunreinigungen und Aerosole in Spitzbergen im Zusammenhang mit der Trajektorienherkunft stehen, wird auch in Messungen von Ström u. a. (2003) und Tunved u. a. (2013) sichtbar. Ström u. a. (2003) sahen eine starke Saisonalität der Aerosolgrößenverteilung mit nur kurzen Übergangsphasen in Messungen von einem Jahr zwischen März 2000 und April 2001 am Zeppelinobservatorium. Die höchste Aerosoloberfläche und -Masse konnte während den Wintermonaten und des Frühlings im *arctic haze* gemessen werden, im Sommer dominierten hingegen Partikel im *aitken-mode*. Tunved u. a. (2013) kann diese Beobachtungen auch für einen klimatologisch relevanten Zeitraum in Messungen von 2000–2010 bestätigen (siehe Abb. 5.18 und 5.19).

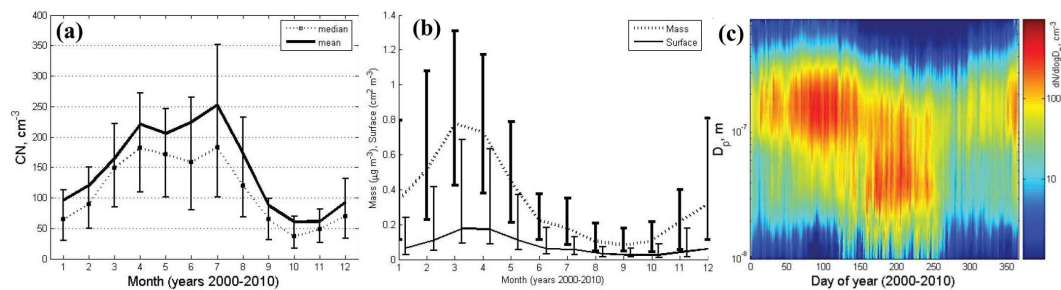


Abbildung 5.18: (a): Monatsmittel und Interquartil-Bereich der (a) Anzahl-, (b) Oberflächen- und Massenkonzentration. (c): mittlere tägliche Größenverteilung im Jahresverlauf. Zeitraum: 2000–2010 (Tunved u. a., 2013).

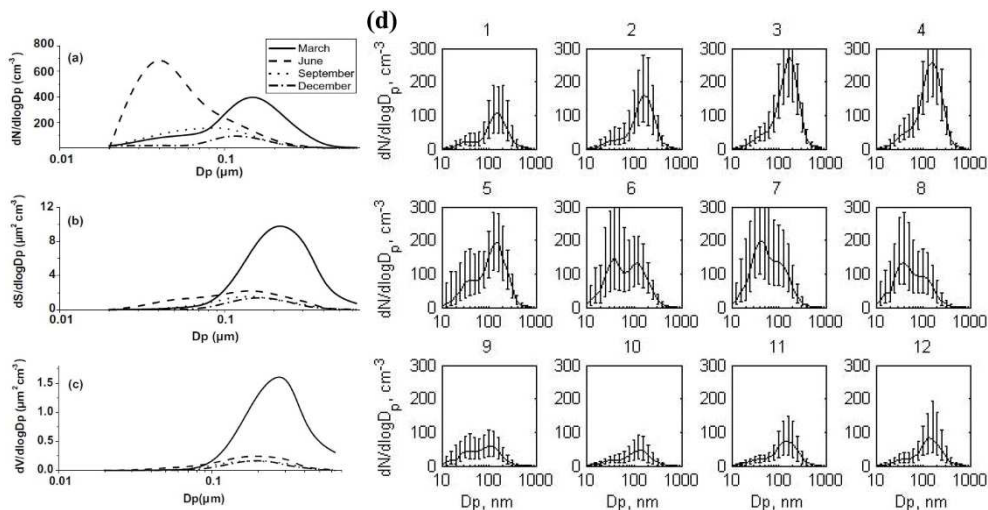


Abbildung 5.19: Mittlere Größenverteilung für März, Juni, September und Dezember 2000–2001 (a: N, b: S, c: V) (Ström u. a., 2003). (d): Monatliche Median-Größenverteilung und Interquartil-Ränge für 2000–2010 (Tunved u. a., 2013).



Auch die Konzentrationen von *black carbon* unterlaufen einem jährlichen Zyklus. Eleftheriadis u. a. (2009) konnten in regelmäßigen Messungen von 1998 bis 2007 am Observatorium feststellen, dass der Ruß ebenso in den Wintermonaten sein Maximum von etwa 80 ng m^{-3} erreicht, wobei hingegen im Sommer diese Konzentration um etwa eine Größenordnung niedriger liegt (Abb. 5.20).

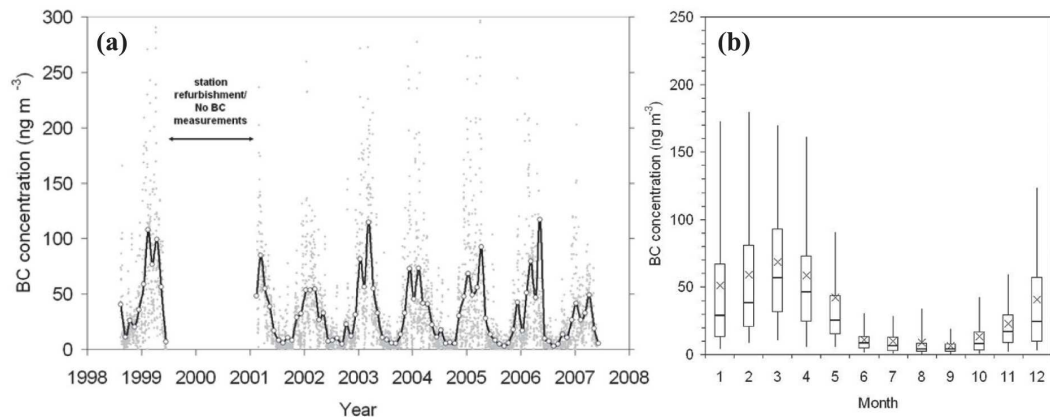


Abbildung 5.20: (a): *Black carbon* Konzentrationen am Zeppelin Observatorium für den Zeitraum von 1998–2007. (b): Box-Whisker-Plot (5-, 25-, 50-, 75-, 95-Perzentile und Mittelwert x) der monatlichen *black carbon* Konzentrationen für den gleichen Zeitraum (Eleftheriadis u. a., 2009).

Die chemische und morphologische Zusammensetzung der Aerosolpartikel wurde von Weinbruch u. a. (2012) zwischen Juli 2007 und Dezember 2008 durch Elektronenmikroskopanalyse von 27 verschiedenen Proben und insgesamt über 50.000 einzelnen Partikeln untersucht. Sie konnten beobachten, dass Seesalz, gealtertes Seesalz, Silikate und gemischte Partikel, also hauptsächlich natürliche Quellen, den Großteil der Aerosolpartikel größer $0,5 \mu\text{m}$ ausmachen. Ebenso konnten sie eine ausgeprägte saisonale Variabilität in der Häufigkeit von Mineralstaub feststellen, wobei generell im Sommer weniger Staubpartikel gefunden werden konnten. Partikel kleiner $0,5 \mu\text{m}$ waren stark von sekundärem Aerosol dominiert. Im Gegensatz zu früheren Studien konnte keine Korrelation von Tracern anthropogener Verschmutzung und Luftmassen nachgewiesen werden, die über industrialisierte Zonen Eurasiens transportiert wurden. Weinbruch u. a. (2012) schließen daraus, dass der Einfluss von Schwermetallen nach Spitzbergen durch Ferntransport signifikant nachgelassen haben könnte.

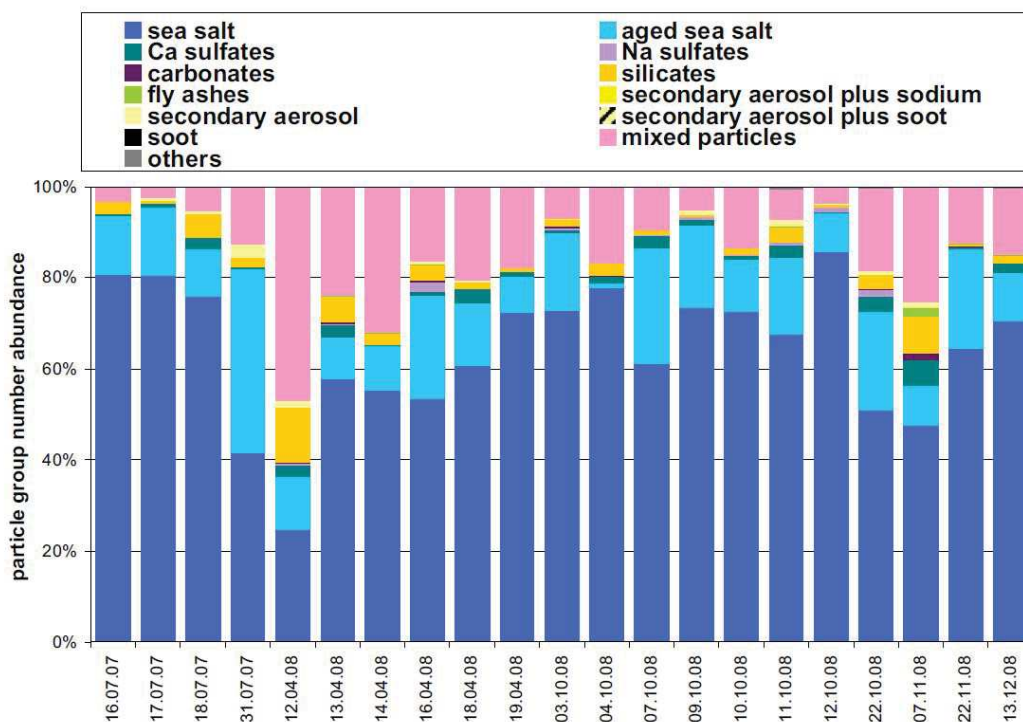


Abbildung 5.21: Relativer Anteil von verschiedene Partikelgruppen für Aerosole mit Durchmesser größer $0,5 \mu\text{m}$ bei Proben zwischen 2007–2008 am Zeppelin Observatorium (Weinbruch u. a., 2012).

Anders als in den Regionen des Amazonas und der Karibik gab es in der Arktis bereits seit Beginn der 60er Jahre häufig Messungen von wolkenaktiven Aerosolen und speziell INP. Eine unvollständige Liste einiger wichtiger Studien ist in Tabelle 5.2 angefügt. Die INP-Beobachtungen in der Arktis stammen hauptsächlich von kampagnenbasierten Messungen von wenigen Tagen bis hin zu einigen Monaten, die sowohl an Bodenstationen, als auch an Bord von Schiffen oder Flugzeugen durchgeführt wurden. Es wurden sehr unterschiedliche Quellen der INP ausgemacht. Kumai u. Francis (1962) konnten 85% von im Elektronenmikroskop untersuchten Schneekristallen als natürlichen Staub charakterisieren und fanden keinerlei Verbrennungspartikel. Jayaweera u. Flanagan (1982) fanden in Flugzeugproben aus einigen Tausend km Pilzsporen und Bakterien, die im Temperaturbereich von -4 bis $-24 \text{ }^\circ\text{C}$ eine erhöhte Eisaktivität aufwiesen. Bigg (1996) konnte während einer Schiffsfahrt über das arktische Meer eine Korrelation von INP-Konzentration mit der Zeit feststellen, welche die Luftmassen über offener See verbracht haben und folgert auf



eine INP-Quelle im Ozean. Im Gegensatz dazu fand Conen u. a. (2016) bei Messungen in Nordnorwegen, dass in Proben mit längerer Transportzeit über Land die INP-Konzentrationen etwa dreifach erhöht war, gegenüber solchen, die direkt vom Ozean heran transportiert wurden. Sie vermuten Laubstreu, welches sie in einem separaten Experiment als besonders aktiv identifizieren konnten, als Quelle der hohen INP-Konzentrationen. Zu der Frage, ob anthropogenes Aerosol während den Phasen des arktischen Dunstes zu einer erhöhten oder erniedrigten Eiskeimbildung beitragen, existieren ebenso widersprüchliche Forschungsergebnisse. Borys (1983, 1989) beobachtete in mehreren in der Arktis verteilten Stationen, einer Schiffsfahrt und Flugzeugmessungen, dass während der Wintermonate unter höherem anthropogenem Einfluss niedrigere INP-Konzentrationen auftraten. In drei CFDC Flugzeugkampagnen im Frühling (Mai 1998, Rogers u. a. (2001) und April 2008, McFarquhar u. a. (2011)) sowie im Spätsommer (Sep./Okt. 2004, Prenni u. a. (2007, 2009a), Abb. 5.22) wurde hingegen eine etwa um einen Faktor 5 niedrigere Konzentration in der sauberen Jahreszeit gefunden als während der *arctic haze* Events. Hiranuma u. a. (2013) konnte während einer Phase mit höheren INP-Konzentrationen aus der CFDC-Kampagne 2004 einen im Vergleich zu den anderen Beobachtungsepisoden erhöhten Anteil von Seesalz und *black carbon* messen.

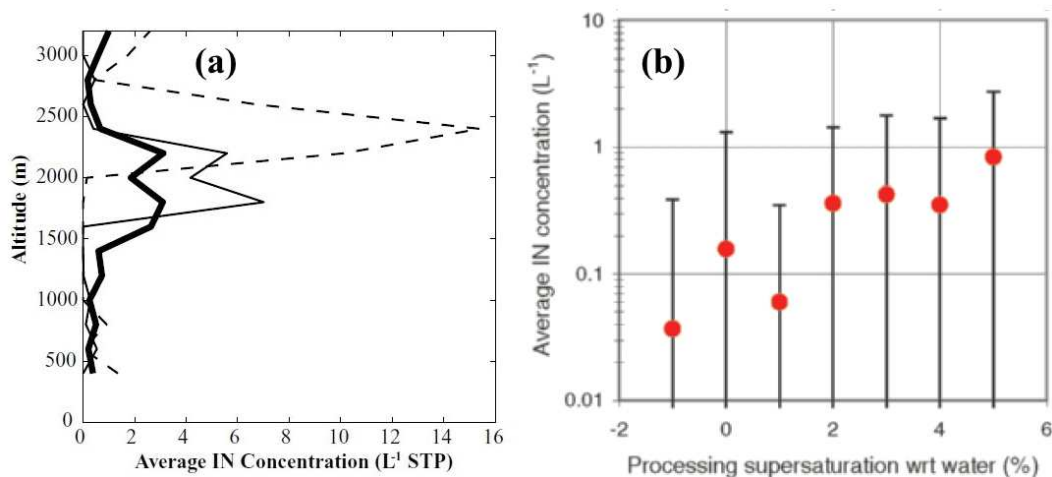


Abbildung 5.22: (a): INP-Vertikalprofile bei 70.5–71° N und 150–152° W für die erste (dünne Linie) und zweite (gestrichelte Linie) Kampagnenhälfte, sowie den Mittelwert (dicke Linie)(Prenni u. a., 2009a). (b): Mittlere INP-Konzentration (roter Punkt) \pm Standardabweichung aus M-PACE abhängig von der Wassersättigung (Prenni u. a., 2007).



Insgesamt betrachtet weisen die meisten publizierten Messdaten auf im Vergleich zu den mittleren Breiten deutlich niedrigere INP-Konzentrationen in der Arktis hin, die jedoch teilweise erheblichen Schwankungen unterworfen sein können (z.B. Rogers u. a. (2001)). Thomson u. a. (2017) konnten bei Messungen von Emissionen aus Schiffsfahnen im Hafen von Göteborg mit FRIDGE eine Erhöhung gegenüber dem INP-Hintergrund feststellen (Abb. 5.23). Durch die Kombination von einem niedrigen Grundniveau der INP-Konzentration und einem durch das immer stärkere Abschmelzen des arktischen See-Eis verstärkten Aufkommen von Schiffsrouten durch die zentrale Arktis, könnte diese zusätzliche INP-Quelle Einfluss auf die Wolken- und Strahlungsprozesse dieser Region nehmen.

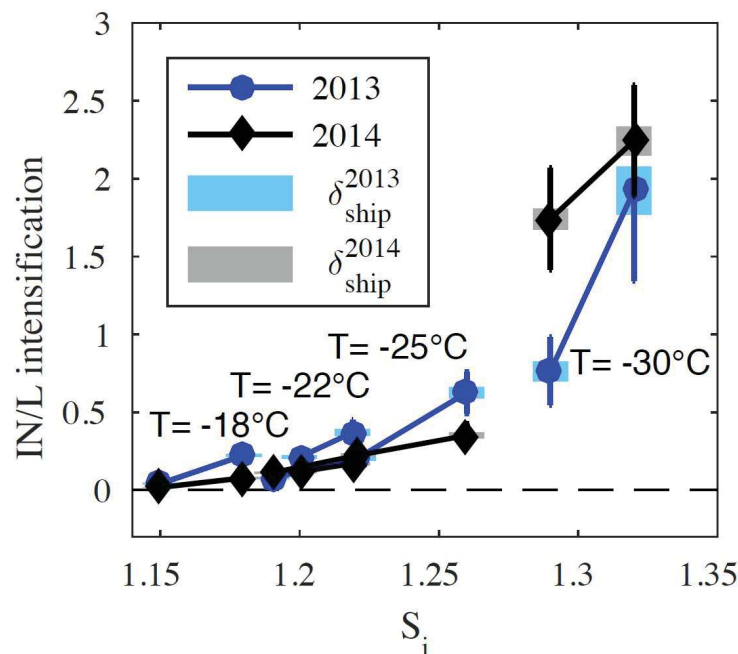


Abbildung 5.23: Mittlere Erhöhung der INP-Konzentration innerhalb von Schiffsabgasfahnen abhängig von der Eisübersättigung. Solide Fehlerbalken geben den Standardfehler des Mittelwerts an, schattierte Balken die Unsicherheit einer einzelnen Messung (Thomson u. a., 2017).

Tabelle 5.2: Auflistung von historischen Studien zu INP in der Arktis.

Ort	Art	Höhe [km]	Zeitraum	T [°C] RH _w [%]	Instrument	INP [L]	Zentraler Befund	Studie
Grönland 77° N	Eis, Schnee	2	Sommer '60		E.-mikroskop		85% natürlicher clay, keine Verbrennungspartikel gefunden	Kumai u. Francis (1962)
Fairbanks, Alaska, 65° N	Boden	0,1	Feb./Mrz. '68	-15	E.-mikroskop, Filter	> 2,7 im Staub	Staub aus Ostasien identifiziert	Isono u. a. (1971)
Grönland und Ozean, bis 70° N	Flugzeug	0-5	Juli/Aug. '71	-20	Filter	0-1,5		Flyger u. a. (1973)
Barrow, Alaska, 71° N	Boden	0	März '70	-20	Filter, Kammer	0-1, MW: 0,15		Radke u. a. (1976)
Arktisches Meer, 65-78° N	Flugzeug	0-7	Juni '80	-4 bis -24	Coldstage, E.-mikroskop		IN-Fähigkeit von Bakterien und Pilzsporen nachgewiesen	Jayaweera u. Flanagan (1982)
Arktis 64-83° N	Boden (5) und Schiff	0-0,5	Jun-Sep '79/80 Jan.-Apr. '80	-20, 101	Filter	MW: 0,04-0,75 MW: 0,04-0,06	Sommer höhere Konz. als während arctic haze	Borys (1983)
Alaska, Nordkanada, Grönland	Flugzeug	0-7	April '86	-15 bis -25, > 100	Filter, Kammer	0-0,02 (-15 °C)	Anthropogenes Aerosol ist weniger eisaktiv	Borys (1989)
Arktisches Meer, 70-90° N	Schiff	0	Aug. bis Okt. '91	-12,5 bis -17,5	Filter	0-0,25 (-15 °C)	INP mit Zeit über Ozean korreliert	Bigg (1996)
Alaska, Ozean 65-75° N	Flugzeug	0-4	Mai '98	-10 bis -30, bis > 100	CFDC, E.-mikroskop	0->100, meist <1 MW: 10	Variabilität von bis zu 5 Größenordnungen	Rogers u. a. (2001)
Barrow, Alaska, 71° N	Flugzeug	0,5-3	Sep./Okt. 2004	-10 bis -30, 99-106	CFDC, Modelle E.-mikroskop	0,1-1 im Mittel, Max: 60	Faktor 5 niedriger als im Frühling, Modelle arktischer Mischphasen-Wolken: niedrigere INP Konz. Imm. dominant. Metalle/Staub, Carbon, Mixtures	Prenni u. a. (2007) Prenni u. a. (2009a)
Alaska, 71° N	65- Flugzeug	var.	Apr. 2008	-10 bis -30, 99-110	CFDC E.-mikroskop	0,1-10, Max: > 100	Zeitweise Dep. ähnlich aktiv wie Imm. INP im Frühling höher als im Herbst. Episode mit hoher INP Konz.: Seesalz und Black Carbon.	McFarquhar u. a. (2011) Hiranuma u. a. (2013)
Finnmark, Norwegen, 69° N	Boden	0,9	Juli 2015	-7 bis -15	Coldstage	0,0017-0,0122 (-15°C)	Proben mit Landkontakt: dreifache INP (Quelle: Laubstreu, das als aktiv nachgewiesen wurde)	Conen u. a. (2016)
Göteborg, Schweden, 58° N	Schiffsemissionen	0	Sommer 2013 & 2014	-18 bis -30 90-100	FRIDGE	Mittel : 3 bis 5 (-30 °C)	Schiffsfahnen erhöhen INP gegenüber dem Hintergrund	Thomson u. a. (2017)



5.3 Vorindustrielle Aerosole: Gibt es überhaupt noch unberührte natürliche Regionen auf der Erde?

Um den menschlichen Eingriff ins Klimasystem durch die Emission von strahlungs- und wolkenrelevanten Aerosolen vernünftig beurteilen zu können, muss der vorindustrielle Aerosolhintergrundzustand bekannt sein (Andreae, 2007). Da diese Informationen allerdings äußerst schwierig zu rekonstruieren sind, sind die Wechselwirkungen von anthropogenem Aerosol mit Wolken im Strahlungshaushalt derzeit mit einem sehr großen Fehlerbalken versehen. Diese hohe Unsicherheit birgt das Potential, dass ein großer und nur ungenau bekannter negativer Strahlungsantrieb einen signifikanten Anteil des positiven Strahlungsantriebs der Treibhausgase über eine kompensierende Wirkung maskiert (Carslaw u. a., 2013). Die zukünftigen Projektionen der Klimamodelle sind stark davon abhängig, wie sehr der Kühlungseffekt des anthropogenen Aerosols den Erwärmungseffekt der Treibhausgase in der Vergangenheit und Gegenwart ausbalanciert hat (Andreae u. a., 2005, Abb. 5.24). Carslaw u. a. (2013) fanden mit Modellrechnungen, dass wegen der hohen Sensitivität bereits kleine Änderungen der angenommenen vorindustriellen Aerosolemissionen einen großen Unterschied auf den anthropogenen Anteil der erklärten Varianz des Aerosolstrahlungsantriebs seit 1750 ausmachen können.

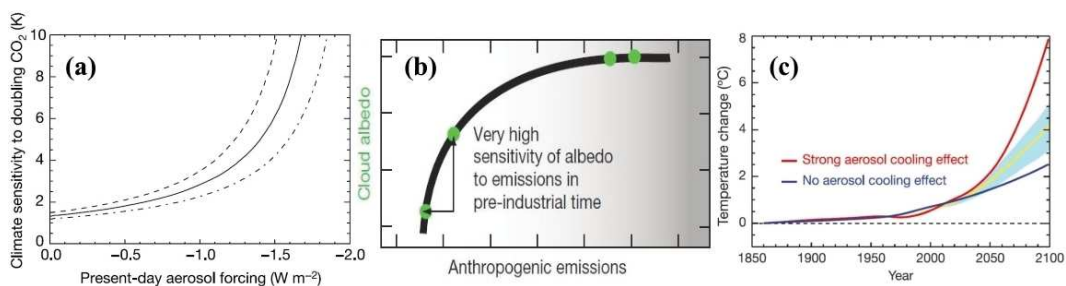


Abbildung 5.24: (a): Benötigte Klimasensitivität, um die beobachtete Erwärmung von 1940–2000 zu erklären in Abhängigkeit vom Aerosol-Kühlungseffekt. (b): Hohe Sensitivität der Wolkenalbedo auf den vorindustriellen Zustand der Aerosole. (c): Simulierter Temperaturresponse auf zwei extreme Annahmen der Aerosol-Kühlungseffekte (a, c: Andreae u. a., 2005, und Referenzen darin, b: Carslaw u. a. (2013)).



Aktuelle Abschätzungen des ersten indirekten Strahlungseffektes durch Wechselwirkungen von Aerosolen und Wolken sehen im globalen Mittel einen Strahlungsantrieb von $-1,16 \text{ W m}^{-2}$ (Carslaw u. a., 2013) bzw. $-0,7 \text{ W m}^{-2}$ (IPCC, 2014), wobei das Konfidenzintervall wie angedeutet eine deutliche Schwankungsbreite aufweist (Carslaw u. a. (2013): $-0,7$ bis $-1,6 \text{ W m}^{-2}$, IPCC (2014): $-0,4$ bis $-1,8 \text{ W m}^{-2}$). Räumlich finden sich ebenso große Unterschiede (Abb. 5.25).

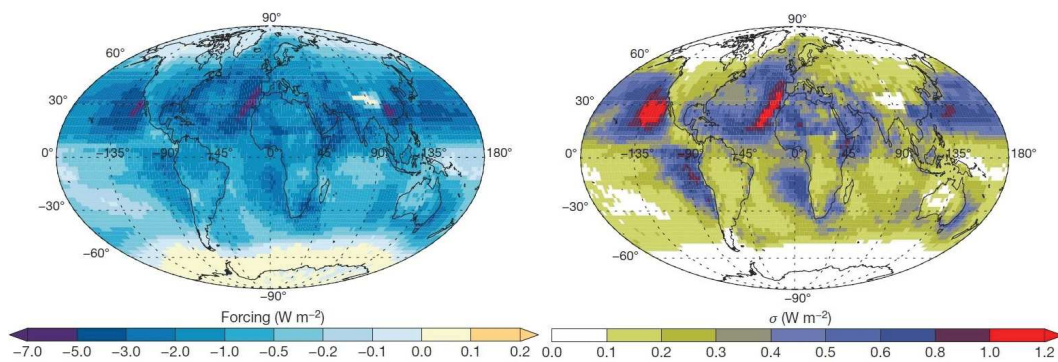


Abbildung 5.25: Modellsimulation der globalen Verteilung des jährlichen mittleren Strahlungsantriebs durch den ersten indirekten Aerosoleffekt (a) und die dazugehörige Unsicherheit (b, Standardabweichung) (Carslaw u. a., 2013).

Tatsächlich verdeutlichen aktuelle Modellrechnungen, dass sowohl die chemische Zusammensetzung des Aerosols, dessen Anzahlkonzentration, sowie dessen Größenverteilung als auch sein Mischungsstatus sich seit der vorindustriellen Zeit bereits wesentlich verändert hat und dies in Zukunft auch weiterhin tun wird. Vor allem die Emissionen von Sulfaten, Nitraten, *black carbon* oder organischem Kohlenstoff sind in dieser Zeit sehr stark angestiegen (Stier u. a. (2006), Abb. 5.26, Tsigaridis u. a. (2006), Abb. 5.27). Unter der Annahme, dass Seesalz und Mineralstaub in etwa konstant geblieben sind, errechnen Tsigaridis u. a. (2006), dass durch den menschlichen Eingriff die Aerosol optische Dicke seit der vorindustriellen Zeit um etwa 21% gestiegen ist.

Allerdings gehen Carslaw u. a. (2013) und Hamilton u. a. (2014) davon aus, dass, unabhängig davon wie präzise und rechenaufwendig Modelle die Aerosol-Wolken- und Strahlungsprozesse auch abbilden können, ein gewisser Teil der Unsicherheit nicht zu reduzieren ist, da der Ursprungszustand des vorindustriellen Aerosols heute kaum noch messbar zu sein scheint.

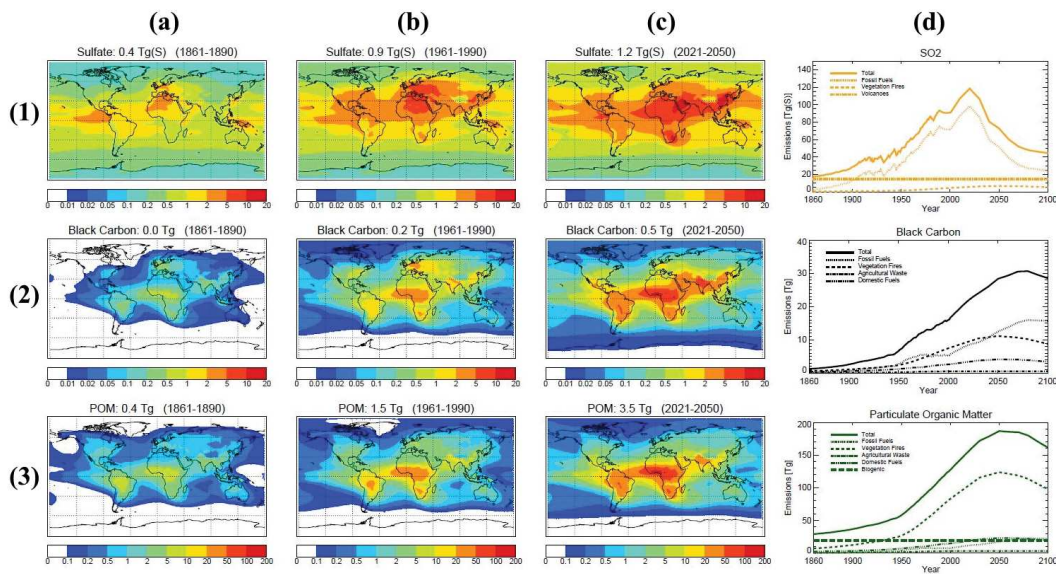


Abbildung 5.26: Mittlere globale Aerosolbelastung (mg m^{-2}) von Schwefel (1), *black carbon* (2) und organischem Kohlenstoff (3) für die Perioden 1861–1890 (a), 1961–1990 (b) und 2021–2050 (c), sowie die quellspezifischen Aerosol- und Vorläuferemissionen für den ganzen Zeitraum von 1860–2100 (d) (Stier u. a., 2006).

