

# In-situ Messungen von eisnukleierenden Aerosolen mit dem Eiskeimzähler FINCH

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

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

von  
Rebecca Martina Kohl  
aus Erlenbach am Main

Frankfurt (2022)  
(D 30)

vom Fachbereich 11 Geowissenschaften / Geographie

der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Jürgen Runge

Gutachter: Prof. Dr. Joachim Curtius

Prof. Dr. Martin Ebert

Datum der Disputation:



*„What we know is a drop. What we don't know is an ocean.”*

— Isaac Newton

## Zusammenfassung

Eisbildende Prozesse sind für die Wolkenbildung von großer Bedeutung und haben erhebliche Auswirkungen auf das Wetter und Klima der Erde, indem sie den Strahlungsantrieb und die Niederschlagsbildung beeinflussen. In den mittleren Breiten entsteht der meiste Niederschlag in sogenannten Mischphasenwolken (MPC), welche sowohl aus unterkühlten Wolkentröpfchen als auch aus Eiskristallen bestehen. Bei Temperaturen zwischen 0 °C und -38 °C erfolgt die Bildung von Eiskristallen in MPC in Gegenwart von Aerosolpartikeln, die als sogenannte Eiskeime (INP) die Fähigkeit besitzen, auf ihrer Oberfläche Eis zu nukleieren. Zwei wichtige Arten atmosphärischer INP sind Mineralstaub und biologische Partikel. Angesichts des kleinen Anteils von INP an atmosphärischen Aerosolpartikeln, sind die INP-Konzentrationen in der Atmosphäre sehr gering und ihre Erfassung erweist sich als technische Herausforderung. Trotz der großen wissenschaftlichen Fortschritte in den letzten Jahrzehnten, weist der heterogene Eisbildungsprozess, als einer der wichtigsten in der Atmosphäre auftretenden Aerosol-Wolken-Wechselwirkungsprozesse, immer noch große Unsicherheiten auf. Um zukünftige Klimavorhersagen und -projektionen in Modellen besser abbilden zu können, ist es somit notwendig den Wissensgrad der räumlichen und zeitlichen Heterogenität von INP in Bezug auf Herkunft, Anzahl und Zusammensetzung zu erhöhen.

Im Zentrum dieser Arbeit steht der Eiskeimzähler FINCH (Fast Ice Nucleus Chamber), der für Labor- und Feldexperimente von der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main entwickelt wurde. Durch das Mischen des Probenstroms mit einem warm-feuchten und einem kalten-trockenen Luftstrom wird eine Übersättigung in der in-situ Eiskammer erreicht, die benötigt wird, eisbildende Partikel zu aktivieren. Die aktivierten Partikel können beim Durchströmen der Kammer zu Wassertropfen oder Eiskristallen anwachsen. Am Ausgang der Kammer wird die Anzahl und Größe der Partikel durch die FINCH-Optik (F-OPS) erfasst. Als grundlegender Schritt und aufbauend auf den Charakterisierungsmessungen von Frank (2017) wurden in der vorliegenden Arbeit die Leistung, die Zuverlässigkeit sowie die Reproduzierbarkeit von FINCH in Validierungsexperimenten im Labor überprüft. Im Zuge dessen wurden heterogene Gefrierexperimente mit definierten Referenzaerosolproben, die im Rahmen der Ice Nuclei Research Unit (INUIT) Forschergruppe und des Fifth International Workshop on Ice Nucleation phase 2 (FIN-02) verteilt wurden, bei wasserübersättigten Bedingungen und verschiedenen Gefriertemperaturen durchgeführt. Für den Großteil der erzielten Resultate konnte eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit Literaturwerten von anderen INP-Messinstrumenten aus der ganzen Welt erzielt werden. Es zeigte sich, dass die



Leistungsfähigkeit von FINCH messtechnische Limitationen für Messexperimente bei Temperaturen  $> -10\text{ °C}$  und  $< -30\text{ °C}$  aufweist, was eine Einschränkung des Messbereichs bedeutet. Hinsichtlich der Quantifizierung des Unsicherheitsbereiches des Messgerätes in Bezug auf Temperatur und relativer Feuchte bedarf es im Nachgang an dieser Arbeit weiterer Charakterisierungsmessungen. Im Rahmen des INUIT-Teilprojektes 2 wurde FINCH mit einem gepumpten Gegenstrom-Impaktor PCVI und dem online Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA gekoppelt. Diese spezielle Messmethodik dient zur chemischen und mikrophysikalischen Charakterisierung der INP und der Eispartikelresiduen (IPR). Der Fokus lag zunächst darauf die Funktionalität des gekoppelten Messsystems im Labor zu überprüfen. Ausführliche Charakterisierungsmessungen zeigten unter eisübersättigten und unterkühlten Bedingungen, dass das Prinzip der Trennung der INP von nicht-aktivierten Aerosolen und unterkühlten Tropfen hinter FINCH durch den PCVI funktioniert. Durch die Wiederholung der Messexperimente unter gleichen Temperatur- und Sättigungsverhältnissen konnte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bewiesen werden. Ebenso konnten erste quantitative Aussagen zur chemischen Zusammensetzung der IPR getroffen werden. Es zeigte sich, dass bei den Aktivierungsexperimenten ein geringer Anteil an Partikeltypen metallischer Art von ALABAMA detektiert wurden, der nicht dem untersuchten Aerosoltyp zugeordnet werden konnte. Der Ursprung dieser Kontamination konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden und bedarf weiterer Validierungsmessungen im Labor.

Atmosphärische Eiskeimkonzentrationen wurden im Rahmen von Feldmesskampagnen an der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoeh (JFJ) in den Schweizer Alpen und am Campus Riedberg der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main untersucht. Hier konnten erste Erfahrungen mit Außenluftmessungen bezüglich der Leistungsfähigkeit und der Nachweisgrenze (LOD) des Messgerätes gesammelt werden. Durch den Einfluss der freien Troposphäre am JFJ waren die Messungen hauptsächlich von aerosolpartikelarmer Luft mit einer geringen Anzahl von Eiskeimen geprägt, so dass sich die gemessenen INP-Konzentrationen oftmals unter die Nachweisgrenze von FINCH fielen. Unter Einsatz eines Aerosolkonzentrators konnte die Detektionseffizienz verbessert und das LOD herabgesetzt werden. Am JFJ wurden die INP im Mittel bei einer Temperatur von  $-23\text{ °C}$  und einem Wassersättigungsverhältnis von 107 % beprobt. Die mediane (mittlere) INP-Konzentration inklusive LOD lag bei  $2,1\text{ (3,3) sL}^{-1}$  und oberhalb des LOD bei  $3,1\text{ (4,5) sL}^{-1}$ . Ein Vergleich mit den Messungen am Campus Riedberg unter annähernd gleichen Bedingungen resultiert in ähnlichen Konzentrationen. Ein Zusammenhang zwischen der gemessenen INP-Konzentration und der Meteorologie konnte an beiden Standorten nicht festgestellt werden.



## Abstract

Ice-forming processes are important for cloud formation and have significant impacts on Earth's weather and climate by affecting radiative forcing and precipitation. In the mid-latitudes, most precipitation forms in so-called mixed phase clouds (MPCs), which consist of both supercooled cloud droplets and ice crystals. At temperatures between 0 °C and -38 °C, the formation of ice crystals in MPC occurs in the presence of aerosol particles called ice nuclei (INP), which have the ability to nucleate ice on their surface. Two important types of atmospheric INP are mineral dust and biological particles. Given the small fraction of INP in atmospheric aerosol particles, INP concentrations in the atmosphere are very low and their detection proves to be a technical challenge. Despite the great scientific progress in recent decades, the heterogeneous ice formation process, as one of the most important aerosol-cloud interaction processes occurring in the atmosphere, still has large uncertainties. Thus, to better represent future climate predictions and projections in models, it is necessary to increase the level of knowledge of the spatial and temporal heterogeneity of INP in terms of origin, number, and composition.

This work focuses on the ice nucleus counter FINCH (Fast Ice Nucleus Chamber), which was developed for laboratory and field experiments by the Johann Wolfgang Goethe-University in Frankfurt am Main. By mixing the sample flow with a warm-moist and a cold-dry air flow, a supersaturation is achieved in the in-situ ice chamber, which is needed to activate ice nucleating particles. The activated particles can grow into water droplets or ice crystals as they flow through the chamber. At the exit of the chamber, the number and size of the particles is detected by FINCH optics (F-OPS). As a fundamental step and building on the characterization measurements of Frank (2017), the performance, reliability as well as reproducibility of FINCH were verified in validation experiments in the laboratory in the present work. In the course of this, heterogeneous freezing experiments with defined reference aerosol samples distributed within the Ice Nuclei Research Unit (INUIT) research group and the Fifth International Workshop on Ice Nucleation phase 2 (FIN-02) were performed at water supersaturated conditions and different freezing temperatures. A reasonable agreement with literature values from other INP instruments around the world could be achieved for the most measurements. It was found that the performance of FINCH has metrological limitations for measurement experiments at temperatures  $> -10$  °C and  $< -30$  °C, which implies a limitation of the measurement range. With regard to the quantification of the uncertainty range of the measuring device with respect to temperature and relative humidity, further characterization measurements are required as a follow-up to the work.



Within the INUIT subproject 2, FINCH was coupled with a pumped counterflow impactor PCVI and the online single particle mass spectrometer ALABAMA. This measurement methodology is used for chemical and microphysical characterization of the INP and ice particle residuals (IPR). The initial focus was to verify the functionality of the coupled measurement system in the laboratory. Detailed characterization measurements under ice supersaturated and supercooled conditions showed that the principle of separation of INP from non-activated aerosol and supercooled droplets behind FINCH by the PCVI works. By repeating the measurement experiments under the same temperature and saturation conditions, the reproducibility of the results could be proven. Likewise, first quantitative statements on the chemical composition of the IPR could be made. During the activation experiments, it turned out that, a small amount of particle types of metallic nature was detected by ALABAMA, which could not be assigned to the investigated aerosol type. The origin of this contamination could not be conclusively determined within the scope of this work and requires further validation measurements in the laboratory.

Atmospheric ice nuclei concentrations were investigated during field measurement campaigns at the High Alpine Research Station Jungfraujoch (JFJ) in the Swiss Alps and at the Campus Riedberg of the Johann Wolfgang Goethe-University in Frankfurt am Main. Here, first experiences with outdoor air measurements regarding the performance and the limit of detection (LOD) of the measuring instrument could be gained. Due to the influence of the free troposphere at the JFJ, the measurements were mainly characterized by air low in aerosol particles with a low number of ice nuclei, so that the measured INP concentrations often fell below the detection limit of FINCH. Using an aerosol concentrator, the detection efficiency could be improved and the LOD lowered. At the JFJ, INP were sampled on average at a temperature of  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$  and a relative humidity with respect to water of 107 %. The median (mean) INP concentration including LOD was  $2.1\text{ (}3.3\text{) sL}^{-1}$  and above LOD was  $3.1\text{ (}4.5\text{) sL}^{-1}$ . A comparison with measurements at the Campus Riedberg under approximately the same conditions results in similar concentrations. A correlation between the measured INP concentration and the meteorology could not be found at both sites.



## **Inhaltsverzeichnis**

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>iii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Motivation.....	1
1.2 Entstehung von Wolken.....	3
1.3 Ziele und Übersicht der Arbeit.....	5
<b>2 Theoretischer Hintergrund</b> .....	<b>7</b>
2.1 Atmosphärische Eisnukleation.....	7
2.1.1 Homogene Eisnukleation.....	7
2.1.2 Heterogene Eisnukleation.....	9
2.1.3 Sekundäre Eisbildung.....	12
2.2 Eigenschaften von atmosphärischen Eiskeimen.....	14
2.2.1 Quellen und chemische Zusammensetzung von Eiskeimen.....	15
2.2.2 Atmosphärische Alterungsprozesse.....	21
2.3 INP Messtechniken.....	22
2.3.1 Offline Messmethoden.....	22
2.3.2 Online Messmethoden.....	23
<b>3 Methoden</b> .....	<b>28</b>
3.1 Aufbau und Funktionsweise von FINCH.....	29
3.2 Mischprinzip.....	33
3.2.1 Berechnung der Mischzieltemperatur in der Kammer.....	34
3.2.2 Berechnung der Sättigungsverhältnisse in FINCH.....	37
3.3 Aufbau und Funktionsweise der FINCH-Optik.....	41
3.4 Messgrundeinstellungen und -größen.....	43
3.4.1 Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration.....	44
3.4.2 Bestimmung der Partikelgröße.....	45
3.4.3 Anzahl der fluoreszierenden Partikel.....	46
3.4.4 Form der Partikel.....	47
3.4.5 Metriken zur Eisnukleationsaktivität.....	49
<b>4 Validierung und Verifizierung von FINCH im Labor</b> .....	<b>51</b>
4.1 Materialien und Methodik.....	51

---

4.1.1 Aerosolproben .....	51
4.1.2 Instrumenteller Messaufbau der Laboruntersuchungen.....	53
4.1.3 Messvorbereitungen und -ablauf.....	58
4.2 Heterogenes Gefrieren mit definierten Testaerosolproben.....	64
4.2.1 Ergebnisse .....	64
4.2.2 Diskussion.....	71
4.3 Fluoreszenz der Testaerosolproben.....	75
4.3.1 Ergebnisse und Diskussion .....	75
4.4 Bestimmung des WDBT während eines FINCH-Gefrierexperimentes ....	77
4.4.1 Ergebnisse und Diskussion .....	78
4.5 Verifizierung des berechneten Sättigungsverhältnisses $S_{upper\ chamber}$ .....	83
4.5.1 Ergebnisse und Diskussion .....	83
<b>5 Experimentelle Überprüfung des gekoppelten Systems FINCH– PCVI– ALABAMA .....</b>	<b>87</b>
5.1 Experimentelle Methoden.....	89
5.1.1 Messaufbau .....	89
5.1.2 Messparameter und -ablauf.....	93
5.2 Kopplungsexperimente .....	94
5.2.1 Experiment 1: Snomax <sup>®</sup> .....	95
5.2.2 Experiment 2: Birkenpollen.....	98
5.2.3 Experiment 3: NaCl und Snomax <sup>®</sup> .....	102
5.3 Fazit.....	106
<b>6 INP-Messungen auf dem Jungfraujoch unter Bedingungen der freien Troposphäre.....</b>	<b>108</b>
6.1 Klimatische Verhältnisse und synoptische Rahmenbedingungen während der Messkampagne.....	110
6.2 Identifizierung von freien troposphärischen Bedingungen an der Forschungsstation.....	114
6.3 Experimenteller Messaufbau .....	115
6.4 Aerosolpartikelkonzentration und Größenspektrum.....	119
6.5 Luftmassenherkunftsanalyse mittels FLEXPART.....	121
6.6 INP-Konzentrationen und LOD.....	124
6.7 Vergleich mit anderen INP-Messmethoden.....	128
6.8 Korrelationen mit meteorologischen Parametern und Partikelanzahlkonzentrationen.....	134



6.9 Vergleich mit Parametrisierungen nach DeMott et al. (2010) und (2015)	136
6.10 Fazit	138
<b>7 Eisnukleation von urbanem Hintergrundaerosol</b>	<b>140</b>
7.1 Experimenteller Messaufbau	141
7.2 Luftmassenherkunftsanalyse mittels HYSPLIT	142
7.3 Meteorologische Situation	144
7.4 INP-Konzentrationen und LOD	146
7.5 FINCH vs. FRIDGE-STD	150
7.6 Korrelationen mit meteorologischen Parametern, PM10 und Partikelanzahlkonzentrationen > 0,5 µm	151
7.7 Vergleich mit Parametrisierungen nach DeMott et al. (2010) und (2015)	154
7.8 Fazit	156
<b>8 Ausblick</b>	<b>157</b>
8.1 Vergleich der Feldmessungen	157
8.2 Schlussfolgerungen	159
<b>Anhang</b>	<b>161</b>
A.1 Feuchtemaße	161
A.2 Herleitung des Polarisations-Verhältnisses	165
A.3 Fehleranalyse und -fortpflanzung	167
A.4 Statistische Übersicht zu den heterogenen Gefrierexperimenten im Labor	170
A.5 Zusätzliche Abbildungen	173
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>174</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>195</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>208</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>209</b>
<b>Erklärung</b>	<b>218</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>219</b>





## 1 Einleitung

### 1.1 Motivation

*„Die Welt sie ist so groß und breit,*

*Der Himmel auch so hehr und weit,*

*Ich muß das alles mit Augen fassen,*

*Will sich aber nicht recht denken lassen.*

*Dich im Unendlichen zu finden,*

*Mußt unterscheiden und dann verbinden;*

*Drum danket mein beflügelt Lied*

*Dem Manne, der Wolken unterschied.“*

[Johann Wolfgang von Goethe, „Atmosphäre“, 1821]

Diese Hommage widmete Johann Wolfgang von Goethe (1749–1832) dem englischen Chemiker und Amateurmeteorologen Luke Howard (1772–1864), der im Jahre 1803 in seinem Werk „On the Modification of Clouds“ eine erste Wolkenklassifikation darstellte (Goethe, 1977; Pedgley, 2003; Bernhardt, 2004). Noch heute werden seine Wolkentypbezeichnungen Cirrus, Cumulus und Stratus verwendet und bilden die Grundzüge der Wolkenklassifikation im Internationalen Wolkenatlas der Weltorganisation für Meteorologie (WMO, 1975). Seitdem hat auch die Atmosphärenwissenschaft einen großen Beitrag zum besseren Verständnis von Wolken und ihren Entstehungsprozessen geleistet. Dennoch sind viele mikrophysikalische Wolkenprozesse aufgrund ihrer hohen Komplexität noch immer nicht ausreichend verstanden. Es ist jedoch allgemein bekannt, dass die ersten Wolkenelemente sich an den Oberflächen von Aerosolen ausbilden. Diese Aerosolpartikel werden als Nukleationskeime bezeichnet. Dabei wird bei der Entstehung von Wassertröpfchen und Eiskristallen zwischen Wolkenkondensationskeimen (CCN von engl. cloud condensation nuclei) und Eiskeimen (INP von engl. ice nucleating particle) unterschieden.