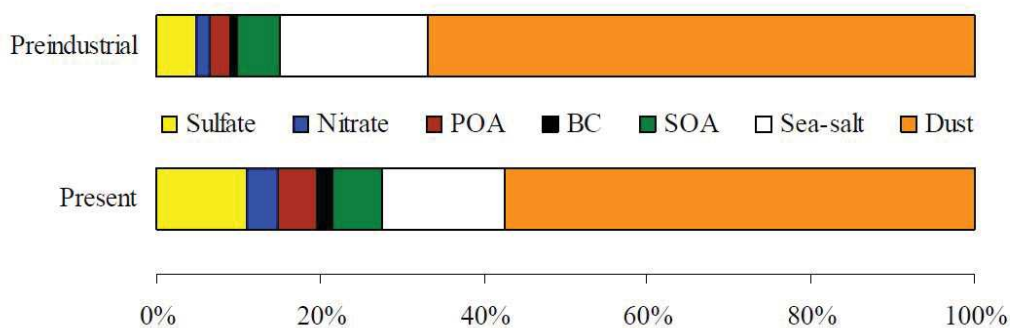


Abbildung 5.27: Anteile verschiedener Aerosolspezies (globales Jahresmittel) an der totalen Aerosol optischen Dicke der Atmosphäre für die vorindustrielle Zeit (oben, AOD: 0,084) und heute (unten, AOD: 0,102) (Tsigaridis u. a., 2006).

Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, scheinen selbst Regionen fernab von menschlichen Emissionsgebieten zumindest über gewisse Teile des Jahres wesentlich durch anthropogene Aktivitäten beeinflusst zu werden (siehe CCN Messungen im Amazonas, arktischer Dunst). Andreae (2007) geht davon aus, dass es tatsächlich kaum noch Orte gibt, deren Aerosole dem echten Ur-



sprungszustand gleichen, besonders auf der Nordhalbkugel. Er vermutet, dass nahezu ursprünglich natürliche Bedingungen zumeist über den Ozeanen der südlichen Hemisphäre anzutreffen sind. Damit drängt sich die Frage auf, ob, und wenn ja, wo und zu welcher Zeit man auf der Erde überhaupt noch Aerosole in einer natürlichen unveränderten Umgebung studieren kann. Oft wird die Wahl eines Messortes lediglich von seiner geographischen Abgeschiedenheit oder der Stärke der natürlichen Emissionen bestimmt, wobei der Frage, wie sehr das Aerosol seinem ursprünglichen natürlichen Zustand gleicht, häufig wenig Beachtung geschenkt wird (Hamilton u. a., 2014). Hamilton u. a. (2014) definieren Aerosolregionen, die in 2000 noch dem unveränderten Zustand von 1750 entsprechen über a) die Anzahl der Tage, an denen die heutigen CCN-Konzentrationen (lösliche Aerosole mit trockenem Durchmesser > 50 nm) innerhalb von $\pm 20\%$ der vorindustriellen Konzentrationen sind und b) wie ähnlich sich 28 Modellparameter dieser beiden Zeiten verhalten, welche die Sensitivität der CCN auf die Veränderungen in Modellprozessen oder -Emissionen beschreiben. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3 und Abb. 5.28 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Anteile der unverändert natürlichen Regionen auf der Erde (Hamilton u. a., 2014).

Monat	Global	Ozean	Land	NH	SH
Januar	0,27	0,34	0,09	0,02	0,53
April	0,18	0,21	0,08	0,00	0,35
Juli	0,05	0,06	0,02	0,06	0,04
Oktober	0,05	0,07	0,01	0,03	0,07
Mittel	0,12	0,16	0,02	0,02	0,22

Im globalen Mittel können 12% der Erde (16% der Ozean- und 2% der Landfläche) noch als unveränderte Aerosolregionen angesehen werden. Jedoch gibt es eine starke saisonale Variation: im August sind nur 4% der Regionen unverändert, im Januar immerhin 27%. Ungefähr 90% der unveränderten Flächen sind auf der Südhalbkugel zu finden, wobei der südliche Pazifik die größte nahezu ursprüngliche Region darstellt. Die Landmassen der Südhalbkugel haben hingegen nur noch wenige natürliche Regionen. Die mittleren Breiten der Nordhemisphäre weisen gar keine Tage auf, an denen noch mit ursprünglichen Aerosolkonzentrationen gerechnet werden kann. In der Arktis (nördlich von 75° N) stellen sich im Sommer häufig unberührte Bedingungen ein; zu Zeiten



des arktischen Dunstes finden sich auch im Modell starke und andauernde Verschmutzung und entsprechend wenige Tage mit unveränderten Aerosolkonzentrationen.

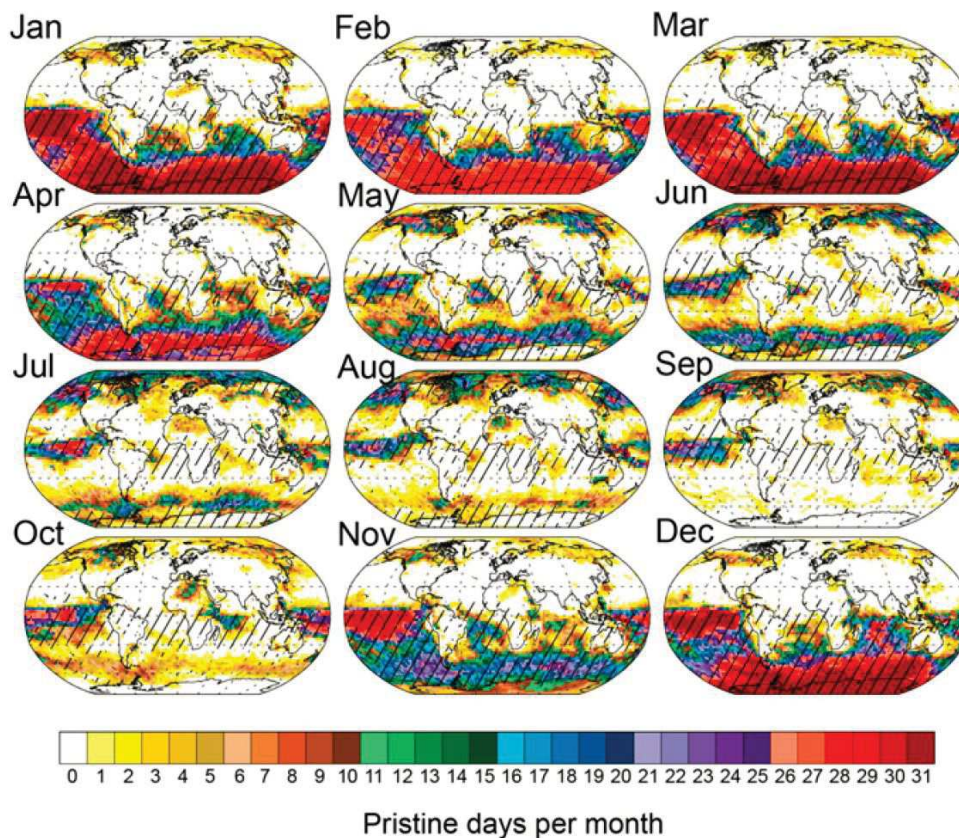


Abbildung 5.28: Häufigkeit der unverändert natürlichen Tage pro Monat (Farbskala) bezogen auf CCN. Gestreifte Flächen zeigen Regionen, deren Aerosolresponse-Parameter sich für beide betrachteten Zeiten ähnlich verhalten (Hamilton u. a., 2014).

Es stellt sich natürlich die Frage, in wie weit sich diese Ergebnisse überhaupt auf INP übertragen lassen. INP sind in der Regel deutlich größer und haben daher kürzere Lebenszeiten und mittlere Transportstrecken in der Atmosphäre als jene, die in der Studie von Hamilton u. a. (2014) als Kennzeichen für CCN verwendet wurden. Beispielsweise finden DeMott u. a. (2010) eine Korrelation von INP mit der Anzahl-Konzentration von Partikeln größer 500 nm. Daher wurden die Modellrechnungen für Aerosole mit Durchmessern von $> 0,5 \mu\text{m}$ bei 850 m ü. NN wiederholt (Hamilton, 2015, pers. Mitteilung, Abb. 5.29). Tatsächlich zeigt sich aufgrund der kürzeren Lebenszeit ein etwas



anderes Bild. Insgesamt sind deutlich mehr der heutigen Regionen immer noch in ihrer Aerosolanzahl vergleichbar zu 1750, wenn nur große Aerosole betrachtet werden. Speziell Regionen über weiten Teilen der Ozeane (abgesehen vom Atlantik) scheinen an vielen Tagen pro Monat über das ganze Jahr hinweg noch als ursprünglich natürlich bewertbar zu sein. Über den Landmassen der Erde sind jedoch nur geringfügige Veränderungen im Vergleich zur CCN-Variante zu erkennen.

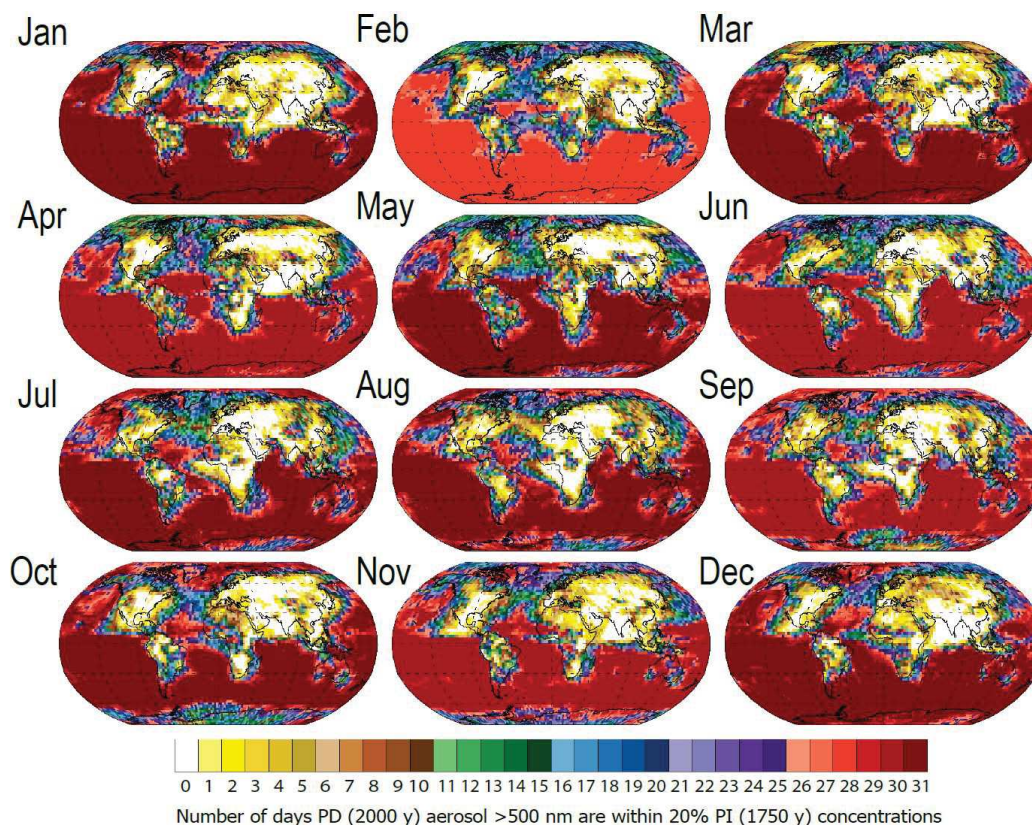


Abbildung 5.29: Wie Abbildung 5.28, aber hier bezogen auf Aerosole mit Durchmessern > 500 nm (Hamilton, 2015, pers. Mitteilung).

Diese allgemeinen Befunde lassen sich auch relativ gut auf die drei FRIDGE-Messtationen übertragen (Abb. 5.30). Die ozeannahen Stationen in Martini- que (MQ) und auch in Spitzbergen (SB) sind zu einem großen Teil von marinem Aerosol beeinflusst, dessen Konzentration und Zusammensetzung sich wahr- scheinlich relativ zum Jahr 1750 nicht wesentlich verändert hat. Entsprechend lassen sich hier über das Jahr hinweg bis auf wenige Ausnahmen (Mai und Juni in SB) zwischen 84% bis 100% der Tage pro Monat noch unveränderte Aerosole



vorfinden. Im Amazonas hingegen sind solche Bedingungen im Mittel nur an jedem dritten Tag anzutreffen. Laut dem Modell weisen speziell die Monate Juni, Juli und Dezember nur einen oder gar keinen Tag auf, an dem die Aerosolkonzentrationen der großen Partikel gegenwärtig innerhalb von $\pm 20\%$ der Werte von 1750 sind (Abb. A.1 im Anhang). Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass in diesen Monaten Quellregionen und Transportprozesse von Biomassenverbrennung die Messstelle stärker beeinflussen als in den anderen Monaten.

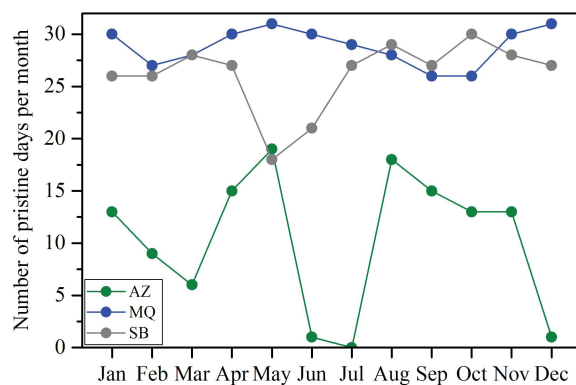


Abbildung 5.30: Anzahl der unverändert natürlichen Tage pro Monat in Bezug auf Aerosole mit Durchmessern > 500 nm für die drei FRIDGE-Messstationen (Hamilton, 2015, pers. Mitteilung).



5.4 Ergebnisse der Langzeitmessungen

Zunächst soll in diesem Kapitel ein allgemeiner Überblick über die INP-Konzentrationen und die zeitliche Abdeckung der Probenahme an den drei Stationen vorangestellt werden, bevor die Daten jeder einzelnen Station auf atmosphärische Parameter hin untersucht werden. Dabei ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass zum Zeitpunkt des Erstellens dieser Arbeit ein gewisser Anteil der gesammelten Proben noch nicht vollständig prozessiert worden sind. Außerdem sind noch nicht alle zur Analyse der INP-Konzentrationen relevanten Parameter, die von anderen Forschungsinstitutionen gemessen wurden, weitergeleitet worden. Entsprechend handelt es sich lediglich um eine vorläufige Analyse der Ergebnisse. Tabelle 5.4 zeigt die Anzahl der für diese Arbeit gemessenen Proben (Kategorie 1). Insgesamt wurden über 900 Proben an den drei Stationen genommen. Die meisten Proben wurden in Spitzbergen (SB) gesammelt, gefolgt von Martinique (MQ) und Amazonas (AZ). In einem zweiten Schritt zur Kontrolle und Qualitätssicherung wurde der Großteil der Probenbilder nach der Analyse nochmals manuell oder in einem weiteren LabView Programm auf ihre INP-Anzahl hin überprüft (Kategorie 2), da die Counts bei einer hohen Kristalldichte im Original-Analyseprogramm aufgrund des Zusammenwachsens von benachbarten Eiskristallen unterschätzt werden können. Mit der in dieser Arbeit dargestellten Analyse wurde im April 2017 begonnen. Seit diesem Zeitpunkt und dem Verfassen dieses Kapitels sind einige weitere Proben gemessen worden (Kategorie 3). Proben, die darüber hinaus noch auf die Analyse warten, sind in Kategorie 4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Probenanzahl an den BACCHUS-Stationen. Kategorien: siehe Text, Analysebedingungen B, C siehe Tab. 5.5

Kat.	Gem. Proben	Davon Re-analyse	Davon B oder C	Gem., nicht in Arbeit, (5.5.17)	Nicht gemessen, (5.5.17)	Summe
	1	2		3	4	1–4
AZ	169	167	136	0	47	216
MQ	259	210	225	23	27	309
SB	308	296	250	44	59	411
Σ	736	673	611	67	133	936



Während der zweieinhalb Jahre des BACCHUS-Projekts wurden die Analysebedingungen (A) von FRIDGE zu kälteren Temperaturen und höheren RH hin angepasst (B), da sich gezeigt hat, dass viele Messungen bei A nur geringe INP-Counts mit niedriger statistischer Aussagekraft oder keinerlei Eisaktivierung aufwiesen. Die Analysebedingungen sind in Tab. 5.5 aufgeführt. Zeitweise traten Schwierigkeiten in der Reinigungsprozedur der Probenträger auf. Der ursprüngliche Reinigungsprozess (diverse Bäder und Ultraschallbadspülungen mit Dichlormethan, Säure und VE-Wasser) erwies sich als nicht geeignet, um die Probenträger zuverlässig von Partikeln zu befreien, die bei kalten Temperaturen als INP aktiviert werden. Um sicherzustellen, dass die INP-Anzahl nicht durch kontaminierte Probenträger verfälscht wird, musste zum Teil auf die Messungen unterhalb von -25 °C verzichtet werden (C). Nachdem auf das Reinigungsverfahren mit der SNO-Gun (Jesswein, 2016) umgestellt wurde, konnte wieder zu B zurückgekehrt werden.

Tabelle 5.5: Analysebedingungen und angenommener Blindwert der BACCHUS-Proben.

	T [°C]	RH _I [%]	RH _W [%]	Blindwert
A	-10	105	95,19	0
A	-20	110	90,43	0
A	-20	120	98,65	0
A	-30	110	82,05	0
A	-30	120	89,50	1
A	-30	130	96,96	6
B, C	-20	115,55	95	0
B, C	-20	117,99	97	0
B, C	-20	120,42	99	0
B, C	-20	122,90	101	1
B, C	-25	121,33	95	1
B, C	-25	123,89	97	2
B, C	-25	126,44	99	3
B, C	-25	129,00	101	5
B	-30	127,37	95	4
B	-30	130,05	97	6
B	-30	132,73	99	11
B	-30	135,40	101	15

Abbildung 5.31 zeigt die zeitliche Abdeckung der INP-Messungen an den drei Stationen. Aufgrund von einer notwendigen technischen Überprüfung der



Sammeleffizienz (vgl. Kap. 2.4) wurde die Probenahme an den Stationen bereits nach wenigen Wochen bzw. Monaten Ende 2014 unterbrochen und erst im Mai 2015 wieder aufgenommen. In den Monaten Januar bis April 2016 wurde ebenfalls auf die Probenahme an der Station MQ verzichtet, da die einzigen Aerosol-Stützdaten wegen Reparatur des dort aufgebauten OPS nicht verfügbar waren. Aufgrund des deutlich komplexeren logistischen Aufwandes konnte die Station AZ im brasilianischen Regenwald nicht kontinuierlich mit Proben beliefert werden. Die Dichte der einzelnen Linien verdeutlicht die Frequenz der Probenahme. Zum Ende des Jahres 2015 wurde der Entschluss getroffen nur noch jeden zweiten Tag eine Aerosolprobe zu sammeln, da sich die noch zu analysierenden Proben zunehmend aufstauten und eine möglichst zeitnahe Analyse besser gewährleistet werden sollte.

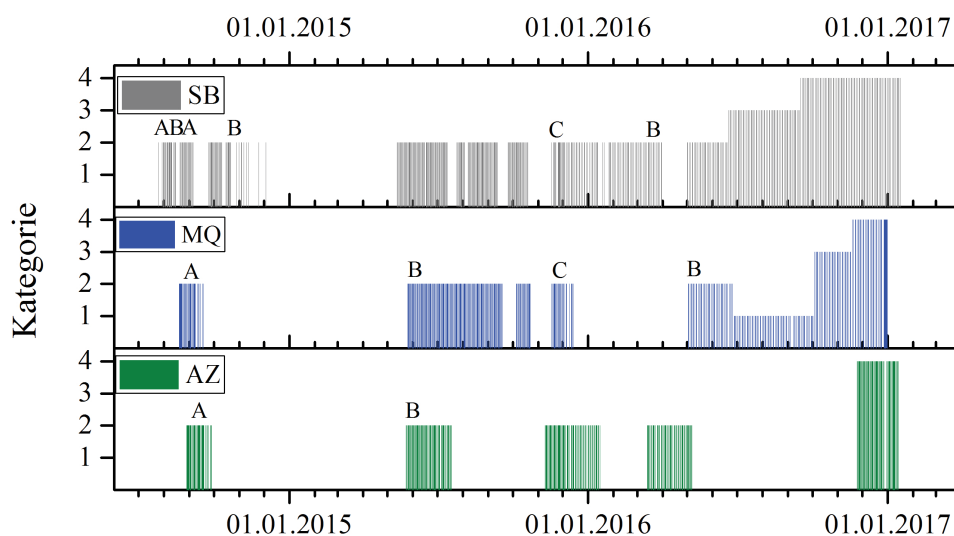


Abbildung 5.31: Zeiträume der Probenahme an den BACCHUS-Stationen. Kategorien siehe Text und Tab. 5.4, Analysebedingungen siehe Tab. 5.5

Aufgrund der nur mäßigen Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Analysebedingungen und weil in 2014 noch keine regelmäßige Kalibrierung der Drucksensoren durchgeführt wurde, werden alle Messungen vor Mai 2015 in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet. In Abb. 5.32 ist ein Überblick über die INP-Konzentrationen der drei Stationen dargestellt. Der obere Teil der Abbildung zeigt die einzelnen Messungen, im unteren Teil sind die dazugehörigen Monatsmittel dargestellt. Die höchsten Konzentrationen wurden in MQ festgestellt, speziell im Jahr 2015.

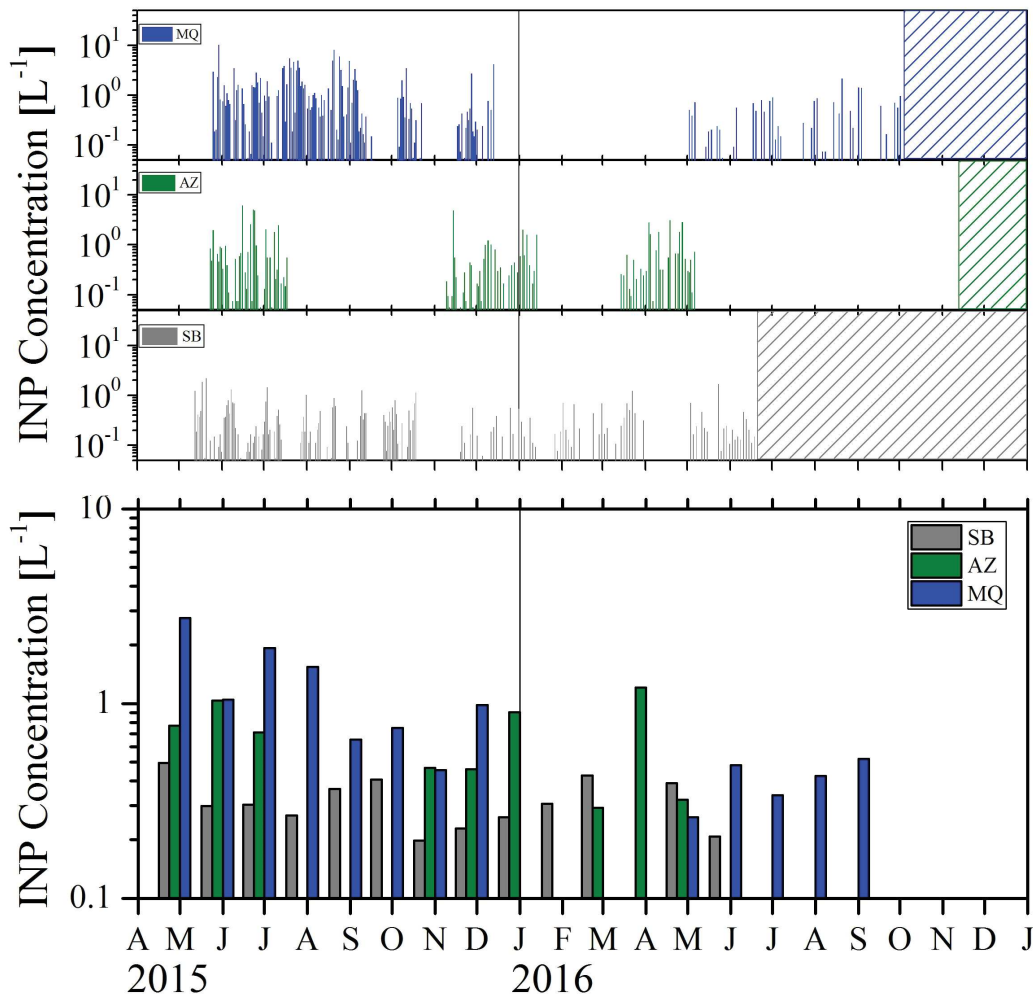


Abbildung 5.32: Zeitreihe der INP-Konzentrationen an den BACCHUS-Stationen bei -25°C und $101\% \text{RH}_W$. Oben: Einzelne Messungen, unten: Monatsmittel. Schraffierte Bereiche: noch keine Ergebnisse vorhanden.

Abbildung 5.33 zeigt die mittleren INP-Konzentrationen als Funktion der Eisübersättigung. In SB sind die mittleren INP-Konzentrationen im Vergleich zu den anderen Stationen durchweg um einen Faktor 2–4 niedriger. Dies spiegelt sich auch an der Anzahl aller einzelnen Messungen wider, die unterhalb des temperatur- und feuchte-spezifischen angenommenen Blindwerts liegen oder gar keine Eisaktivierung aufweisen (Tab. 5.6). Jedoch ist festzustellen, dass die absoluten Unterschiede zwischen den einzelnen Stationen unerwartet gering ausfallen. Auch die Abhängigkeit von der relativen Feuchte scheint untereinander vergleichbar zu sein.

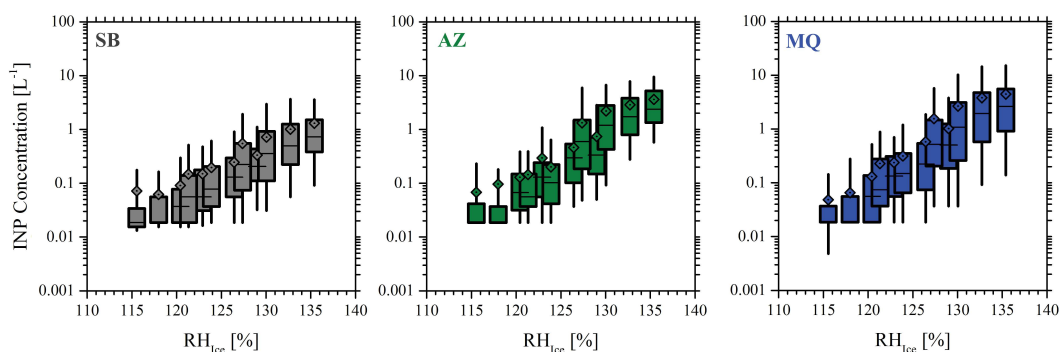


Abbildung 5.33: Mittlere INP-Konzentrationen an den BACCHUS-Stationen aus den Jahren 2015 und 2016. Die Boxen geben den Interquartil-Bereich an (25% bis 75%), die vertikalen Linien reichen von 5% bis 95%, horizontale Linie: Median, Raute: Mittelwert.

Tabelle 5.6: Anteil der Messwerte unterhalb des Blindwerts (BW).

	Anzahl Messungen	davon größer als BW	Anteil ohne Akti- vierung oder klei- ner als BW [%]
AZ	1767	1215	31
MQ	2780	1865	33
SB	3009	1829	39

5.4.1 Amazonas (AZ)

Wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben wurde, verändern sich die Aerosolparameter an der ATTO-Messstation im Verlaufe eines Jahres in beachtlichem Maße. In der Regenzeit sind die Konzentrationen über das gesamte Aerosolgrößenspektrum hinweg deutlich niedriger. In dieser Zeit kann jedoch episodisch Ferntransport von Saharastaub auftreten. In der Regenzeit liegen die Hintergrundkonzentrationen im Amazonasbecken nur bei einigen hundert Partikeln cm^{-3} . Damit gehört das Amazonasbecken zu den saubersten kontinentalen Regionen der Erde (Andreae, 2007; Martin u. a., 2010). Die Aerosolpopulation befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen dem Ökosystem, das Partikel produziert, und dem Wasserkreislauf, der sie durch Niederschlag wieder entfernt (Martin u. a., 2016). In der Trockenzeit hingegen erhöhen sich die Konzentrationen um etwa eine Größenordnung. Im Wesentlichen wird die Aerosolkonzentration nun durch Partikel aus Waldbränden bestimmt (Abb. 5.34).