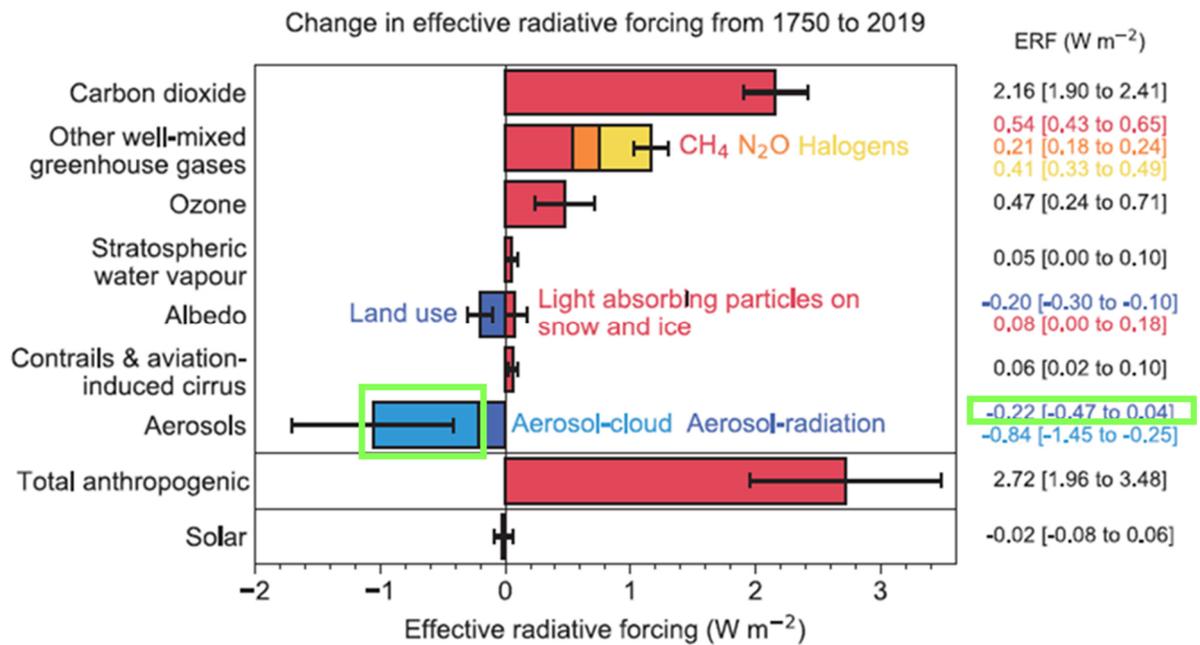


Abbildung 1.1: Schätzwerte des globalen durchschnittlichen effektiven Strahlungsantriebes (engl. effective radiative forcing ERF) im Jahr 2019 relativ zu 1750 für alle relevanten anthropogenen und natürlichen Antriebsparameter (Balken). Die Fehlerbalken kennzeichnen jeweils das 90 %-Konfidenzintervall. Dahinter sind die dazugehörigen numerischen Werte des Nettostrahlungsantriebes aufgeführt (Forster et al., 2021). Die grünen Markierungen heben die Beiträge aus Aerosol-Wolken-Wechselwirkungen hervor.<sup>1</sup>

Diese Aerosole sind eine notwendige Grundvoraussetzung, damit sich überhaupt Wolken in der Atmosphäre entwickeln können. Ohne sie würden sich erst bei Übersättigungen von über 300 % kleine Tropfen bilden (McIlveen, 2010). Dementsprechend würde sich auch ein deutlich anderes Erscheinungsbild der Erde ergeben. Tatsächlich bedecken Wolken global gesehen fast 70 % der Erdoberfläche und sind demzufolge ein wesentlicher Bestandteil der Erdatmosphäre (Stubenrauch et al., 2013). Wolken nehmen eine prominente Rolle für das Wettergeschehen ein und beeinflussen den Wasserkreislauf der Erde maßgeblich, da sie die Bildung von Niederschlag ermöglichen. Wolken und Aerosolpartikel haben zudem einen signifikanten Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde (Bellouin et al., 2020), da sie in der Lage sind sowohl solare kurzwellige Strahlung zu reflektieren, als auch terrestrische langwellige Strahlung zu absorbieren oder wieder abzugeben. In diesem Sinne sind auch die gegenseitigen Wechselwirkungen von Wolken und Aerosolen von großer Bedeutung. Diese

<sup>1</sup> Nach Absprache mit dem Promotionsbetreuenden Prof. Dr. Joachim Curtius sind alle aufgeführten Abbildungen im Rahmen dieser Arbeit in englischer Sprache dargestellt und nachfolgend in der dazugehörigen Abbildungsunterschrift in deutscher Sprache beschrieben.

Strahlungsprozesse gelten auch im fünften und sechsten Sachstandbericht des IPCC (engl. Intergovernmental Panel on Climate Change; siehe Abb. 1.1; IPCC, 2013; Forster et al., 2021) weiterhin als größter Unsicherheitsfaktor in der aktuellen Bewertung des anthropogenen Klimawandels. Diese Unsicherheiten wirken sich maßgeblich auf die Fähigkeit aus, das zukünftige Klima in den kommenden Jahrzehnten in Modellsimulationen präzise vorherzusagen. Um diese Wissenslücken schließen zu können, werden Wolken und wolkenaktive Aerosole direkt vor Ort in der Atmosphäre untersucht, im Labor nachgebildet und mit Computermodellen simuliert. Besonders die Forschung im Feld stellt die Wissenschaft immer noch vor große Herausforderungen. Flugzeugmessungen sind mit einem großen technischen und kostenintensiven Aufwand verbunden. Darüber hinaus sind Bodenmessungen in Wolken hingegen nur an wenigen Bergstationen möglich. Aufgrund dessen werden Wolken zusätzlich vom Boden aus mit Lidar- und Radargeräten, sowie aus dem Weltall mit Satelliten beobachtet. Alle Messungen zusammen ergeben schließlich ein möglichst umfassendes Bild.

## 1.2 Entstehung von Wolken

Neben der typischen Wolkenklassifikation nach der (WMO, 1975) bezüglich ihrer Form und Höhenlage, können Wolken auch aus mikrophysikalischer Sicht entsprechend ihrer Phase in folgende Klassen unterteilt werden (Lohmann et al., 2016): Bei Temperaturen über 0 °C kommen warme Wolken, die ausschließlich flüssige Wolkentröpfchen enthalten, vor. In dem Temperaturbereich von 0 °C bis - 35 °C existieren die Mischphasenwolken (MPC von engl. mixed-phase cloud), die unterkühlte Wolkentropfen und Eiskristalle beinhalten. Unter - 35 °C bilden sich Eiswolken, die rein aus Eiskristallen bestehen (siehe Abb. 1.2). Die Bildung von warmen Wolken hängt von der vorherrschenden Temperatur und dem Wassersättigungsverhältnis ab. Schon bei geringer Wasserübersättigung in der Luft (typischerweise  $RH_w < 101\text{--}102\%$ ) kann Wasser auf den Aerosolpartikeln kondensieren und zu Wolkentropfen anwachsen. Die Aktivierung eines CCNs zu einem Wolkentröpfchen wird nach der Köhlertheorie (Köhler, 1936) als Funktion der Übersättigung der Luft, der Größe und der chemischen Zusammensetzung des Aerosolpartikels beschrieben (Pruppacher und Klett, 2010). Bei den MPCs hingegen ist die Eisphase, damit auch die INP-Konzentration, ausschlaggebend für die Niederschlagsbildung. Nach Untersuchungen von (Field und Heymsfield, 2015) stehen im globalen Mittel 50 % der Niederschlagsereignisse ( $> 1\text{ mm pro Tag}$ ) im Zusammenhang mit der Bildung und dem Wachstum von Eiskristallen.

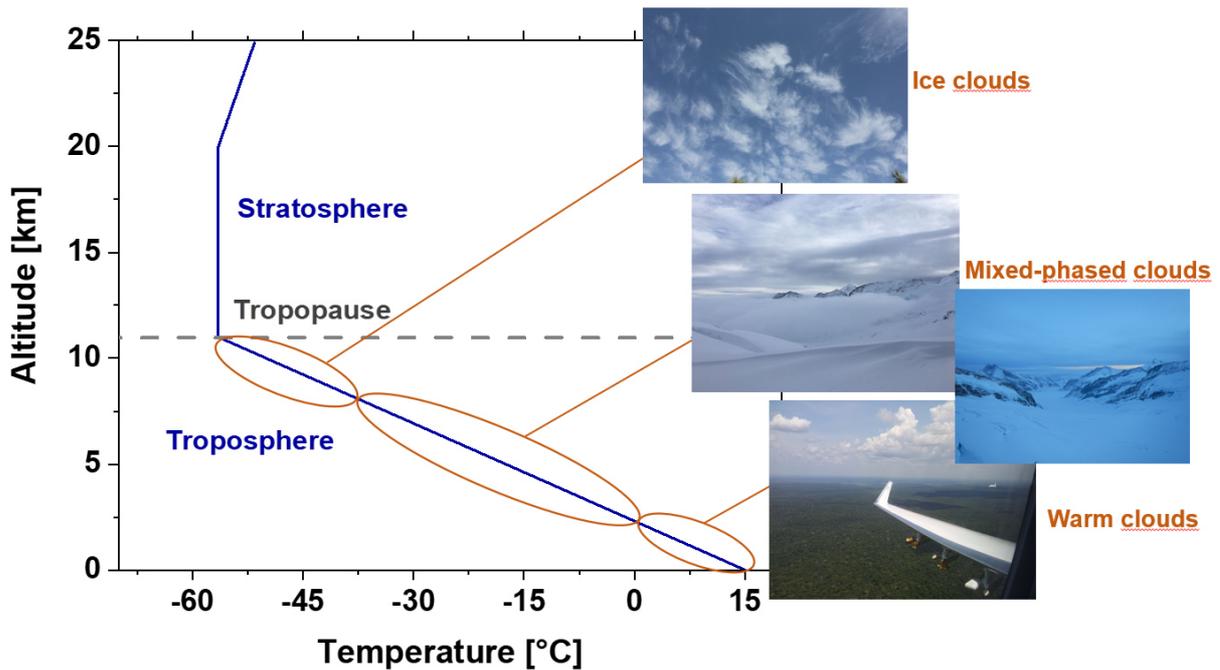


Abbildung 1.2: Vertikales Temperaturprofil bis zu einer Höhe von 25 km (verwendete Temperaturdaten nach (U.S. Standard Atmosphere, 1976)) und die dazugehörige Wolkeneinteilung entsprechend ihrer Phase: Warme Wolken ( $T > 0\text{ °C}$ , Cumulus); Mischphasenwolken ( $0\text{ °C} < T < -35\text{ °C}$ , Altostratus); Eiswolken ( $T > -35\text{ °C}$ , Cirrus unicus und Cirrus frimbatus).

Daneben zeigte die Auswertung von Satellitendaten, dass 80 % des kontinentalen Niederschlags über die Eisphase gebildet wird (Mülmenstädt et al., 2015). Unter der Koexistenz von unterkühlten Wassertropfen und Eiskristallen in MPCs, können die Eiskristalle schnell über den Wegener-Bergeron-Findeisen (WBF) Prozess anwachsen und die Wolkenlebensdauer beeinflussen (Wegener, 1911; Bergeron, 1935; Findeisen, 1938; Pruppacher und Klett, 2010). Dieser Prozess findet statt, da über Eis ein geringerer Sättigungsdampfdruck als über Wasser herrscht. Das Wachstum von Eiskristallen wird somit durch die Diffusion von Wasserdampf auf Kosten der Wassertropfen begünstigt (Murphy und Koop, 2005). Dies kann zu einer schnellen Vereisung der Wolke führen, so dass ab einer bestimmten Größe die Eiskristalle sedimentieren und die Niederschlagsbildung initiieren (Pruppacher und Klett, 2010). Laut der Simulation von Klimamodellen führt eine Erhöhung der INPs in Mischphasenwolken zu einer Zunahme von Niederschlag aufgrund des WBF-Prozesses (Lohmann, 2002; Lohmann und Feichter, 2005). Insgesamt betrachtet ist unser Wissen über die mikrophysikalischen Eigenschaften dieser Wolken aber immer noch sehr begrenzt. Eine wichtige Frage ist, wie sich Eis in diesen Wolken bildet. Es ist zwar bekannt, dass INPs notwendig sind, um die erste Eisbildung in den Mischphasenwolken zu initiieren, doch gibt es noch viele offene



wissenschaftliche Fragen bezüglich deren Konzentration und Variabilität und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften. Diesen Fragestellungen versuchte die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderte Forschergruppe INUIT (von engl. Ice Nuclei Research Unit) nachzugehen. So wurden diverse gemeinschaftliche Labor- und Feldmesskampagnen durchgeführt, die auch Teil dieser Arbeit sind, um den Wissensstand bezüglich der Eisphase in Mischphasenwolken zu verbessern.

### **1.3 Ziele und Übersicht der Arbeit**

Aufbauend auf der Arbeit von Frank (2017) ist das erste Ziel dieser Arbeit die Charakterisierung des Eiskeimzählers FINCH in Kombination mit der dazugehörigen FINCH-Optik fortzuführen. Die Leistung der Eisnukleationskammer sowie die Zuverlässigkeit ihrer erzielten Ergebnisse sollten im Labor untersucht und mit anderen Eiskeimmessstechniken verglichen werden. Daneben sollte als zweites Ziel die Teilnahme an Feldmessungen mit FINCH zur Sammlung von atmosphärischen Daten der INP-Anzahlkonzentration durchgeführt werden und zusätzlich die Bestimmung der Nachweisgrenze des Messinstrumentes erfolgen. Des Weiteren steht als drittes Ziel die chemische und mikrophysikalische Charakterisierung von eisbildenden Partikeln im Fokus. Hierfür sollte der experimentelle Ansatz, aus einem speziell angepassten gepumpten Gegenstrom-Impaktor PCVI, einem online Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA verbunden mit dem Eiskeimzähler FINCH, getestet werden.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Kapitel 2 liefert zunächst eine zusammenfassende Übersicht zu den Grundlagen der atmosphärischen Eisnukleation, die Eigenschaften der als Eiskeim wirkenden Aerosolpartikel und den aktuellen Stand der verschiedenen Eiskeimmessmethoden. Anschließend wird in Kapitel 3 der Aufbau und die Funktionsweise der mobilen Eisnukleationskammer FINCH und der dazugehörigen FINCH-Optik im Detail vorgestellt. Bezüglich der Validierung und Verifizierung von FINCH zeigt Kapitel 4 die erzielten Resultate der heterogenen Eisnukleationsexperimente aus der Laborstudie mit verschiedenen Testsubstanzen, welche mit anderen INP-Messmethoden aus der Literatur verglichen wurden. Die damit verbundenen Herausforderungen und Messunsicherheiten mit FINCH werden ebenfalls diskutiert. Im Rahmen des INUIT-Teilprojektes 2 wurde anknüpfend an (Schenk et al.) (2014) und nach messtechnischen Veränderungen die spezielle Messmethodik aus der Eisnukleationskammer FINCH kombiniert mit einem gepumpten Gegenstrom-Impaktor PCVI und dem online Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA im Labor mit bekannten Referenzaerosolen experimentell überprüft. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Kapitel



5 aufgeführt. Als nächstes werden in Kapitel 6 zur Bewertung der Funktionsweise von FINCH im Feld die durchgeführten INP-Messungen an der hochalpinen Forschungsstation Jungfrauoch in den Schweizer Alpen präsentiert. Kapitel 7 zeigt weitere atmosphärische Messergebnisse, die unter Einfluss von städtischem Hintergrundaerosol am Institut für Atmosphäre und Umwelt, Campus Riedberg an der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main gesammelt wurden. In Kapitel 8 werden die Resultate der zwei Feldmessungen gegenübergestellt und abschließend die wichtigsten Ergebnisse der Labor- und Feldmessungen dieser Arbeit zusammengefasst. Darüber hinaus werden Vorschläge für weitere zukünftige Messungen und technische Verbesserungen mit FINCH gegeben.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Atmosphärische Eisnukleation

Ein großer Anteil von troposphärischen Wolken enthält Eiskristalle. Somit ist die Entstehung der Eiskristalle in der Atmosphäre von großer Bedeutung. Die primäre Eisbildung in der Atmosphäre kann durch homogene oder heterogene Eisnukleation erfolgen (Pruppacher und Klett, 2010).

#### 2.1.1 Homogene Eisnukleation

Bei der homogenen Eisnukleation werden reine Wasser- oder Lösungströpfchen ohne Unterstützung von heterogenen Eiskeimen durch spontanes Gefrieren in Eiskristalle umgewandelt (Andreae und Rosenfeld, 2008). Für diesen Prozess sind hohe Übersättigungen bezüglich Eis von mehr als 140 % und Temperaturen unter - 38 °C notwendig (Heymsfield und Miloshevich, 1993; Koop et al., 2000b; Kärcher, 2002; Lohmann und Kärcher, 2002; Lamb und Verlinde, 2011). In der Atmosphäre beschreibt die homogene Eisnukleation einen Phasenwechsel von der flüssigen Phase (*w*) zur Eisphase (*i*). Das thermodynamische System befindet sich zuvor in einem metastabilen Zustand und wird dort von einer Barriere in der Aktivierungsenergie gehalten (Lamb und Verlinde, 2011). Die benötigte Energie für diese Phasenumwandlung wird durch die Änderung der Gibbschen freien Enthalpie nach und vor der Phasenumwandlung definiert.

$$\Delta G_{i,w} = G_i - G_w \quad (2.1)$$

In der klassischen Nukleationstheorie (CNT von engl. Classical Nucleation Theory) wird angenommen, dass die Phasenumwandlung stattfindet, wenn sich im Tropfen durch zufällige Molekülbewegungen sogenannte „Cluster“ aus strukturierten angeordneten Wassermolekülen bilden. Diese Cluster werden auch als Eisembryos (engl. ice embryo) bezeichnet. Sobald die Größe eines Clusters die kritische Größe überschreitet, wächst der nun thermodynamisch begünstigte Cluster zu einem mikroskopischen Eiskristall an (Pruppacher und Klett, 2010). Während des Wachstums nimmt der Cluster in seiner Oberfläche und in seinem Volumen zu. Die Volumen- und Oberflächenzunahmen können in der Gibbschen freien Enthalpie für homogenes Gefrieren wie folgt dargestellt werden (Lohmann et al., 2016).

$$\Delta G_{i,w} = \underbrace{-\frac{4\pi r_c^3 R_v T}{3\alpha_i} \ln S_i}_{\text{Volumenterm}} + \underbrace{4\pi r_c^2 \sigma_{i,w}}_{\text{Oberflächenterm}}, \quad (2.2)$$

wobei  $r_c$  der Clusterradius ist,  $R_v$  die spezifische Gaskonstante für Wasserdampf,  $T$  die Temperatur,  $S_i$  das Sättigungsverhältnis in Bezug auf Eis (entspricht dem Verhältnis der Sättigungsdampfdrücke über Wasser ( $e_{s,w}$ ) und Eis ( $e_{s,i}$ )),  $\alpha_i$  das spezifische Volumen von Eis und  $\sigma_{i,w}$  die Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen und festen Phase. In Abbildung 2.1 ist die Abhängigkeit der freien Gesamthalpie des Systems vom Keimradius dargestellt. Um die Energiebarriere für die Phasenumwandlung zu überwinden muss der Eisembryo eine kritische Größe  $r_c$  erreichen. Diese kritische Clustergröße ist beim Maximum der Gibbschen freien Energie  $\Delta G^*$  erlangt. Die entsprechende Energiebarriere ist nach (Ickes et al., 2015) gegeben durch:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{v_i^2 \sigma_{i,w}^3}{(k_B T S_i)^2}, \quad (2.3)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und dem Volumen von einem Wassermolekül in Eis  $v_i$ . Die Energieschwelle für die Bildung eines kritischen Embryos ist von den Parametern Temperatur und Übersättigung abhängig und wird bei hohen Übersättigungen herabgesenkt. Nach dem Überschreiten dieser Energiebarriere gelangt der Eisembryo in einen energetisch günstigen Zustand und wächst schnell durch Deposition von Wassermolekülen zu einem Eispartikel an. Die Rate, bei welcher der Cluster die Barriere in einem bestimmten Zeitintervall überwindet, wird als Nukleationsrate  $J$  bezeichnet. Zur Bildung eines kritischen Keims in einer unterkühlten Flüssigkeit ist jedoch zusätzlich zu den thermodynamischen Bedingungen eine zweite Energiebarriere, die Aktivierungsenergie  $\Delta g^{act}$ , zu überwinden. Diese kinetische Energie wird benötigt, um die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und ihren Nachbarn zu brechen und die Diffusion der Wassermoleküle von der flüssigen Phase in das Eiskristallgitter zu ermöglichen. Die finale homogene Nukleationsrate  $J_{hom}$  beschreibt die je Volumen- und Zeiteinheit neugebildeten Eiskeime und ist folgend definiert (Ickes et al., 2015):

$$J_{hom} = C_{prefac} \exp\left(\underbrace{\frac{-\Delta g^{act}}{k_b T}}_{\text{Kinetischer Exponent}} - \underbrace{\frac{\Delta G^*}{k_b T}}_{\text{thermodynamischer Exponent}}\right), \quad (2.4)$$

wobei  $C_{prefac}$  ein Vorfaktor ist. Eine detaillierte Beschreibung dazu ist in (Ickes et al., 2015) zu finden.

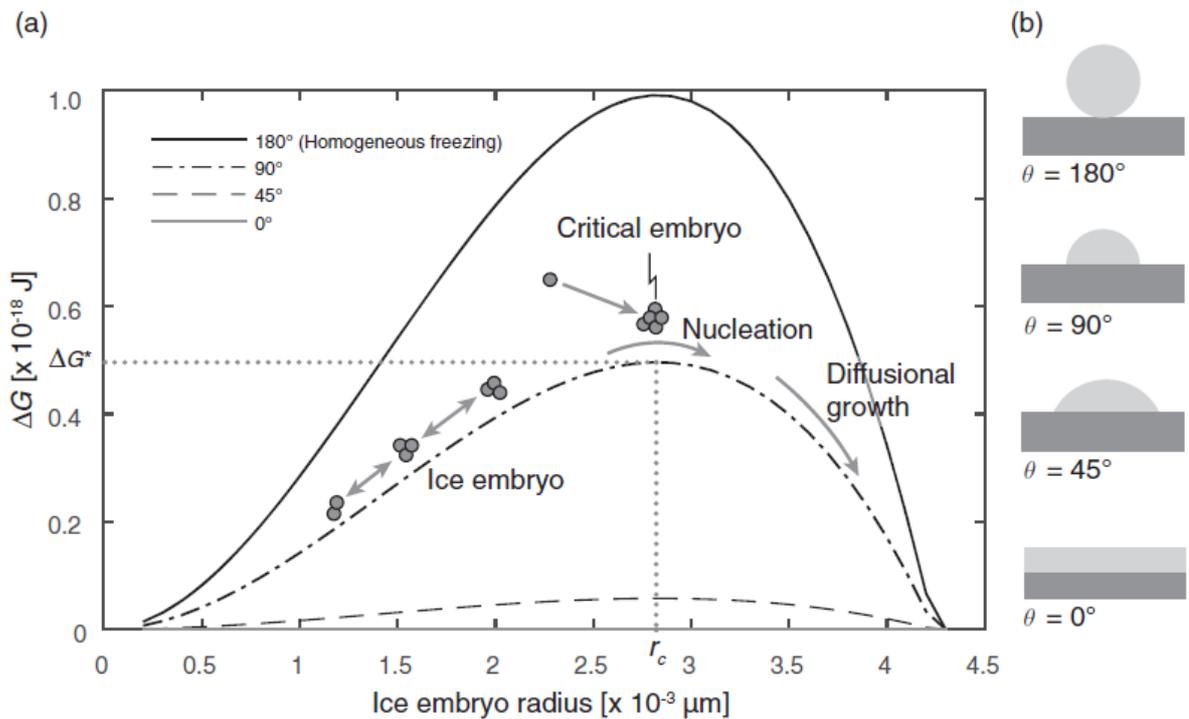


Abbildung 2.1: a) Schematische Darstellung der Gibbschen freien Energie  $\Delta G$  bei  $-20^\circ\text{C}$  als Funktion des Eisembryoradius für verschiedene Kontaktwinkel und für die homogene Eisnukleation ( $\theta = 180^\circ$ ) und heterogene Eisnukleation ( $\theta = 90^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $0^\circ$ ). Die gepunkteten Linien stellen die Barriere der Gibbschen freien Energie  $\Delta G^*$  und den dazugehörigen kritischen Clusterradius  $r_c$  dar. b) Schematische Veranschaulichung der Verbindung zwischen Eisembryo (hellgrau) und INP (dunkelgrau) für die jeweiligen Kontaktwinkel wie in a) gezeigt (Lohmann et al., 2016).

## 2.1.2 Heterogene Eisnukleation

Die heterogene Eisnukleation ist der dominierende Gefrierprozess in MPCs und findet auch in Cirruswolken statt (Cziczo et al., 2013). Im Unterschied zum homogenen Gefrieren wird bei der heterogenen Eisnukleation die Eiskeimbildung aufgrund des Beiseins eines Eiskeims schon bei wärmeren Temperaturen und niedrigeren Übersättigungen bezüglich Eis als bei der homogenen Eisnukleation ausgelöst. Der INP führt zu einer Absenkung der Energiebarriere  $\Delta G^*$  und zu einer Steigerung in der Nukleationsrate  $J_{het} > J_{hom}$  (siehe Abb. 2.1a). Es wird angenommen, dass weniger Wassermoleküle benötigt werden um die kritische Clustergröße zu bilden. Die Änderung der freien Enthalpie für die heterogenen Eisnukleation ist um einen Kompatibilitätsfaktor  $f(\theta)$  mit  $0 \leq f(\theta) \leq 1$  kleiner als für die homogene Eisnukleation und wird über folgende Gleichung definiert (Lohmann et al., 2016):

$$\Delta G_{het} = \Delta G^* f(\theta). \quad (2.5)$$



Der Kompatibilitätsparameter hängt vom Kontaktwinkel, welcher der Winkel zwischen der Oberfläche des INPs und dem Eisembryo ist, ab (siehe Abb. 2.1b). Analog zu der homogenen Eisnukleation kann ebenso die heterogene Eisnukleation anhand der klassischen Nukleationstheorie beschrieben werden:

$$J_{het} = C_{prefac} \exp\left(\frac{-\Delta G_{act}}{k_b T} - \frac{\Delta G_{het}}{k_b T}\right). \quad (2.6)$$

### Mechanismen der heterogenen Eisnukleation

Die heterogene Eisnukleation erfolgt entweder aus der flüssigen Phase oder aus der Gasphase und weist vier grundlegende Arten auf: Depositionsnukleation, Immersionsnukleation, Kondensationsgefrieren und Kontaktgefrieren (Pruppacher und Klett, 2010; Vali et al., 2015). Alle vier heterogenen Gefriermoden sind zusammen mit dem homogenen Gefrieren von reinen Wasser- und Lösungstropfen in Abbildung 2.2 dargestellt. Im nachfolgenden Abschnitt werden sie ausführlicher beschrieben.

Beim **Depositionsgefrieren** muss eine Übersättigung der Gasphase bezüglich Eis ( $S_i > 1$ ) und eine Untersättigung bezüglich Wasser ( $S_w < 1$ ) vorliegen, damit der Wasserdampf, der sich an den Eiskeim lagert, ohne in die Flüssigphase direkt in die feste Phase übergeht (Resublimation). Diese Nukleationsmode ist besonders bedeutend für die Bildung von Cirruswolken (Cziczo et al., 2013). Eine aktuellere Studie von Marcolli (2014) stellt allerdings die Hypothese auf, dass das Depositionsgefrieren als das sogenannte **pore condensation and freezing** (PCF) interpretiert werden kann. Wasser kondensiert schon unterhalb der Wassersättigung in kleinen Poren oder Hohlräumen des Partikels aufgrund des inversen Kelvin-Effekts. Anschließend friert das Wasser durch und das Eis wächst durch Deposition aus der Gasphase weiter an. Liegt der Eiskeim zunächst in einem unterkühlten oder nicht unterkühlten Tröpfchen suspendiert oder gelöst vor, wird vom **Immersionsgefrieren** gesprochen. Lidarbeobachtungen von Wolken bei Temperaturen über  $-20\text{ °C}$  zeigten, dass in Mischphasenwolken das Immersionsgefrieren über der Depositionsnukleation und dem Kondensationsgefrieren dominiert (Ansmann et al., 2008). Sobald die Luft Wassersättigung erreicht bzw. überschritten ( $S_w \geq 1$ ) hat und die Temperatur unter  $0\text{ °C}$  liegt kann das **Kondensationsgefrieren** einsetzen. Zunächst kondensiert Wasser auf einem Aerosolpartikel, welches als CCN fungiert, und es bildet sich ein Wassertropfen.

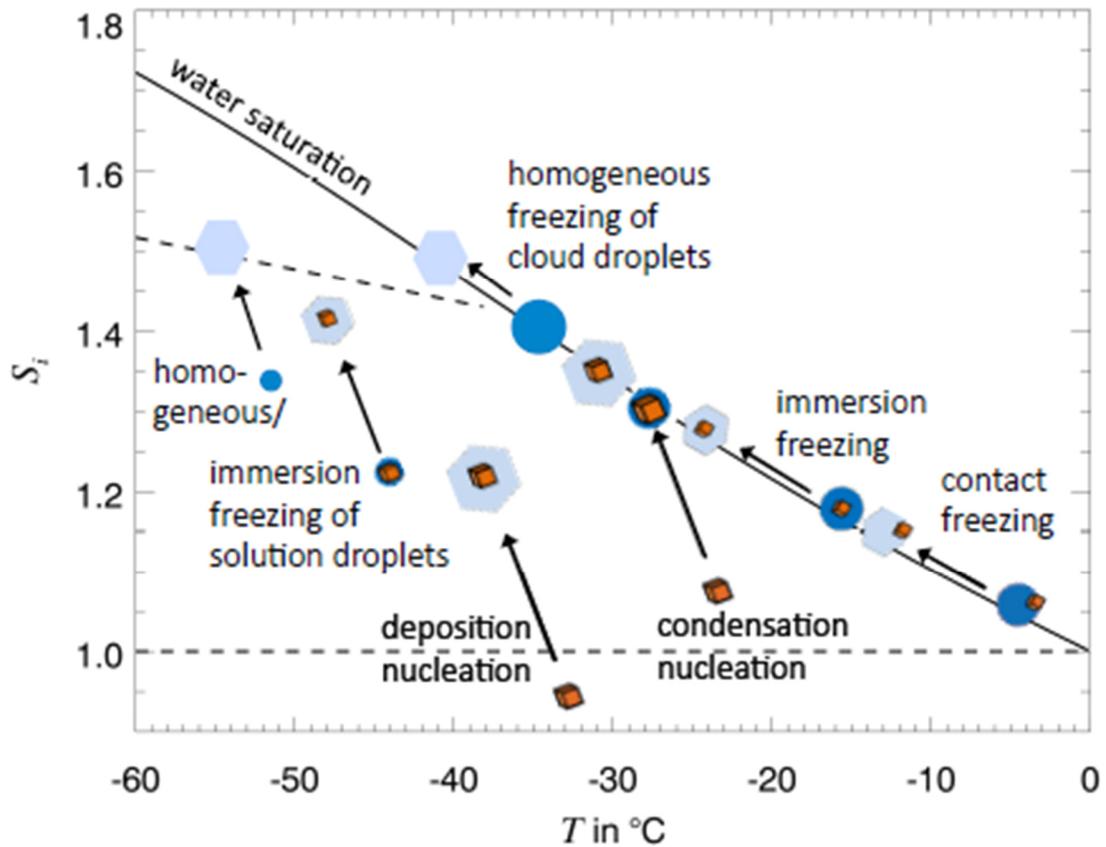


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Eisnukleationsprozesse in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und dem Eissättigungsverhältnis  $S_i$  ( $= RH_i/100$ ). Die durchgezogene Linie stellt das Sättigungsverhältnis bezüglich Wasser  $S_w$  ( $RH_w = 100\%$ ) dar und die gestrichelte Linie bezüglich Eis. Die gestrichelte Linie, die von  $S_i = 1.52$  ausgeht und an die Wassersättigungslinie bei  $-38^{\circ}\text{C}$  angrenzt, zeigt die homogene Gefrierlinie von Lösungströpfchen nach Koop et al. (2000b). Die blauen Kreise kennzeichnen die Wasser- bzw. Lösungströpfchen, die hellblauen Hexagone die Eiskristalle und die orangefarbenen Würfel die INPs (Hoose und Möhler, 2012).

Unmittelbar nach dieser Kondensationsphase kommt es zur Eisbildung des Tröpfchens. Das Kondensationsgefrieren kann auch als Spezialfall des Immersionsgefrieren angesehen werden. Beim **Kontaktgefrieren** kollidiert ein INP mit einem unterkühlten Tröpfchen. Liegt beim Kontakt die Temperatur unter der Aktivierungstemperatur friert das Tröpfchen instantan und es bildet sich ein Eiskristall. Dieser Gefrierprozess gilt als der am wenigsten verstandene heterogene Eisbildungsmechanismus. Das Kontaktgefrieren ist durch die Kollisionseffizienz zwischen Tröpfchen und Eiskeimen begrenzt und mit welcher Häufigkeit dieser Prozess in der Atmosphäre auftritt ist bis jetzt noch unklar (Ladino Moreno et al., 2013). Laut Seifert et al. (2011) könnte dieser Gefrierprozess ebenfalls einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zur Bildung von Mischphasenwolken leisten.

### 2.1.3 Sekundäre Eisbildung

Hauptsächlich ist die Bildung von Eispartikeln in der Troposphäre durch heterogene Nukleationsprozesse unter der Beteiligung eines INP zurückzuführen (Ansmann et al., 2008; Boer et al., 2011; Westbrook und Illingworth, 2011; Cziczo et al., 2013; Krämer et al., 2016). Allerdings zeigen luftgestützte Messungen in MPCs, dass eine starke Diskrepanz zwischen der beobachteten Eispartikel- und Eiskeimanzahlkonzentrationen von einer bis vier Größenordnungen vorliegt (Hobbs und Rangno, 1985; Crosier et al., 2011; Henneberger et al., 2013). Für diesen Unterschied sind sekundäre Eisbildungsprozesse (SIP von engl. secondary ice production), auch Multiplikationsprozesse genannt, verantwortlich (Cantrell und Heymsfield, 2005). Nach Field et al. (2017) werden die SIP nach vier Mechanismen eingeteilt (siehe Abb. 2.3).