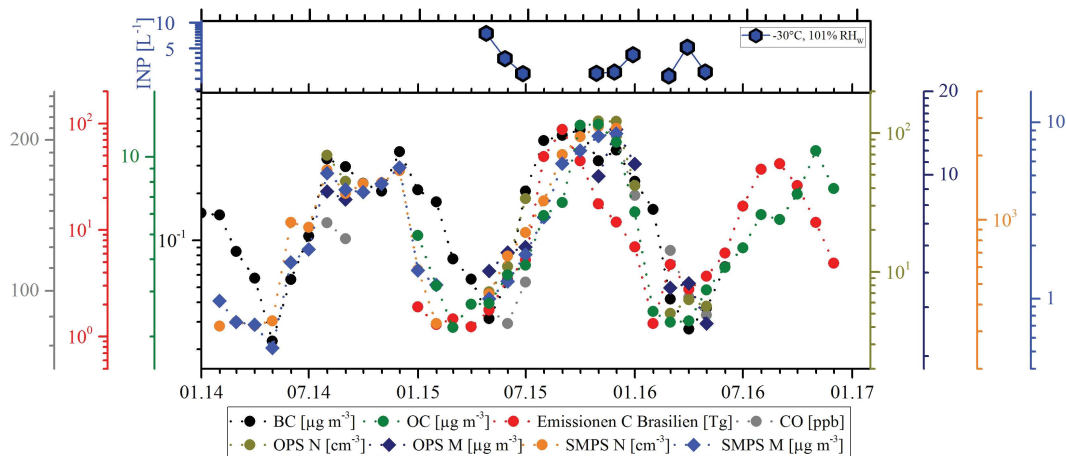


Abbildung 5.34: Monatsmittel von Aerosol- und Biomassenverbrennungs-Parametern zusammen mit INP-Konzentration. *Black carbon* (BC), Kohlenmonoxid (CO, 79 m), Anzahl- (N) und Massen (M)-Konzentration von OPS und SMPS vom ATTO Team (2017). *Organic carbon* (OC) aus Satellitenmessungen (Flächenmittel: 60–58° W, 1–3° S, GIOVANNI, 2017). Die Kohlenstoffemissionen (C) aus Feuern in Brasilien stammen von der GFED (2017).

Biomassenverbrennung herrscht in der Trockenzeit in allen Regionen des Amazonasbeckens vor, wobei die intensivsten Feuer in den südlichen und östlichen Enden des Amazonasregenwaldes brennen (Martin u. a., 2016). Die Region Manaus wird aber auch durch lokale Feueremissionen und die anthropogene Hintergrundverschmutzung des Beckens beeinflusst, sowie dadurch, dass sich die feuchte Deposition in der Trockenzeit im Vergleich zur Regenzeit erniedrigt (Martin u. a., 2016). In Abb. 5.34 sind die Konzentrationen von INP, Aerosol-Anzahl und -Masse aus OPS und SMPS zusammen mit für Biomassenverbrennung charakteristischen Parametern (*black carbon*, *organic carbon*, Kohlenstoffemissionen und Kohlenmonoxid) dargestellt. Die Monatsmittel der Aerosolparameter sind hochsignifikant positiv korreliert zu den Kenngrößen der Biomassenverbrennung (Tab. 5.7). Die Emissionen aus Waldbränden stammen aus Feuern in ganz Brasilien, entsprechend ist ein zeitlicher Versatz zu einigen anderen Parametern zu erkennen, der die mittlere Transportzeit der Kohlenstoffemissionen widerspiegelt.

Die INP-Konzentration (oberer Teil Abb. 5.34, Tab. 5.7) ist negativ mit den dargestellten Parametern korreliert, wenn auch nicht signifikant. Dies ist besonders bemerkenswert, da die Konzentration der großen Aerosolpartikel (OPS)



Tabelle 5.7: Korrelationskoeffizienten zwischen den Monatsmitteln von INP (-30°C , $101\% \text{ RH}_W$), Aerosolparametern (N, M) und Biomassenverbrennung (BC, OC, CO, C (-1 : Vormonat, -2 : zwei Monate zuvor)). Abkürzungen und Datenquellen: siehe Abb. 5.34. Blau: Signifikant auf 10%-Niveau, grün: Signifikant auf 5%-Niveau, magenta: Signifikant auf 1%-Niveau.

									\mathbf{M}_{SMPS}	$\mathbf{0,99}$
								\mathbf{N}_{SMPS}	$\mathbf{0,91}$	$\mathbf{0,93}$
							\mathbf{M}_{OPS}	$\mathbf{0,87}$	$\mathbf{1,00}$	$\mathbf{0,99}$
					\mathbf{CO}	$\mathbf{0,94}$	$\mathbf{0,87}$	$\mathbf{0,99}$	$\mathbf{0,83}$	$\mathbf{0,84}$
				\mathbf{C}_{-2}	$\mathbf{0,91}$	$\mathbf{0,91}$	$\mathbf{0,66}$	$\mathbf{0,83}$	$\mathbf{0,74}$	$\mathbf{0,70}$
			\mathbf{C}_{-1}		$\mathbf{0,87}$	$\mathbf{0,87}$	$\mathbf{0,63}$	$\mathbf{0,48}$	$\mathbf{0,43}$	
		\mathbf{C}			$\mathbf{0,94}$	$\mathbf{0,95}$	$\mathbf{0,74}$	$\mathbf{0,84}$	$\mathbf{0,94}$	$\mathbf{0,94}$
	\mathbf{OC}	$\mathbf{0,40}$	$\mathbf{0,80}$	$\mathbf{0,89}$	$\mathbf{0,95}$	$\mathbf{0,99}$	$\mathbf{0,84}$	$\mathbf{0,94}$	$\mathbf{0,94}$	$\mathbf{0,94}$
	\mathbf{BC}	$\mathbf{0,79}$	$\mathbf{0,79}$	$\mathbf{0,76}$	$\mathbf{0,53}$	$\mathbf{0,81}$	$\mathbf{0,89}$	$\mathbf{0,88}$	$\mathbf{0,80}$	$\mathbf{0,81}$
\mathbf{INP}	$-0,44$	$-0,38$	$-0,50$	$-0,32$	$-0,37$	$-0,40$	$-0,40$	$-0,24$	$-0,62$	$-0,57$

häufig zur Prognose von INP verwendet wird (z.B. DeMott u. a., 2010, 2015). Betrachtet man nun die Aktivierte Fraktion (AF), also das Verhältnis von INP zur Gesamtanzahl der Aerosolpartikel zwischen $0,3-10 \mu\text{m}$ (OPS), so lässt sich eine Saisonalität vermuten mit einem Minimum im November/Dezember und einem Maximum im April/Mai (Abb. 5.35). Die AF kann als ein Maß dafür verstanden werden, wie gut ein bestimmte Aerosolprobe als Eiskeim wirkt. Der Jahresgang der AF ist gegenläufig zu den Parametern der Biomassenverbrennung (siehe auch Tab. 5.8), was darauf hinweisen könnte, dass Aerosolpartikel aus ebensolchen Quellen geringe Eiskernungseigenschaften aufweisen. Der tatsächlicher Aussagegehalt dieses Befundes ist jedoch nur schwer abzuschätzen: Aufgrund des reziproken Zusammenhangs von AF und N, wird AF bei weitgehend gleichbleibender INP-Konzentration durch die große Variabilität von N (OPS) bestimmt. Die Feuer emittieren also relativ mehr N als INP. Bisher gibt es keine abschließenden Beurteilungen in der Literatur über die Eiskeimfähigkeit von Aerosolpartikeln aus Verbrennungsprozessen. Die INP-Konzentrationen, die mit Biomassenverbrennung in Verbindung gebracht werden, sind typischerweise sehr niedrig im Vergleich zu anderen bekannten eiskernenden Aerosolspezies. Dies gilt für sowohl Messungen im Labor (Levin u. a., 2016) als auch in der Atmosphäre (Twohy u. a., 2010). Es wird jedoch angenommen, dass Partikel aus der Biomassenverbrennung zu-

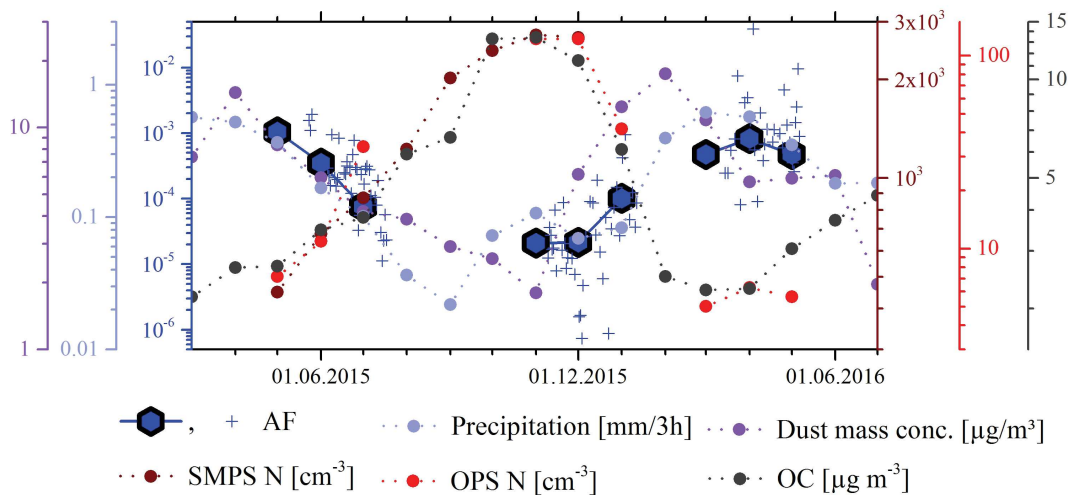


Abbildung 5.35: Saisonalität der Aktivierten Fraktion (AF, Hexagons: Monatsmittel, +: Einzelwerte, -30°C , $101\% \text{RH}_w$) im Vergleich zu Anzahlkonzentration von OPS (rot) und SMPS (braun), OC (grau), Niederschlagsrate (hellblau) und Staubmassenkonzentration (lila). Datenquellen wie in Abb. 5.34, Niederschlag und Staub von GIOVANNI (2017).

mindest in der Abwesenheit von Mineralstaub oder anderen INP-Quellen die INP-Konzentrationen auf regionaler Skala nahe der Quelle des Verbrennungsgebietes beeinflussen kann (Petters u. a., 2009; Twohy u. a., 2010; Prenni u. a., 2012; McCluskey u. a., 2014; Umo u. a., 2015; Levin u. a., 2016). Petters u. a. (2009) fanden in einem kontrollierten Experiment, bei dem 21 verschiedene Biomassenbrennstoffe aus den USA und Asien verbrannt wurden, dass 9 dieser Brennstoffe INP oberhalb des Detektionslimits ihrer CFDC (AF: 1:10000 bis 1:100) produzieren konnten (Kond./Imm. bei -30°C). Allerdings fanden sie, dass die INP-Konzentrationen im Rauch mit erhöhten Anteilen von *organic carbon* signifikant niedriger waren. Daraus schlussfolgern sie, dass eine OC-Beschichtung die Eisnukleationseigenschaft eines Partikeln unterdrücken könnte. Dies könnte möglicherweise zu dem gefundenen negativen Zusammenhang von Parametern der Biomassenverbrennung und AF beigetragen haben. Die OC-Satellitendaten zeigen den gleichen Jahresgang wie die anderen Verbrennungsparameter, was ein Hinweis darauf sein kann, dass die Partikel, die ATTO erreichen, einen gleichmäßigen Anteil an OC aufweisen.

Der vorgenannte Befund, dass im monatlichen Mittel zu Zeiten mit hoher Aerosolbelastung aus Biomassenverbrennung eine niedrige INP-Aktivierung



vorgefunden wurde, wird unterstützt durch die Modellrechnungen von Hamilton (2015) vom Ende des Kapitels 5.3 (vgl. Abb. 5.30), die nahelegen, dass zu großen Teilen jedes Monats keine ursprünglich natürlichen Bedingungen für die Messstelle im Amazonas vorliegen. Dies lässt die Vermutung zu, dass die heutige INP-Population im Amazonas sich wahrscheinlich seit der vor-industriellen Zeit verändert hat. Diese These wird durch Untersuchungen von M. Pöhlker u. a. (2017) weiter gestützt. Sie fanden für den Zeitraum von Februar 2014 bis Juli 2016 nur wenige Perioden von einigen Tagen am Stück, in denen von gänzlich ursprünglich natürlichen Bedingungen auszugehen war. Hierbei wurde eine Zeitperiode als vom Menschen unbeeinflusst gewertet, wenn die *black carbon* Konzentration unterhalb der Messauflösung waren. C. Pöhlker (2017, priv. Mitteilung), der die Gruppe der Aerosolmessungen an ATTO leitet, vermutet, dass zu vor-industriellen Zeiten in dieser Region des immerfeuchten Regenwaldes wenig Einfluss durch lokale Waldbrände vorgelegen haben sollte. Die heutigen Waldbrände in der umliegenden Region wären demnach größtenteils auf Eingriffe des Menschen zurückzuführen (Abrodung des Regenwaldes, Veränderung der Landoberfläche, etc.).

Neben dem negativen Zusammenhang von AF und den Parametern der Biomassenverbrennung lässt sich außerdem eine signifikante positive Korrelation zwischen AF und der Niederschlagsrate feststellen (Abb. 5.35, Tab. 5.8). Auch hier ist die Ursächlichkeit allerdings nicht zweifelsfrei auszumachen. Viel Niederschlag führt dazu, dass mehr Partikel durch feuchte Deposition entfernt werden können, wodurch die AF wiederum steigt. Darüber hinaus legen einige aktuelle Studien nahe, dass es einen Zusammenhang zwischen Niederschlag in Waldgebieten und dem Ansteigen von primären biologischen Partikeln besteht, welche wiederum als INP aktiv werden können (z.B. Huffman u. a., 2013). Die Prozesse, welche für die Freisetzung der biologischen Partikel verantwortlich sind, sind im Detail noch nicht entschlüsselt. Huffman u. a. (2013) stellten die These auf, dass a) durch mechanische Agitation des Regens Pilzsporen und Bakterien in die Luft getragen werden und/oder b) durch eine längere Phase von hoher Luftfeuchtigkeit und Blattfeuchte Mechanismen aktiviert werden, die Biopartikelemissionen anregen (Pilzsporen, Pollenfragmente). Derzeit liegen leider noch keine Messungen primärer biologischer Partikel an ATTO vor, um den potentiellen Zusammenhang von Niederschlag, PBAP und INP anhand



Tabelle 5.8: Korrelationskoeffizienten der Monatsmittel von AF mit der Aerosol optischen Dicke (AOT) bei 1020 nm (AERONET, Manaus, Artaxo, 2017); Feueranzahl, Kohlenstoff-Emissionen und verbrannte Fläche aus Bränden in Brasilien (letzteres nur 2016) (GFED, 2017); Niederschlagsrate vom ATTO Team (2017), BC, CO, Aerosolparameter von OPS und SMPS (letzteres nur 2015); OC, Staubmassenkonzentration und Niederschlagsrate (TRMM) aus Satellitendaten. Signifikanzfarbgebung, Abkürzungen und Datenquellen wie zuvor. Wenn nicht anders angegeben, entsprechen die Berechnungszeiträume den Zeiträumen der INP-Monatsmittel.

T [°C]	-20	-20	-20	-25	-25	-25	-25	-30	-30	-30	-30
RH _W [%]	97	99	101	95	97	99	101	95	97	99	101
RH _I [%]	117,99	120,42	122,90	121,33	123,89	126,44	129,00	127,37	130,05	132,73	135,40
AOT _{1020nm}	-0,99	-0,70	-0,70	-0,75	-0,79	-0,71	-0,66	-0,78	-0,74	-0,76	-0,75
BC	-0,93	-0,83	-0,81	-0,76	-0,87	-0,80	-0,77	-0,83	-0,81	-0,83	-0,82
OC	-0,95	-0,72	-0,71	-0,70	-0,75	-0,69	-0,66	-0,69	-0,66	-0,69	-0,68
CO	-0,82	-0,66	-0,71	-0,67	-0,70	-0,63	-0,67	-0,65	-0,65	-0,67	-0,67
Feuer #	-0,91	-0,67	-0,67	-0,66	-0,73	-0,68	-0,66	-0,70	-0,69	-0,70	-0,70
C	-0,83	-0,66	-0,68	-0,66	-0,74	-0,67	-0,68	-0,69	-0,69	-0,71	-0,71
Fläche	-0,80	-0,84	-0,67	-0,77	-0,87	-0,90	-0,90	-0,81	-0,82	-0,84	-0,85
N _{OPS}	-0,94	-0,72	-0,73	-0,68	-0,75	-0,69	-0,66	-0,71	-0,68	-0,70	-0,70
M _{OPS}	-0,89	-0,74	-0,70	-0,74	-0,75	-0,67	-0,63	-0,72	-0,67	-0,70	-0,68
N _{SMPS}	-1,00	-0,87	-0,78	-0,98	-0,77	-0,79	-0,83	-0,65	-0,65	-0,68	-0,69
M _{SMPS}	-1,00	-0,86	-0,78	-0,97	-0,72	-0,75	-0,80	-0,60	-0,60	-0,63	-0,64
Dust	0,84	0,17	0,06	0,02	0,26	0,17	0,06	0,23	0,24	0,24	0,22
Prec _{ATTO}	1,00	0,83	0,73	0,76	0,97	0,85	0,77	0,94	0,92	0,94	0,92
Prec _{TRMM}	0,91	0,89	0,73	0,81	0,87	0,86	0,70	0,88	0,76	0,79	0,75

der FRIDGE-Daten auch für die Messstelle im Detail zu untersuchen.

Die mittleren FRIDGE INP-Konzentrationen vergleichen sich insgesamt recht gut mit den bisher einzig anderen Messungen aus dem Amazonasgebiet von Prenni u. a. (2009b, Abb. 5.36). Die INP-Konzentrationen dieser Arbeit liegen eher am unteren Rand der Messungen von Prenni u. a. (2009b). Jedoch adressierten die CFDC-Messungen von Prenni u. a. (2009b) großteils den Modus des Immersionsgefrieren bzw. Kondensationsgefrieren, wodurch ein gewisser Unterschied zu den Konzentrationen von FRIDGE zu erwarten ist.

5.4.2 Martinique (MQ)

Im Kapitel 5.2.2 wurde der Jahresgang des Mineralstaubs, der vor allem in den Sommermonaten von der Sahara bis zu den karibischen Inseln transportiert werden kann, bereits andiskutiert (vgl. Abb. 5.10). Für die Staubkonzentration in Martinique lässt sich eine ähnliche Saisonalität beobachten, mit einem Staub-Maximum im Sommer und einem -Minimum im Winter (NH) (Abb. 5.37). In dieser Abbildung sind die stündlichen PM₁₀-Konzentrationen

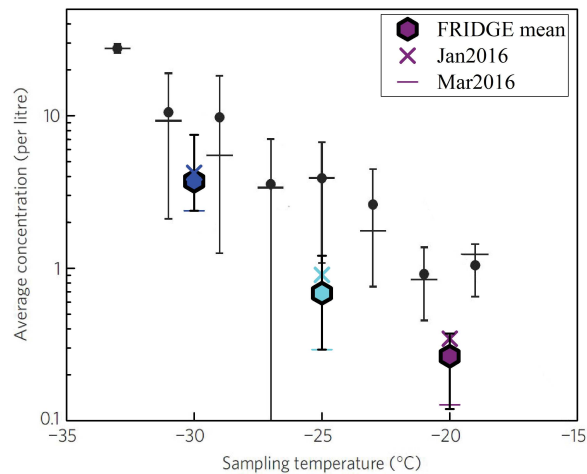


Abbildung 5.36: Vergleich der mittleren INP-Konzentrationen von FRIDGE (Hexagons) zu den Messungen von Prenni u. a. (2009b, aus Feb. 2008, Schwankungsbreite 1-Std.-Abweichung). Die Schwankungsbreite der FRIDGE-Messungen gibt die kleinsten bzw. größten Monatsmittel an. Grafik abgewandelt aus Prenni u. a. (2009b).

von vier Messstationen aus Martinique (Saint-Luce: im Süden, Saint-Pierre: im Norden, nahe des Observatoriums, Francois: Im Osten, Schoelcher: im Westen, nahe der Hauptstadt Fort-de-France) zusammen mit der Massenkonzentration des OPS (Annahme $\rho = 2 \text{ g cm}^{-3}$) dargestellt. Trotz teilweise großer Streuung stimmen die Messwerte der einzelnen Stationen insgesamt recht gut überein.

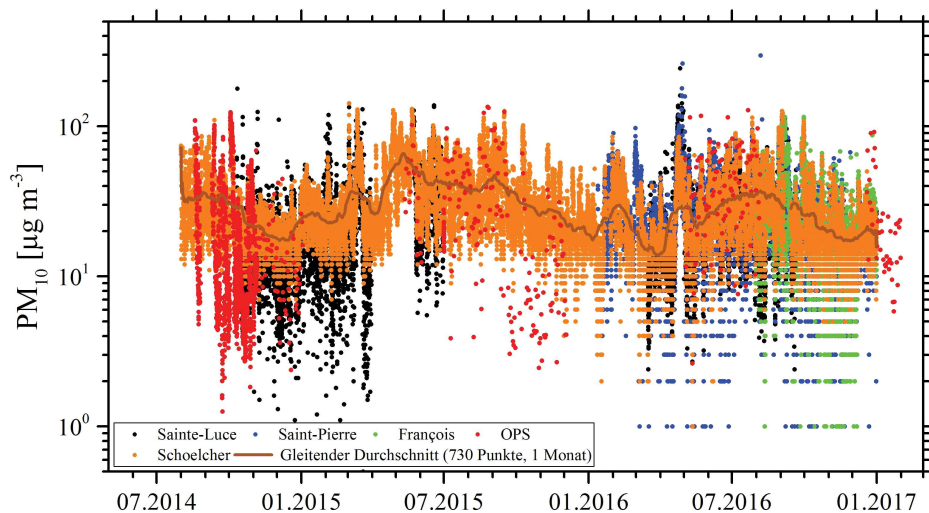


Abbildung 5.37: Stündliche PM₁₀-Konzentrationen von vier Luftqualitäts-Stationen von Madinair (2017) sowie vom OPS am Observatorium in MQ.



In Abb. 5.38 ist der zeitliche Verlauf der INP-Konzentrationen bei 101 % RH_W zusammen mit drei Kenngrößen für die Staubbelastung geplottet. Besonders auffällig ist, dass die INP-Konzentration im Jahr 2015 sehr gut dem Verlauf der Staubparameter folgt. Dies gilt für alle dargestellten Temperaturen. Entsprechend kann daraus geschlossen werden, dass der Mineralstaub (oder ein Bestandteil auf dessen Oberfläche) bereits ab Temperaturen von -20°C vermutlich die bestimmende Komponente der Eiskernung gewesen ist. Gegen Ende des Jahres musste der OPS in Reparatur gegeben werden, woraufhin die Probenahme bis Mai 2016 unterbrochen wurde. Die INP-Konzentrationen aus 2016 sind deutlich niedriger als noch im Jahr 2015. Betrachtet man den Verlauf der Monatsmittel der Aerosole $d > 0,5 \mu\text{m}$ des OPS oder die Aerosol optische Dicke aus Barbados im Vergleich zu den INP, so würde man Konzentrationen erwarten, die um einen Faktor 2–5 höher wären. Die PM_{10} -Konzentration zeigt hingegen keinen so deutlichen Unterschied und passt besser zu den gefundenen INP-Konzentrationen. Zum jetzigen Zeitpunkt kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die INP-Konzentrationen im Jahr 2016 möglicherweise fehlerbehaftet sind, ob der OPS vor der Reparatur möglicherweise durch einen schleichenden Fehler zu niedrige Messwerte produziert hat, oder ob es sich um einen tatsächlichen Effekt handelt. Eine Untersuchung des PEAC aus MQ steht zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit noch aus. Hierdurch könnte eventuell Aufschluss über diese Frage erhalten werden.

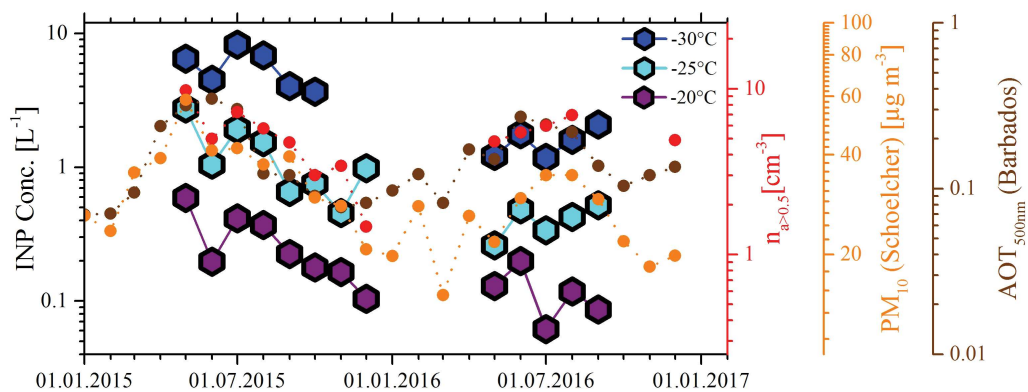


Abbildung 5.38: Monatsmittel der INP-Konzentrationen bei 101 % RH_W in MQ zusammen mit der OPS-Anzahlkonzentration von Aerosolpartikeln mit $d > 0,5 \mu\text{m}$ (rot), PM_{10} -Konzentration aus Schoelcher (orange, Madinair, 2017) und der Aerosol optischen Dicke bei 500 nm aus Barbados (braun, Prospero, 2017).



Tabelle 5.9 zeigt die Korrelationen von INP-Konzentration zu diversen Staubparametern auf Basis der Monatsmittel. Der obere Teil der Tabelle enthält die Korrelationen für die Messungen aus den Jahren 2015 und 2016. Der untere Teil hingegen gibt die Korrelationen ausschließlich aus 2015 wider. Auch in den Korrelationen wird die festgestellte Inkonsistenz der Zeitreihen von INP und Staubparametern sichtbar. Werden nur die Daten aus 2015 betrachtet erhöhen sich nahezu alle Korrelationskoeffizienten (mit Ausnahme von PM_{10} , das je nach Messbedingung in Fall 1 oder 2 höhere Korrelationen erzielt). Speziell die Korrelationen zwischen INP und OPS-Messwerten sind deutlich höher, wenn nur das Jahr 2015 betrachtet wird. Zudem ist auffällig, dass die Korrelationen innerhalb einer Messtemperatur mit zunehmender Feuchte ansteigen. Bei niedrigen RH finden sich oft negative oder nur schwach positive Korrelationskoeffizienten. Die höchste Korrelation wird zumeist bei 99 oder 101 % RH_W erzielt (Abb. 5.39). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die hier beprobten Mineralstaubpartikel nicht oder nur wenig im Depositionsmodus gefrieren, sondern vermehrt durch den Kondensationsgefriermodus aktivieren, der nahe oder über Wassersättigung in FRIDGE angesprochen wird. Möglicherweise ergibt sich der Effekt aber auch zu einem gewissen Teil dadurch, dass bei niedrigen RH weniger Proben signifikant über dem Rauschen des Blindwertes liegen.

Werden statt den Monatsmitteln die einzelnen täglichen Messwerte herangezogen, ändert sich der dargestellte Sachverhalt nicht wesentlich, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wird. Stattdessen soll hier mit Hilfe der zur Zeit der Probenahme gemessenen OPS-Konzentration $d > 0,5 \mu m$ aus der D15-Parametrisierung (mit $cf = 0.086$, vgl. Kapitel 4.3.2.1) die INP-Konzentration berechnet und mit den FRIDGE-Messdaten verglichen werden. Abbildung 5.40 stellt die nach der Parametrisierung vorhergesagten INP-Konzentrationen mit den Messwerten in einem Scatterplot gegenüber ($N = 391$, $R = 0,61$, deutlich unter 1%-Niveau signifikant). Es wurde vorerst davon abgesehen, zu überprüfen, welche Werte für die Konstanten cf , α , β , γ , δ für diese Daten die beste Übereinstimmung mit den FRIDGE-Messwerten erzielen würden. Trotzdem liegen in der dargestellten Form über 85 % der Datenpunkte innerhalb von einer Größenordnung der vorhergesagten INP-Konzentrationen. Ebenso wurde nicht im Detail untersucht, welche Effekte sich durch die beobachteten Unterschiede



Tabelle 5.9: Korrelationskoeffizienten von Monatsmitteln der INP-Konzentration mit AOT bei 500nm der AERONET Station in Barbados (Prospero, 2017) und Guadeloup (Molinie, 2017), Aerosolparameter von OPS: Gesamtanzahlkonzentration, Konzentration $d > 0,5 \mu\text{m}$, Oberflächenkonz. S, Massenkonz. M, PM_{10} -Konzentration aus Schoelcher (Madininair, 2017), Staubsäulendichte und Staubmassenkonzentration aus Satellitendaten (Flächenmittel ($60,60 - 61,43^\circ \text{W}$, $14,29 - 15,01^\circ \text{N}$)) (GIOVANNI, 2017). Signifikanzfarbgebung wie zuvor.