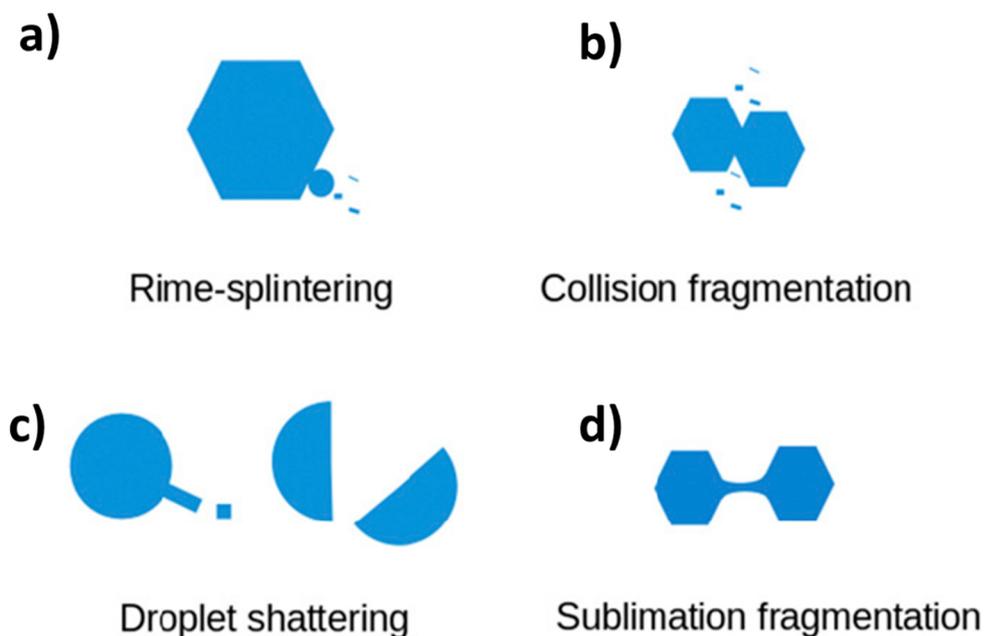


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der vier Mechanismen der sekundären Eisbildungsprozesse: a) Tröpfchen-Eispartikel-Kollision (z.B. Hallet-Mossop Prozess); b) Eispartikel-Eispartikel-Kollision; c) Zersplittern gefrierender Tropfen; d) Fragmentierung von Eispartikeln durch Sublimation (Field et al., 2017).

Der wohl bekannteste sekundäre Produktionsprozess ist der **Hallet-Mossop Prozess** (von engl. rime splintering, siehe Abb. 2.3a). Bei diesem Vorgang sedimentieren Eiskristalle aus höheren Schichten und kollidieren mit unterkühlten Tröpfchen in niedrigeren Regionen innerhalb einer Wolke. An dem kollidierten Eispartikeln bildet sich Raureif, der dann absplittert und die



Eiskristallanzahl um ein Vielfaches ansteigen lässt. Dieser Fall der sekundären Eissplitterproduktion ist sehr sensitiv und von einigen Faktoren abhängig: Tropfengrößenverteilung, Flüssigwassergehalt, Tropfengeschwindigkeit beim Auftreffen auf ein bereiftes Eispartikel, Lufttemperatur und Oberflächentemperatur des raureifbildenden Eispartikels. Der maßgebliche Prozess ist bei einem Flüssigwassergehalt von über  $1 \text{ g m}^{-3}$  in einem sehr begrenzten Temperaturbereich von  $-3 \text{ °C}$  bis  $-8 \text{ °C}$  aktiv und hat sein Maximum bei  $-5 \text{ °C}$ . Darüber hinaus muss eine beträchtliche Anzahl großer Wolkentropfen größer  $25 \text{ }\mu\text{m}$  vorliegen, die gleichzeitig mit kleineren Tropfen kleiner  $13 \text{ }\mu\text{m}$  koexistieren und eine Tropfenaufprallgeschwindigkeit zwischen  $1,5$  und  $3 \text{ m s}^{-1}$  aufweisen (Hallett und Mossop, 1974; Mossop, 1976; Choulaton et al., 1980; Heymsfield und Mossop, 1984; Field et al., 2017). Bei kälteren Temperaturen und damit außerhalb des Wirkungsbereiches des Hallet-Mossop Prozesses gibt es einen weiteren Multiplikationsprozess von primären Eispartikeln, indem Eiskristallsplitter unabhängig von der Flüssigphase gebildet werden. Aufgrund von zerbrechenden Mechanismen durch **Eispartikel-Eispartikel-Kollisionen** (siehe Abb. 2.3b) können die Eispartikelkonzentrationen signifikant ansteigen. Dieser Mechanismus wurde in zwei Laborstudien von Vardiman (1978) und Takahashi et al. (1995) gezeigt. Ein zusätzlich wichtiger sekundärer Multiplikationsprozess ist das **Zersplittern von gefrierenden Tröpfchen** größer  $50 \text{ }\mu\text{m}$  (von engl. droplet shattering, siehe Abb. 2.3c; (Leisner et al., 2014; Wildeman et al., 2017; Lauber et al., 2018). Bei eisuntersättigten Gebieten wie zum Beispiel unterhalb von Wolkenuntergrenzen kann die Bildung von sekundären Eispartikeln durch **mechanische Fragmentierung** (siehe Abb. 2.3d) von Eiskristallen aufgrund von Sublimation stattfinden (Bacon et al., 1998; Oraltay und Hallett, 2005).

In einer aktuellen Modellstudie von (Sullivan et al., 2018a) wurden die ersten drei obengenannten SIP Prozesse in Bezug auf ihre Thermodynamik und ihren Bedarf nach primärgebildetem Eis eingehend untersucht. Die Simulationen zeigen, dass kein einzelner SIP Mechanismus die Eismultiplikation dominiert. Für die Initiierung von sekundären Eispartikeln durch Eispartikel-Eispartikel-Kollisionen wird mindestens eine INP-Konzentration von  $0,002$  bis  $0,15 \text{ L}^{-1}$  benötigt. Für das Zersplittern von gefrierenden Tropfen und den „rime-splintering“ Prozess sind dagegen eine ausreichend warme Temperatur der Wolkenuntergrenze und moderate Aufwinde als Kriterien ausschlaggebend (Sullivan et al., 2018a). Für weitere numerische Simulationen wurden die Eissplitterprozesse durch Fragmentierung von gefrorenen Tropfen und durch Bereifung (von engl. rime splintering) auf ein großskaliges Wettermodell angewendet. Die berechnete Eiskristallanzahlkonzentration setzt sich gleichermaßen aus den



Beiträgen von primär und sekundär gebildeten Eis zusammen. Dieses Ergebnis unterschätzt jedoch weiterhin die hohen beobachteten Eispartikelkonzentrationen (Sullivan et al., 2018b). Diese Abweichung kann nur teilweise durch das Zersplittern von Eispartikeln an Messeinlässen erklärt werden (Fridlind et al., 2007; Korolev et al., 2011). Weitere unbekannte mikrophysikalischen Prozesse sollten nicht gänzlich ausgeschlossen werden (Fridlind et al., 2007). Bei einer aktuellen Studie von (Korolev et al., 2020) konnte nur der „droplet-shattering“ Mechanismus durch flugzeuggetragene in-situ Beobachtungen eindeutig identifiziert werden. Die quantitativen Beiträge der einzelnen SIP Prozesse sind bis heute für jede thermodynamische Situation immer noch nicht vollständig bekannt, somit bedarf es noch weitere Feld- und Modellstudien zur eindeutigen Zuordnung.

## 2.2 Eigenschaften von atmosphärischen Eiskeimen

Eisnukleierende Partikel stellen nur einen sehr geringen Anteil des atmosphärischen Aerosols dar. Gewöhnliche INP Größenordnungen sind 1 bis 100 aus  $10^6$  Aerosolpartikeln (Rogers et al., 1998; DeMott et al., 2010; Pruppacher und Klett, 2010; Seinfeld und Pandis, 2016). Neben den Eisnukleationsbedingungen wie Temperatur und Übersättigung bestimmen auch die chemisch-physikalischen Eigenschaften eines Aerosolpartikels die Eiskeimfähigkeit. Nach Pruppacher und Klett (2010) können folgende fünf Kriterien eines Partikels die heterogene Eisnukleation unterstützen: 1) seine Wasserunlöslichkeit, um eine feste Oberfläche für Eisanlagerungen anzubieten, 2) seine Größe, 3) freie Wasserstoffbrückenbindungen auf seiner Oberfläche, 4) seine eisähnliche hexagonale Kristallgitterstruktur und 5) seine aktiven Oberflächenstellen (von engl. active sites) wie zum Beispiel Stufen, Risse und Hohlräume. Diese Kriterien erklären jedoch nur teilweise welche Partikel als INP dienen können. Zwar sind feste, wasserunlösliche Partikel wie zum Beispiel Mineralstaub häufig vorkommende Eiskeime (Hoose und Möhler, 2012) jedoch können auch lösliche Substanzen, die bei bestimmten Bedingungen kristallin sind, als INP aktiv werden (bspw. Ammoniumsulfat; Abbatt et al., 2006). Aus verschiedenen Laborstudien geht folgendes Resultat hervor, dass der Größeneffekt ab Partikeldurchmesser größer als 200 nm eine Rolle in der Eisnukleation spielt (Kanji und Abbatt, 2009; Welti et al., 2009; Hartmann et al., 2016). Mit steigender Partikelgröße nimmt ebenfalls die Partikeloberfläche zu und somit erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit möglicher active sites. Ergänzend beobachtete DeMott et al. (2010) eine Korrelation zwischen der gemessenen INP-Anzahlkonzentrationen und der Anzahl der Partikel  $> 0.5 \mu\text{m}$  basierend auf mehreren bodengestützte Feldmessungen und Flugzeugmesskampagnen. Daraufhin führte

DeMott et al. (2010) eine Parametrisierung für atmosphärische INP-Konzentrationen ein, die von der Aktivierungstemperatur und Partikeln  $> 0.5 \mu\text{m}$  abhängt (siehe Parametrisierung: Gl. 6.4 in Kap. 6.9) Allerdings können auch 10 nm große biologische Makromoleküle die Eisbildung einleiten (Pummer et al., 2012; Augustin et al., 2013). Anhand der hohen Vielfalt an Größen und chemischen Zusammensetzungen für mögliche INPs, sind die Voraussetzungen von Eiskeimen noch nicht abschließend geklärt. Die Hauptgruppen der atmosphärisch relevanten Eiskeime werden im nachfolgenden Abschnitt genauer beschrieben.

### 2.2.1 Quellen und chemische Zusammensetzung von Eiskeimen

**Mineralstaub** ist eine wichtige Komponente des natürlichen Aerosols in der Atmosphäre und hat eine bedeutende Rolle in der atmosphärischen Eisnukleation (Hoose und Möhler, 2012; Murray et al., 2012; Atkinson et al., 2013). Große Wüstengebiete in Nordafrika (Sahara, Bodélé-Depression) und in Asien (Taklimakan, Gobi) sind als Hauptquellgebiete von atmosphärischen Mineralstaub bekannt (Goudie und Middleton, 2001; Prospero, 2002; Laurent et al., 2006; 2008). Die Staubpartikel werden durch Turbulenz und starke Winde angehoben, in die Atmosphäre eingebracht und mehrere tausend Kilometer über den Globus verfrachtet (Knippertz und Stuut, 2014). Die jährliche Gesamtemission von Mineralstaubpartikeln, die in die Troposphäre injiziert wird, liegt in einem Bereich von 1000 bis 3000 Tg (Andreae, 1995). Bei der weltweiten Verteilung von solch hohen Emissionsraten wird angenommen, dass Wüstenstaub der am häufigsten vorkommende eiskeimfähige Partikeltyp in der Atmosphäre ist (Sullivan et al., 2010; Hande et al., 2015). In Abbildung 2.4 sind die Messergebnisse von verschiedenen Feldmesskampagnen unter Einfluss von Staubevents dargestellt (gelbe und orangefarbige Symbole und Flächen). Ab einer Temperatur von  $-12 \text{ }^\circ\text{C}$  können Mineralstaubpartikel unter wasserübersättigten Bedingungen aktiviert werden (DeMott et al., 2003; Creamean et al., 2013; Ardon-Dryer und Levin, 2014; Boose et al., 2016a; Boose et al., 2016c). Eine weitere Erkenntnis ist, dass die Mineralstaubpartikel auch bei Wasseruntersättigung Eis nukleieren können (Rogers et al., 1998; Chou et al., 2011; Boose et al., 2016c; Boose et al., 2016a). Die INP-Anzahlkonzentrationen umfassen zwei bis drei Größenordnungen bei verschiedenen Temperaturen. Diese große Variabilität der Eiskeimfähigkeit von Mineralstaub der verschiedenen Feldstudien kann durch Unterschiede in der mineralogischen Zusammensetzung, einer internen und externen Mischung, sowie Effekten von Alterungsprozessen durch weitreichende Transporte der atmosphärischen Partikel resultieren. Abhängig von der Mineralogie kann sich die Fähigkeit der Eisnukleation stark



ändern. Atmosphärische Mineralstaubpartikel bestehen hauptsächlich aus Tonmineralien (z. B. Illit, Kaolinit), Quartz und Feldspatmineralien (Broadley et al., 2012; Murray et al., 2012). Durch mehrere Laborstudien ergab sich, dass Potassium Feldspat (K-Feldspat) die effektivste Komponente im Mineralstaub ist und die Eisbildung im Immersions- und Depositionsgefrieren dominiert (Atkinson et al., 2013; Yakobi-Hancock et al., 2013; Augustin-Bauditz et al., 2014; Boose et al., 2019). In einer weiteren Laborstudie von Kiselev et al. (2017) wurde mithilfe eines Elektronenmikroskops die Eisbildung auf der Oberfläche von K-Feldspat sorgfältig untersucht. Die Experimente demonstrierten, dass die Eiskristalle an speziellen Stellen, wie zum Beispiel Stufen, Rissen und Vertiefungen im Feldspat, und nicht auf den von außen zugänglichen Kristallflächen zu wachsen beginnen. Trotz der zufälligen Verteilung dieser mikroskopischen Defekte über den gesamten Kristallit, haben alle Eiskristalle die exakt gleiche Orientierung in Bezug auf das Feldspat-Kristallgitter. Diese Erkenntnisse könnten ebenso Aufschluss auf die allgemeine Eisnukleation bei anderen Mineralien, die als Gefrierkeim wirken, geben (Kiselev et al., 2017). Zusätzlich kann der Einfluss durch intern oder extern gemischtes biologisches Material in Stäuben nicht ausgeschlossen werden. Der Anteil an organischem Material, bestehend aus Bakterien, Pilzen, Algen und Flechten, in Wüstenstäuben ist nur sehr gering (Després et al., 2012; O'Sullivan et al., 2014). Dagegen enthalten Bodenstäube aus landwirtschaftlichen Gebieten einen bedeutenden Anteil an organischem Material und biologischen Fragmenten. So zeigen Laboruntersuchungen, dass der Bodestaub von fruchtbaren Agrarflächen im Vergleich zum Wüstenstaub eine erhöhte eisnukleierende Aktivität bis zu einem Faktor von 10, besonders bei Temperaturen über  $-19\text{ °C}$ , aufweist (Conen et al., 2011; O'Sullivan et al., 2014; Steinke et al., 2016). Zusätzlich werden durch Vulkanausbrüche zahlreiche Mineralaschepartikel in die Atmosphäre emittiert. Bei Laborexperimenten variieren die Angaben zur Eiskeimaktivität von Vulkanaschepartikel von  $-10\text{ °C}$  bis  $-23\text{ °C}$  im Immersionsmodus (Fornea et al., 2009; Hoyle et al., 2011; Steinke et al., 2011). Unter dem Depositionsmodus begann die Eisbildung an den Mineralaschepartikeln erst bei Temperaturen unter  $-31\text{ °C}$  (Hoyle et al., 2011; Steinke et al., 2011).

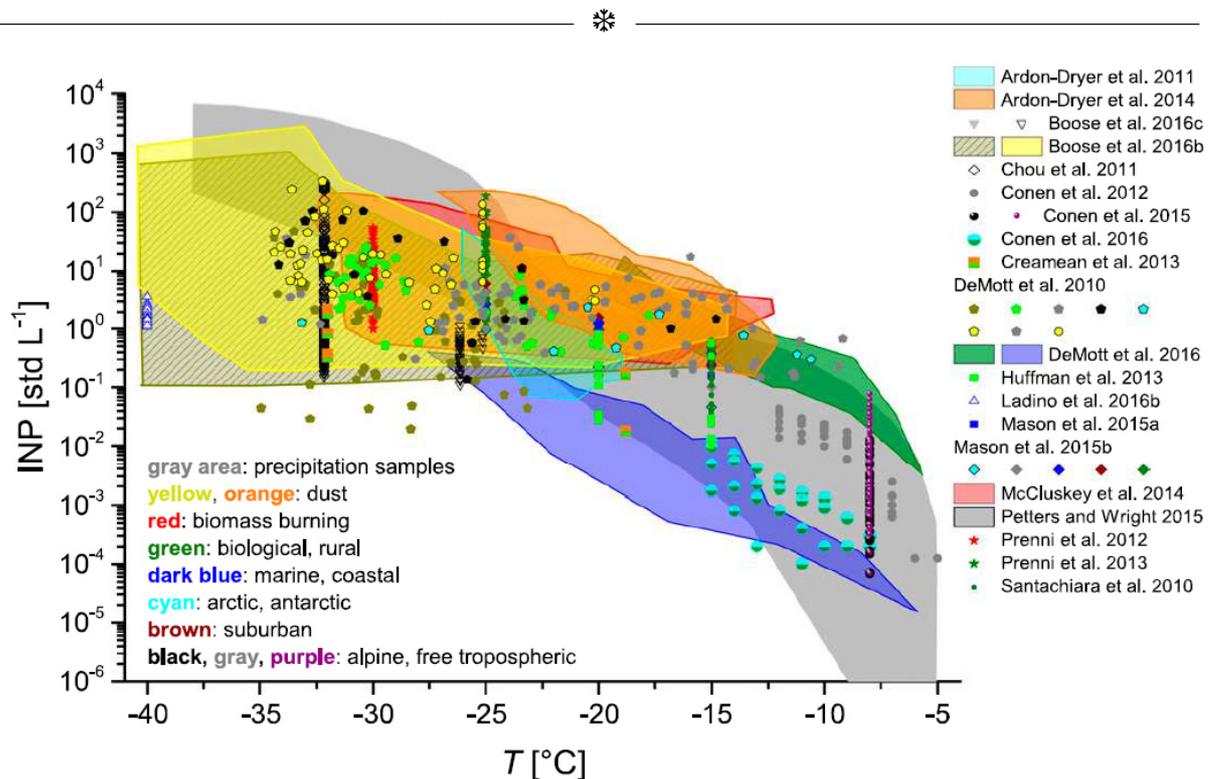


Abbildung 2.4: Zusammenfassende Darstellung von INP-Konzentrationen aus weltweit durchgeführten Feldmessungen. Die Symbolfarbe und die entsprechende Schriftfarbe kennzeichnen die Herkunft der Luftmasse, den Aerosoltyp oder den Probeentnahmeort. Zweifarbige Symbole stellen Messungen, die durch zwei verschiedene Luftmassen bzw. Aerosoltypen beeinflusst wurden, dar. Die schraffierten Flächen und offenen Symbole kennzeichnen INP Konzentrationen bei einer  $RH_w < 100\%$ . Alle anderen Messungen wurden bei einer  $RH_w \geq 100\%$  oder Tröpfchengefrieren durchgeführt. INP Konzentrationen sind für Standardbedingungen (1013 hPa und 273,15 K) angegeben, außer den Antarktisdaten von Ardon-Dryer et al. (2011). Es wurden verschiedene Symbolgrößen verwendet um eine Datenmaskierung zu vermeiden (Kanji et al., 2017).

Zu den **primär biologischen Aerosolpartikeln** (PBAP von engl. primary biological aerosol particle) zählen Algen, Bakterien, Insekten, Pflanzenteile, Pilzsporen, Pollen, Tierhaare und Viren (Diehl et al., 2001; Baron und Willeke, 2005; Kulkarni, P. et al., 2011). Der Größenbereich, der die PBAPs einschließt, erstreckt sich von einigen Nanometer (bspw. Viren) bis hin zu größeren Partikeln wie Pollen und Pilzsporen, die Partikelgrößen von bis zu  $100\ \mu\text{m}$  erreichen können (Després et al., 2012; Clauß, 2015). Biologische Partikel sind die effizientesten Eiskeime (Hoose et al., 2010). Während bei Temperaturen kälter als  $-20\ ^\circ\text{C}$  der Mineralstaub als Hauptquelle für INPs dient, dominieren bei Temperaturen über  $-15\ ^\circ\text{C}$  Partikel biologischen Ursprungs die INP-Konzentration in der Atmosphäre (Szyrmer und Zawadzki, 1997; DeMott et al., 2010; Murray et al., 2012; Morris et al., 2014). Dies wird auch von verschiedenen Feldmesskampagnen gestützt, die den biologischen Anteil in den INP-Konzentrationen in einem Temperaturbereich von  $-5\ ^\circ\text{C}$  bis  $-32\ ^\circ\text{C}$  darstellen (siehe Abb. 2.4, grüne Symbole und Flächen; (DeMott et al., 2010; Creamean et al., 2013; Huffman et al., 2013;



Prenni et al., 2013; Conen et al., 2016; DeMott et al., 2016)). Bei Außenluftmessungen an Waldflächen von Huffman et al. (2013) und Prenni et al. (2013) kam es während Niederschlagsereignissen zu einem deutlichen Anstieg von Bioaerosol der Eiskeimkonzentration eng korreliert mit luftgetragenen biologischen Partikeln. Flugzeuggetragene Messungen auf einer Höhe von ungefähr 8 km demonstrierten, dass 33 % der gesammelten Eiskristallresiduen innerhalb einer orographischen Wellenwolke biologische Partikel enthalten (Pratt et al., 2009). Diese Forschungsergebnisse deuten darauf hin, dass biogene Quellen in der Eisbildung von Wolken involviert sind. Dagegen zeigt die Simulation von Hoose et al. (2010), welche nur Emissions-Parametrisierungen für Bakterien, Pilzsporen und Pollen enthält, dass der Anteil der PBAPs an der durchschnittlichen globalen Eisnukleationsrate sehr gering ist ( $< 0.6\%$ ). Tatsächlich variiert die atmosphärische Konzentration von PBAPs sehr stark auf räumlicher und zeitlicher Skala gesehen und ihr Einfluss dürfte auf die Lokalität und Saisonalität der Natur begrenzt sein. Die globale Emissionsrate von Bioaerosol liegt mehrere Größenordnungen unter der von Mineralstaub (Després et al., 2012). Neben den Feldstudien wurden in weiteren Laborexperimenten verschiedene Bioaerosole und deren Eisbildung genauer untersucht. Bestimmte Bakterien wie zum Beispiel die *Pseudomonas syringae*-Bakterien, die vor allem auf verrottenden Blättern und anderen Pflanzenresten zu finden sind, besitzen ein eisaktives Protein auf der äußeren Zellwand (Hoose und Möhler, 2012). Diese Proteine wirken schon bei Temperaturen von  $-2\text{ °C}$  als effiziente Eiskeime und werden unter dem industriellen Produkt Snomax<sup>®</sup> kommerziell vertrieben (Maki et al., 1974; Wex et al., 2015). Sie dienen zur Kunstschneeproduktion, da sie schon die Schneebildung bei möglichst hohen Temperaturen ermöglichen (Hartmann et al., 2013; Wex et al., 2015). Zum anderen fand die Laborstudie von Fröhlich-Nowoisky et al. (2015) bei der Analyse von Mutterböden aus dem südöstlichen Wyoming die weitverbreitete Pilzart *Mortierella alpina*. Auf diesem Pilz befindet sich ein proteinartiges INP, welches die Eisbildung bei  $-5\text{ °C}$  einleitet. Diverse Laborstudien zeigten, dass verschiedene Pollenarten als gute INPs beim Kondensations-, Immersions- und Kontaktgefrieren wirken. Je nach Pollenart und Gefriermode liegt die mittlere Nukleationstemperatur zwischen  $-5\text{ °C}$  und  $-21,5\text{ °C}$  (Diehl et al., 2001; 2002; von Blohn et al., 2005; Pummer et al., 2012). Als besonders aktiv erweisen sich Birkenpollen (Diehl et al., 2002). Pummer et al. (2012) fand heraus, dass sich an der Oberfläche von Pollen leicht wasserablösende eisnukleierende Makromoleküle befinden. Für die Eisnukleationsexperimente wurden Pollen über mehrere Stunden in Wasser suspendiert und anschließend herausgefiltert. Die unbehandelten Pollen, die extrahierten Pollenkörner und das Waschwasser zeigten die gleiche Eisaktivität auf. Diese Untersuchungen legen nahe, dass für die Eisaktivität die im Wasser leicht löslichen Makromoleküle entscheidend sind (Pummer et al., 2012). Ein weiterer



bedeutender Naturstoff ist die Cellulose. Sie ist der Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellwänden und durch zersetzendes Pflanzenmaterial werden Cellulose-haltige Partikel mit dem Wind in die Atmosphäre injiziert (Conen et al., 2016; Hiranuma et al., 2019). Zu jeder Jahreszeit sind luftgetragene Cellulosepartikel an maritimen und kontinentalen, sowie auch an alpinen Messstandorten in Konzentrationen von 0,01 bis 0,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  vorhanden (Sánchez-Ochoa et al., 2007). Die aktuelle Laborstudie von Hiranuma et al. (2019) zeigt für drei verschiedene Arten von Cellulose erst bei niedrigen Temperaturen eine beträchtliche INP-Aktivität, die vergleichbar mit der Eisaktivität des Mineralstaubes Illit ist.

Ozeane machen circa 70 % der Erdoberfläche aus und sind somit eine der Hauptemissionsquellen für atmosphärische Partikel (Hultin et al., 2010; Wilson et al., 2015; Mallet et al., 2018). **Marines Aerosol** (SSA von engl. sea spray aerosol) enthält neben anorganischem Seesalz einen Großteil an organischen Verbindungen, die die Aerosoleigenschaften entscheidend beeinflussen (Wilson et al., 2015). Die globalen Emissionen von Seesalz werden auf ungefähr 10000 Tg/a geschätzt und die Emissionsraten von marinem organischem Aerosol auf circa 10 Tg/a (Giere und Querol, 2010; Gantt und Meskhidze, 2013). Hauptsächlich wird das SSA vom Ozean durch den sogenannten „bubble bursting“-Prozess in die Atmosphäre emittiert (Blanchard, 1989). Durch sich brechende Wellen oder das Auftreffen von Niederschlag auf der Meeresoberfläche wird Luft untergemischt, welche Blasen erzeugt. Diese Luftblasen setzen beim Aufsteigen und Zerplatzen an der organisch angereicherten „Mikrolayer“ der Meeresoberfläche Aerosoltröpfchen direkt in die Atmosphäre frei (Blanchard und Woodcock, 1957; Blanchard und Syzdek, 1982). Einige Studien haben beobachtet, dass marine Mikroorganismen, wie zum Beispiel Kieselalge oder Phytoplankton, und ihre Abfallprodukte die Eisbildung katalysieren (Alpert et al., 2011; Knopf et al., 2011; Burrows et al., 2013; Wilson et al., 2015; DeMott et al., 2016; Wilbourn et al., 2020). Im Vergleich zum Mineralstaub ist die Eiskeimaktivität von marinem Aerosol deutlich geringer und trägt nur zu einem geringen Anteil an atmosphärischen INPs bei (DeMott et al., 2016; Gong et al., 2020). Trotzdem dürfte SSA in entlegenen Meeresregionen, besonders in Abwesenheit von Mineralstaub, einen großflächigen Einfluss auf die Eisnukleation haben (Burrows et al., 2013; Vergara-Temprado et al., 2017; Wilbourn et al., 2020). Diese Erkenntnis wird in Abbildung 2.4 durch Feldmessungen in mariner Umgebung (Mason et al., 2015a; Mason et al., 2015b) und durch Analysen von Proben gestützt, welche im Feld gesammelt wurden (DeMott et al., 2016; dunkelblaue Symbole und Flächen).

---

\*

Durch die Verbrennung von Biomasse und fossilen Brennstoffen entstehen **Kohlenstoffpartikel** (elementarer Kohlenstoff EC und schwarzer Kohlenstoff BC von engl. elemental carbon und black carbon) sowie **Ruß-** und **Aschepartikel**, welche organisches Material enthalten (Petzold et al., 2013; Grawe et al., 2016; Kanji et al., 2017). Die Prozesse die zur Entstehung dieser **Verbrennungsaerosole** führen sind natürliche Waldbrände, landwirtschaftlich begründete Feuer (Brandrodung), Verbrennungen von Treibstoffen bei Transportbeförderungsmitteln und Energiegewinnung für industrielle und private Zwecke (Bond et al., 2013). Diese Verbrennungsprozesse, ob natürlichen oder anthropogenen Ursprungs, können aufgrund ihrer Häufigkeit global gesehen als potentielle Emittenten für INPs in der Atmosphäre dienen (Schwarz et al., 2010; Bond et al., 2013; Levin et al., 2016). Jedoch zeigen Labor- und Feldmessungen widersprüchliche Resultate und bis heute ist unklar, ob diese Verbrennungspartikel einen wichtigen Beitrag zur Eiskondensation leisten (Bond et al., 2013). Einige Laborstudien belegen, dass Ruß- und Aschepartikel im Immersionsmodus eiskeimaktiv sind und somit relevant für die Bildung von MPCs sein können (DeMott, 1990; Umo et al., 2015; Grawe et al., 2016). Die Versuchsreihen von Möhler et al. (2005a) und Mahrt et al. (2018) demonstrieren, dass Ruß die Eisbildung im Depositionsmodus und Temperaturregime von Cirruswolken beeinflussen kann. Dagegen zeigen jedoch Messungen von anderen Laborexperimenten keine Eisaktivität von Ruß und schwarzen Kohlenstoffpartikeln im Bereich des Immersionsgefrierens (Friedman et al., 2011; Schill et al., 2016; Mahrt et al., 2018). Während den Feldmesskampagnen von (Prenni et al., 2012) und (McCluskey et al., 2014) wurden unter Einfluss von diversen Biomassenverbrennungsevents erhöhte INP-Konzentrationen beobachtet. Diese Partikel hatten die Fähigkeit in einem Temperaturbereich von - 32 °C bis - 12 °C Eis zu bilden (siehe Abb. 2.4, rote Symbole und Flächen). In einer anderen Feldstudie wurden INP-Messungen in der chinesischen Stadt Peking durchgeführt. Diese Ergebnisse zeigen allerdings keine Korrelation zwischen der INP-Konzentration und der Massenkonzentration von schwarzem Kohlenstoff in einem Temperaturbereich vom - 6 °C bis - 25 °C auf (Chen et al., 2018). Abhängig von der jeweiligen Verbrennungstechnik kann die chemische Zusammensetzung von Ruß und dessen organischer Anteil variieren, dies resultiert dann wiederum in einer Änderung der IN-Fähigkeit (Möhler et al., 2005b).

### 2.2.2 Atmosphärische Alterungsprozesse

Aerosolpartikel können über große Entfernungen in der Atmosphäre transportiert werden. Auf ihren langen Transportwegen können die Partikel physikalischen und chemischen Änderungen, wie zum Beispiel photochemische Reaktionen oder chemische Reaktionen mit Spurengasen oder anorganischen Komponenten, und Wolkenprozessen ausgesetzt sein (Kanji et al., 2017; Borduas-Dedekind et al., 2019). Die chemische Prozessierung (von engl. chemical processing) von Aerosolpartikeln kann zu gravierenden Veränderungen in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften führen. Zum Beispiel zeigte Kanji et al. (2013) in einer Laborstudie, dass Kaolinit, das niedrigen O<sub>3</sub>-Konzentrationen ausgesetzt wurde, eine erhöhte Eiskeimfähigkeit in der Depositions- und Immersionsmode aufweist. Dagegen wird die Eisaktivität bei dem Mineralstaub Arizona Test Dust (ATD) unter hohen O<sub>3</sub>-Konzentrationen heruntergesetzt. Des Weiteren zeigen mehrere Laborstudien, dass die mit Schwefelsäure oder Salpetersäure behandelten Mineralstaubpartikel eine niedrigere Eisnukleationsfähigkeit haben (von engl. acid coating; (Niedermeier et al., 2010; Sullivan et al., 2010; Augustin-Bauditz et al., 2014; Burkert-Kohn et al., 2017). Darüber hinaus kann das Mischen mit biologischem Material zu einer Erhöhung der Eisaktivität führen (Augustin-Bauditz et al., 2016). Neueste Messexperimente demonstrieren, dass die IN-fähigkeit von gelöstem organischem Material unter Aussetzung von Sonnenlicht herabgesetzt wird (Borduas-Dedekind et al., 2019). Daraus folgend können die Alterungsprozesse sowohl zu einer Zunahme als auch zu einer Abnahme der Eisnukleationsfähigkeit der Aerosolpartikel führen.

Bei Feldmessungen von Conen et al. (2015) wurden parallele INP-Messungen auf der hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch und am Observatorium Izaña auf Insel Teneriffa durchgeführt. Diese Vergleichsmessungen waren besonders interessant, da beide Messstandorte von Saharastaubpartikeln beeinflusst waren. Während Izaña in der Nähe der Emissionsquelle gelegen ist, gelangen die Mineralstaubpartikel über einen weitreichenden atmosphärischen Transport zum Jungfraujoch. Nichtsdestotrotz wurden bei Saharastaubevents höhere INP-Konzentrationen am Jungfraujoch als auf Izaña beobachtet. Dies deutet daraufhin, dass die IN-Aktivität des Mineralstaubs auf dem langen Transportweg durch Mischung mit Luftmassen, die beispielsweise Partikel biologischen Ursprungs enthalten, oder durch bestimmte mikrophysikalischen Wolkenprozesse erhöht wurde. In einer weiteren Feldstudie, durchgeführt von Boose et al. (2016c), ergaben die Messergebnisse, dass Mineralstaubpartikel intern gemischt mit Ammoniumsulfat eine erhöhte IN-Fähigkeit haben. So muss die chemische Beschichtung von Aerosolpartikeln nicht immer zu einer Herabsetzung der Nukleationsrate



führen. Um allerdings einschätzen zu können, welchen Effekt die Alterungsprozesse auf die Eiskeimfähigkeit der luftgetragenen INPs während des weitreichenden Transportes haben, müssen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Partikel in Quellennähe mit den gesammelten Partikeln am Messtandort verglichen werden.