T [°C]	-20	-20	-20	-20	-25	-25	-25	-25	-30	-30	-30	-30
RH _W [%]	95	97	99	101	95	97	99	101	95	97	99	101
RH _I [%]	115,55	117,99	120,42	122,90	121,33	123,89	126,44	129,00	127,37	130,05	132,73	135,40
AOT _{G,500}	-0,08	-0,29	0,09	0,43	0,04	0,05	0,14	0,44	-0,23	-0,10	0,17	0,25
AOT _{B,500}	-0,12	-0,35	0,09	0,45	0,02	0,00	0,19	0,51	-0,10	0,03	0,31	0,39
N _{OPS,tot}	-0,36	0,05	0,36	0,56	0,12	0,08	0,47	0,37	0,17	0,40	0,40	0,33
N _{OPS,>0.5}	-0,26	-0,10	0,20	0,69	0,25	0,22	0,50	0,59	0,09	0,26	0,33	0,40
S _{OPS}	-0,37	0,17	0,19	0,40	0,11	0,04	0,29	0,25	-0,05	0,01	-0,03	-0,01
M _{OPS}	-0,38	0,27	0,16	0,28	0,07	-0,01	0,19	0,12	-0,10	-0,11	-0,19	-0,19
PM ₁₀	-0,19	-0,26	0,25	0,81	0,43	0,44	0,72	0,78	0,38	0,56	0,64	0,68
Dust _{column}	-0,08	-0,25	0,25	0,48	0,09	0,03	0,26	0,50	-0,01	0,12	0,38	0,46
Dust _{conc}	-0,31	-0,36	0,13	0,55	0,14	0,14	0,38	0,58	0,03	0,20	0,43	0,49
nur 2015												
AOT _{G,500}	-0,20	-0,36	0,13	0,61	0,04	0,03	0,30	0,67	-0,41	-0,27	0,26	0,42
AOT _{B,500}	-0,24	-0,40	0,01	0,45	-0,05	-0,06	0,17	0,55	-0,41	-0,36	0,14	0,31
N _{OPS,tot}	-0,36	0,06	0,47	0,72	0,15	0,09	0,63	0,51	0,06	0,42	0,48	0,30
N _{OPS,>0.5}	-0,25	-0,10	0,37	0,97	0,31	0,24	0,76	0,87	0,11	0,42	0,65	0,71
S _{OPS}	-0,36	0,14	0,56	0,92	0,33	0,17	0,82	0,76	0,32	0,69	0,77	0,71
M _{OPS}	-0,38	0,24	0,60	0,89	0,38	0,17	0,85	0,73	0,44	0,78	0,77	0,68
PM ₁₀	-0,45	-0,15	0,25	0,88	0,23	0,29	0,70	0,79	0,00	0,18	0,37	0,43
Dust _{column}	-0,23	-0,21	0,26	0,54	0,00	-0,06	0,30	0,59	-0,33	-0,23	0,29	0,45
Dust _{conc}	-0,40	-0,26	0,18	0,64	0,05	0,09	0,41	0,65	-0,35	-0,27	0,18	0,31

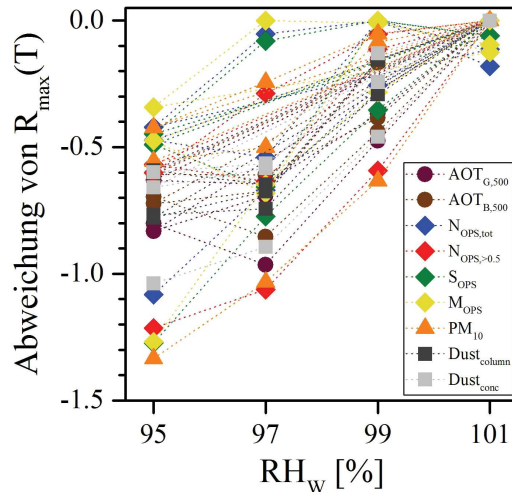


Abbildung 5.39: Abweichung der Korrelationskoeffizienten R aus Tab. 5.9 von dem höchstem Korrelationskoeffizienten R_{max} innerhalb einer Messtemperatur abhängig von RH_W für Messungen aus dem Jahr 2015.



in den Jahren 2015 und 2016 ergeben. Es kann jedoch eindeutig erkannt werden, dass speziell bei -25 °C und -30 °C die Messwerte aus 2016 (schwarze Füllung) nahezu ausschließlich unterhalb der Winkelhalbierenden liegen. Entsprechend werden hier systematisch höhere INP-Konzentrationen durch die Aerosolmessung vorhergesagt, als sie tatsächlich gemessen wurden. Ähnlich zu den in Kapitel 4 dargestellten Ergebnissen sind die FRIDGE INP-Konzentrationen insgesamt betrachtet um etwa eine Größenordnung niedriger, als sie durch die originale Immersionsparameterisierung von DeMott u. a. (2015) vorhergesagt worden wären. Potentielle Gründe werden in Kapitel 4.3.2.1 aufgelistet.

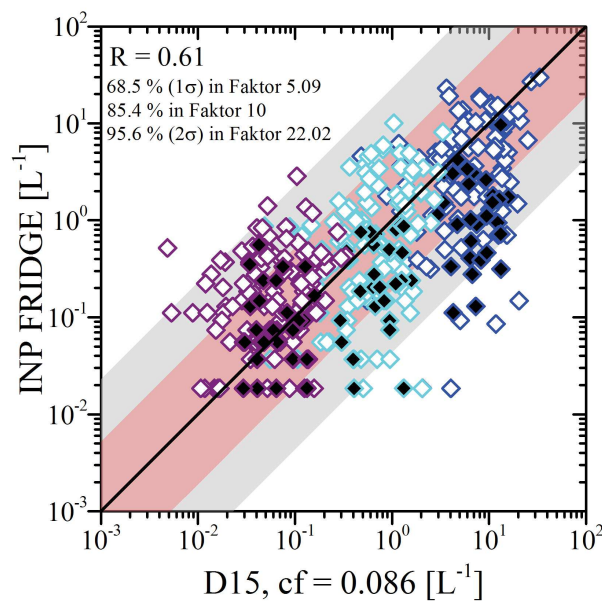


Abbildung 5.40: Scatterplot der von FRIDGE bei $101\% \text{ RH}_W$ und -20 °C (lila), -25 °C (cyan) und -30 °C (blau) gemessenen INP-Konzentration gegen die Vorhersage der D15-Parametrisierung mit $cf = 0,086$. Weiße Füllung: Messwerte aus 2015, schwarze Füllung: 2016. Die Konfidenzintervalle von 1σ und 2σ sind durch ein rotes bzw. graues Band um die 1:1 Gerade angegeben.

Abbildung 5.41 zeigt die FRIDGE INP-Konzentrationen aus MQ zusammen mit Messungen der Colorado State University in der Karibik aus der Flugzeugkampagne ICE-T (grün: Immersions-Filtermessungen (zumeist MBL, tw. Boden), blau: CFDC-Messungen von DeMott (2015, pers. Mitteilung)). Auch hier liegen die langzeitlichen Mittelwerte von FRIDGE eher im unteren Bereich der vergleichenden Konzentrationen. Jedoch kann von einer zufriedenstellenden Übereinstimmung gesprochen werden. Neben den Messdaten aus dieser



Arbeit (Hexagons) sind auch ausgewählte re-analyisierte FRIDGE-Daten aus einer karibischen Staubschicht (rot) von Danielczok (2012) dargestellt.

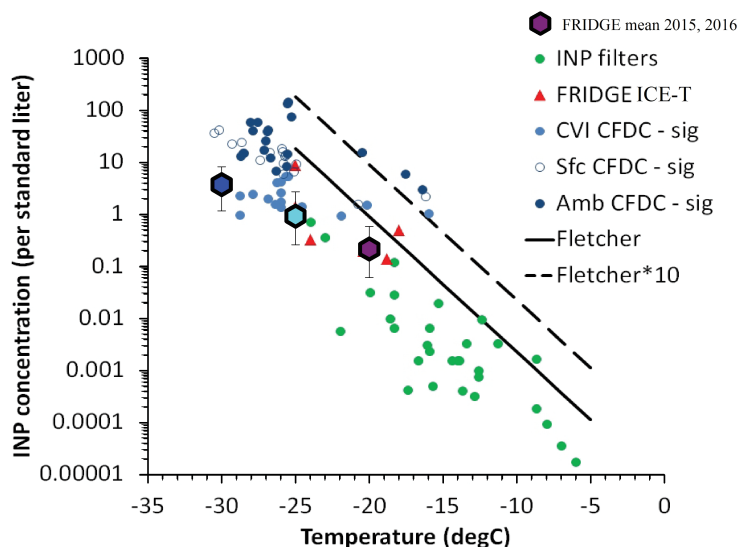


Abbildung 5.41: Vergleich von INP-Konzentrationen aus MQ (Schwankungsbreite: kleinstes bzw. größtes Monatsmittel) mit Messungen aus ICE-T (re-analyisierten FRIDGE-Daten in der Staubschicht (rot), Immersions-Filtermessungen (grün) und CFDC-Messungen (blau)), abgewandelt nach DeMott (2015, pers. Mitteilung).

Auch wenn die Frage, warum die INP-Konzentrationen aus 2016 deutlich niedriger sind als 2015, noch nicht abschließend geklärt werden konnte, lassen die Ergebnisse aus den Messungen aus MQ die These zu, dass die INP-Population dort vermutlich maßgeblich durch natürliche Prozesse gesteuert wird. Natürlich ist aber nicht auszuschließen, dass der Ferntransport von Mineralstaub durch komplexe Wechselwirkungen auch durch anthropogene Eingriffe beeinflusst werden kann (z.B. Klimaänderungen oder Änderungen der Landoberfläche). Prospero (2014) fand z.B. einen Zusammenhang zwischen den langjährigen Staubkonzentrationen in Barbados mit der Niederschlagsmenge in der Sahel-Zone (vgl. Abb. 5.10). Würde die Sahel-Zone also durch menschliche Eingriffe in Form des Klimawandels in Zukunft trockener, so würde man demnach erhöhte Menge an Mineralstaub-Ferntransport erwarten.



5.4.3 Spitzbergen (SB)

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den hier gezeigten Analysen lediglich um vorläufige Ergebnisse handelt. Insbesondere für die Messstation SB liegen zum Zeitpunkt des Erstellens dieser Arbeit leider nur in sehr begrenztem Maß Stützdaten zu Aerosolparametern o.Ä. vor, weil diese sich im Besitz der Universität Stockholm und des Norwegischen Polarforschungsinstituts befindlichen Daten noch nicht zur Verfügung stehen. Speziell die Frage, wie sich die anthropogene Beeinflussung aus Industrieregionen durch den *arctic haze* mit ansteigenden Konzentrationen von beispielsweise BC oder Aerosolmasse im Winter/Frühling auf die INP-Konzentration auswirkt, kann derzeit nicht beantwortet werden, da die entsprechenden Daten derzeit noch fehlen. Im Sommer hingegen findet sich das Maximum der Aerosolanzahlkonzentration in der Arktis durch einen Anstieg der Partikel im Nukleations- bzw. Aitkenmode. Trotzdem steigt die Aerosol-Konzentration selbst hier im Mittel nicht über einige Hundert Partikel cm^{-3} .

Die mittleren INP-Konzentrationen bei -20°C und -25°C und $101\% \text{ RH}_W$ schwanken zwischen etwa $0,05 - 0,5 \text{ L}^{-1}$ (Abb. 5.42). Bei Proben von typischerweise 100 L^{-1} Luft sind somit im besten Fall nur einige 10 Eiskristalle in einer Messungen vorzufinden gewesen. Speziell bei -20°C und/oder niedrigeren RH waren die INP-Counts oft am Rande (oder unter) der Nachweisgrenze. Ein Jahresgang der INP-Konzentration scheint zumindest für diese beiden höheren Temperaturen nicht auszumachen zu sein (Abb. 5.42). Aufgrund von Schwierigkeiten im Reinigungsverfahren konnten Proben aus SB leider zwischen 11/2015 und 02/2016 nicht bei -30°C ausgewertet werden, entsprechend findet sich eine Lücke in der Zeitreihe der INP-Konzentration. Dies erschwert es, mehr als begründete Vermutungen über die bestimmenden Faktoren der INP-Konzentrationen zu äußern. Wie in Abb. 5.42 erkennbar ist, kann ein Zusammenhang zwischen INP-Konzentration und der Seesalz-Konzentration vermutet werden (-30°C : $R = 0,71$). Der Zusammenhang wird allerdings nicht mehr signifikant, wenn der Wert eines einzelnen Ausreißers im März 2016 aus der Korrelationsberechnung entfernt wird ($R = 0,47$). Zudem ist die gezeigte Zeitreihe der Seesalz-Konzentration ein Produkt aus Satellitenbeobachtungen und wird direkt aus der Windgeschwindigkeit an der Meeresoberfläche abgelei-



tet. Entsprechend könnte ein potentiell bestehender Zusammenhang lediglich durch einen weiteren Parameter bestimmt sein, der abhängig von der Windgeschwindigkeit ist.

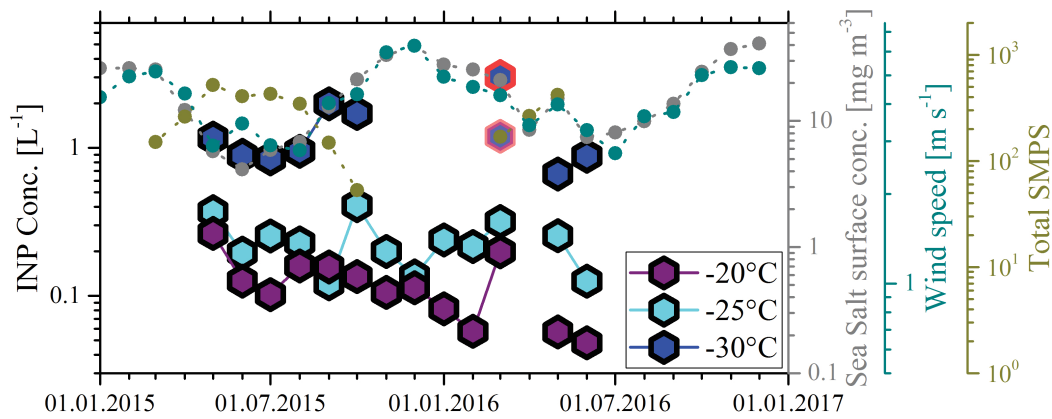


Abbildung 5.42: Monatsmittel der INP-Konzentration bei 101% RH_W in SB, zusammen mit Windgeschwindigkeit und Seesalzkonzentration aus Satellitenmessung (Flächenmittel (8,61–27,77° O, 75,62–81,77° N (GIOVANNI, 2017) und SMPS-Konzentration des Grubebadet Observatorium in Ny-Alesund (Mazzola, 2017). Der rot umrandete Datenpunkt zeigt das Monatsmittel im März 2016 (inkl. Ausreißer), der zugehörige teilweise transparente Datenpunkt zeigt den Mittelwert ohne Ausreißer an.

Betrachtet man die AF (hier normiert mit der SMPS-Konzentration), so ergibt sich ein ähnliches Bild (Abb. 5.43). Mit den genannten Unsicherheiten kann zumindest vermutet werden, dass Seesalz oder eventuell eine biologische Komponente des SSA, welche in Folge des *bubble bursting* vom Wind in die Atmosphäre eingetragen wird, einen wichtigen Anteil der eisaktiven Aerosolpartikel in SB ausmachen kann. Diese These würde zu Beobachtungen von Weinbruch u. a. (2012) passen, die in Elektronenmikroskopanalysen aus Proben vom Zeppelinobservatorium herausfanden, dass der Großteil der für INP vermeintlich relevanten Partikel mit Durchmessern größer 500 nm aus Seesalz oder gealtertem Seesalz besteht (vgl. Abb. 5.21). Ebenso vermutet Bigg (1996), dass die eiskleierenden Aerosole, die er in einer Schiffsfahrt durch die Arktis messen konnte, ihren Ursprung aus dem Ozean haben. Er fand einen Zusammenhang zwischen der INP-Konzentration und der Zeit, die die Luftmasse über dem Ozean verbracht hat.

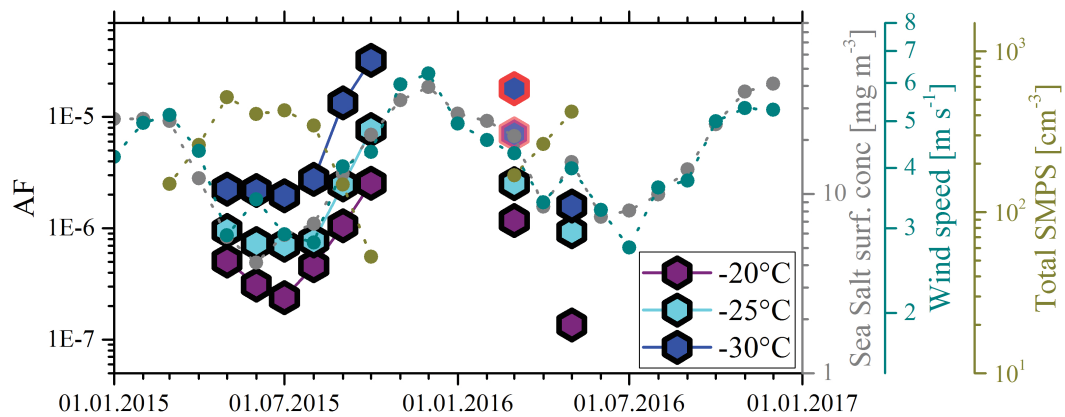


Abbildung 5.43: Monatsmittel der AF bei 101 % RH_W in SB. Vergleiche Bildunterschrift der vorherigen Abbildung 5.42.

Tabelle 5.10 zeigt die Korrelationen zwischen der AF und SMPS-Konzentration, Windgeschwindigkeit und Seesalz. Der darin enthaltene negative Zusammenhang zwischen SMPS-Konzentration und INP lässt vermuten, dass Partikel mit kleinen Durchmessern nicht wesentlich zur Bildung von Eiskristallen beitragen. Natürlich gelten hier die gleichen Einschränkungen zur Aussagekraft wie sie schon für die Ergebnisse an AZ aufgeführt wurden.

Die Messungen aus SB zeigten im Vergleich zu den anderen beiden Messstationen merklich niedrigere INP-Konzentrationen. Die mittleren INP-Konzentration liegen jedoch immer noch innerhalb einer Größenordnung. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus zahlreichen INP-Messungen, die nahe legen, dass die INP-Population in der Arktis niedriger ist als zum Beispiel in den mittleren Breiten (z.B. Prenni u. a., 2007). Die hohen Breiten sind deutlich weniger vom Staubbügel beeinflusst, der durch die großen Wüsten der Erde erzeugt wird. Außerdem gibt es praktisch keine terrestrische Biomasse, die Primär- und Sekundärpartikel generiert.

Aufgrund der Vielzahl der Studien, deren Messdaten aus Kampagnen stammen, die an vielen unterschiedlichen Orten in der Arktis, zu unterschiedlichen Jahreszeiten, mit unterschiedlichen Messverfahren und bei unterschiedlichen Aktivierungsbedingungen gemessen wurden (siehe Tab. 5.2), lässt sich ein konkreter Vergleich mit der Literatur nur schwer durchführen, da die berichteten INP-Konzentrationen sich über viele Größenordnungen erstrecken. Rogers u. a.



Tabelle 5.10: Korrelationskoeffizienten von Monatsmitteln INP-Konzentration mit SMPS-Konzentration (Mazzola, 2017), Wingschwindigkeit, Seesalzkonzentration und Säulendichte aus Satellitendaten (GIOVANNI, 2017). Signifikanzfarbgebung wie zuvor.

T [°C]	-20	-20	-20	-20	-25	-25	-25	-25	-30	-30	-30	-30
RH _W [%]	95	97	99	101	95	97	99	101	95	97	99	101
RH _I [%]	115,55	117,99	120,42	122,90	121,33	123,89	126,44	129,00	127,37	130,05	132,73	135,40
N _{SMPS,tot}	-0,86	-0,93	-0,84	-0,87	-0,77	-0,76	-0,71	-0,82	-0,75	-0,76	-0,84	-0,92
N _{SMPS,10nm}	-0,78	-0,88	-0,78	-0,79	-0,81	-0,83	-0,62	-0,70	-0,68	-0,66	-0,75	-0,84
N _{SMPS,50nm}	-0,96	-0,96	-0,86	-0,84	-0,78	-0,76	-0,70	-0,81	-0,74	-0,73	-0,80	-0,87
N _{SMPS,100nm}	-0,85	-0,73	-0,76	-0,85	-0,41	-0,43	-0,71	-0,80	-0,67	-0,75	-0,79	-0,80
Wind	0,88	0,91	0,79	0,64	0,71	0,72	0,54	0,65	0,61	0,57	0,65	0,74
Seesalz _{column}	0,99	0,97	0,84	0,74	0,92	0,94	0,66	0,71	0,77	0,68	0,74	0,82
Seesalz _{conc}	0,97	0,99	0,89	0,74	0,81	0,84	0,67	0,74	0,76	0,69	0,76	0,83
ohne Ausreißer												
N _{SMPS,tot}	-0,86	-0,93	-0,84	-0,87	-0,77	-0,76	-0,71	-0,82	-0,75	-0,76	-0,79	-0,84
N _{SMPS,10nm}	-0,78	-0,88	-0,80	-0,79	-0,81	-0,83	-0,62	-0,71	-0,70	-0,66	-0,68	-0,70
N _{SMPS,50nm}	-0,96	-0,96	-0,87	-0,84	-0,78	-0,76	-0,70	-0,81	-0,75	-0,73	-0,76	-0,79
N _{SMPS,100nm}	-0,85	-0,73	-0,74	-0,85	-0,41	-0,43	-0,71	-0,80	-0,66	-0,75	-0,82	-0,87
Wind	0,88	0,91	0,80	0,64	0,71	0,72	0,54	0,65	0,62	0,57	0,58	0,62
Seesalz _{column}	0,99	0,97	0,87	0,74	0,92	0,94	0,66	0,71	0,80	0,68	0,64	0,61
Seesalz _{conc}	0,97	0,99	0,89	0,74	0,81	0,84	0,67	0,74	0,76	0,69	0,76	0,83

(2001) beobachteten z.B. in einer Kampagne allein INP-Konzentrationen, die über fünf Größenordnungen variierten. Anhand der mittleren INP-Konzentrationen beurteilt, scheinen die hier gezeigten Messungen jedoch in einem realistischen Bereich zu liegen (vgl. Tab. 5.2).

5.5 Schlussfolgerungen

Wie bereits erwähnt verbieten sich zu diesem Zeitpunkt abschließende Schlussfolgerungen über die Ergebnisse der Messungen der Stationen des BACCHUS-FRIDGE-Messnetzes. Erstens wurden noch nicht alle gesammelten Proben analysiert oder vollständig auf Richtigkeit der Messungen bzw. INP-Counts überprüft. Zweitens liegen noch nicht alle Stützdaten vor.

Die INP-Messdaten aus dieser Arbeit sind von besonderem Wert, da es sich um mehrere Jahreszeiten umfassende Messungen aus klimarelevanten und vermeintlich natürlichen Regionen der Erde handelt. Entsprechend sollte die Auswertung der Ergebnisse unbedingt im Detail fortgeführt werden. Zusätzlich sollte eine trajektorienbasierte Analyse der Luftmassenherkunft zu den Messzeitpunkten hergestellt werden. Über die Kopplung von FRIDGE und ESEM können leider keine Informationen über die chemische Zusammensetzung und



Morphologie der INP an den drei Stationen gemacht werden. An den Stellen des Substrates, an denen FRIDGE Eiswachstum beobachtete, findet ESEM meist mehrere Partikel in unmittelbarer Umgebung vor. Deshalb können das eisaktivierende Partikel und seine Zusammensetzung nicht eindeutig bestimmt werden.

Die vorläufigen Ergebnisse aus AZ zeigten einen Jahresgang der AF, welcher gegenläufig zu Aerosolparametern und Messgrößen der Biomassenverbrennung verläuft. In der Regenzeit wurde entsprechend ein höherer Anteil an eisaktiven (möglichweise biologischen) Aerosolen gefunden als in der Trockenzeit, die maßgeblich durch Partikel aus Feuern bestimmt ist. Die Messreihe aus MQ zeigte speziell für das Jahr 2015 eine gute Übereinstimmung zu Parametern, die mit dem aus der Sahara transportiertem Mineralstaub in Verbindung stehen. Nach einer Unterbrechung der Messungen wurden im Jahr 2016 signifikant niedrigere INP-Konzentrationen festgestellt, wofür derzeit noch keine plausible Erklärung gefunden werden konnte. Die SB-Messdaten zeigten insgesamt die niedrigsten Konzentrationen der drei Stationen. Ein möglicher Zusammenhang zwischen den INP-Konzentrationen und Seesalz wurde diskutiert.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die gezeigten Ergebnisse und andiskutierten Schlussfolgerungen auf Messungen beruhen, die lediglich das Depositions- und/oder Kondensationsgefrieren abdecken. Es können keine Aussagen über INP getroffen werden, die im Immersiongefriermodus oder auch im Kontaktgefrieren aktiv sein können, welche nach dem aktuellen Stand der Forschung global betrachtet für die Bildung von Mischphasenwolken vermeintlich deutlich relevanter sind.

Im Vergleich zu (meist kampagnenbasierten) Datensätzen aus der Literatur konnte trotzdem insgesamt eine gute Übereinstimmung erzielt werden, auch wenn die FRIDGE-Konzentrationen tendenziell am unteren Rand der vergleichenden Messungen liegen.



6

Fazit





6.1 Fazit

In dieser Arbeit wurden zunächst die Terminologie und die wesentlichen Prozesse des Forschungsgebietes der Eiskristallnukleation eingeführt. Die Relevanz von INP für Wolkenbildung, Niederschlagsprozesse, Strahlungshaushalt und Klima wurde dabei gesondert hervorgehoben. Anschließend wurde der aktuelle Forschungsstand zusammengefasst. Dabei wurde auf weiterhin ungeklärte Fragestellungen eingegangen und im Speziellen Schwierigkeiten experimenteller Methoden dargestellt.

Die FIN-02 Laborkampagne stellte diesbezüglich einen wichtigen Schritt für die Community dar. Während dem Workshop wurden die Eiskristallnukleationseigenschaften von drei natürlichen Mineralstäuben, zwei Staubkomponenten und einem biologischen Material von insgesamt 21 verschiedenen INP-Zählern (inklusive FRIDGE) an der AIDA Wolkenkammer vergleichend gemessen. Die Ergebnisse zeigten, dass, wenn die Aerosol-Präparierung und -Größenverteilung einheitlich vorgegeben wird, eine recht gute Übereinstimmung zwischen den einzelnen Instrumenten erzielt werden kann.

Das FRIDGE-Messverfahren, das die Grundlage dieser Arbeit darstellt, musste im Rahmen dieser Dissertation neu evaluiert werden. In den ersten 5 Jahren nach der Entwicklung von FRIDGE im Jahr 2008, bewirkte ein zu sensitiv eingestellter optischer Zählalgorithmus, der bereits leichte Helligkeitsänderungen von hygroskopisch anwachsenden Wassertröpfchen fälschlicherweise als Eiskristalle einstufte, dass die vermeintlichen INP-Konzentrationen deutlich überschätzt wurden. Die seit der Re-Evaluierung durchgeführten Messungen mit FRIDGE lieferten hingegen stets vertrauenswürdige Ergebnisse. Dies gilt sowohl für labor-generierte Testaerosole (z.B. FIN-02: Überblick von DeMott u. a. (2017, in Vorbereitung), Blindvergleich in Vorbereitung: Hoose u. a. (vor. 2017); Illit NX: Hiranuma u. a. (2015a)), als auch für Feldmessungen von natürlichem atmosphärischem Aerosol (z.B. FIN03: Storm Peak, USA (Überblickspaper in Vorbereitung: Brooks u. a. (vor. 2018)); Schiffsemissionen: Göteborg, Schweden (Thomson u. a., 2017); Staubepisode am TO (Schrod u. a., 2016); UAS-Messungen in Zypern (Schrod u. a., 2017); Langzeitmessungen an BACCHUS-Stationen). Jedoch wurde gefunden, dass FRIDGE im Vergleich zu beispielsweise CFDC-Messungen oft niedrigere INP-Konzentrationen erzielt,



teilweise um eine Größenordnung. Dies erklärt sich sicherlich zum Teil durch die Tatsache, dass die Vakuumdiffusionkammer FRIDGE im Gegensatz zu zum Beispiel CFDCs Eiskeime lediglich im Depositions- und Kondensationsmodus anspricht. Nichtsdestotrotz zeigten die Ergebnisse der BACCHUS-Stationen AZ bzw. MQ eine gute Übereinstimmung zu CFDC-Messungen von Prenni u. a. (2009a) bzw. DeMott (2015).

Auch die allerersten INP-Messungen an Bord eines UAS zeigten Eiskeimkonzentrationen, die sehr gut mit der Vorhersage der D15-Parametrisierung (DeMott u. a., 2015) korreliert waren, wenn auch um eine Größenordnung niedriger. Außerdem waren die an Bord des UAS gemessenen INP-Konzentrationen in den Höhen, in denen Mineralstaub aus der Sahara transportiert wurde, im Vergleich zum Boden im Mittel um einen Faktor 10 erhöht. Dieser Befund hebt die Wichtigkeit von luftgestützten Messungen in der Atmosphäre hervor, welche vermutlich die Situation in der Nähe der tatsächlichen Wolkenbildung besser abbilden können. Auch aufgrund praktischer Gesichtspunkte (leichte kommerzielle Verfügbarkeit, hohe Flexibilität, leichte Dimensionen,...) sollten UAS-basierte Messungen für die INP-Community als Alternative zu „regulären“ Wissenschaftsflugzeugen in Betracht gezogen werden.

Des Weiteren wurde diskutiert, warum es wichtig ist, den vorindustriellen Zustand der Atmosphäre zu erforschen und welchen Einfluss diesbezüglich wolkenaktive Aerosole auf die Unsicherheiten heutiger Klimaprognosen haben. In diesem Zusammenhang wurde die Wichtigkeit von Messungen in Regionen hervorgehoben, die auch heute noch als natürlich und unverändert zur vorindustriellen Zeit gelten. Jedoch zeigen Modellsimulationen (Hamilton u. a., 2014), dass solche Regionen auf einem verschmutzten Planeten nur noch schwer zu finden sind, besonders auf den Kontinenten. Die langzeitlichen INP-Messungen aus dieser Arbeit sind entsprechend als besonders wertvoll zu betrachten, da sie an Messorten durchgeführt worden sind, die zu größeren Teilen eines Jahres wenig anthropogenen Einflüssen unterworfen sind (zumindest für INP-relevante Aerosolgrößenklassen). Die vorläufigen Ergebnisse lieferte erste Erkenntnisse, die unbedingt näher untersucht werden sollten. So zeigte der anthropogene Eingriff an der Messstelle AZ im brasilianischen Regenwald in Form von verstärkten Partikelemissionen aus Waldbränden keine Erhöhung der INP-Konzentrationen. Die INP-Konzentrationen in der Karibik (MQ) schei-



nen ebenso von natürlichen Prozessen - dem Ferntransport von Mineralstaub aus der Sahara - getrieben zu werden. Die vorläufige Interpretation der INP-Messungen aus der arktischen Messstation SB lässt hingegen noch keine definitiven Aussagen über die bestimmenden Faktoren der Eiskernbildung oder den anthropogenen Einfluss des arktischen Dunstes auf die INP-Konzentration zu.

Nach den Dissertationen von Klein (2010), der das FRIDGE-Verfahren aufgebaut hat, und Danielczok (2015), die Fehler in der Interpretation der optischen Auswertung des Messverfahren (in Zusammenarbeit mit den Tätigkeiten im Rahmen dieser Arbeit) korrigieren konnte, sowie FRIDGE um dem Immersionsgefriermodus erweiterte, können die Ergebnisse dieser Dissertation als ein weiterer wichtiger Schritt für die Eiskernforschung in Frankfurt angesehen werden. Es konnte gezeigt werden, dass FRIDGE im Rahmen der allgemein hohen Unsicherheit in der experimentellen Eiskernforschung vertrauenswürdige, mit der Literatur und mit unabhängigen Messverfahren vergleichbare Ergebnisse erzielt. FRIDGE hat sich als Messinstrument bewährt, mit dem aktuelle, wissenschaftlich interessante und atmosphärisch relevante Fragestellungen untersucht werden können.





6.2 Conclusions

After the terminology and essential processes in atmospheric ice nucleation were introduced in the beginning of this thesis, the importance of INP for cloud formation, precipitation, radiation budget and climate system has been highlighted. Then, the current state of research was summed up. A special emphasis was laid on unresolved questions in the field and challenges of experimental methods.

In this regard, the FIN-02 laboratory campaign can be seen as a major step forward for the IN community. The ice nucleation activity of three natural dusts, two dust components, and one biological material were measured by 21 different INP-counters (including FRIDGE) during the intercomparison workshop. A reasonably good agreement between the various instruments could be achieved, because aerosol preparation and size distribution were handled uniformly for all groups.

It was necessary to re-evaluate FRIDGE, the experimental method of this work, during this dissertation. During the first 5 years of operation since the development of FRIDGE in 2008 oversensitive optical settings caused a vast overestimation of INP concentrations. Very little changes in brightness associated with the hygroscopic growth of water droplets were mistakenly attributed to the formation of ice crystals. Since the re-evaluation of the FRIDGE method the measurements produced reasonable results. This is true both for the measurements of laboratory-generated test aerosols (e.g. FIN-02: overview paper by DeMott u. a. (2017, in preparation), blind comparison in preparation: Hoose u. a. (presumably 2017); Illit NX: Hiranuma u. a. (2015a)) and for field measurements of natural atmospheric aerosol (e.g. FIN03: Storm Peak, USA (overview in preparation: Brooks u. a. (presumably 2018)); ship exhaust emissions: Gothenburg, Sweden (Thomson u. a., 2017); dust episode at TO (Schrod u. a., 2016); UAS measurements at Cyprus (Schrod u. a., 2017); long-time measurements of BACCHUS stations). However, when compared to CFDC measurements for example, FRIDGE seems to produce „too“ low INP concentrations, sometimes as much as one order of magnitude. Albeit, different techniques are often hard to compare directly; e.g. FRIDGE only addresses INP that are active in the deposition and condensation nucleation. Nonetheless, the results



from the BACCHUS stations AZ and MQ show a good agreement to CFDC measurements from Prenni u. a. (2009a) and DeMott (2015), respectively.

Likewise, the first INP measurements ever operated on board of an UAS showed ice nucleus concentrations that were well correlated to the prediction by the D15 parameterization (DeMott u. a., 2015), but were one order of magnitude lower. Moreover, the UAS-based INP concentrations at altitudes, where mineral dust was transported from the Sahara, were found to be on average one order of magnitude higher than the ground INP concentration. This finding emphasizes the importance of airborne measurements in the atmosphere, which probably better represent the situation near the actual level of cloud formation. The INP community should consider UAS based measurements as an alternative to „regular“ science aircraft missions simply by practical reasoning (easy commercial availability, high flexibility, light dimensions,...).

Furthermore, arguments have been given to why it is important to investigate the pre-industrial condition of the atmosphere, and how cloud active pre-industrial aerosols influence the uncertainties in the climate predictions of today. In this regard, the importance of measurements in pristine regions needs to be highlighted. However, model simulations show that such regions are hard to find on a polluted planet, especially on the continents (Hamilton u. a., 2014). Accordingly, the long-time INP measurements of this thesis can be assessed as particularly valuable, since they have been made at locations that have little anthropogenic influence throughout most of the year (at least for particles with diameters that are likely relevant for INPs). The preliminary results gave first insights, which should be examined in more detail. For example the anthropogenic impact due to high particle emissions from biomass burning showed no increase in the INP concentration at the AZ site in the Brazilian rainforest. The INP concentration in the Caribbean (MQ) seemed to be driven by natural processes as well, namely the long-range transport of Saharan mineral dust. However, at this time the preliminary state of results from the Arctic site (SB) does not allow to draw any conclusions about the factors that control the INP concentration and a potential effect of the anthropogenic arctic haze.



The results of this dissertation can be seen as another vital step forward for the ice nucleation research in Frankfurt. It follows the PhD-thesis of Klein (2010), who introduced the FRIDGE method, and Danielczok (2015), who (in collaboration with the present work) was able to correct an error in the optical interpretation of the image analysis step and expanded FRIDGE to immersion freezing (as a cold stage). Given the relatively high uncertainty in experimental ice nucleation, FRIDGE now produces reasonable results that compare well to other methods and to literature. FRIDGE has proven to be an instrument suitable for studying scientifically and atmospherically relevant topics of interest.



Literaturverzeichnis

[ACIA 2005] ACIA: Future Climate Change: Modeling and Scenarios for the Arctic. In: *Arctic Climate Impact Assessment - Scientific Report*. Cambridge, Vereinigtes Königreich : Cambridge University Press, 2005, Kapitel 4, S. 99–150. – ACIA - Arctic Climate Impact Assessment, Lead Author Kap. 4: Kattsov, Vladimir M. und Källen, Erland

[Andreae u. a. 2015] ANDREAЕ, M. O. ; ACEVEDO, O. C. ; ARAÛJO, A. ; ARTAXO, P. ; BARBOSA, C. G. G. ; BARBOSA, H. M. J. ; BRITO, J. ; CARBONE, S. ; CHI, X. ; CINTRA, B. B. L. ; SILVA, N. F. ; DIAS, N. L. ; DIAS-JÚNIOR, C. Q. ; DITAS, F. ; DITZ, R. ; GODOI, A. F. L. ; GODOI, R. H. M. ; HEIMANN, M. ; HOFFMANN, T. ; KESSELMEIER, J. ; KÖNEMANN, T. ; KRÜGER, M. L. ; LAVRIC, J. V. ; MANZI, A. O. ; LOPES, A. P. ; MARTINS, D. L. ; MIKHAILOV, E. F. ; MORAN-ZULOAGA, D. ; NELSON, B. W. ; NÖLSCHER, A. C. ; SANTOS NOGUEIRA, D. ; PIEDADE, M. T. F. ; PÖHLKER, C. ; PÖSCHL, U. ; QUESADA, C. A. ; RIZZO, L. V. ; RO, C.-U. ; RUCKTESCHLER, N. ; SÁ, L. D. A. ; OLIVEIRA SÁ, M. de ; SALES, C. B. ; SANTOS, R. M. N. ; SATURNO, J. ; SCHÖNGART, J. ; SÖRGEL, M. ; SOUZA, C. M. ; SOUZA, R. A. F. ; SU, H. ; TARGHETTA, N. ; TÓTA, J. ; TREBS, I. ; TRUMBORE, S. ; EIJCK, A. van ; WALTER, D. ; WANG, Z. ; WEBER, B. ; WILLIAMS, J. ; WINDERLICH, J. ; WITTMANN, F. ; WOLFF, S. ; SERRANO, A. M. n.: The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015), Nr. 18, S. 10723–10776. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-10723-2015>. – DOI 10.5194/acp-15-10723-2015

[Andreae 2007] ANDREAЕ, Meinrat O.: Aerosols Before Pollution. In: *Science*



- 315 (2007), Nr. 5808, S. 50–51. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1136529>. – DOI 10.1126/science.1136529
- [Andreae u. a. 2005] ANDREAЕ, Meinrat O. ; JONES, Chris D. ; COX, Peter M.: Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. In: *Nature* 435 (2005), Nr. 7046, S. 1187–1190. <http://dx.doi.org/10.1038/nature03671>. – DOI 10.1038/nature03671
- [Artaxo 2017] ARTAXO, Paulo: *Manaus AERONET data owner*. 2017. – persönliche Mitteilung
- [Atkinson u. a. 2013] ATKINSON, James D. ; MURRAY, Benjamin J. ; WOODHOUSE, Matthew T. ; WHALE, Thomas F. ; BAUSTIAN, Kelly J. ; CARSLAW, Kenneth S. ; DOBBIE, Steven ; O’SULLIVAN, Daniel ; MALKIN, Tamsin L.: The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds. In: *Nature* 498 (2013), Nr. 7454, S. 355–358. <http://dx.doi.org/10.1038/nature12278>. – DOI 10.1038/nature12278
- [Atkinson, BACCHUS 2017] ATKINSON, BACCHUS: *Map of available INP concentration data in the BACCHUS database*. <http://www.bacchus-env.eu/in/news.php>, 2017. – Aufgerufen: 22.03.2017
- [ATTO Team 2017] Christopher Pöhlker, Reiner Ditz, Jorge Saturno, Florian Ditas und Daniel Moran, persönliche Mitteilung
- [Beine u. a. 1996] BEINE, Harald J. ; ENGARDT, Magnuz ; JAFFE, Daniel A. ; HOV, Oystein ; KIM, Holmen. ; STORDAL, Frode: Measurements of NO_x and aerosol particles at the Ny-Alesund Zeppelin mountain station on Svalbard: Influence of regional and local pollution sources. In: *Atmospheric Environment* 30 (1996), Nr. 7, S. 1067–1079. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00410-6](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310(95)00410-6). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00410-6](http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310(95)00410-6)
- [Ben-Ami u. a. 2010] BEN-AMI, Y. ; KOREN, I. ; RUDICH, Y. ; ARTAXO, P. ; MARTIN, S. T. ; ANDREAЕ, M. O.: Transport of North African dust from the Bod̃ depression to the Amazon Basin: a case study. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), Nr. 16, S. 7533–7544. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-10-7533-2010>



- [//dx.doi.org/10.5194/acp-10-7533-2010](http://dx.doi.org/10.5194/acp-10-7533-2010). – DOI 10.5194/acp-10-7533-2010
- [Bengoubou-Valerius u. a. 2008] BENGOUBOU-VALERIUS, Mendy ; BAZIN, Sara ; BERTIL, Didier ; BEAUDUCEL, François ; BOSSON, Alexis: CDSA: A New Seismological Data Center for the French Lesser Antilles. In: *Seismological Research Letters* 79 (2008), Nr. 1, S. 90–102. <http://dx.doi.org/10.1785/gssr1.79.1.90>. – DOI 10.1785/gssr1.79.1.90
- [Bergeron 1933] BERGERON, T.: *On the physics of clouds and precipitation*. Proc. 5th Assembly UGGI, Lissabon, 1933
- [Berrie u. a. 2009] *Kapitel* Introduction. In: BERRIE, L. A. ; LOHMANN, U. ; YUTER, S.: *Aerosol Pollution Impact on Precipitation: A Scientific Review*. Springer Netherlands, 2009, S. 1–12
- [Bigg 1996] BIGG, E. K.: Ice forming nuclei in the high Arctic. In: *Tellus B* 48 (1996), Nr. 2, S. 223–233. <http://dx.doi.org/10.1034/j.1600-0889.1996.t01-1-00007.x>. – DOI 10.1034/j.1600-0889.1996.t01-1-00007.x
- [Boe u. a. 2009] BOE, Julien ; HALL, Alex ; QU, Xin: September sea-ice cover in the Arctic Ocean projected to vanish by 2100. In: *Nature Geoscience* 2 (2009), Nr. 5, S. 341–343. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo467>. – DOI 10.1038/ngeo467
- [Bony u. Dufresne 2005] BONY, Sandrine ; DUFRESNE, Jean-Louis: Marine boundary layer clouds at the heart of tropical cloud feedback uncertainties in climate models. In: *Geophysical Research Letters* 32 (2005), Nr. 20, S. L20806–1–4. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GL023851>. – DOI 10.1029/2005GL023851
- [Borys 1983] BORYS, R. D.: *The Effects of Long-Range Transport of Air Pollutants on Arctic Cloud-Active Aerosol*, Colorado State University, Diss., 1983
- [Borys 1989] BORYS, Randolph D.: Studies of ice nucleation by Arctic aerosol on AGASP-II. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 9 (1989), Nr. 1, S. 169–185. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00052831>. – DOI 10.1007/BF00052831



[Boucher u. a. 2013] BOUCHER, O. ; RANDALL, D. ; ARTAXO, P. ; BREHER-
TON, C. ; FEINGOLD, P. G. F. G. Forster ; KERMINEN, V.-M. ; KONDO, Y.
; LIAO, H. ; LOHMANN, U. ; RASCH, P. ; SATHEESH, S.K. ; SHERWOOD, S. ;
STEVENS, B. ; ZHANG, X.Y.: Clouds and Aerosols. Version: 2013. [http://
dx.doi.org/10.1017/CB09781107415324.016](http://dx.doi.org/10.1017/CB09781107415324.016). In: STOCKER, T.F. (Hrsg.)
; QIN, D. (Hrsg.) ; PLATTNER, G.-K. (Hrsg.) ; TIGNOR, M. (Hrsg.) ; ALLEN,
S.K. (Hrsg.) ; BOSCHUNG, J. (Hrsg.) ; NAUELS, A. (Hrsg.) ; XIA, Y. (Hrsg.) ;
BEX, V. (Hrsg.) ; MIDGLEY, P.M. (Hrsg.): *Climate Change 2013: The Physi-
cal Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment
Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, Ver-
einigtes Königreich und New York, NY, USA : Cambridge University Press,
2013. – DOI 10.1017/CBO9781107415324.016., Kapitel 7, S. 571–658

[Bruno Kelly 2015] BRUNO KELLY: *Fotographie der ATTO Türme*. [http://
www.pbs.org/newshour/rundown/photo-essay/](http://www.pbs.org/newshour/rundown/photo-essay/), 2015. – Aufgerufen:
09.03.2017

[Bundke u. a. 2008] BUNDKE, U. ; NILLIUS, B. ; JAENICKE, R. ; WETTER,
T. ; KLEIN, H. ; BINGEMER, H.: The fast Ice Nucleus chamber FINCH.
In: *Atmospheric Research* 90 (2008), Nr. 2–4, S. 180–186. [http://dx.
doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.02.008](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.02.008). – DOI
<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.02.008>

[Carslaw u. a. 2013] CARSLAW, K. S. ; LEE, L. A. ; REDDINGTON, C. L. ;
PRINGLE, A. K. J. and R. K. J. and Rap ; FORSTER, P. M. ; MANN, G. W. ;
SPRACKLEN, D. V. ; WOODHOUSE, M. T. ; REGAYRE, L. A. ; PIERCE, J. R.:
Large contribution of natural aerosols to uncertainty in indirect forcing.
In: *Nature* 503 (2013), Nr. 7474, S. 69–71. [http://dx.doi.org/10.1038/
nature12674](http://dx.doi.org/10.1038/nature12674). – DOI 10.1038/nature12674

[Conen u. a. 2011] CONEN, F. ; MORRIS, C. E. ; LEIFELD, J. ; YAKUTIN,
M. V. ; ALEWELL, C.: Biological residues define the ice nucleation properties
of soil dust. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011), Nr. 18,
S. 9643–9648. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-11-9643-2011>. – DOI
10.5194/acp-11-9643-2011



- [Conen u. a. 2016] CONEN, Franz ; STOPELLI, Emiliano ; ZIMMERMANN, Lukas: Clues that decaying leaves enrich Arctic air with ice nucleating particles. In: *Atmospheric Environment* 129 (2016), S. 91–94. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.027>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.027>
- [Cziczo u. a. 2004] CZICZO, D. J. ; MURPHY, D. M. ; HUDSON, P. K. ; THOMSON, D. S.: Single particle measurements of the chemical composition of cirrus ice residue during CRYSTAL-FACE. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109 (2004), Nr. D4, S. D04201 1–13. <http://dx.doi.org/10.1029/2003JD004032>. – DOI 10.1029/2003JD004032
- [Danielczok 2012] DANIELCZOK, Anja: *Flugzeuggestützte Messungen der Eiskeimkonzentration*, Goethe-Universität Frankfurt, Diplomarbeit, 2012
- [Danielczok 2015] DANIELCZOK, Anja: *Reevaluierung und Erweiterung des Messverfahrens FRIDGE zur Bestimmung von Depositions-, Kondensations- und Immersionsgefrierkernen*, Goethe-Universität Frankfurt, Dissertation, 2015
- [Davidson u. a. 2012] DAVIDSON, Eric A. ; ARAUJO, Alessandro C. ; ARTAXO, Paulo ; BALCH, Jennifer K. ; BROWN, I. F. ; C. BUSTAMANTE, Mercedes M. ; COE, Michael T. ; DEFRIES, Ruth S. ; KELLER, Michael ; LONGO, Marcos ; MUNGER, J. W. ; SCHROEDER, Wilfrid ; SOARES-FILHO, Britaldo S. ; SOUZA, Carlos M. ; WOFYSY, Steven C.: The Amazon basin in transition. In: *Nature* 481 (2012), Nr. 7381, S. 321–328. <http://dx.doi.org/10.1038/nature10717>. – DOI 10.1038/nature10717
- [Delany u. a. 1967] DELANY, A.C. ; DELANY, Audrey C. ; PARKIN, D.W. ; GRIFFIN, J.J. ; GOLDBERG, E.D. ; REIMANN, B.E.F.: Airborne dust collected at Barbados. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31 (1967), Nr. 5, S. 885–909. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(67\)80037-1](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(67)80037-1). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(67\)80037-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(67)80037-1)
- [DeMott u. a. 2003a] DEMOTT, P. J. ; CZICZO, D. J. ; PRENNI, A. J. ; MURPHY, D. M. ; KREIDENWEIS, S. M. ; THOMSON, D. S. ; BORYS, R. ; ROGERS, D. C.: Measurements of the concentration and composition of nuclei



for cirrus formation. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 100 (2003), Nr. 25, S. 14655–14660. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.2532677100>. – DOI 10.1073/pnas.2532677100

[DeMott u. a. 2016] 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. ; MARTINEZ, M. D. ; 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. ; FRANC, G. D.: Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 113 (2016), Nr. 21, S. 5797–5803. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1514034112>. – DOI 10.1073/pnas.1514034112

[DeMott u. a. 2010] DEMOTT, P. J. ; PRENNI, A. J. ; LIU, X. ; KREIDENWEIS, S. M. ; PETTERS, M. D. ; TWOHY, C. H. ; RICHARDSON, M. S. ; EIDHAMMER, T. ; ROGERS, D. C.: Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (2010), Nr. 25, S. 11217–11222. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0910818107>. – DOI 10.1073/pnas.0910818107

[DeMott u. a. 2015] DEMOTT, P. J. ; PRENNI, A. J. ; McMEEKING, G. R. ; SULLIVAN, R. C. ; PETTERS, M. D. ; TOBO, Y. ; NIEMAND, M. ; MÖHLER, O. ; SNIDER, J. R. ; WANG, Z. ; KREIDENWEIS, S. M.: Integrating laboratory and field data to quantify the immersion freezing ice nucleation activity of mineral dust particles. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015), Nr. 1, S. 393–409. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-393-2015>. – DOI 10.5194/acp-15-393-2015

[DeMott 2015] persönliche Mitteilung

[DeMott u. a. 2017] DEMOTT, Paul J. ; MÖHLER, Ottmar ; CZICZO, Daniel J. ; HIRANUMA, Naruki ; PETTERS, Markus D. ; TEILNEHMER DER FIN-02 KAMPAGNE: Overview of results from the Fifth International Workshop on



- Ice Nucleation part 2 (FIN-02): Laboratory intercomparisons of ice nucleation measurements. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* (2017). – in Vorbereitung
- [DeMott u. a. 2003b] DEMOTT, Paul J. ; SASSEN, Kenneth ; POELLOT, Michael R. ; BAUMGARDNER, Darrel ; ROGERS, David C. ; BROOKS, Sarah D. ; PRENNI, Anthony J. ; KREIDENWEIS, Sonia M.: African dust aerosols as atmospheric ice nuclei. In: *Geophysical Research Letters* 30 (2003), Nr. 14, S. 1732 ASC 1–4. <http://dx.doi.org/10.1029/2003GL017410>. – DOI 10.1029/2003GL017410
- [Eleftheriadis u. a. 2009] ELEFTHERIADIS, K. ; VRATOLIS, S. ; NYEKI, S.: Aerosol black carbon in the European Arctic: Measurements at Zeppelin station, Ny-Alesund, Svalbard from 1998–2007. In: *Geophysical Research Letters* 36 (2009), Nr. 2, S. L02809 1–5. <http://dx.doi.org/10.1029/2008GL035741>. – DOI 10.1029/2008GL035741
- [Europäische Union 2017] EUROPÄISCHE UNION: *FP7 Faktenblatt*. https://ec.europa.eu/research/participants/portal/doc/call/fp7/common/30034-fp7-factsheets_de.pdf, 2017. – Aufgerufen: 09.03.2017
- [Findeisen 1938] FINDEISEN, W.: Die kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung. In: *Meteor. Z.* 55 (1938), S. 121–131
- [Fisher u. Heiken 1982] FISHER, Richard V. ; HEIKEN, Grant: Mt. Pelee, martinique: may 8 and 20, 1902, pyroclastic flows and surges. In: *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 13 (1982), Nr. 3, S. 339–371. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0377-0273\(82\)90056-7](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0377-0273(82)90056-7). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0377-0273\(82\)90056-7](http://dx.doi.org/10.1016/0377-0273(82)90056-7)
- [Flyger u. a. 1973] FLYGER, H. ; HANSEN, K. ; MEGAW, W. J. ; COX, L. C.: The Background Level of the Summer Tropospheric Aerosol Over Greenland and the North Atlantic Ocean. In: *Journal of Applied Meteorology* 12 (1973), Nr. 1, S. 161–174. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450\(1973\)012<0161:TBLOTS>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450(1973)012<0161:TBLOTS>2.0.CO;2). – DOI 10.1175/1520-0450(1973)012<0161:TBLOTS>2.0.CO;2



- [Formenti u. a. 2001] FORMENTI, P. ; ANDREAE, M. O. ; LANGE, L. ; ROBERTS, G. ; CAFMEYER, J. ; RAJTA, I. ; MAENHAUT, W. ; HOLBEN, B. N. ; ARTAXO, P. ; LELIEVELD, J.: Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA) - Cooperative LBA Regional Experiment (CLAIRE) in March 1998. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106 (2001), Nr. D14, S. 14919–14934. <http://dx.doi.org/10.1029/2000JD900827>. – DOI 10.1029/2000JD900827
- [Gantt u. Meskhidze 2013] GANTT, B. ; MESKHIDZE, N.: The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol: a review. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), Nr. 8, S. 3979–3996. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-3979-2013>. – DOI 10.5194/acp-13-3979-2013
- [GFED 2017] GFED: *Global Fire Emissions Database*. <http://www.globalfiredata.org/index.html>, 2017. – Aufgerufen: 21.04.2017
- [GIOVANNI 2017] GIOVANNI: *Geospatial Interactive Online Visualization ANd aNalysis Infrastructure*. <https://giovanni.gsfc.nasa.gov/giovanni/>, 2017. – Aufgerufen: 04.05.2017
- [google maps 2017] Aufgerufen: 13.03.2017
- [Hamilton 2015] persönliche Mitteilung
- [Hamilton u. a. 2014] HAMILTON, Douglas S. ; LEE, Lindsay A. ; PRINGLE, Kirsty J. ; REDDINGTON, Carly L. ; SPRACKLEN, Dominick V. ; CARSLAW, Kenneth S.: Occurrence of pristine aerosol environments on a polluted planet. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111 (2014), Nr. 52, S. 18466–18471. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1415440111>. – DOI 10.1073/pnas.1415440111
- [Hiranuma u. a. 2015a] 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. ; YAMASHITA, K.: A comprehensive laboratory study on the immersion freezing behavior of illite NX particles: a comparison of 17 ice nucleation measurement techniques. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015), Nr. 5, S. 2489–2518. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-2489-2015>. – DOI 10.5194/acp-15-2489-2015
- [Hiranuma u. a. 2013] HIRANUMA, N. ; BROOKS, S. D. ; MOFFET, R. C. ; GLEN, A. ; LASKIN, A. ; GILLES, M. K. ; LIU, P. ; MACDONALD, A. M. ; STRAPP, J. W. ; MCFARQUHAR, G. M.: Chemical characterization of individual particles and residuals of cloud droplets and ice crystals collected on board research aircraft in the ISDAC 2008 study. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118 (2013), Nr. 12, S. 6564–6579. <http://dx.doi.org/10.1002/jgrd.50484>. – DOI 10.1002/jgrd.50484
- [Hiranuma u. a. 2015b] HIRANUMA, N. ; MÖHLER, O. ; YAMASHITA, K. ; TAJIRI, T. ; SAITO, A. ; KISELEV, A. ; HOFFMANN, N. ; HOOSE, C. ; JANTSCH, E. ; KOOP, T. ; MURAKAMI, M.: Ice nucleation by cellulose and its potential contribution to ice formation in clouds. In: *Nature Geoscience* 8 (2015), Nr. 4, S. 273–277. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo2374>. – DOI 10.1038/ngeo2374
- [Hoorn u. a. 2010] HOORN, C. ; WESSELINGH, F. P. ; STEEGE, H. ter ; BERMUDEZ, M. A. ; MORA, A. ; SEVINK, J. ; SANMARTÍN, I. ; SANCHEZ-MESEGUER, A. ; ANDERSON, C. L. ; FIGUEIREDO, J. P. ; JARAMILLO, C. ; RIFF, D. ; NEGRI, F. R. ; HOOGHIEMSTRA, H. ; LUNDBERG, J. ; STADLER, T. ; SÄRKINEN, T. ; ANTONELLI, A.: Amazonia Through Time: Andean Uplift, Climate Change, Landscape Evolution, and Biodiversity. In: *Science* 330 (2010), Nr. 6006, S. 927–931. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1194585>. – DOI 10.1126/science.1194585
- [Hoose u. a. 2010] HOOSE, C. ; KRISTJANSSON, J. E. ; BURROWS, S. M.: How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale?