## 2.3 INP Messtechniken

Zur Bestimmung von Eiskeimen gibt es heutzutage eine große Bandbreite an verschiedenen Messmethoden. Diese Messtechniken können in zwei Gruppen aufgeteilt werden, die sogenannten on- und offline Messinstrumente.

### 2.3.1 Offline Messmethoden

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von verschiedenen offline Methoden zur INP Analyse entwickelt. Bevor man diese Messtechniken anwenden kann, müssen zuerst Aerosolpartikel gesammelt werden. Basierend auf Bigg und Miles (1963) werden Filter aufgrund ihrer allgemeinen Einfachheit für das Anreichern von Aerosolpartikeln verwendet. Alternativ zu den Filtern, können Partikel auch auf festen sauberen Substraten gesammelt werden. Für FRankfurt Ice Deposition Freezing Experiment FRIDGE-STD (Bundke et al., 2008; Schrod et al., 2016) werden hydrophobe Siliziumwafer verwendet und für das Micro-Ocrifice Uniform Deposit Impactor-Droplet Freezing Technique (MOUDI-DFT, Mason et al., 2015a) hydrophobes Deckglas. Nach dem Sammeln werden die Partikel anschließend unter bestimmten Bedingungen auf ihre Gefrierfähigkeiten im Labor hin untersucht. Für Immersionsgefrierexperimente werden die gesammelten Partikel vom Filter abgewaschen (bspw. Colorado State University Ice Spectrometer CSU IS, Hill et al., 2014) oder einzelne Filterstückchen ausgestochen und in reines Wasser getaucht (Conen et al., 2012). Aus dem Waschwasser werden Tropfen entnommen und diese direkt auf eine sogenannte „cold stage“ platziert. Während des Experimentes werden die Tröpfchen schrittweise heruntergekühlt und der Moment des Gefrierens optisch überwacht, wie zum Beispiel mit den Gefrierbauten Bielefeld Ice Nucleation ARaY (BINARY, Budke und Koop, 2015), microlitre Nucleation by Immersed Particle Instrument ( $\mu$ L-NIPI, Whale et al., 2015) und Weizmann Supercooled Droplets Observation on Microarray (WISDOM, Reicher et al., 2018). Ansonsten können die Proben-träger für Depositions- und Kondensationsgefrierexperimenten auch direkt auf die cold

stage in einer Vakuumdiffusionskammer gelegt und aktiviert werden (Jiang et al., 2015; Schrod et al., 2016). Eine ergänzende offline Methode um Eiskeimstudien möglichst realitätsnah unter atmosphärischen Bedingungen simulieren zu können ist der **vertikale Windkanal**. Mit Hilfe des vertikalen Windtunnels können Hydrometeore unter bestimmten Bedingungen bezüglich Temperatur (bis zu  $-30\text{ °C}$ ), Feuchtigkeit (bis zur Sättigung) und Windgeschwindigkeit (max.  $40\text{ m/s}$ ) in einem vertikalen Luftstrom ohne Wandeffekte frei ausschweben. Bei unterkühlten Bedingungen kann das Gefrieren der einzelnen Tröpfchen, die ein bestimmtes Probenmaterial enthalten, optisch erfasst werden (Szakáll et al., 2009; Pereira, 2011).

Bei Außenluftmessungen betragen die Sammelzeiten der Filtermessungen oft mehrere Stunden, um eine ausreichend große Anzahl an Aerosolpartikeln für die offline Gefriertechniken zu erhalten. Dank ihrer einfachen Handhabung können diese offline Methoden problemlos für Langzeitmessungen eingesetzt werden. Durch die langen Sammelzeiten steht ein großes Sammelvolumen an Probenluft zur Verfügung, das notwendig ist, um sehr geringe INP Anzahlkonzentrationen, wie sie in der freien Troposphäre oder in den polaren Regionen über Ozeanen vorkommen, erfassen zu können. Zusätzlich sind diese offline Messmethoden sehr sensitiv, um das Einsetzen der Eisbildung bei besonders warmen Temperaturen zu detektieren. Jedoch werden die INP Konzentrationen dem effektivsten Eiskeim des analysierten Sammelvolumens zugeordnet, wohingegen potentielle INPs, die bei kälteren Temperaturen aktiv sind, nicht berücksichtigt werden.

### 2.3.2 Online Messmethoden

Der am häufigsten verwendete und bestverstandene in-situ Eiskeimzähler ist die „**Continuous Flow Diffusion Chamber**“ (CFDC). Eine Diffusionskammer besteht aus zwei konzentrischen Zylindern oder parallel angeordneten Platten, welche durch Fluten mit Wasser eisüberzogen sind und auf unterschiedliche Temperaturen unter  $0\text{ °C}$  heruntergekühlt werden. Es bildet sich ein linearer Wasserdampfpartialdruck- und Temperaturgradient zwischen den zwei eisbedeckten Platten (siehe Abb. 2.5). Infolge von zwei partikelfreien Mantelluftströmen, die jeweils an den Platten entlang fließen, fliegen die eingeleiteten Aerosolpartikel laminar durch das Zentrum der Kammer. Durch den engen laminaren Sammelfluss kommt das Aerosol nicht in Berührung mit den Wänden und beschränkt sich auf eine bestimmte Temperatur und relative Feuchte. Die Aerosolpartikel sind dann für die gegebene Verweilzeit in der Kammer stabilen Bedingungen bezüglich Temperatur und Übersättigung ausgesetzt. Bei wasserübersättigten Bedingungen können Wolkentropfen aktivieren und zu ähnlichen Größen wie Eiskristalle



anwachsen. Die Eiskammer endet in einem Verdampfungsstreckenabschnitt bei eisgesättigten Bedingungen, so dass die Wolkentropfen verdampfen können, während die Eiskristalle ihre Größe behalten. Am Kammerausgang wird der Anteil der Partikel, die eiskeimbildend sind mit einem optischen Partikelzähler (OPC von engl. optical particle counter) detektiert. Die Unterscheidung zwischen unaktivierten Partikeln, Wolkentropfen und Eiskristallen erfolgt anhand der Größe oder Phase der Partikel. Diese Technik wurde erstmals von Rogers (1988) beschrieben und für Laborstudien und später als Feldinstrument für Flugzeugmessungen anhand der Colorado State University-CFDC (CSU-CFDC, zylindrische Kammerwände) betrieben (Rogers et al., 2001). In den nachfolgenden Jahren wurden viele verschiedene CFDCs, die auf dem grundlegenden Prinzip von Rogers et al. (2001) basieren, entwickelt.

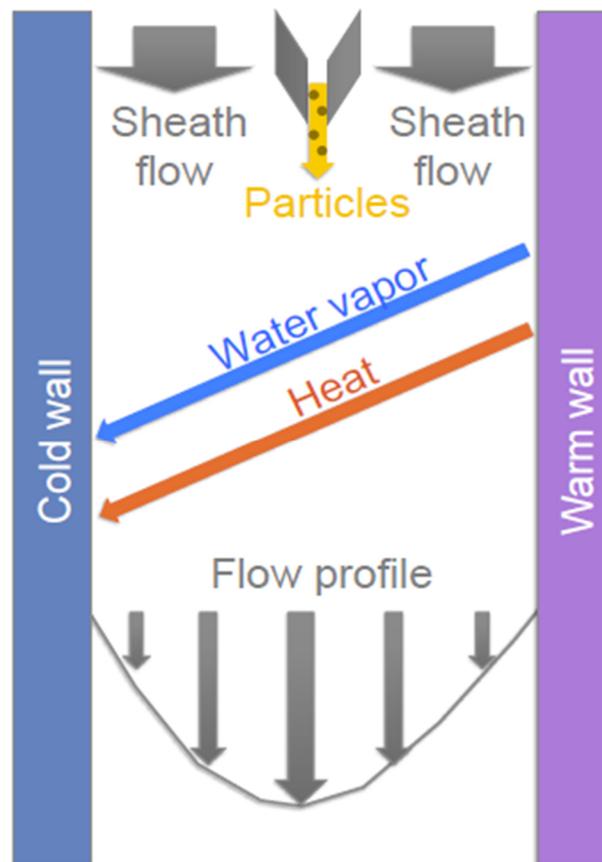


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer idealisierten CFDC. Ein Aerosolsammelfluss wird zwischen den eisbedeckten Wänden, welche auf unterschiedliche Temperaturen unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten werden, durchgeleitet. Durch die nicht lineare Beziehung des Wassersättigungsdampfdruckes bezüglich der Temperatur bildet sich eine Übersättigung mit einem Maximum nahe dem Zentrum der Kammer. Ein Schleierluftstrom fließt an jeder Wand entlang um die Partikel durch einen zentralen laminaren Fluss in einem begrenzten Temperatur- und Sättigungsbereich nahe dem Übersättigungsmaximum durch die Kammer zu führen (Garimella et al., 2017).



Die „Zurich Ice Nucleation Chamber“ (ZINC, Stetzer et al., 2008) mit plan-parallelen Platten in vertikaler Anordnung wurde für homogene und heterogene Laborgefrierexperimente im Depositions- und Kondensationsbereich gebaut. Später wurde ZINC für Immersionsgefriermessungen zur „Immersion Mode Cooling Chamber ZINC“ (IMCA-ZINC, Lüönd et al., 2010) erweitert. Basierend auf dem Design von ZINC, wurde ein mobiles Instrument für Feldmesskampagnen die „Portable Ice Nucleation Chamber“ (PINC, Chou et al., 2011) entwickelt. Auch dieses Instrument wurde für Messungen im Immersionsgefriermodus „Portable Immersion Mode Cooling Chamber PINC“ (PIMCA-PINC, Kohn et al., 2016) erweitert. Weitere CFDCs, die für Feldmessungen eingesetzt wurden, sind die „Pacific Northwest National Laboratory-Compact Ice Chamber“ (PNNL-CIC, Friedman et al., 2011) und das „SPectrometer for Ice Nuclei“ (SPIN, Garimella et al., 2016), der erste kommerziell erwerbliche Eiskeimzähler. Ebenso so wurden CFDCs mit einem Design von parallel horizontalen orientierten Platten eingeführt, wie zum Beispiel die „University of Toronto-CFDC“ (UT-CFDC, Kanji und Abbatt, 2009) und deren Nachfolgemodel „Horizontal Ice Nucleation Chamber“ (HINC, Lacher et al., 2017), das für alpine Feldmessungen eingesetzt wurde.

Eine weitere Methode um INPs online zu erfassen sind die sogenannten **Expansionskammern**. Diese Expansionskammern werden eingesetzt um realistische Simulationen von atmosphärischen Wolkenprozessen und Eisbildung im Labor durchzuführen. Der Prozess in einer Expansionskammer bildet durch adiabatische Expansion des Luftvolumens in der Kammer das Anheben eines Luftpaketes in der Atmosphäre nach. Das adiabatische Herunterkühlen führt zu einer Übersättigung bezüglich Eis und Wasser und diese beiden Parameter sind abhängig von der Expansionsrate. Solch eine adiabatische Expansionskammer ist die AIDA- (Aerosol-Interaktion und Dynamik in der Atmosphäre, Möhler et al., 2003; 2006) Wolkenkammer, in welche verschiedenen Studien zur Eisnukleationsfähigkeit von verschiedenen Aerosoltypen durchgeführt wurden. Eine vergleichbare Anlage ist die „Manchester Ice Cloud Chamber“ (MICC, Connolly et al., 2012), welche ebenfalls auf dem Prinzip der adiabatischen Expansion beruht. Seit 2019 existiert die erste mobile adiabatische Expansionskammer namens PINE (von engl. Portable Ice Nucleation Experiment) für vollautomatisierte Langzeitmessungen von Aerosolen und INPs im Feld. PINE wurde von der Firma Bilfinger Noell GmbH, in Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie und der Universität Leeds, entwickelt und wird kommerziell vertrieben (Möhler et al., 2021; Bilfinger Noell GmbH, 2021).



Eine zusätzliche online Technik um INP zu messen ist das 7 m lange aufrechtstehende **laminare Strömungsrohr** LACIS („Leipzig, Aerosol and Cloud Interaction Simulator“, (Stratmann et al., 2004; Hartmann et al., 2011)). Dieses Laborgerät besteht aus sieben Abschnitten und für jede einzelne Sektion können die Temperaturen individuell gesteuert werden. Ein feuchter Schleierluftstrom wird eingeleitet und stellt den Wasserdampf zu Verfügung um übersättigte Bedingungen innerhalb des Durchflussrohres zu erhalten. Die Aerosolpartikel werden im oberen gekühlten Teil des Rohrer injiziert, so dass sich in der Rohrmitte ein von Schleierluft umhüllter Aerosolfluss bildet und die Partikel zunächst zu Wolkentropfen aktiviert. Anschließend werden sie durch weitere Temperaturabsenkung weiter heruntergekühlt und schließlich gefroren. Mit diesem Messgerät kann das Immersionsgefrieren von verschiedenen Aerosoltypen untersucht werden (Niedermeier et al., 2010).

Neben den bereits genannten online Messtechniken gibt es noch die „Fast Ice Nucleus CHamber“ (FINCH, Bundke et al., 2008) eine **Mischkammer** (von engl. mixing chamber), die für Labor- und Feldexperimente von der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main entwickelt wurde. Durch das Mischen des Aerosolprobenflusses mit einem warm-feuchten und einem kalt-trockenen Fluss wird die Übersättigung in der in-situ Eiskammer erreicht. Eine detaillierte Methodenbeschreibung zu diesem Messinstrument ist in Kapitel 3 zu finden.

Im Gegensatz zu den offline Messverfahren können die online Detektionsverfahren die INP Konzentrationen in einer hohen zeitlichen Auflösung von wenigen Minuten darstellen. Entsprechend sind die online Messverfahren für kleinskalige Schwankungen in der Eiskeimkonzentration unter instabilen atmosphärischen Bedingungen, wie zum Beispiel bei Frontendurchgängen, geeignet. Durch ihr relativ geringes Aerosolsammelvolumen sind die online Eiskeiminstrumente bei besonders niedrigen INP Umgebungskonzentrationen in ihrer experimentellen Anwendung und Sensitivität beschränkt und die aufgezeichneten Messdaten liegen unterhalb ihrer Nachweisgrenze (LOD von engl. limit of detection). Ein weiterer wichtiger Punkt ist die maximale Betriebszeit, diese ist abhängig von der jeweiligen CFDC- und Mischungskammer-Variante und unter atmosphärischen Bedingungen meist auf zwei bis sechs Stunden begrenzt. Die Hintergrundeiskonzentration wird aufgrund von Frostbildung an den Kammerwänden durch die vorherrschende Übersättigung mit zunehmender Sammelzeit schlechter und die Sensitivität des Instrumentes nimmt ab. Die Frostpartikel fallen von den Wänden ab und gelangen in den Aerosolsammelfluss. Diese Artefakte können dann fälschlicherweise als INP klassifiziert werden. So wird die Eiskammer nach einer gewissen Zeit aufgeheizt und die Kammerwände entfeuchtet und enteist. Danach kann die Kammer erneut für



weitere Messungen auf die gewünschte Temperatur heruntergekühlt und Übersättigung eingestellt werden. Diese aufwendige Prozedur nimmt allerdings ein paar Stunden in Anspruch.

Anhand der anwachsenden Zahl von neuen INP Messgeräten während der letzten Jahre ist es von großer Notwendigkeit gewesen, die on- und offline Messtechniken unter konstanten und bekannten Bedingungen im Labor miteinander zu vergleichen (DeMott et al., 2011; Hiranuma et al., 2015; Wex et al., 2015; DeMott et al., 2018; Hiranuma et al., 2019). Ebenfalls wurden verschiedene Eiskeimmessverfahren unter realen und variablen INP Umgebungskonzentrationen einander gegenübergestellt (DeMott et al., 2017; Kanji et al., 2017).



### 3 Methoden

Die beiden Schlüsselkomponenten des Eiskeimzählers FINCH sind die Mischkammer und die FINCH-Optik, die als optischer Einzelpartikelzähler dient. Das Prinzip von FINCH beruht auf der Mischung von verschiedenen Luftströmen mit unterschiedlicher Sättigung und Temperatur.

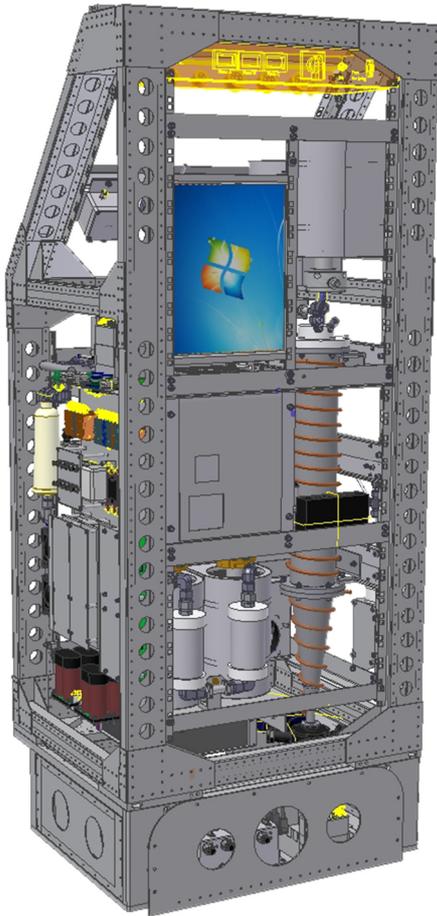


Abbildung 3.1: 3D-Ansicht des Eiskeimzählers FINCH in einem Rack für atmosphärische Messungen auf dem deutschen Forschungsflugzeug HALO (Frank, 2017).

Die dadurch erzeugte Übersättigung dient zur Aktivierung der Aerosolpartikel zu INPs in der Durchflusskammer. Die ursprüngliche Version von FINCH wurde in Bundke et al. (2008) vorgestellt. Im Laufe der Jahre wurde der Aufbau von FINCH mehrfach modifiziert. Im Jahr 2014 kam der Eiskeimzähler erstmalig während der Messkampagnen ML-CIRRUS und ACRIDICON-CHUVA für atmosphärischen Messungen auf dem deutschen Forschungsflugzeug HALO zum Einsatz (Wendisch et al., 2016; Voigt et al., 2017). Seitdem ist FINCH in ein mobiles Flugzeug-Rack eingebaut (siehe Abb. 3.1). Aufgrund von elektrischen Ausfällen der optischen Bauelemente, softwaretechnischen Problemen und Messartefakten wurden danach noch weitere grundlegende technische Änderungen und Re-Evaluierungen vorgenommen. In diesem Kapitel wird im Rahmen einer Methodenbeschreibung auf den Aufbau, die Funktionsweise, das Mischungsprinzip, und die daraus resultierenden Messgrößen des Eiskeimzählers näher eingegangen. Die nachfolgenden Beschreibungen stützen sich auf den aktuellen Stand von FINCH nach Frank (2017) und werden durch neue Messungen ergänzt, die im Zuge dieser Arbeit entstanden sind.

### 3.1 Aufbau und Funktionsweise von FINCH

Die Durchflusskammer von FINCH besteht aus einem nach unten konisch zulaufenden Edelstahlrohr mit einer Länge von 80 cm und einem Innendurchmesser von 8,5 cm. Der Aufbau von FINCH ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Um die Mischkammer auf die benötigte Temperatur konstant abzukühlen, ist um die Außenwand der Kammer ein Kupferrohr spiralförmig durch Hartlötung angebracht. In der Regel fließt durch diese Kupferrohrleitung Ethanol als Kühlmittel. Wird das Gerät in einem Flugzeug betrieben muss aufgrund von Sicherheitsaspekten durch vorbeugenden Brandschutz zur Kühlung Ethanol durch Silikonöl ersetzt werden. Das Kühlmittel wird mit Hilfe einer in Reihe geschalteten Batterie aus sechs Stirlingkühlern (Modell: SC-TD08 80 W Stirling Cooler, Firma: Twinbird Corporation) mit aufgesetzten Aluminium-Wärmetauschern, den sogenannten Kühlköpfen, abgekühlt. Für eine gleichmäßige Kühlung der Kammerwand wird die Durchflussmenge des Kühlmittels für den oberen und unteren Bereich über zwei Ventile verteilt. Um die Kühlung der Mischkammer möglichst effizient zu halten, sind die Leitungen der einfließenden Luftströme, die Zu- und Ableitungen der Kühlleitungen, die Kühlköpfe, sowie die Kammer selbst mit EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Monomer)-Isoliermaterial von der Firma AEROFLEX<sup>®</sup> thermisch abisoliert. Die einzelnen Kühlköpfe können bis auf eine Temperatur von circa -80 °C heruntergekühlt werden. Theoretisch können die Kammerwand und -mitte somit auf maximal -40 °C gekühlt werden. Typischerweise beträgt die Temperatur im Kammerinneren bei einer Messung -25 °C.

Für den Mischungsprozess werden vier verschiedene Luftströme in die Kammer eingebracht, der Aerosolprobenfluss  $Q_A$ , der warme Fluss  $Q_W$ , der feuchte Fluss  $Q_M$  und der kalte Fluss  $Q_C$ . Im Zuge dieser Arbeit wurde FINCH ausschließlich unter dem Betriebsmodus „compressed air“ (siehe Abb. 3.2.a) verwendet. Bei dieser Betriebsvariante werden der kalte, der warme und der feuchte Fluss mit Hilfe einer externen Druckluftquelle erzeugt. Ihre Durchflussraten werden über die jeweiligen dazugehörigen Massendurchflussregler (MFC von engl. mass flow controller, Firma: Bronkhorst<sup>®</sup>) gesteuert. Der gesamte Durchfluss wird dann in Kombination mit einer eingebauten Pumpe (Firma: Vacuubrand GmbH und Co. KG) und einem weiteren MFC hinter der Kammer abgesaugt. Aus der Differenz der abgepumpten Luft und der zugeführten Druckluft ergibt sich indirekt der eingehende Aerosolsammelfluss an der Einlassleitung. Steht keine externe Druckluftversorgung zur Verfügung, wie es möglicherweise bei Flugzeug- oder Feldmesskampagnen der Fall sein kann, wird das Messsystem unter der „closed loop“-Variante (siehe Abb. 3.2.b) betrieben. Hier werden die Flüsse  $Q_C$ ,  $Q_M$  und  $Q_W$  ebenfalls über die MFC geregelt und nach dem Kammerdurchgang mit der Pumpe abgesaugt.

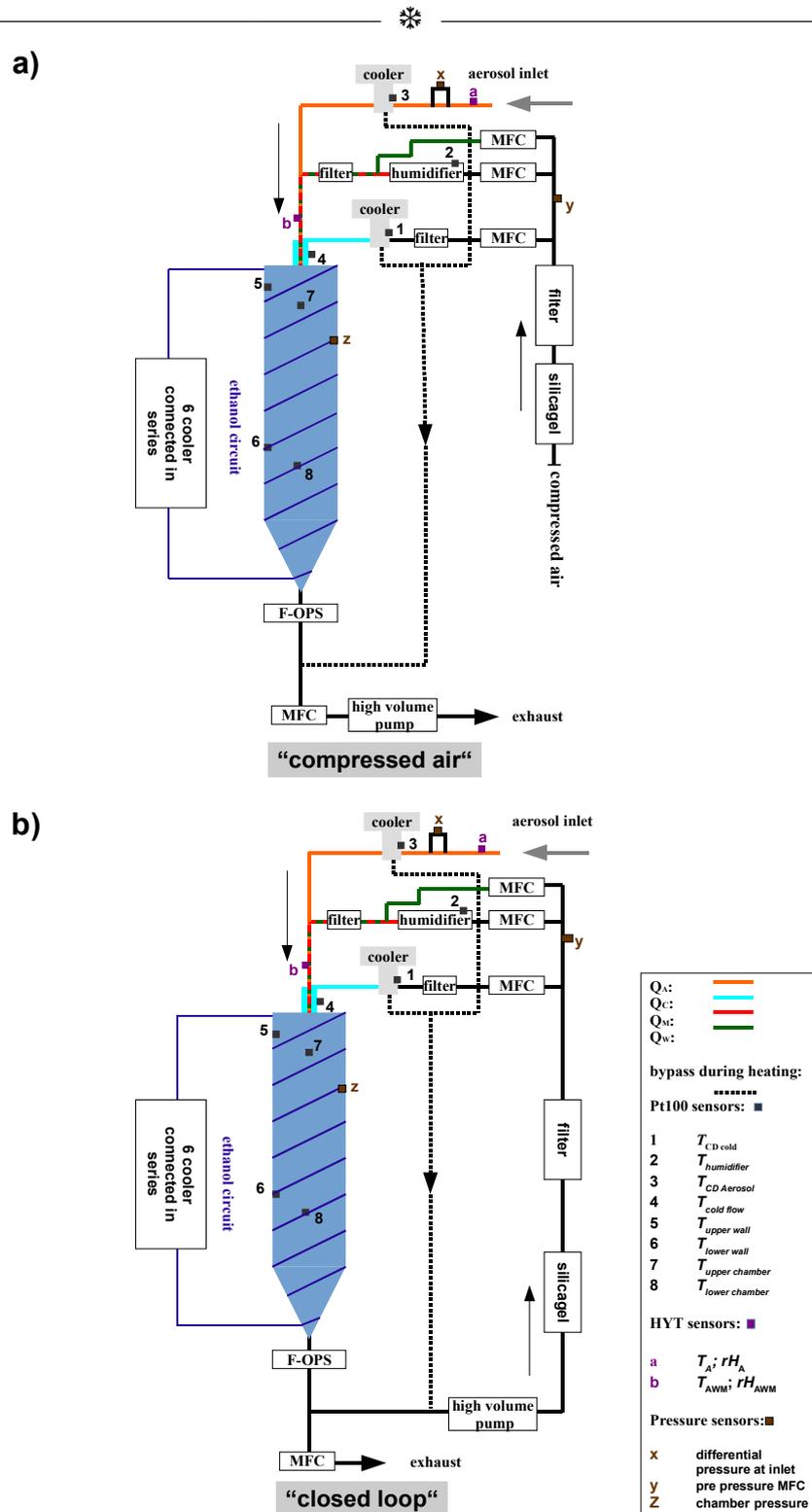


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau von FINCH mit Anordnung der verbauten Sensorik (dunkelgrau: Pt100-Temperatursensor; violett: HYT-Feuchtigkeitssensor; braun: Drucksensor) und den einzelnen Luftströmen (Orange: Aerosolluftstrom  $Q_A$ ; türkis: kalter Luftstrom  $Q_C$ ; rot: feuchter Luftstrom  $Q_M$ ; dunkelgrün: warmer Luftstrom  $Q_W$ ;) nach a) im Druckluft- und nach b) im „closed loop“-Betrieb. Nicht maßstabsgetreu und modifiziert nach Frank (2017).

Anschließend wird der abgepumpte Luftstrom mittels eines Silikageltrockners entfeuchtet und mit einem HEPA-Filter (von engl. High Efficiency Particulate Air filter) gefiltert und dem kalten Fluss sowie dem feuchten und warmen Fluss wieder zur Verfügung gestellt. Neben diesem Flusskreislauf wird ein zusätzlicher MFC hinter der Kammer verwendet. Dieser MFC lässt einen definierten Fluss aus dem System heraus, der dann wiederum den gewünschten Aerosolprobenfluss am Einlass erzeugt. Unabhängig davon über welche Betriebsvariante die vier Flusskomponenten geregelt werden, der Strömungsverlauf aller Flüsse verhält sich vor dem Einlass in die Durchflusskammer identisch. Allerdings hat sich der „compressed air“-Modus für stabilere Regelphasen bei einer Kopplung mit nachgeschalteten Messgeräten, wie zum Beispiel einem gepumpten Gegenstrom-Impaktor (PCVI von engl. pumped counterflow virtual impactor), bewährt (siehe Kap. 5). Darüber hinaus begünstigt die extern bereitgestellte Druckluft längere und stabilere Messphasen mit der FINCH-Kammer, da die Druckluft durch effizientere Trocknung einen deutlich geringeren Feuchtegehalt enthält.

Am Aerosoleinlass ist ein digitaler Feuchtigkeitssensor (siehe Abb. 3.2, Symbol a, Modell: HYT 371, Firma: HYGROCHIP<sup>®</sup>) zur Messung der relativen Feuchte  $rH_A$  und Temperatur  $T_A$  des Aerosolflusses in der Leitung installiert. Zur Kontrolle der Durchflussmenge des Aerosolluftstroms befindet sich zusätzlich in der Einlassleitung ein Differenzdrucksensor (siehe Abb. 3.2, Symbol x, Firma: Honeywell International Inc.), dessen Messwert proportional zur Flussgeschwindigkeit in der Rohrleitung ist. Zunächst gelangt der Aerosolprobenfluss (siehe Abb. 3.2, orangene Linie) in einen Aluminium-Wärmetauscher, der durch einen weiteren Stirling-Kühler, abgekühlt wird. Um den Aerosolkühlkopf auf eine gewünschte Temperatur herunterkühlen zu können, wird dessen Temperatur mit einem eingebauten Pt100-Sensor  $T_{CD\ Aerosol}$  (siehe Abb. 3.2, Nummer 3) gemessen. Um die Partikelverluste durch Abscheidung möglichst gering zu halten, ist der Kühlkopf für den Aerosolprobenfluss mit in Flussrichtung parallel angeordneten Kühlrippen versehen. Zur Erzeugung des feuchten Flusses (Abb. 3.2, rote Linie) wird ein gefilterter und getrockneter Luftstrom durch ein Wasserbad (engl. humidifier) gefüllt mit Milli-Q Reinstwasser geleitet. Der feuchte Luftstrom kann daher als gesättigt angesehen werden. Innerhalb des Wasserbades befindet sich zur Bestimmung der Temperatur des  $Q_M$  ein Pt100-Temperatursensor  $T_{humidifier}$  (siehe Abb. 3.2, Nummer 2). Für den warmen Fluss (siehe Abb. 3.2, grüne Linie) wird ebenfalls ein gefilterter und getrockneter Luftstrom hergestellt. Da  $Q_M$  und  $Q_W$  nicht vorgekühlt werden entspricht die Temperatur der beiden Luftströme der Umgebungstemperatur. Nach dem Wasserbad wird der warme Fluss dem feuchten Fluss zugeleitet. Die Durchflussrate des warm-feuchten Gesamtflusses wird immer auf einen konstanten Wert geregelt und die Steuerung der beiden Flüsse verläuft reziprok



proportional zueinander. Zu Beginn eines Messablaufs ist die Feuchterege- lung noch ausgeschaltet und der warme Fluss somit maximal. Der Anteil des feuchten Flusses am warm- feuchten Fluss kann dann beliebig eingestellt werden. Ergänzend sind noch die eingebauten Rückschlagventile vor den MFCs, um bei möglichen Flussregelungsproblemen ein Zurückfließen des Wassers aus dem Befeuchter in die MFC zu verhindern.

Der nun erzeugte warm-feuchte Fluss  $Q_{WM}$  (siehe Abb. 3.2, rot-grüne Linie) wird ein weiteres Mal durch einen Partikelfilter geleitet, um Kontaminationen aus dem Wasserbad und dem Abrieb der angesteuerten Magnetventile der MFC zu vermeiden. Anschließend wird er dem vorgekühltem Aerosolprobenstrom zugeführt und es entsteht der feuchtwarme Aerosolfluss  $Q_{AWM}$  (Abb. 3.2, orange-rot-grüne Linie), dessen relative Feuchte  $rH_{AWM}$  und Temperatur  $T_{AWM}$  mit einem HYT-Sensor (siehe Abb. 3.2, Symbol b) bestimmt wird. Für den kalten Fluss wird ein gefilterter und getrockneter Luftstrom durch einen Kühlkopf erzeugt, welcher ebenfalls durch einen Stirlingkühler vorgekühlt wird. Zur Überprüfung der Temperatur des Kühlkopfes befindet sich auch hier ein Pt100-Temperatursensor  $T_{CD\ cold}$  (siehe Abb. 3.2, Nummer 1).

Das Material des runden Kammerdeckels und die dazugehörigen Einlassöffnungen für  $Q_{AWM}$  und  $Q_C$  bestehen aus Polyoxymethylen (POM), einem thermoplastischen Kunststoff. Beide Luftströme  $Q_{AWM}$  und  $Q_C$  werden über zwei verschiedene Einlasshülsen getrennt voneinander zentral in die Kammer hingeführt (siehe Abb. 3.3). Der Einlass von  $Q_{AWM}$  ist senkrecht zur Mitte des Deckels angebracht, während  $Q_C$  über eine seitliche Zuleitung am Kammerdeckel in die Kammer hinströmt und seine Temperatur mit dem Pt100-Sensor  $T_{cold\ flow}$  (siehe Abb. 3.2, Nummer 4) gemessen wird. Zunächst sind  $Q_{AWM}$  und  $Q_C$  über kreisrunde Hülsen noch voneinander getrennt und werden erst 5 cm unter dem Kammerdeckel miteinander vermischt.

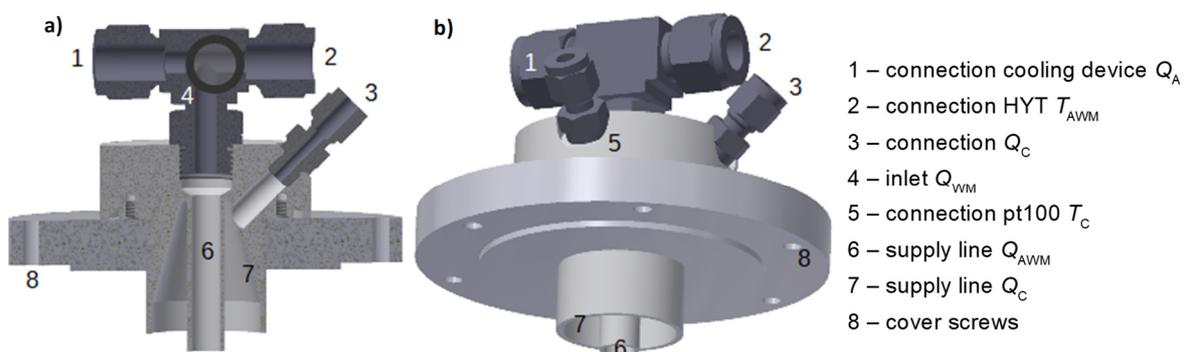


Abbildung 3.3: Technische Zeichnungen des Kammerdeckels in a) als Zusammenbauzeichnung mit einem Vollschnitt und in b) 3-dimensionale schematische Darstellung mit den Einlassöffnungen für  $Q_{AWM}$  und  $Q_C$  und zusätzlichen Anschlüssen. Der Anschluss für  $Q_{WM}$  ist als schwarze Kreisumrandung in a) gekennzeichnet und würde aus der Zeichnungsebene herausragen. Angepasst nach (Frank, 2017).