In: *Environmental Research Letters* 5 (2010), Nr. 2, 024009 1–8. <http://stacks.iop.org/1748-9326/5/i=2/a=024009>

[Hoose u. Möhler 2012] HOOSE, C. ; MÖHLER, O.: Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), Nr. 20, S. 9817–9854. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-9817-2012>. – DOI 10.5194/acp-12-9817-2012

[Huffman u. a. 2013] HUFFMAN, J. A. ; PRENNI, A. J. ; DEMOTT, P. J. ; PÖHLKER, C. ; MASON, R. H. ; ROBINSON, N. H. ; FRÖHLICH-NOWOISKY, J. ; TOBO, Y. ; DESPRÉS, V. R. ; GARCIA, E. ; GOCHIS, D. J. ; HARRIS, E. ; MÜLLER-GERMANN, I. ; RUZENE, C. ; SCHMER, B. ; SINHA, B. ; DAY, D. A. ; ANDREAE, M. O. ; JIMENEZ, J. L. ; GALLAGHER, M. ; KREIDENWEIS, S. M. ; BERTRAM, A. K. ; PÖSCHL, U.: High concentrations of biological aerosol particles and ice nuclei during and after rain. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), Nr. 13, S. 6151–6164. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-6151-2013>. – DOI 10.5194/acp-13-6151-2013

[Inoue u. a. 2006] INOUE, Jun ; LIU, Jiping ; PINTO, James O. ; CURRY, Judith A.: Intercomparison of Arctic Regional Climate Models: Modeling Clouds and Radiation for SHEBA in May 1998. In: *Journal of Climate* 19 (2006), Nr. 17, S. 4167–4178. <http://dx.doi.org/10.1175/JCLI3854.1>. – DOI 10.1175/JCLI3854.1

[IPCC 2014] IPCC: *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, Genf, Schweiz, 2014. – Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.), 151 pp

[Isono 1955] ISONO, K.: On ice-crystal nuclei and other substances found in snow crystals. In: *Journal of Meteorology* 12 (1955), Nr. 5, S. 456–462. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469\(1955\)012<0456:OICNAO>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469(1955)012<0456:OICNAO>2.0.CO;2). – DOI 10.1175/1520-0469(1955)012<0456:OICNAO>2.0.CO;2

[Isono u. a. 1971] ISONO, Kenji ; KOMABAYASI, Makoto ; TAKEDA, Takao ;



- TANAKA, Toyoaki ; IWAI, Kunimoto ; FUJIWARA, Miyuki: Concentration and nature of ice nuclei in rim of the North Pacific Ocean. In: *Tellus* 23 (1971), Nr. 1, S. 40–59. <http://dx.doi.org/10.3402/tellusa.v23i1.10292>. – DOI 10.3402/tellusa.v23i1.10292
- [Jayaweera u. Flanagan 1982] JAYAWEERA, Kolf ; FLANAGAN, Patrick: Investigations on biogenic ice nuclei in the Arctic atmosphere. In: *Geophysical Research Letters* 9 (1982), Nr. 1, S. 94–97. <http://dx.doi.org/10.1029/GL009i001p00094>. – DOI 10.1029/GL009i001p00094
- [Jensen u. a. 2004] JENSEN, Eric ; STARR, David ; TOON, Owen B.: Mission investigates tropical cirrus clouds. In: *Eos, Transactions American Geophysical Union* 85 (2004), Nr. 5, S. 45–50. <http://dx.doi.org/10.1029/2004E0050002>. – DOI 10.1029/2004E0050002
- [Jesswein 2016] JESSWEIN, Markus: *Reduktion des Partikel-Hintergrundes von Eiskeimsubstraten: Vergleich von Reinigungsmethoden für Silizium-Wafer*, Goethe-Universität Frankfurt, Bachelorarbeit, 2016
- [King u. a. 2013] KING, M. D. ; PLATNICK, S. ; MENZEL, W. P. ; ACKERMAN, S. A. ; HUBANKS, P. A.: Spatial and Temporal Distribution of Clouds Observed by MODIS Onboard the Terra and Aqua Satellites. In: *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 51 (2013), Nr. 7, S. 3826–3852. <http://dx.doi.org/10.1109/TGRS.2012.2227333>. – DOI 10.1109/TGRS.2012.2227333
- [Kiselev u. a. 2017] KISELEV, Alexei ; BACHMANN, Felix ; PEDEVILLA, Philipp ; COX, Stephen J. ; MICHAELIDES, Angelos ; GERTHSEN, Dagmar ; LEISNER, Thomas: Active sites in heterogeneous ice nucleation—the example of K-rich feldspars. In: *Science* 355 (2017), Nr. 6323, S. 367–371. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aai8034>. – DOI 10.1126/science.aai8034
- [Klein 2010] KLEIN, Holger: *Variabilität der Eiskeimkonzentration über Zentraleuropa*, Goethe-Universität Frankfurt, Dissertation, 2010
- [Klein u. a. 2010] KLEIN, Holger ; HAUNOLD, Werner ; BUNDKE, Ulrich ; NILLIUS, Björn ; WETTER, Thomas ; SCHALLENBERG, Stephan ; BINGEMER, Heinz: A new method for sampling of atmospheric ice



- nuclei with subsequent analysis in a static diffusion chamber. In: *Atmospheric Research* 96 (2010), Nr. 2–3, S. 218–224. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.08.002>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.08.002>
- [Kohn 2012] KOHN, Monika: *Messung von Eiskerne in der marinen atmosphärischen Grenzschicht*, Goethe-Universität Frankfurt, Diplomarbeit, 2012
- [Köppken 1936] KÖPPKEN, W.: Das geographische System der Klimate. In: KÖPPKEN, W (Hrsg.) ; GEIGER, R. (Hrsg.): *Handbuch der Klimatologie* Bd. Band I. Berlin : Gebrüder Borntraeger, 1936
- [Kumai 1951] KUMAI, M.: Electron-Microscope study of snow-crystal nuclei. In: *Journal of Meteorology* 8 (1951), Nr. 3, S. 151–156. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469\(1951\)008<0151:EMSOSC>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469(1951)008<0151:EMSOSC>2.0.CO;2). – DOI [10.1175/1520-0469\(1951\)008<0151:EMSOSC>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469(1951)008<0151:EMSOSC>2.0.CO;2)
- [Kumai u. Francis 1962] KUMAI, Motoi ; FRANCIS, Karl E.: Nuclei in Snow and Ice Crystals on the Greenland Ice Cap under Natural and Artificially Stimulated Conditions. In: *Journal of the Atmospheric Sciences* 19 (1962), Nr. 6, S. 474–481. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469\(1962\)019<0474:NISAIC>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469(1962)019<0474:NISAIC>2.0.CO;2). – DOI [10.1175/1520-0469\(1962\)019<0474:NISAIC>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469(1962)019<0474:NISAIC>2.0.CO;2)
- [Law u. Stohl 2007] LAW, Kathy S. ; STOHL, Andreas: Arctic Air Pollution: Origins and Impacts. In: *Science* 315 (2007), Nr. 5818, S. 1537–1540. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1137695>. – DOI [10.1126/science.1137695](http://dx.doi.org/10.1126/science.1137695)
- [Levin u. a. 2016] 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. ; KREIDENWEIS, S. M.: Ice-nucleating particle emissions from biomass combustion and the potential importance of soot aerosol. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 121 (2016), Nr. 10, S. 5888–5903. <http://dx.doi.org/10.1002/2016JD024879>. – DOI [10.1002/2016JD024879](http://dx.doi.org/10.1002/2016JD024879)
- [Liu u. a. 2008] LIU, Dong ; WANG, Zhien ; LIU, Zhaoyan ; WINKER, Dave ; TREPTE, Charles: A height resolved global view of dust aerosols from



- the first year CALIPSO lidar measurements. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 113 (2008), Nr. D16, S. D16214 1–15. <http://dx.doi.org/10.1029/2007JD009776>. – DOI 10.1029/2007JD009776
- [Madininair 2017] MADININAIR: *Luftqualität Martinique, Simon Soto*. 2017. – persönliche Mitteilung
- [Maki u. a. 1974] MAKI, Leroy R. ; GALYAN, Elizabeth L. ; CHANG-CHIEN, Mei-Mon ; CALDWELL, Daniel R.: Ice Nucleation Induced by *Pseudomonas syringae*. In: *Applied Microbiology* 28 (1974), Nr. 3, 456–459. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC186742/>
- [Marcolli 2014] MARCOLLI, C.: Deposition nucleation viewed as homogeneous or immersion freezing in pores and cavities. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (2014), Nr. 4, S. 2071–2104. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-14-2071-2014>. – DOI 10.5194/acp-14-2071-2014
- [Martet u. a. 2009] MARTET, M. ; PEUCH, V.-H. ; LAURENT, B. ; MARTICORENA, B. ; BERGAMETTI, G.: Evaluation of long-range transport and deposition of desert dust with the CTM MOCAGE. In: *Tellus B* 61 (2009), Nr. 2, S. 449–463. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0889.2008.00413.x>. – DOI 10.1111/j.1600-0889.2008.00413.x
- [Martin u. a. 2016] MARTIN, S. T. ; ARTAXO, P. ; MACHADO, L. A. T. ; MANZI, A. O. ; SOUZA, R. A. F. ; SCHUMACHER, C. ; WANG, J. ; ANDREAE, M. O. ; BARBOSA, H. M. J. ; FAN, J. ; FISCH, G. ; GOLDSTEIN, A. H. ; GUENTHER, A. ; JIMENEZ, J. L. ; PÖSCHL, U. ; SILVA DIAS, M. A. ; SMITH, J. N. ; WENDISCH, M.: Introduction: Observations and Modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5). In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (2016), Nr. 8, S. 4785–4797. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-16-4785-2016>. – DOI 10.5194/acp-16-4785-2016
- [Martin u. a. 2010] MARTIN, Scot T. ; ANDREAE, Meinrat O. ; ARTAXO, Paulo ; BAUMGARDNER, Darrel ; CHEN, Qi ; GOLDSTEIN, Allen H. ; GUENTHER, Alex ; HEALD, Colette L. ; MAYOL-BRACERO, Olga L. ; MCMURRY, Peter H. ; PAULIQUEVIS, Theotonio ; PÖSCHL, Ulrich ; PRATHER, Kimberly A.



; ROBERTS, Gregory C. ; SALESKA, Scott R. ; SILVA DIAS, M. A. ; SPRACKLEN, Dominick V. ; SWIETLICKI, Erik ; TREBS, Ivonne: Sources and properties of Amazonian aerosol particles. In: *Reviews of Geophysics* 48 (2010), Nr. 2, S. RG2002 1–42. <http://dx.doi.org/10.1029/2008RG000280>. – DOI 10.1029/2008RG000280

[Mazzola 2017] MAZZOLA, Mauro: *SMPS data owner, Gruvebadet atmospheric observatory in Ny-Alesund*. 2017. – persönliche Mitteilung

[BACCHUS 2014] BACCHUS: *Description of Work*. 2014

[McCluskey u. a. 2014] MCCLUSKEY, Christina S. ; DEMOTT, Paul J. ; PRENNI, Anthony J. ; LEVIN, Ezra J. T. ; MCMEEKING, Gavin R. ; SULLIVAN, Amy P. ; HILL, Thomas C. J. ; NAKAO, Shunsuke ; CARRICO, Christian M. ; KREIDENWEIS, Sonia M.: Characteristics of atmospheric ice nucleating particles associated with biomass burning in the US: Prescribed burns and wildfires. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 119 (2014), Nr. 17, S. 10458–10470. <http://dx.doi.org/10.1002/2014JD021980>. – DOI 10.1002/2014JD021980

[McFarquhar u. a. 2011] MCFARQUHAR, Greg M. ; GHAN, Steven ; VERLINDE, Johannes ; KOROLEV, Alexei ; STRAPP, J. W. ; SCHMID, Beat ; TOMLINSON, Jason M. ; WOLDE, Mengistu ; BROOKS, Sarah D. ; CZICZO, Dan ; DUBEY, Manvendra K. ; FAN, Jiwen ; FLYNN, Connor ; GULTEPE, Ismail ; HUBBE, John ; GILLES, Mary K. ; LASKIN, Alexander ; LAWSON, Paul ; LEITCH, W. R. ; LIU, Peter ; LIU, Xiaohong ; LUBIN, Dan ; MAZZOLENI, Claudio ; MACDONALD, Ann-Marie ; MOFFET, Ryan C. ; MORRISON, Hugh ; OVCHINNIKOV, Mikhail ; SHUPE, Matthew D. ; TURNER, David D. ; XIE, Shaocheng ; ZELENYUK, Alla ; BAE, Kenny ; FREER, Matt ; GLEN, Andrew: Indirect and Semi-direct Aerosol Campaign. In: *Bulletin of the American Meteorological Society* 92 (2011), Nr. 2, S. 183–201. <http://dx.doi.org/10.1175/2010BAMS2935.1>. – DOI 10.1175/2010BAMS2935.1

[Molinie 2017] MOLINIE, Jack: *Guadeloup AERONET data owner*. 2017. – persönliche Mitteilung



- [Mülmenstädt u. a. 2015] MÜLMENSTÄDT, Johannes ; SOURDEVAL, O. ; DELANOË, J. ; QUAAS, J.: Frequency of occurrence of rain from liquid-, mixed-, and ice-phase clouds derived from A-Train satellite retrievals. In: *Geophysical Research Letters* 42 (2015), Nr. 15, S. 6502–6509. <http://dx.doi.org/10.1002/2015GL064604>. – DOI 10.1002/2015GL064604
- [Murray u. a. 2012] MURRAY, B. J. ; O’SULLIVAN, D. ; ATKINSON, J. D. ; WEBB, M. E.: Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. In: *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012), S. 6519–6554. <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35200A>. – DOI 10.1039/C2CS35200A
- [Murray 2017] MURRAY, Benjamin J.: Cracking the problem of ice nucleation. In: *Science* 355 (2017), Nr. 6323, S. 346–347. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aam5320>. – DOI 10.1126/science.aam5320
- [NASA CSRP 2017] NASA CSRP: *NASA Cryosphere Science Research Portal, Current State of the Sea Ice Cover*. <https://neptune.gsfc.nasa.gov/csb/index.php?section=234>, 2017. – Aufgerufen: 06.06.2017
- [Niemand u. a. 2012] NIEMAND, Monika ; MÖHLER, Ottmar ; VOGEL, Bernhard ; VOGEL, Heike ; HOOSE, Corinna ; CONNOLLY, Paul ; KLEIN, Holger ; BINGEMER, Heinz ; DEMOTT, Paul ; SKROTZKI, Julian ; LEISNER, Thomas: A Particle-Surface-Area-Based Parameterization of Immersion Freezing on Desert Dust Particles. In: *Journal of the Atmospheric Sciences* 69 (2012), Nr. 10, S. 3077–3092. <http://dx.doi.org/10.1175/JAS-D-11-0249.1>. – DOI 10.1175/JAS-D-11-0249.1
- [Norwegian Polar Institute 2017] NORWEGIAN POLAR INSTITUTE: *TopoSvalbard*. <http://toposvalbard.npolar.no/>, 2017. – Aufgerufen: 14.03.2017
- [O’Sullivan u. a. 2016] O’SULLIVAN, D. ; MURRAY, B. J. ; ROSS, J. F. ; WEBB, M. E.: The adsorption of fungal ice-nucleating proteins on mineral dusts: a terrestrial reservoir of atmospheric ice-nucleating particles. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (2016), Nr. 12, S. 7879–7887. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-16-7879-2016>. – DOI 10.5194/acp-16-7879-2016
- [O’Sullivan u. a. 2015] O’SULLIVAN, D. ; MURRAY, B. J. ; ROSS, J. F. ; WHALE, T. F. ; PRICE, H. C. ; ATKINSON, J. D. ; UMO, N. S. ; WEBB, M. E.: The



- relevance of nanoscale biological fragments for ice nucleation in clouds. In: *Scientific Reports* 5 (2015), Nr. 8082, S. 1–7. <http://dx.doi.org/10.1038/srep08082>. – DOI 10.1038/srep08082
- [Ove Hermansen 2014] OVE HERMANSEN: *Fotografie des Zeppelin Observatoriums*. <http://www.npolar.no/en/about-us/stations-vessels/zeppelin/>, 2014. – Aufgerufen: 14.03.2017
- [Petters u. a. 2009] PETERS, Markus D. ; PARSONS, Matthew T. ; PRENNI, Anthony J. ; DEMOTT, Paul J. ; KREIDENWEIS, Sonia M. ; CARRICO, Christian M. ; SULLIVAN, Amy P. ; McMEEKING, Gavin R. ; LEVIN, Ezra ; WOLD, Cyle E. ; COLLETT, Jeffrey L. ; MOOSMÜLLER, Hans: Ice nuclei emissions from biomass burning. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114 (2009), S. D07209 1–10. <http://dx.doi.org/10.1029/2008JD011532>. – DOI 10.1029/2008JD011532
- [Pettit 2017] PETTIT, Jim: *Arctic Sea Ice Volume 1979–2016*. <https://sites.google.com/site/pettitclimategraphs/pettit-climate-graphs>, 2017. – Quelle: PIOMAS.vol.daily.1979.2017.Current.v2.1, the Polar Science Center / Applied Physics Laboratory / University of Washington, Aufgerufen: 06.06.2017
- [Phil Archer 2017] PHIL ARCHER: *Europakarte*. <http://philarcher.org/diary/2013/euromap/>, 2017. – Aufgerufen: 09.03.2017
- [Pöhlker 2017] EGU 2017,persönliche Mitteilung
- [Pöhlker u. a. 2016] PÖHLKER, M. L. ; PÖHLKER, C. ; DITAS, F. ; KLIMACH, T. ; ANGELIS, I. Hrabec d. ; ARAÚJO, A. ; BRITO, J. ; CARBONE, S. ; CHENG, Y. ; CHI, X. ; DITZ, R. ; GUNTHER, S. S. ; KESSELMEIER, J. ; KÖNEMANN, T. ; LAVRIČ, J. V. ; MARTIN, S. T. ; MIKHAILOV, E. ; MORAN-ZULOAGA, D. ; ROSE, D. ; SATURNO, J. ; SU, H. ; THALMAN, R. ; WALTER, D. ; WANG, J. ; WOLFF, S. ; BARBOSA, H. M. J. ; ARTAXO, P. ; ANDREAE, M. O. ; PÖSCHL, U.: Long-term observations of cloud condensation nuclei in the Amazon rain forest – Part 1: Aerosol size distribution, hygroscopicity, and new model parametrizations for CCN prediction. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (2016), Nr. 24, S. 15709–15740. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-16-15709-2016>. – DOI 10.5194/acp-16-15709-2016



- [Pöhlker u. a. 2017] PÖHLKER, Mira L. ; PÖHLKER, Christopher ; DITAS, Florian ; KLIMACH, Isabella Thomas Hrabe de A. Thomas Hrabe de Angelis ; BRITO, Joel ; CARBONE, Samara ; CHENG, Yafang ; MARTIN, Scot T. ; MORAN-ZULOAGA, Daniel ; ROSE, Diana ; SATURNO, Jorge ; SU, Hang ; THALMAN, Ryan ; WALTER, David ; WANG, Jian ; BARBOSA, Henrique ; ARTAXO, Paulo ; ANDREAE, Meinrat O. ; PÖSCHL, Ulrich ; THE ATTO TEAM: Long-term observations of cloud condensation nuclei in the Amazon rain forest. In: *European Geoscience Union, General Assembly*. Wien, Österreich, 24–28 April 2017
- [Pratt u. a. 2009] PRATT, Kerri A. ; DEMOTT, Paul J. ; FRENCH, Jeffrey R. ; WANG, Zhien ; WESTPHAL, Douglas L. ; HEYMSFIELD, Andrew J. ; TWOHY, Cynthia H. ; PRENNI, Anthony J. ; PRATHER, Kimberly A.: In situ detection of biological particles in cloud ice-crystals. In: *Nature Geoscience* 2 (2009), Nr. 6, S. 398–401. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo521>. – DOI 10.1038/ngeo521
- [Prenni u. a. 2009a] PRENNI, Anthony J. ; DEMOTT, Paul J. ; ROGERS, David C. ; KREIDENWEIS, Sonia M. ; MCFARQUHAR, Greg M. ; ZHANG, Gong ; POELLOT, Michael R.: Ice nuclei characteristics from M-PACE and their relation to ice formation in clouds. In: *Tellus B* 61 (2009), Nr. 2, S. 436–448. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0889.2009.00415.x>. – DOI 10.1111/j.1600-0889.2009.00415.x
- [Prenni u. a. 2012] PRENNI, Anthony J. ; DEMOTT, Paul J. ; SULLIVAN, Amy P. ; SULLIVAN, Ryan C. ; KREIDENWEIS, Sonia M. ; ROGERS, David C.: Biomass burning as a potential source for atmospheric ice nuclei: Western wildfires and prescribed burns. In: *Geophysical Research Letters* 39 (2012), Nr. 11, S. L11805 1–5. <http://dx.doi.org/10.1029/2012GL051915>. – DOI 10.1029/2012GL051915
- [Prenni u. a. 2007] PRENNI, Anthony J. ; HARRINGTON, Jerry Y. ; TJERNSTRÖM, Michael ; DEMOTT, Paul J. ; AVRAMOV, Alexander ; LONG, Charles N. ; KREIDENWEIS, Sonia M. ; OLSSON, Peter Q. ; VERLINDE, Johannes: Can Ice-Nucleating Aerosols Affect Arctic Seasonal Climate? In: *Bulletin of the American Meteorological Society* 88 (2007), Nr. 4, S. 541–550.



<http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-88-4-541>. – DOI 10.1175/BAMS-88-4-541

[Prenni u. a. 2009b] PRENNI, Anthony J. ; PETTERS, Markus D. ; KREIDENWEIS, Sonia M. ; HEALD, Colette L. ; MARTIN, Scot T. ; ARTAXO, Paulo ; GARLAND, Rebecca M. ; WOLLNY, Adam G. ; POSCHL, Ulrich: Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin. In: *Nature Geoscience* 2 (2009), Nr. 6, S. 402–405. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo517>. – DOI 10.1038/ngeo517

[Prospero 2017] PROSPERO, Joseph: *Ragged Point (Barbados) AERONET data owner*. 2017. – persönliche Mitteilung

[Prospero 1999] PROSPERO, Joseph M.: Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96 (1999), Nr. 7, S. 3396–3403. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.96.7.3396>. – DOI 10.1073/pnas.96.7.3396

[Prospero 2014] PROSPERO, Joseph M.: Characterizing the temporal and spatial variability of African dust over the Atlantic. In: *PAGES Magazine articles* 22 (2014), Nr. 2, 68–69. "[http://www.pages-igbp.org/download/docs/magazine/2014-2/PAGESmagazine_2014\(2\)_68-69_Prospero.pdf](http://www.pages-igbp.org/download/docs/magazine/2014-2/PAGESmagazine_2014(2)_68-69_Prospero.pdf)"

[Prospero u. Lamb 2003] PROSPERO, Joseph M. ; LAMB, Peter J.: African Droughts and Dust Transport to the Caribbean: Climate Change Implications. In: *Science* 302 (2003), Nr. 5647, S. 1024–1027. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1089915>. – DOI 10.1126/science.1089915

[Pummer u. a. 2012] PUMMER, B. G. ; BAUER, H. ; BERNARDI, J. ; BLEICHER, S. ; GROTHE, H.: Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), Nr. 5, S. 2541–2550. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-2541-2012>. – DOI 10.5194/acp-12-2541-2012

[Raatz 1984] RAATZ, Wolfgang E.: Observations of Arctic Haze during the Ptarmigan weather reconnaissance flights, 1948–1961. In: *Tellus B* 36B



- (1984), Nr. 2, S. 126–136. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0889.1984.tb00234.x>. – DOI 10.1111/j.1600-0889.1984.tb00234.x
- [Radke u. a. 1976] RADKE, Lawrence F. ; HOBBS, Peter V. ; PINNONS, John E.: Observations of Cloud Condensation Nuclei, Sodium-Containing Particles, Ice Nuclei and the Light-Scattering Coefficient Near Barrow, Alaska. In: *Journal of Applied Meteorology* 15 (1976), Nr. 9, S. 982–995. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450\(1976\)015<0982:00CCNS>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450(1976)015<0982:00CCNS>2.0.CO;2). – DOI 10.1175/1520-0450(1976)015<0982:O0CCNS>2.0.CO;2
- [Rahn u. McCaffrey 1980] RAHN, Kenneth A. ; MCCAFFREY, Richard J.: On the Origin and Transport of the Winter Arctic Aerosol. In: *Annals of the New York Academy of Sciences* 338 (1980), Nr. 1, S. 486–503. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1749-6632.1980.tb17142.x>. – DOI 10.1111/j.1749-6632.1980.tb17142.x
- [Rizzolo u. a. 2017] RIZZOLO, J. A. ; BARBOSA, C. G. G. ; BORILLO, G. C. ; GODOI, A. F. L. ; SOUZA, R. A. F. ; ANDREOLI, R. V. ; MANZI, A. O. ; SÁ, M. O. ; ALVES, E. G. ; PÖHLKER, C. ; ANGELIS, I. H. ; DITAS, F. ; SATURNO, J. ; MORAN-ZULOAGA, D. ; RIZZO, L. V. ; ROSÁRIO, N. E. ; PAULIQUEVIS, T. ; SANTOS, R. M. N. ; YAMAMOTO, C. I. ; ANDREAE, M. O. ; ARTAXO, P. ; TAYLOR, P. E. ; GODOI, R. H. M.: Soluble iron nutrients in Saharan dust over the central Amazon rainforest. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 17 (2017), Nr. 4, S. 2673–2687. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-17-2673-2017>. – DOI 10.5194/acp-17-2673-2017
- [Rogers u. a. 2001] ROGERS, David C. ; DEMOTT, Paul J. ; KREIDENWEIS, Sonia M.: Airborne measurements of tropospheric ice-nucleating aerosol particles in the Arctic spring. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 106 (2001), Nr. D14, S. 15053–15063. <http://dx.doi.org/10.1029/2000JD900790>. – DOI 10.1029/2000JD900790
- [Sassen u. a. 2003] SASSEN, Kenneth ; DEMOTT, Paul J. ; PROSPERO, Joseph M. ; POELLOT, Michael R.: Saharan dust storms and indirect aerosol effects on clouds: CRYSTAL-FACE results. In: *Geophysical Research Letters* 30 (2003), Nr. 12, S. 1633–1635. <http://dx.doi.org/10.1029/2003GL017371>. – DOI 10.1029/2003GL017371



- [Schnell u. Vali 1973] SCHNELL, R. C. ; VALI, G.: World-wide Source of Leaf-derived Freezing Nuclei. In: *Nature* 243 (1973), Nr. 5430, S. 212–213. <http://dx.doi.org/10.1038/246212a0>. – DOI 10.1038/246212a0
- [Schrod u. a. 2016] SCHROD, J. ; DANIELCZOK, A. ; WEBER, D. ; EBERT, M. ; THOMSON, E. S. ; BINGEMER, H. G.: Re-evaluating the Frankfurt isothermal static diffusion chamber for ice nucleation. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 9 (2016), Nr. 3, S. 1313–1324. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-9-1313-2016>. – DOI 10.5194/amt-9-1313-2016
- [Schrod 2012] SCHROD, Jann: *Neue Konzepte der Elektrostatischen Aerosolabscheidung und deren Anwendung in Feldexperimenten zur Bestimmung der Eiskeimkonzentrationen*, Goethe-Universität Frankfurt, Diplomarbeit, 2012
- [Schrod u. a. 2017] SCHROD, Jann ; WEBER, Daniel ; DRÜCKE, Jaqueline ; KELESHIS, Christos ; PIKRIDAS, Michael ; EBERT, Martin ; CVETKOVIĆ, Bojan ; NICKOVIC, Slobodan ; MARINOU, Eleni ; BAARS, Holger ; ANSMANN, Albert ; VREKOUSSIS, Mihalis ; MIHALOPOULOS, Nikos ; SCIARE, Jean ; CURTIUS, Joachim ; BINGEMER, Heinz G.: Ice nucleating particles over the Eastern Mediterranean measured by unmanned aircraft systems. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 17 (2017), Nr. 7, S. 4817–4835. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-17-4817-2017>. – DOI 10.5194/acp-17-4817-2017
- [Seinfeld u. Pandis 2006] SEINFELD, J. H. ; PANDIS, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2nd ed. Hoboken, New Jersey, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2006
- [Shaw 1982] SHAW, Glenn E.: Atmospheric Turbidity in the Polar Regions. In: *Journal of Applied Meteorology* 21 (1982), Nr. 8, S. 1080–1088. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450\(1982\)021<1080:ATITPR>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450(1982)021<1080:ATITPR>2.0.CO;2). – DOI 10.1175/1520-0450(1982)021<1080:ATITPR>2.0.CO;2
- [Shaw 1995] SHAW, Glenn E.: The Arctic Haze Phenomenon. In: *Bulletin of the American Meteorological Society* 76 (1995), Nr. 12, S. 2403–2413. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0477\(1995\)076<2403:TAHP>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0477(1995)076<2403:TAHP>2.0.CO;2). – DOI 10.1175/1520-0477(1995)076<2403:TAHP>2.0.CO;2



- [Stevens u. a. 2016] STEVENS, Bjorn ; FARRELL, David ; HIRSCH, Lutz ; JANSEN, Friedhelm ; NUIJENS, Louise ; SERIKOV, Ilya ; BRÜGMANN, Björn ; FORDE, Marvin ; LINNE, Holger ; LONITZ, Katrin ; PROSPERO, Joseph M.: The Barbados Cloud Observatory: Anchoring Investigations of Clouds and Circulation on the Edge of the ITCZ. In: *Bulletin of the American Meteorological Society* 97 (2016), Nr. 5, S. 787–801. <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00247.1>. – DOI 10.1175/BAMS-D-14-00247.1
- [Stier u. a. 2006] STIER, P. ; FEICHTER, J. ; ROECKNER, E. ; KLOSTER, S. ; ESCH, M.: The evolution of the global aerosol system in a transient climate simulation from 1860 to 2100. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006), Nr. 10, S. 3059–3076. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-6-3059-2006>. – DOI 10.5194/acp-6-3059-2006
- [Ström u. a. 2003] STRÖM, J. ; UMEGARD, J. ; TORSETH, K. ; TUNVED, P. ; HANSSON, H.-C. ; HOLMEN, K. ; WISMANN, V. ; HERBER, A. ; KÖNIG-LANGLO, G.: One year of particle size distribution and aerosol chemical composition measurements at the Zeppelin Station, Svalbard, March 2000–March 2001. In: *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 28 (2003), Nr. 28–32, S. 1181–1190. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2003.08.058>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2003.08.058>
- [Swap u. a. 1992] SWAP, R. ; GARSTANG, M. ; GRECO, S. ; TALBOT, R. ; KALLBERG, P.: Saharan dust in the Amazon Basin. In: *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 44 (1992), Nr. 2, S. 133–149. <http://dx.doi.org/10.3402/tellusb.v44i2.15434>. – DOI 10.3402/tellusb.v44i2.15434
- [Thomson u. a. 2017] THOMSON, E. S. ; WEBER, D. ; BINGEMER, H. G. ; TUOMI, J. ; EBERT, M. ; PETERSSON, J. B. C.: Intensification of ice nucleation observed in ocean ship emissions. In: *Scientific Reports* (2017). – submitted
- [Tobo u. a. 2014] TOBO, Y. ; DEMOTT, P. J. ; HILL, T. C. J. ; PRENNI, A. J. ; SWOBODA-COLBERG, N. G. ; FRANC, G. D. ; KREIDENWEIS, S. M.: Organic matter matters for ice nuclei of agricultural soil origin. In: *Atmospheric*



Chemistry and Physics 14 (2014), Nr. 16, S. 8521–8531. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-14-8521-2014>. – DOI 10.5194/acp-14-8521-2014

[Tsigaridis u. a. 2006] TSIGARIDIS, K. ; KROL, M. ; DENTENER, F. J. ; BALKANSKI, Y. ; LATHIÈRE, J. ; METZGER, S. ; HAUGLUSTAINE, D. A. ; KANAKIDOU, M.: Change in global aerosol composition since preindustrial times. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006), Nr. 12, S. 5143–5162. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-6-5143-2006>. – DOI 10.5194/acp-6-5143-2006

[Tunved u. a. 2013] TUNVED, P. ; STRÖM, J. ; KREJCI, R.: Arctic aerosol life cycle: linking aerosol size distributions observed between 2000 and 2010 with air mass transport and precipitation at Zeppelin station, Ny-Alesund, Svalbard. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), Nr. 7, S. 3643–3660. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-3643-2013>. – DOI 10.5194/acp-13-3643-2013

[Twohy u. a. 2010] TWOHY, Cynthia H. ; DEMOTT, Paul J. ; PRATT, Kerri A. ; SUBRAMANIAN, R. ; KOK, Gregory L. ; MURPHY, Shane M. ; LERSCH, Traci ; HEYMSFIELD, Andrew J. ; WANG, Zhien ; PRATHER, Kim A. ; SEINFELD, John H.: Relationships of Biomass-Burning Aerosols to Ice in Orographic Wave Clouds. In: *Journal of the Atmospheric Sciences* 67 (2010), Nr. 8, S. 2437–2450. <http://dx.doi.org/10.1175/2010JAS3310.1>. – DOI 10.1175/2010JAS3310.1

[Umo u. a. 2015] 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. ; WILLIAMS, A.: Ice nucleation by combustion ash particles at conditions relevant to mixed-phase clouds. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015), Nr. 9, S. 5195–5210. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-5195-2015>. – DOI 10.5194/acp-15-5195-2015

[Vali u. a. 1976] VALI, G. ; CHRISTENSEN, M. ; FRESH, R. W. ; GALYAN, E. L. ; MAKI, L. R. ; SCHNELL, R. C.: Biogenic Ice Nuclei. Part II: Bacterial Sources. In: *Journal of the Atmospheric Sciences* 33 (1976), Nr. 8, S. 1565–1570. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469\(1976\)033<1565:BINPIB>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0469(1976)033<1565:BINPIB>2.0.CO;2). – DOI 10.1175/1520-0469(1976)033<1565:BINPIB>2.0.CO;2



- [Vali u. a. 2015] VALI, G. ; DEMOTT, P. J. ; MÖHLER, O. ; WHALE, T. F.: Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 15 (2015), Nr. 18, S. 10263–10270. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-10263-2015>. – DOI 10.5194/acp-15-10263-2015
- [Vergara-Temprado u. a. 2017] VERGARA-TEMPRADO, J. ; MURRAY, B. J. ; WILSON, T. W. ; O’SULLIVAN, D. ; BROWSE, J. ; PRINGLE, K. J. ; ARDON-DRYER, K. ; BERTRAM, A. K. ; BURROWS, S. M. ; CEBURNIS, D. ; DEMOTT, P. J. ; MASON, R. H. ; O’DOWD, C. D. ; RINALDI, M. ; CARSLAW, K. S.: Contribution of feldspar and marine organic aerosols to global ice nucleating particle concentrations. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 17 (2017), Nr. 5, S. 3637–3658. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-17-3637-2017>. – DOI 10.5194/acp-17-3637-2017
- [Visible Earth, NASA 2002] VISIBLE EARTH, NASA: *The Blue Marble: Land Surface, Ocean Color, Sea Ice and Clouds*. <https://visibleearth.nasa.gov/view.php?id=57735>, 2002. – Aufgerufen: 22.03.2017
- [Wang u. Overland 2009] WANG, Muyin ; OVERLAND, James E.: A sea ice free summer Arctic within 30 years? In: *Geophysical Research Letters* 36 (2009), Nr. 7, S. L07502 1–5. <http://dx.doi.org/10.1029/2009GL037820>. – DOI 10.1029/2009GL037820
- [Wegener 1911] WEGENER, A.: *Thermodynamik der Atmosphäre*. Leipzig, Deutschland : Barth, 1911. – 331 pp S.
- [Weinbruch u. a. 2012] WEINBRUCH, Stephan ; WIESEMANN, David ; EBERT, Martin ; SCHÜTZE, Katharina ; KALLENBORN, Roland ; STRÖM, Johan: Chemical composition and sources of aerosol particles at Zepelin Mountain (Ny Alesund, Svalbard): An electron microscopy study. In: *Atmospheric Environment* 49 (2012), S. 142–150. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.008>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.12.008>
- [Wikipedia.org 2017] WIKIPEDIA.ORG: *Wikipediaartikel: Vulkanexplosivitätsindex, Datengrundlage: Global Volcanism Program der Smithsonian Institution: <http://volcano.si.edu/>. <https://de.wikipedia.org/wiki/Vulkanexplosivit%C3%A4tsindex/>*, 2017. – Aufgerufen: 06.06.2017



- [William Putman, NASA, Goddard Earth Observing System Model 2012] WILLIAM PUTMAN, NASA, GODDARD EARTH OBSERVING SYSTEM MODEL: *Portrait of Global Aerosols*. http://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image_feature_2393.html, 2012. – Aufgerufen: 22.03.2017
- [Wilson u. a. 2015] WILSON, Theodore W. ; LADINO, Luis A. ; ALPERT, Peter A. ; BRECKELS, Mark N. ; BROOKS, Ian M. ; BROWSE, Jo ; BURROWS, Susannah M. ; CARSLAW, Kenneth S. ; HUFFMAN, J. A. ; JUDD, Christopher ; KILTHAU, Wendy P. ; MASON, Ryan H. ; MCFIGGANS, Gordon ; MILLER, Lisa A. ; NAJERA, Juan J. ; POLISHCHUK, Elena ; RAE, Stuart ; SCHILLER, Corinne L. ; SI, Meng ; TEMPRADO, Jesus V. ; WHALE, Thomas F. ; WONG, Jenny P. S. ; WURL, Oliver ; YAKOBI-HANCOCK, Jacqueline D. ; ABBATT, Jonathan P. D. ; ALLER, Josephine Y. ; BERTRAM, Allan K. ; KNOFF, Daniel A. ; MURRAY, Benjamin J.: A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. In: *Nature* 525 (2015), Nr. 7568, S. 234–238. <http://dx.doi.org/10.1038/nature14986>. – DOI 10.1038/nature14986
- [Wittmann u. a. 2013] WITTMANN, Florian ; HOUSEHOLDER, Ethan ; PIEDADE, Maria T. F. ; ASSIS, Rafael L. ; SCHÖNGART, Jochen ; PAROLIN, Pia ; JUNK, Wolfgang J.: Habitat specificity, endemism and the neotropical distribution of Amazonian white-water floodplain trees. In: *Ecography* 36 (2013), Nr. 6, S. 690–707. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0587.2012.07723.x>. – DOI 10.1111/j.1600-0587.2012.07723.x

Abbildungsverzeichnis

1.1	Satellitenbild von Erdoberfläche und Wolken.	3
1.2	Modellierte globale Aerosolemissionen.	4
1.3	Modellierter Phasen-Anteil von ausregnenden Wolken.	5
1.4	INP-Datensätze der BACCHUS Datenbank.	6
1.5	Strahlungsantriebe nach den IPCC Reports.	7
1.6	Beobachtete und zu erwartende Klimaerwärmung.	8
1.7	Mikroskopische Aufnahme des Bergeron-Findeisen-Prozesses. . .	10
1.8	Gefriermodi im T-S-Diagramm und Zusammentragung zahlreicher Messungen.	11
1.9	Variation von INP-Messungen.	13
1.10	Zusammensetzung von Mineralstaub und Eisaktivität der einzelnen Komponenten.	16
1.11	Modellierung von K-Feldspat.	17
1.12	Mikroskopische Aktivierung von K-Feldspat an (100)-Ebene. . .	18
1.13	Simulierte Bioaerosol-Konzentrationen.	20
1.14	Modellierung der globalen Eisaktivität von biologischen Aerosolen.	21
1.15	Beobachtete und modellierte Eisaktivität von Cellulose.	22
1.16	Prozesse beim Eintrag von organischem marinen Aerosol in die Atmosphäre.	22
1.17	Modellierte globale Massen- und INP-Konzentrationen von marinem organischem Aerosol.	23
1.18	Vergleich von INP-Konzentrationen von marinem Aerosol und K-Feldspat.	24
1.19	Vakuumdifusionskammer FRIDGE und seine Bauelemente. . . .	28
1.20	Schematischer Aufbau von FRIDGE.	30



3.1	AF und n_s von Illit NX und Snomax kurz vor einer AIDA-Expansion während FIN-02.	56
3.2	AF und n_s von argentinischem und tunesischem Bodenstaub kurz vor einer AIDA-Expansion während FIN-02.	57
3.3	AF von K-Feldspat kurz vor einer AIDA-Expansion während FIN-02.	58
5.1	Teilnehmende BACCHUS-Partner mit Herkunftsländern.	89
5.2	Leitziele von BACCHUS.	90
5.3	Lage der FRIDGE Messstationen.	91
5.4	Wechselwirkungen der menschlichen Eingriffen im Amazonasgebiet.	92
5.5	Karte und Photographie der ATTO-Türme.	93
5.6	Analyse der Luftmassenherkunft an ATTO und Beispiel eines Mineralstaubtransportevents.	95
5.7	Aerosolgrößenverteilungen an ATTO.	96
5.8	Langzeitmessungen von CCN an ATTO.	97
5.9	Staub- und Seesalz-Konzentrationen in Barbados.	98
5.10	Langzeitbeobachtung und Saisonalität von Mineralstaub in Barbados.	99
5.11	Karte des Observatoriums von Martinique.	100
5.12	INP-Vertikalprofile in transportierter Staubschicht in der Karibik.	102
5.13	Aerosol- und INP-Vertikalprofil eines Flugs in der Karibik.	103
5.14	Globale Simulationen der Änderung der Erdoberflächentemperatur für 2100.	104
5.15	Beobachteter Rückgang des arktischen See-Eis.	105
5.16	Karte und Photographie des Zeppelin Observatoriums.	106
5.17	Analyse der Luftmassenherkunft in Spitzbergen.	107
5.18	Saisonalität des Aerosols in Spitzbergen I.	108
5.19	Saisonalität des Aerosols in Spitzbergen II.	108
5.20	Langzeitbeobachtung von black carbon in Spitzbergen und dessen Saisonalität.	109
5.21	Chemische Zusammensetzung von <i>großen</i> Aerosolen in Spitzbergen.	110
5.22	Beobachtungen von INP-Konzentrationen in der Arktis.	111



5.23 Erhöhung der INP-Konzentration innerhalb von Schiffsabgas-
fahnen. 112

5.24 Unsicherheit und Sensitivität der Klimaprognosen durch unzu-
reichendes Wissen des vor-industriellen Aerosols. 114

5.25 Modellierter globaler Strahlungsantrieb durch indirekte Aero-
soleffekte. 115

5.26 Simulationen der Aerosolbelastung und -Emissionen in Vergan-
genheit und Zukunft. 116

5.27 Simulierte Aerosol optische Dichte der heutigen und vor-industriellen
Atmosphäre. 116

5.28 Globale Häufigkeit der unverändert natürlichen Tage pro Monat
bezogen auf CCN. 118

5.29 Globale Häufigkeit der unverändert natürlichen Tage pro Monat
bezogen auf *große* Aerosole. 119

5.30 Anzahl der unverändert natürlichen Tage pro Monat für die
FRIDGE-Messstationen. 120

5.31 Zeiträume der Probenahme an den BACCHUS-Stationen. 123

5.32 Zeitreihe der INP-Konzentrationen an den BACCHUS-Stationen. 124

5.33 Mittlere INP-Konzentrationen an den BACCHUS-Stationen. . . 125

5.34 Parameter von Aerosol und Biomassenverbrennung zusammen
mit INP-Konzentration in AZ 126

5.35 Saisonalität der Aktivierte Fraktion an AZ. 128

5.36 Vergleich der INP-Konzentrationen von AZ zu den Messungen
von Prenni u. a. (2009b). 131

5.37 PM₁₀-Konzentrationen in Martinique. 131

5.38 INP-Konzentrationen in MQ zusammen mit Staubparametern. . 132

5.39 Abhängigkeit der Korrelationskoeffizienten zwischen INP und
Staubparametern von RH aus MQ 134

5.40 FRIDGE Messungen aus MQ im Vergleich zu D15 135

5.41 Vergleich von INP-Konzentrationen aus MQ mit Messungen aus
ICE-T 136

5.42 Monatsmittel der INP-Konzentrationen in SB 138

5.43 Monatsmittel der AF in SB 139



A.1 Anzahl der unverändert natürlichen Tage (Juni, Juli, Dezember) für ATTO.	208
---	-----

Tabellenverzeichnis

3.1	Insitutionen und Wissenschaftler der Daten aus Abb. 3.1–3.3.	59
5.1	Teilnehmende Partner in BACCHUS.	88
5.2	Auflistung von historischen Studien zu INP in der Arktis.	113
5.3	Anteile der unverändert natürlichen Regionen auf der Erde.	117
5.4	Probenanzahl an BACCHUS-Stationen.	121
5.5	Analysebedingungen und Blindwert BACCHUS-Proben.	122
5.6	Anteil Messwerte unterhalb des Blindwerts.	125
5.7	Korrelationskoeffizienten zwischen Aerosolparametern, Biomassenverbrennung und INP.	127
5.8	Korrelationskoeffizienten von der AF mit diversen anderen Parametern an AZ.	130
5.9	Korrelationskoeffizienten von Monatsmitteln der INP-Konzentration mit Staubparametern in MQ.	134
5.10	Korrelationskoeffizienten von Monatsmitteln der INP-Konzentration aus SB.	140
A.1	Workpackages im BACCHUS Projekt.	208
A.2	Aufgabenbeschreibung der Workpackages in BACCHUS.	209



Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
A13	Parametrisierung von Atkinson u. a. (2013)
ACI	aerosol-cloud-interactions: Wechselwirkungen mit Aerosolpartikeln
ACTRIS	Aerosols, Clouds, and Trace gases Research Infra-Structure
AF	Aktivierte Fraktion
AIDA	Aerosol Interaction and Dynamics in the Atmosphere
AMAZE-08	Kampagne: Amazonian Aerosol Characterization Experiment 2008
AOT	Aerosol Optical Thickness
ATTO	Amazonian Tall Tower Observatory
AZ	FRIDGE-Messstation im Amazonas
BACCHUS	Impact of Biogenic versus Anthropogenic emissions on Clouds and Climate: towards a Holistic Understanding
BC	black carbon
BCO	Barbados Cloud Observatory
CALIPSO	Cloud-Aerosol Lidar and Infrared Pathfinder Satellite Observations
CAO	Cyprus Atmospheric Observatory
CCD	Charge-coupled Device
CCN	Cloud Condensation Nuclei: Wolkenkondensationskeime
CFDC	Continious Flow Diffusion Chamber



C	Kohlenstoff(emissionen)
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CRYSTAL-FACE	Kampagne: Cirrus Regional Study of Tropical Anvils and Cirrus Layers-Florida Area Cirrus Experiment
CSRP	Cryosphere Science Research Portal
CVI	Counter-flow Virtual Impactor
D10	Parametrisierung von DeMott u. a. (2010)
D15	Parametrisierung von DeMott u. a. (2015)
DLI	Department of Labour Inspection of Cyprus
DREAM	Dust Regional Atmospheric Model
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
FIN02	Fifth international workshop on Ice Nucleation, phase 2
FP7	7. Rahmenprogramm der EU
FRIDGE	FRankfurt Ice nucleation Deposition freezinG Experiment
GIOVANNI	Geospatial Interactive Online Visualization ANd aNalysis Infrastructure
GFED	Global Fire Emissions Database
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory
ICE-T	Kampagne: Ice in Clouds Experiment - Tropical
IN-	Ice nucleation-, Eisnukleation-
INP	Ice Nucleating Particles: eisnukleierende Partikel, Eiskeime
INUIT	Ice Nuclei research UnIT
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IRI	International Research Institute for Climate and Society
ITCZ	Inter-Tropical Convergence Zone
Lidar	Llght Detection And Ranging



M	(Aerosol-)Masse
MBL	Marine Boundary Layer: Marine Grenzschicht
MODIS	Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
MQ	FRIDGE-Messstation in Martinique
N	(Aerosol-)Anzahl
N12	Parametrisierung von Niemand u. a. (2012)
NASA	National Aeronautics and Space Administration
n_s	active site density
OC	organic carbon
OPS	Optical Particle Sizer
PALMS	Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry
PBAP	primäre biologische Aerosolpartikel
PEAC	programmable electrostatic aerosol collector: programmierbarer elektrostatischer Aerosol-sammler
PM	Particulate Matter
S	(Aerosol-)Oberfläche
SB	FRIDGE-Messstation in Spitzbergen
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SPA	Sahel precipitation anomaly: Niederschlagsanomalie der Sahelzone
SSA	Sea Spray Aerosol
UAS	Unmanned Aircraft System: Unbemanntes Flugzeug



Anhang A

Weiterführende Informationen





Supplement of Atmos. Meas. Tech., 9, 1313–1324, 2016
<http://www.atmos-meas-tech.net/9/1313/2016/>
doi:10.5194/amt-9-1313-2016-supplement
© Author(s) 2016. CC Attribution 3.0 License.



Atmospheric
Measurement
Techniques

Open Access



Supplement of

Re-evaluating the Frankfurt isothermal static diffusion chamber for ice nucleation

J. Schrod et al.

Correspondence to: Erik S. Thomson (erik.thomson@chem.gu.se)

The copyright of individual parts of the supplement might differ from the CC-BY 3.0 licence.



1 Repeated wafer tests

In the table below the raw data and calculated relative and weighted errors for repetitious tests of wafers are presented. Eighteen wafers were measured with between two and ten repetitions at eight temperature and saturation conditions (T , RH_i = -15°C , 110%; -20°C , 120%; -25°C , 119%; -25°C , 126%; -30°C , 130%; -30°C , 132%; -32°C , 127%; -32°C , 134%). This series of measurements resulted in 226 individual measurements, representing 87 wafer-saturation condition subsets. One wafer, saturation condition subset represents a single wafer repeatedly measured at a single saturation condition. For example, the measurement of wafer #1 at -15°C and $RH_i=110\%$ was repeated three times (see table below).

Relative error E_R is the percentage represented by the standard deviation σ_i of the mean INP counts \overline{INP}_i per subset i . Thus for n repetitions per wafer within a subset

$$\overline{INP}_i = \frac{\sum_1^n INP}{n}, \quad (1)$$

where INP is the number of counts for an individual repetition and,

$$E_R = \frac{\sigma_i}{\overline{INP}_i} \times 100. \quad (2)$$

The weighted error E_W is the relative error normalized by the mean INP counts relative to the total INP counts for all subsets \overline{INP}_{all} , where

$$\overline{INP}_{all} = \sum_{i=1}^{87} \overline{INP}_i \text{ and} \quad (3)$$

$$E_W = \frac{\overline{INP}_i}{\overline{INP}_{all}} E_R. \quad (4)$$

A total weighted error is calculated and presented at the conclusion of the table and within the text by summing the contributions from all of the individual subsets. In this case we have treated all of the available data and made no attempt to eliminate outliers, etc. We have chosen this approach in an attempt to maintain the broadest interpretation of reproducibility and to ensure wafers with low total counts cannot skew the error to be very large given small changes in absolute count. However, in other measurement contexts (e.g., a subset of the analyzed thermodynamic conditions) it may be valuable to re-examine and/or use some subset of the data. Thus we provide the entirety of the data set below.

Wafer	T ($^\circ\text{C}$), RH_i (%)	Counts (INP)	Relative Error (%)	Weighted Error (%)
1	-15, 110	0	undefined	0
		0	(0)	
		0		
2	-15, 110	0	undefined	0
		0	(0)	
		0		
1	-20, 120	11	28.8	0.03
		20		
		16		
Wafer	T ($^\circ\text{C}$), RH_i (%)	Counts (INP)	Relative Error (%)	Weighted Error (%)



Wafer	T (°C), RH _i (%)	Counts (INP)	Relative Error (%)	Weighted Error (%)
2	-20, 120	24	21.9	0.04
		37		
		29		
3	-20, 120	20	28.1	0.02
		13		
		12		
		14		
		9		
		10		
		9		
		11		
		12		
		12		
		12		
18	-20, 120	24	23.7	0.02
		17		
		17		
		13		
		13		
		13		
		13		
		13		
		14		
		13		
		15		
1	-25, 119	3	20.2	0.004
2	-25, 119	4	9.5	0.06
		90		
3	-25, 119	103	91.5	0.05
		3		
4	-25, 119	14	0	0
		0		
5	-25, 119	0	141.4	0.07
		16		
6	-25, 119	0	47.1	0.009
		4		
7	-25, 119	2	94.3	0.02
		1		
8	-25, 119	5	20.2	0.004
		3		
9	-25, 119	4	47.1	0.004
		1		
10	-25, 119	2	141.4	0.004
		0		
11	-25, 119	1	0	0
		0		
12	-25, 119	0	94.3	0.02
		5		
13	-25, 119	1	0	0
		2		



Wafer	T (°C), RH _i (%)	Counts (INP)	Relative Error (%)	Weighted Error (%)
14	-25, 119	2 0	141.4	0.004
15	-25, 119	1 2	69.6	0.04
16	-25, 119	9 13 9	60.6	0.1
1	-25, 126	31 41	10.2	0.04
2	-25, 126	71 82	3.1	0.04
3	-25, 126	230 220	38.7	0.2
4	-25, 126	93 53	72.0	0.3
5	-25, 126	28 86	85.8	0.2
6	-25, 126	9 55	37.7	0.1
7	-25, 126	20 33	56.6	0.3
8	-25, 126	57 45	67.9	0.2
9	-25, 126	105 25	17.7	0.009
10	-25, 126	19 64	15.8	0.1
11	-25, 126	9 7	47.1	0.04
12	-25, 126	154 123	12.6	0.1
13	-25, 126	20 10	10.3	0.01
14	-25, 126	159 133	15.7	0.009
15	-25, 126	19 22	20.5	0.1
16	-25, 126	10 8	20.4	0.2
17	-25, 126	93 68 103	12.1	0.02
		168 210 140		
		33 22 25		



Wafer	T (°C), RH _i (%)	Counts (INP)	Relative Error (%)	Weighted Error (%)
		26		
		26		
		27		
		23		
		25		
		30		
		27		
18	-25, 126	18	7.1	0.008
		17		
		19		
		16		
		18		
		16		
		18		
		17		
		18		
		20		
1	-30, 130	150	16.6	0.2
		190		
2	-30, 130	240	2.9	0.04
		250		
5	-30, 130	130	51.1	0.3
		61		
6	-30, 130	40	47.1	0.2
		80		
7	-30, 130	187	29.2	0.4
		254		
8	-30, 130	12	62.5	0.06
		9		
		28		
10	-30, 130	412	3.9	0.1
		390		
11	-30, 130	113	20	0.1
		85		
12	-30, 130	140	0.5	0.004
		139		
13	-30, 130	135	3.2	0.03
		129		
14	-30, 130	52	10.2	0.03
		45		
15	-30, 130	201	16.7	0.2
		182		
		154		
		173		
		184		
		144		
		255		
		188		
Wafer	T (°C), RH _i (%)	Counts (INP)	Relative Error (%)	Weighted Error (%)



Wafer	T (°C), RH _i (%)	Counts (INP)	Relative Error (%)	Weighted Error (%)
		163		
		192		
18	-30, 130	43	10.9	0.02
		41		
		35		
		34		
		33		
		33		
		33		
		32		
		35		
1	-30, 132	430	1.6	0.04
		440		
2	-30, 132	530	34.9	0.9
		320		
4	-30, 132	702	8.0	0.4
		786		
5	-30, 132	346	0.8	0.02
		350		
7	-30, 132	319	2.8	0.05
		332		
9	-30, 132	49	44.5	0.2
		94		
10	-30, 132	360	0.6	0.01
		357		
11	-30, 132	195	23.2	0.24
		140		
13	-30, 132	180	7.9	0.08
		161		
14	-30, 132	93	1.5	0.009
		91		
1	-32, 127	400	0	0
		400		
2	-32, 127	330	2.2	0.04
		320		
3	-32, 127	160	26.2	0.2
		110		
4	-32, 127	95	23.4	0.1
		68		
5	-32, 127	8	0	0
		8		
6	-32, 127	51	32.1	0.1
		81		
7	-32, 127	204	2.7	0.04
		212		
8	-32, 127	27	32.3	0.07
		43		
Wafer	T (°C), RH _i (%)	Counts (INP)	Relative Error (%)	Weighted Error (%)



Wafer	T (°C), RH _i (%)	Counts (INP)	Relative Error (%)	Weighted Error (%)
9	-32, 127	19	102.9	0.07
		3		
10	-32, 127	282	11.4	0.2
		240		
11	-32, 127	31	45.1	0.07
		16		
12	-32, 127	101	36.0	0.2
		60		
13	-32, 127	23	52.3	0.1
		50		
14	-32, 127	12	5.7	0.004
		13		
1	-32, 134	1100	17.0	1.3
		1400		
2	-32, 134	1150	17.3	1.1
		900		
4	-32, 134	1340	24.4	2.5
		1900		
5	-32, 134	741	22.7	0.9
		536		
6	-32, 134	895	15.0	0.9
		1108		
7	-32, 134	475	10.0	0.3
		412		
10	-32, 134	701	9.8	0.4
		610		
12	-32, 134	525	23.0	0.9
		729		
13	-32, 134	250	0.3	0.004
		251		
14	-32, 134	235	26.9	0.3
		160		
				$\Sigma = 16.1 \sim 20$
Wafer	T (°C), RH _i (%)	Counts (INP)	Relative Error (%)	Weighted Error (%)



2 Saharan dust event

On April 16, 2015 a Saharan dust event was observed at the Taunus Observatory, Mt. Kleiner Feld-
30 berg (826 m msl, 50.221879° N, 8.446297° E). Figures 1 and 2 show the temporal evolution of the
dust transport event in six hour increments. In Fig. 1 (a) and (b) the dust layer is primarily west of
the Spanish and French coast and by 00 UTC on April 16 (Fig. 1 (c)) dust begins to pervade wide
areas of central Europe. Figures 2 (d), (e) and (f) confirm that dust is present throughout the entire
day, albeit within the RGB product the dust layer is superimposed with cold thick high-level clouds
35 (red) and low-level clouds (yellow) and thus is not always clearly visible.

Figure 3 is the BSC-DREAM8b (vid BSC-DREAM8b ref., and Basart et al., 2012) modeled ver-
tical profile of dust on April 16, 2015 above Taunus Observatory. It highlights that dust was present
throughout the day, even in the lowest kilometer of the atmosphere. Thus it is reasonable to con-
clude that atmospheric samples taken at Taunus Observatory on April 16, 2015 included Saharan
40 dust. Back trajectories from 12 UTC April 16, 2015 computed using HYSPLIT (Draxler and Rolph,
2015; Rolph, 2015) and arriving at the Taunus Observatory, confirm the observation that the local
air mass advanced from the Saharan region (Fig. 4).

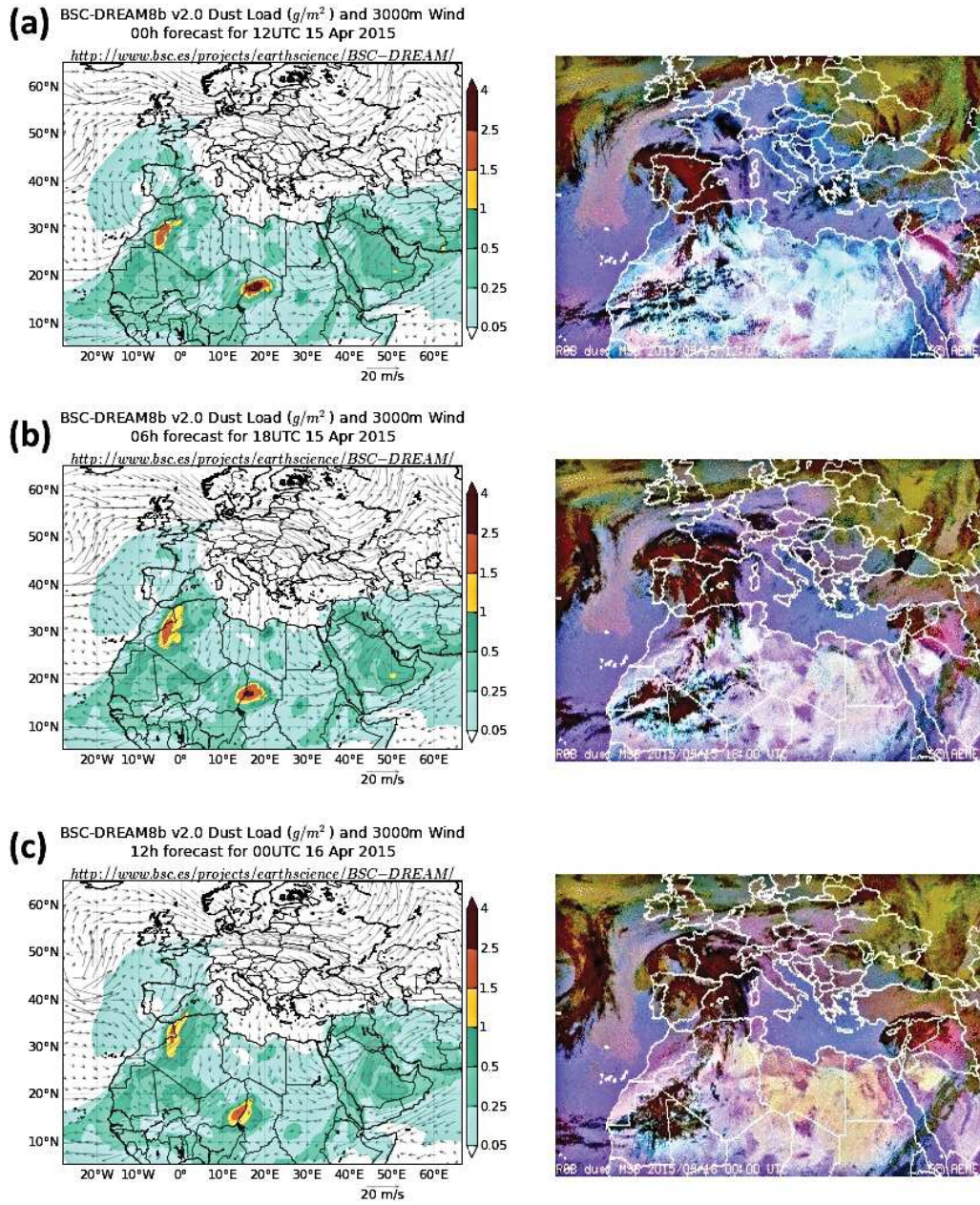


Figure 1. Temporal evolution of the Saharan dust event from (a) 12 UTC April 15, 2015 to (c) 00 UTC April 16, 2015. The lefthand panels show the dust load (g/m^2 , calculated using BSC-DREAM8b), while the right-hand panels show the EUMETSAT RGB dust product, with the intensity of the magenta corresponding to dust intensity.

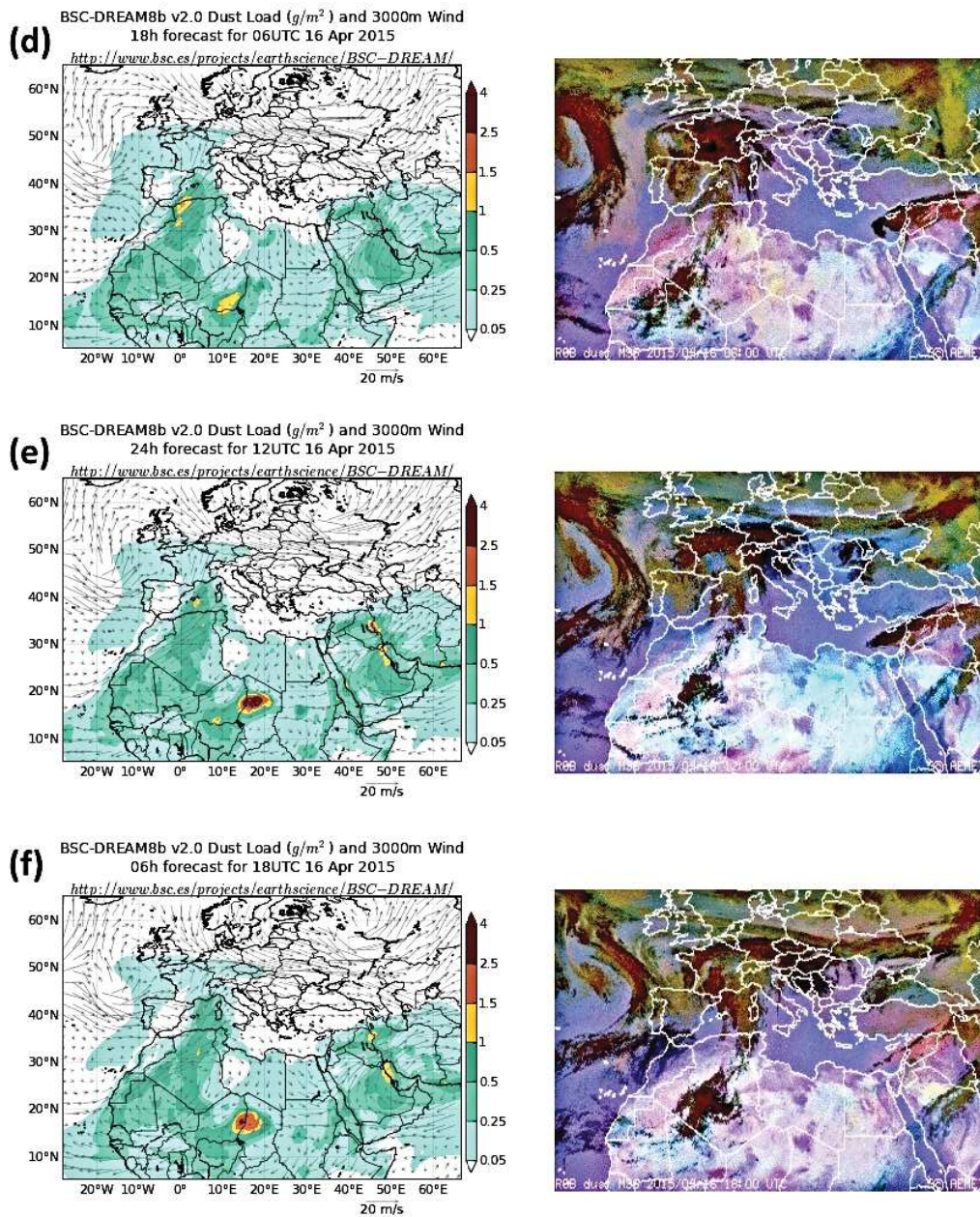


Figure 2. Continuation of Fig. 1's temporal evolution of the Saharan dust event from (d) 06 UTC April 1, 2015 to (f) 18 UTC April 16, 2015. Again the lefthand panels show the dust load (g/m^2 , calculated using BSC-DREAM8b), while the righthand panels show the EUMETSAT RGB dust product, with the intensity of the magenta corresponding to dust intensity.

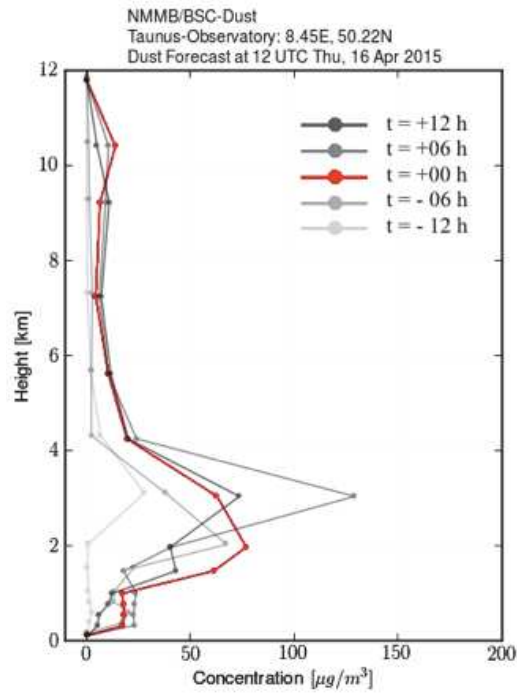


Figure 3. Vertical profile of dust concentration above Taunus Observatory on April 16, 2015 calculated using BSC-DREAM8b.

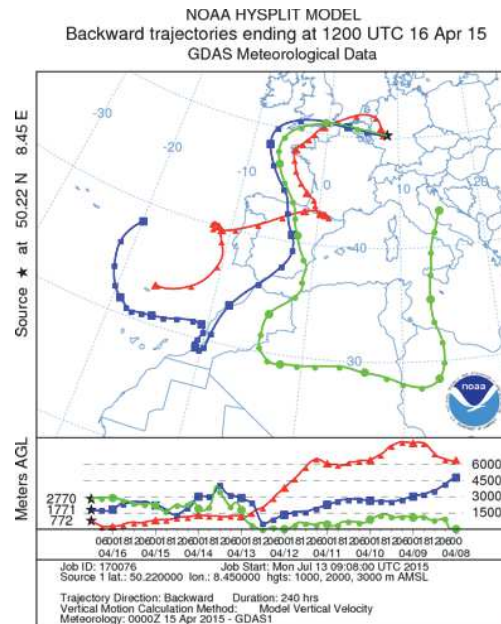


Figure 4. Back trajectories originating from Taunus Observatory at 1000 m (red), 2000 m (blue) and 3000 m (green) amsl. Trajectories were initiated at 12 UTC April 16 2015 and run for 240 hours.



References

- Basart, S., Pérez, C., Nickovic, S., Cuevas, E., and Baldasano, J.: Development and evaluation of the BSC-DREAM8b dust regional model over Northern Africa, the Mediterranean and the Middle East, *Tellus B*, 64, 2012.
- 45 BSC-DREAM8b: Data and/or images from the BSC-DREAM8b (Dust REgional Atmospheric Model) model, operated by the Barcelona Supercomputing Center (<http://www.bsc.es/projects/earthscience/BSC-DREAM/>).
- 50 Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2015.
- Rolph, G. D.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2015.



Supplement of Atmos. Chem. Phys., 17, 4817–4835, 2017
<http://www.atmos-chem-phys.net/17/4817/2017/>
doi:10.5194/acp-17-4817-2017-supplement
© Author(s) 2017. CC Attribution 3.0 License.



Atmospheric
Chemistry
and Physics
Open Access
EGU

Supplement of

Ice nucleating particles over the Eastern Mediterranean measured by unmanned aircraft systems

Jann Schrod et al.

Correspondence to: Jann Schrod (schrod@iau.uni-frankfurt.de)

- [acp-17-4817-2017-supplement-title-page.pdf](#)
- [Sf01.jpg](#)
- [Sf02.jpg](#)
- [Sf03.jpg](#)
- [Sf04.jpg](#)
- [Sf05.jpg](#)
- [Sm01.wmv](#)
- [Supplement.pdf](#)

The copyright of individual parts of the supplement might differ from the CC-BY 3.0 licence.



Supplementary Material: Ice nucleating particles over the Eastern Mediterranean measured by unmanned aircraft systems

Jann Schrod¹, Daniel Weber¹, Jaqueline Drücke¹, Christos Keleshis², Michael Pikridas², Martin Ebert³, Bojan Cvetković⁴, Slobodan Nickovic⁴, Eleni Marinou^{5,6}, Holger Baars⁷, Albert Ansmann⁷, Mihalis Vrekoussis^{2,8,9}, Nikos Mihalopoulos^{2,10}, Jean Sciare², Joachim Curtius¹, and Heinz G. Bingemer¹

¹Institute for Atmospheric and Environmental Sciences, Goethe University Frankfurt, 60438 Frankfurt am Main, Germany

²Energy, Environment and Water Research Center, The Cyprus Institute, Nicosia, 2121 Aglantzia, Cyprus

³Institute for Applied Geosciences, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany

⁴Republic Hydrometeorological Service of Serbia, 11000 Belgrade, Serbia

⁵Institute for Astronomy, Astrophysics, Space Applications and Remote Sensing, National Observatory of Athens, 15236 Athens, Greece

⁶Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece

⁷Leibniz Institute for Tropospheric Research, 04318 Leipzig, Germany

⁸Institute of Environmental Physics and Remote Sensing - IUP, University of Bremen, 28359 Bremen, Germany

⁹Center of Marine Environmental Sciences - MARUM, University of Bremen, 28359 Bremen, Germany

¹⁰Institute for Environmental Research and Sustainable Development, National Observatory of Athens, 15236 Athens, Greece

Correspondence to: Jann Schrod (schrod@iau.uni-frankfurt.de)

Supplementary Material

1 Aethalometer measurements during INP sampling

In order to identify any potential contamination, aerosol absorption was simultaneously monitored using a micro aethalometer (AethLabs, Model AE51) during each flight with Cruiser. The aethalometer's inlet was approximately 7 cm away from that of the INP sampler, ensuring that both instruments sampled the same air masses. Measurements from the aethalometer during each sampling are provided in Fig. S1. Although considerably noisy, these data do not show any significant large spikes that indicate particulate contamination.

2 Estimate of errors from anisokinetic sampling

The diameter D_s of the sample inlet nozzle was such that near isokinetic sampling (i.e. the air sample inlet velocity U equals the air speed U_0 of the UAS) was achieved for the average operational air speed U_0 of the UAS and the mean aerosol sampling rate Q . The three quantities U_0 , D_s and Q are related by Eq. 1:

$$D_s = 2\sqrt{\frac{Q}{\pi U_0}}, \quad (1)$$

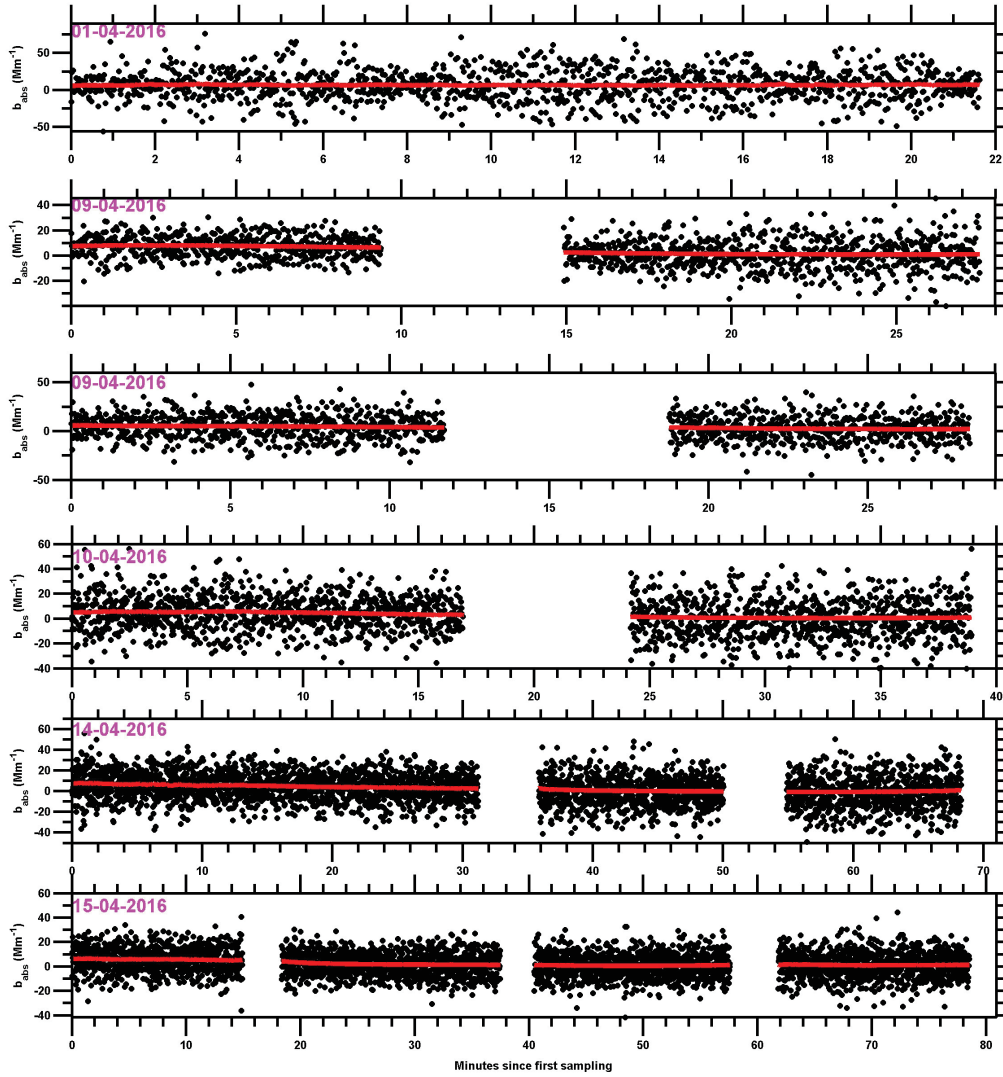


Figure 1. Ambient aerosol absorption during INP sampling onboard the Cruiser. The raw output (black dots) and a rolling average (red line, based on a modification method of Hagler et al. (2011)) are shown. No indication of contamination by the two stroke engine's exhaust was identified.

For the mean operational conditions these parameters are: a) for Cruiser: $U_0 = 27.8 \text{ ms}^{-1}$, $Q = 5 \text{ lpm}$, $D_s = 1.95 \text{ mm}$; and b) for Skywalker: $U_0 = 16.7 \text{ ms}^{-1}$, $Q = 5 \text{ lpm}$, $D_s = 2.52 \text{ mm}$.



In the following we estimate sampling errors due to anisokinetic conditions (i.e. $U \neq U_0$). The latter may arise when the UAS spirals in the wind field and air speed U_0 and pump rate Q deviate from conditions a) or b) due to tail wind or head wind. The range of U_0 and Q observed during the campaign is given in Tab. S1. All parameters vary typically by less than 20%. Our estimate follows the discussion of sampling errors in Hinds (1999), chapter 10. For simplicity's sake and for the lack of
 5 other measurements, we will use the assumption that the gas streamlines entering the sampling inlet show no misalignment whatsoever. For this idealized case the ratio of the aerosol number concentration C at $U \neq U_0$ to C_0 at isokinetic conditions is then given by Belyaev & Levin (1974):

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \left(\frac{U_0}{U} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{1 + \left(2 + 0.62 \frac{U}{U_0} \right) Stk} \right), \quad (2)$$

with the Stokes number Stk being defined by

$$10 \quad Stk = \frac{\tau U_0}{D_s}, \quad (3)$$

and the relaxation time τ being

$$\tau = \frac{\rho_p d^2 C_c}{18\eta}. \quad (4)$$

Here ρ_p is the particle density (estimated for dust as 2.6 g cm^{-3}), d is the aerosol diameter, C_c is the Cunningham correction factor and η is the viscosity of the air.

Table 1. Variation of sample flow Q and airspeed U_0 during the campaign.

	Skywalker	Cruiser
Q_{mean} [lpm]	4.91	
Q_{min} [lpm]	4.37	
Q_{max} [lpm]	5.56	
$U_{0,\text{mean}}$ [m/s]	17.4	28.1
$U_{0,\text{min}}$ [m/s]	14.3	23.4
$U_{0,\text{max}}$ [m/s]	23.5	33.3

15 Figures S2 and S3 present C/C_0 as calculated by Eq. 2 as function of particle size for the mean, maximum and minimum Q and U_0 occurring during flights of Cruiser and Skywalker at an altitude of 2000 m. The maximum error is negligible for particles below $1 \mu\text{m}$, and grows with increasing particle size up to around $\pm 30\%$ for particles of $10 \mu\text{m}$ in diameter for Cruiser and up to $\pm 60\%$ for Skywalker.

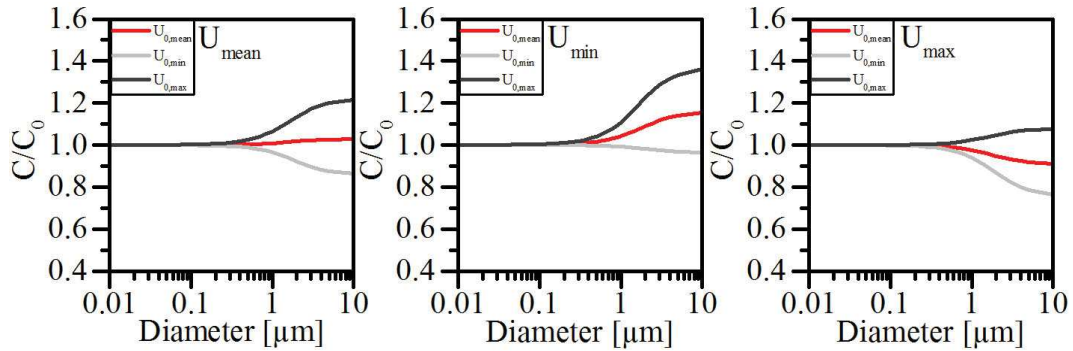


Figure 2. Aerosol number concentration ratio due to anisokinetic sampling effects as a function of particle diameter for Cruiser.

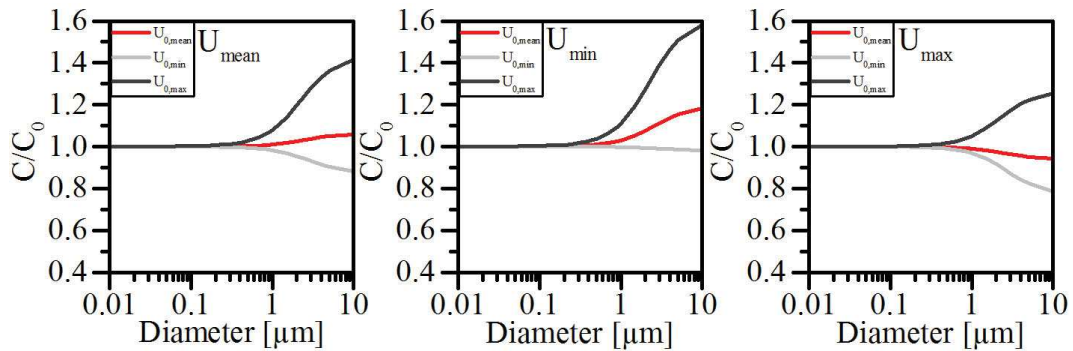


Figure 3. Aerosol number concentration ratio due to anisokinetic sampling effects as a function of particle diameter for Skywalker.

3 Results of the DREAM dust model

The evolution of the dust field over the Mediterranean basin and its adjacent regions during the course of the campaign as predicted by the DREAM model can be found in the attached file that is listed below.

- Movie: Sm01.wmv

5 4 Vertical profile of the DREAM model and lidar observations

The campaign-mean vertical profile of the volume depolarization ratio and DREAM dust mass concentration is now provided in Fig. S4. On average, a prominent vertical dust profile is visible. Yet, the single data points at the sampling time/altitude show differences of several magnitudes, which is a similar result to our INP measurements.

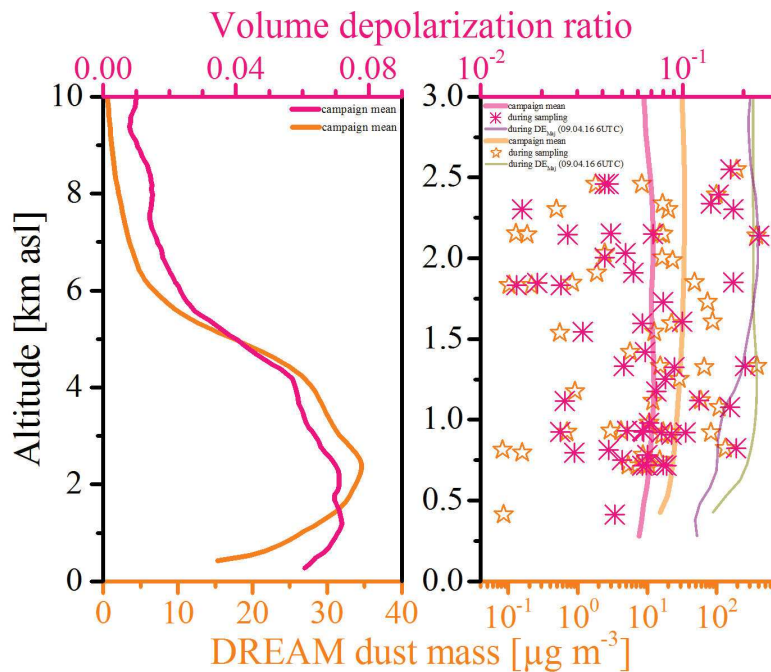


Figure 4. Left: Prominent vertical dust profile, when averaging over the whole campaign. Right: Large spread of single data points during INP sampling. Orange: DREAM dust mass concentration. Purple: Lidar volume depolarization ratio.

5 Comparison of active site densities

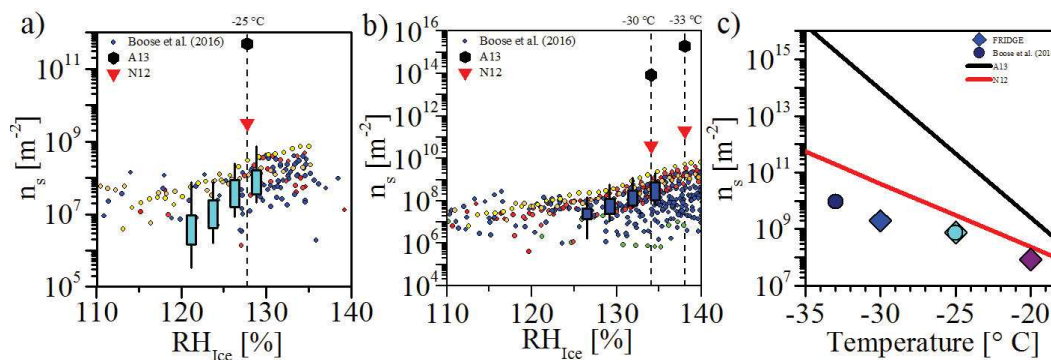


Figure 5. IN active site densities measured in the atmosphere and on mineral dust test aerosols. This study (boxes and diamonds); Boose et al. (2016) (circles); N12 (triangles and red line); A13 (hexagons and black line); dashed lines: water saturation at stated temperature.



References

- Atkinson, J. D., Murray, B. J., Woodhouse, M. T., Whale, T. F., Baustian, K. J., Carslaw, K. S., Dobbie, S., O'Sullivan, D., and Malkin, T. L.: The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds, *Nature*, 498(7454), 355–8, doi:10.1038/nature12278, 2013.
- 5 Belyaev, S. P., and Levin, L. M.: Techniques for collection of representative aerosol samples, *Journal of Aerosol Science*, 5, doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502\(74\)90130-X](http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502(74)90130-X), 1974.
- Boose, Y., Sierau, B., García, M. I., Rodríguez, S., Alastuey, A., Linke, C., Schnaiter, M., Kupiszewski, P., Kanji, Z. A. and Lohmann, U.: Ice nucleating particles in the Saharan Air Layer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 14, 9067–9087, doi:10.5194/acp-16-9067-2016, 2016.
- 10 Hagler, G. S. W., Yelverton, T. L. B., Vedantham, R., Hansen, A. D. A., and Turner, J. R.: Post-processing Method to Reduce Noise while Preserving High Time Resolution in Aethalometer Real-time Black Carbon Data, *Aerosol and Air Quality Research*, 11, 539–546, doi:10.4209/aaqr.2011.05.0055, 2011.
- Hinds, W.C.: *Aerosol Technology: Properties, Behaviors, and Measurement of Airborne Particles*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1999.
- 15 Niemand, M., Möhler, O., Vogel, B., Vogel, H., Hoose, C., Connolly, P., Klein, H., Bingemer, H., DeMott, P. and Skrotzki, J.: A particle-surface-area-based parameterization of immersion freezing on desert dust particles, *J. Atmos. Sci.*, 69, 3077–3092, doi:10.1175/JAS-D-11-0249.1., 2012.



Tabelle A.1: Workpackages im BACCHUS Projekt.

WP1	Collection and harmonization of aerosol, CCN, IN and cloud properties datasets
WP2	Process studies of the role of both organic and inorganic aerosol in CCN/IN
WP3	Role of aerosols vs. dynamics for different cloud systems
WP4	Feedback processes in the climate system
WP5	Knowledge transfer and dissemination
WP6	Management
WP7	Scientific management

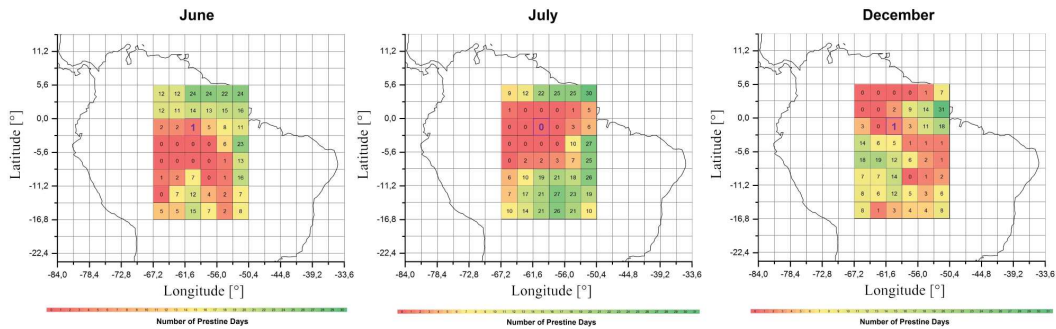


Abbildung A.1: Anzahl der unverändert natürlichen Tage pro Monat in Bezug auf Aerosole mit Durchmessern > 500 nm in den Monaten Juni, Juli und Dezember für das Amazonasgebiet. Die Messstelle ist lila hervorgehoben, man beachte die andere Farbskalierung im Vergleich zu den Abbildungen 5.28 und 5.29 (Hamilton, 2015, pers. Mitteilung).



Tabelle A.2: Aufgabenbeschreibung der Workpackages in BACCHUS.

WP	Task	
1	1.1	Definition of the natural background aerosol and measurement framework for an IN database
	1.2	Compilation of geographic differences in IN/CCN
	1.3	Quantification of natural (biological and dust) and anthropogenic contributions to IN
	1.4	Quantification of the biogenic and anthropogenic contribution to organic aerosol and their ability to act as CCN
	1.5	Obtaining the vertical structure of aerosols and clouds
	1.6	Establishment of a harmonized dataset of aerosol, CCN/IN and cloud microphysical properties
2	2.1	Improve existing parameterisations for the marine and terrestrial sources of aerosol
	2.2	Process studies of ageing of OA and importance of natural vs. anthropogenic aerosols acting as CCN/IN
	2.3	Process studies of the role of biogenic and anthropogenic organic compounds in new particle formation and growth to CCN
	2.4	Parameterisations of CCN and IN as a function of aerosol components
3	3.1	Development of a joint framework and case study protocols to investigate the role of aerosol vs. dynamics in contrasting regimes
	3.2	Case studies to investigate the key processes controlling cloud systems in contrasting environments (Arctic, Amazon, Barbados) and the relative role of natural vs. anthropogenic aerosol (precursor) emissions in each of them using models of different resolution (LES, CRM, ESM) and complexity (aerosol and cloud microphysics)
	3.3	Parcel model cloud microphysics closure studies: traditionally bottom up (in-situ aerosol/CCN/IN data via parcel model to CDNC/ICNC) and novel top down (satellite via parcel model to CCN/IN)
	3.4	Evaluation of global ESMs and connection of regional case studies through global modelling, satellite data and global compilations of in-situ data
4	4.1	Improved treatment of organics in the ESMs
	4.2	Global modelling of IN and IN climatology
	4.3	Aerosol climate forcing
	4.4	Biosphere-atmosphere-cloud-climate interactions and feedbacks
	4.5	Future scenario simulations



Anhang B

Datenbasis





Die vollständig dokumentierte Datenbasis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten INP-Messungen sind auf den digital eingereichten Fassungen dieser Dissertation enthalten (CD). Zusätzlich können die INP-Daten über die BACCHUS-Datenbank für INP-Beobachtungen aufgerufen werden. Die Datenbank ist nur für Mitglieder zugänglich, aber eine Mitgliedschaft ist frei und für jedermann erhältlich: <http://www.bacchus-env.eu/in/>