Zur Überprüfung und Regelung der Temperatur der gemischten Luft sind im oberen und unteren Bereich innerhalb der Kammer zwei Pt100 Temperatursensoren  $T_{upper\ chamber}$  ( $T_{uc}$ , siehe Abb. 3.2, Nummer 7) und  $T_{lower\ chamber}$  ( $T_{lc}$ , siehe Abb. 3.2, Nummer 8) angebracht, die in die Kammer hineinragen. Des Weiteren befinden sich zur zusätzlichen Temperaturkontrolle an der Außenwand der Kammer zwei Pt100 Sensoren  $T_{upper\ wall}$  ( $T_{uw}$ , siehe Abb. 3.2, Nummer 5) und  $T_{lower\ wall}$  ( $T_{lw}$ , siehe Abb. 3.2, Nummer 6).

Darüber hinaus wird der Kammerdruck über einen piezoresistiven Drucktransmitter (siehe Abb. 3.2, Symbol z, Modell: Serie 21 MC, Firma: Keller AG für Druckmesstechnik) überwacht. Der Kammerdruck entspricht dem atmosphärischen Luftdruck. Eine Änderung des Kammerdruckes deutet auf eine Änderung der Flussraten hin. Bei einer Senkung des Kammerdruckes saugt die Pumpe mehr Luft ab als in die Kammer hineinströmt und ist meist ein Hinweis für zugefrorene Leitungen. Mit Hilfe der eingebauten Heizpatronen in den Kühlköpfen des  $Q_A$  und  $Q_C$  kann das abgelagerte Eis in den Kühlköpfen und in den zugefrorenen Leitungen aufgetaut werden. Während des Aufheizens der Kühlköpfe können die erwärmten Luftströme  $Q_A$  und  $Q_C$  durch einen Bypass an der Kammer vorbeigeführt werden oder die eisüberzogenen Kammerwände ebenfalls abtauen. Zusätzlich befindet sich vor den MFC des warmen, feuchten und kalten Flusses ein weiterer installierter piezoresistiver Drucktransmitter der gleichen Modellserie (siehe Abb. 3.2, Symbol y), der den in Flussrichtung herrschenden Druck erfasst.

Die Messdatenerfassung und Steuerung der einzelnen Komponenten des Eiskeimzählers FINCH erfolgt über einen integrierten Echtzeit-CompactRIO-Controller (Modell: cRIO 9014, Firma: National Instruments<sup>TM</sup>), der über einen Ethernet-Kabel mit einem eingebauten Computer verbunden ist.

### 3.2 Mischprinzip

Die Erzeugung einer (Über-)Sättigung in der FINCH-Kammer beruht auf dem gleichen Prinzip wie die Bildung von Mischungsnebel. Eine beispielhafte Darstellung zur Entstehung von Mischungsnebel ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Unter isobaren Bedingungen ist ein warm-feuchtes Luftpaket mit einer Temperatur von 20,5 °C und ein kalt-trockenes Luftpaket bei 4,5 °C von gleicher Masse vorhanden. Beide Luftpakete sind getrennt voneinander ungesättigt. Bei der Durchmischung von feucht-warmer und kalter Luft findet gleichzeitig eine Abkühlung und eine Erhöhung des Wasserdampfgehaltes der Luft statt. Dies führt zu einer Übersättigung der gemischten Luftmasse und zum Einsetzen des Kondensationsprozesses.



Die Mischung von zwei Luftpaketen ist auch auf die Mischung von mehreren Luftströmen übertragbar wie es in der FINCH-Durchflusskammer der Fall ist. Der Mischungsprozess in der Kammer findet bei deutlich kühleren Temperaturen unter dem Gefrierpunkt statt, so dass nicht nur eine Übersättigung bezogen auf Wasser sondern auch bezogen auf Eis erzeugt werden kann.

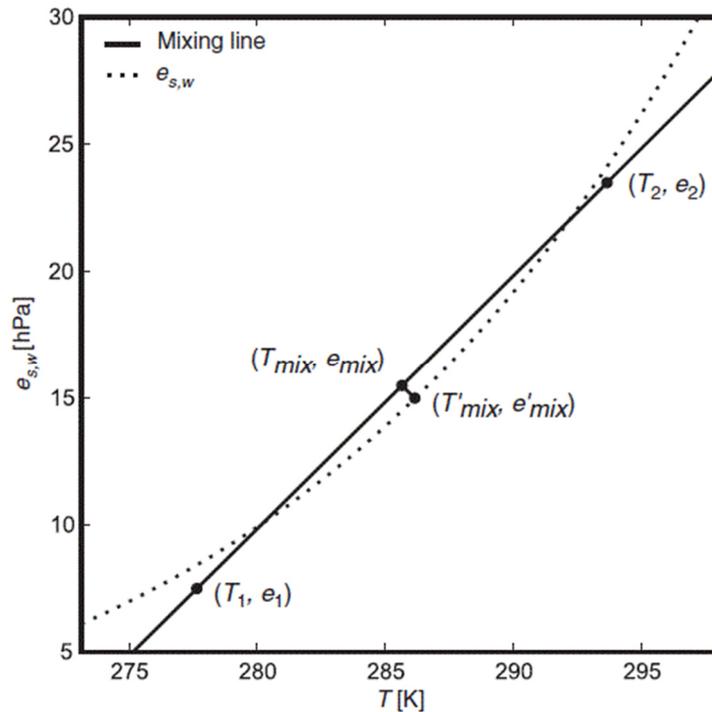


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Entstehung von Mischungsnebel unter isobaren Bedingungen. Die gepunktete Linie kennzeichnet den Sättigungsdampfdruck in Bezug auf Wasser  $e_{s,w}$  in hPa als Funktion der Temperatur in K. Die durchgezogene Linie beschreibt die Änderung des Wasserdampfgehaltes und der Temperatur bei der Mischung eines kalt-trockenen Luftpaketes mit einem warm-feuchten Luftpaket gleicher Masse. Die dazugehörigen schwarzen Punkte zeigen die kalt-trockene Luftmasse bei einer Temperatur  $T_1$  von  $4,5\text{ °C}$  und einem Wasserdampfdruck  $e_1$  von  $7,5\text{ hPa}$ , die warm-feuchte Luftmasse mit  $T_2$  von  $20,5\text{ °C}$  und  $e_2$  von  $23,5\text{ hPa}$  und die gemischte Luftmasse mit  $T_{mix}$  von  $12,5\text{ °C}$  und  $e_{mix}$  von  $15,5\text{ hPa}$ . Liegt das Luftpaket mit seinem Wasserdampfdruck oberhalb der Sättigungsdampfdrucklinie, ist es wasserübersättigt und Kondensation tritt ein. Während der Wasserdampf kondensiert nimmt die Temperatur  $T'_{mix}$  des gemischten Luftpaketes zu (Lohmann et al., 2016).

### 3.2.1 Berechnung der Mischzieltemperatur in der Kammer

Für die Regelung der gewünschten Zieltemperatur und -sättigung in der Mischkammer wurde eine eigenangefertigte Steuerungs-Software mit dem grafischen Programmiersystem LabVIEW (von engl. Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench) von National



Instruments<sup>TM</sup> erstellt. Diese Software steuert über PID-Regler (von engl. proportional-integral-derivative controller) die erforderlichen Temperaturen und Feuchte über den gewünschten Sollwert an.

Zu Beginn eines Messexperimentes mit FINCH werden als Anfangsbedingungen die Zieltemperatur  $T_{target}$ , die Flussraten der vier Flüsse  $Q_i$ , die Zielsättigung  $S_{target}$  bezüglich Eis und die Zieltemperatur des  $Q_{AWM}$  ( $T_{AWM}$ ) vorgegeben. Die gewünschte Zieltemperatur  $T_{target}$  in der Kammer entspricht dem Soll-Wert der Mischtemperatur  $T_{Mix}$ , die sich aus der Mischung mit den vier Flusskomponenten, dem Aerosolprobenfluss  $Q_A$ , dem warmen Fluss  $Q_W$ , dem feuchten Fluss  $Q_M$  und dem kalten Fluss  $Q_C$  ergibt (siehe Kap. 3.1).  $T_{Mix}$  lässt sich dann mit folgender Gleichung berechnen:

$$T_{Mix} = \frac{\sum_{i=1}^n T_i \cdot Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} = \frac{T_A \cdot Q_A + T_W \cdot Q_W + T_M \cdot Q_M + T_C \cdot Q_C}{Q_A + Q_W + Q_M + Q_C}. \quad (3.1)$$

wobei  $T_i$  die Temperatur der jeweiligen Flüsse in K und  $Q_i$  die Flussrate der einzelnen Luftströme in  $L \cdot min^{-1}$  sind. Bei der Mischung der Flüsse  $Q_{AWM}$  und  $Q_C$  lässt sich die Gleichung 3.1 dann wie folgt vereinfachen:

$$T_{Mix} = \frac{T_{AWM} \cdot Q_{AWM} + T_C \cdot Q_C}{Q_{AWM} + Q_C}. \quad (3.2)$$

Die gewünschte Temperatureinstellung des  $Q_{AWM}$  lässt sich nur über die Kühlung des  $Q_A$  regeln. Im Regelungsprogramm wird der Sollwert  $T_{aero \ setpoint}$  für die Zieltemperatur  $T_{AWM}$  angegeben. Der Kühler kühlt den Aerosolprobenfluss soweit herunter bis der Ist-Wert des  $T_{AWM}$ -Sensors den Sollwert erreicht hat und für den weiteren Regelprozess gehalten wird. Die Zieltemperatur des  $T_{AWM}$  wird meist oberhalb des Gefrierpunktes gewählt, um eine korrekte Feuchtemessung mit dem HYT-Sensor zu gewährleisten.

Um die Zieltemperatur  $T_{Mix}$  erreichen zu können, wird die Sollwert-Temperatur  $T_c$  für den kalten Fluss nach Gleichung 3.2 umgestellt und berechnet:

$$T_{cold \ flow} = T_C = \frac{(Q_{AWM} + Q_C) \cdot T_{Mix} - Q_{AWM} \cdot T_{AWM}}{Q_C}. \quad (3.3)$$



Der berechnete Sollwert  $T_C$  entspricht der Zieltemperatur des Pt100-Sensors  $T_{cold\ flow}$ . Der kalte Fluss wird nun soweit heruntergekühlt bis der Regelparameter dem gemessenen Ist-Wert  $T_{cold\ flow}$  gleich ist und gehalten wird. Neben der automatischen Regelung kann die Kühlung des  $Q_A$  und  $Q_C$  auch manuell erfolgen. Um keinen signifikanten Einfluss der Kammerwand auf den gemischten Luftstrom und eine möglichst einheitliche Temperaturverteilung in der Durchflusskammer zu erhalten, wird die Kammerwand ebenfalls auf die Zieltemperatur  $T_{target}$  heruntergekühlt. Der berechnete Ist-Wert der Mischtemperatur  $T_{Mix}$  nach Gleichung 3.2 kann von dem gemessenen Ist-Wert des Pt100-Sensors  $T_{upper\ chamber}$  in der oberen Kammermitte abweichen.

Nachfolgend wird beispielhaft ein Messexperiment von der INUIT-Jungfrauoch-Messkampagne 2017 präsentiert (13.02.2017 14:20 - 15:50), bei dem die Abweichungen zwischen  $T_{upper\ chamber}$  und  $T_{Mix}$  vergleichsweise gering ausfallen (siehe Abb. 3.5). Nach Erreichen einer Zieltemperatur von  $-25\text{ °C}$  in der Kammer, beträgt der berechnete Mittelwert von  $T_{Mix}$  hier  $-25,63 \pm 0,13\text{ °C}$  und der mittlere Messwert von  $T_{upper\ chamber}$   $-23,37 \pm 0,73\text{ °C}$ . Die daraus resultierende Differenz zwischen  $T_{Mix}$  und  $T_{upper\ chamber}$  beträgt in diesem Fall  $2,26\text{ °C}$ . Gewisse Unterschiede können sich aufgrund von Unsicherheiten in der Berechnung von  $T_{Mix}$  aus der Temperaturmessung der Flüsse  $Q_{AWM}$  und  $Q_C$  durch eine nicht ideale Positionierung der verbauten Sensorik und/oder dem zusätzlichen Einfluss der gekühlten Kammerwand ergeben. Die mittlere gemessene Temperatur der oberen Kammerwand  $T_{upper\ wall}$  ist  $-25,00 \pm 0,09\text{ °C}$ , demzufolge konnte die Zieltemperatur der Kammer über die Stirling-Kühler mit dem PID-Regler Baustein in der Software genau angesteuert und mit sehr geringen Abweichungen gehalten werden. Während dieser Messung ergibt das arithmetische Mittel des Temperatursensors  $T_{lower\ wall}$  im unteren Bereich der Kammerwand  $-24,00 \pm 0,09\text{ °C}$  und ist somit  $1,0\text{ °C}$  wärmer als  $T_{upper\ wall}$ . Die erfasste mittlere Temperatur im unteren Bereich im Inneren der Kammer  $T_{lower\ chamber}$  beträgt  $-23,71 \pm 0,01\text{ °C}$  und weicht mit  $0,34\text{ °C}$  von  $T_{upper\ chamber}$  ab. Die Temperaturunterschiede in der Kammer ergeben sich unter dem Einfluss einer ungleichmäßigen Wandkühlung. Die Durchflussmenge des Ethanol im Kühlkreislauf wird mechanisch durch die Ventile so eingestellt, dass die untere Wandtemperatur sich der oberen Wandtemperatur angleicht, um die Temperaturunterschiede zwischen  $T_{upper\ wall}$  und  $T_{lower\ wall}$  möglichst gering zu halten. Die Temperaturabweichungen zwischen den einzelnen Sensoren in der Kammer sind vergleichbar mit den ersten Aktivierungsexperimenten von Frank (2017). Jedoch können sich bei anderen Aktivierungsexperimenten auch etwas größere Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Sensoren in der Kammer ergeben, da mit der



Zeit Ethanol aus den Kühlleitungen verdunstet und in gewissen Abständen nachgefüllt werden muss.

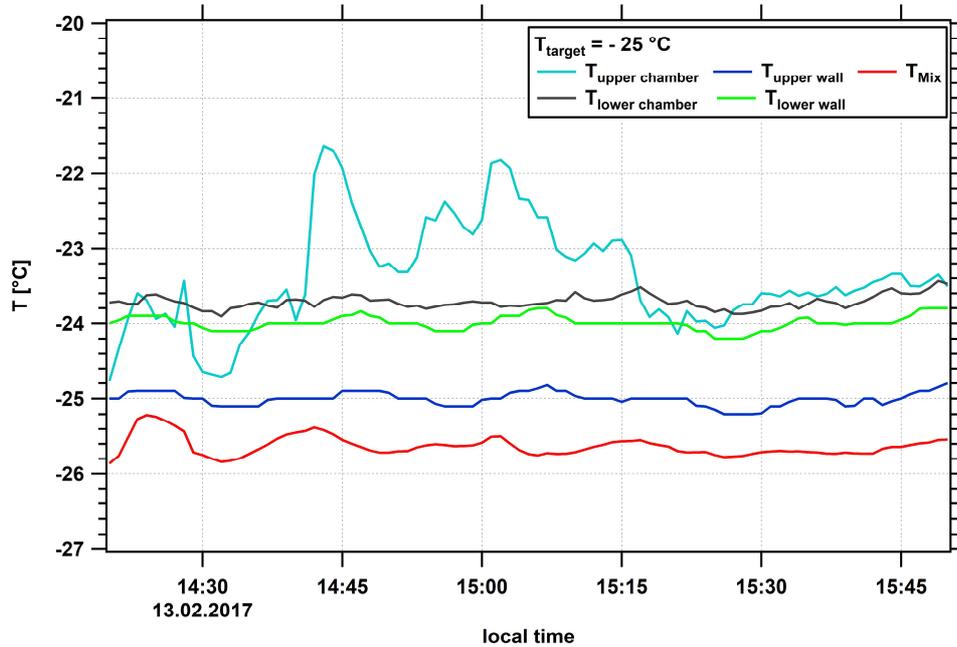


Abbildung 3.5: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen in FINCH bei einem Messexperiment mit einer Zieltemperatur  $T_{target}$  von  $-25\text{ °C}$  während der INUIT-Jungfrauojoch-Messkampagne am 13.02.2017. Gezeigt sind die gemessenen Wandtemperaturen  $T_{upper\ wall}$  und  $T_{lower\ wall}$ , sowie die gemessenen Kammertemperaturen im oberen und unteren Bereich  $T_{upper\ chamber}$  und  $T_{lower\ chamber}$  und die berechnete Mischzieltemperatur  $T_{Mix}$ .

### 3.2.2 Berechnung der Sättigungsverhältnisse in FINCH

Ist die gewünschte Zieltemperatur in FINCH erreicht, kann nun die Regelung auf das Zielsättigungsverhältnis bezüglich Eis  $S_{target}$  erfolgen. Das Sättigungsverhältnis kann in der Kammer bei konstanter Temperatur variiert werden, indem der feuchte Fluss angeschaltet bzw. sein Anteil am feucht-warmen Fluss geändert wird. Bevor  $Q_M$  auf den Sollwert der Zielsättigung  $S_{target}$  geregelt werden kann, dient  $Q_M$  als Grundlage die Berechnung der Mischfeuchte, die sich aus der Mischung der einzelnen Luftströme ergibt. Die Mischfeuchte kann über den Dampfdruck der Mischung wie folgt berechnet werden:



$$e_{Mix} = \frac{\sum_{i=1}^n e_i \cdot Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} = \frac{e_A \cdot Q_A + e_W \cdot Q_W + e_M \cdot Q_M + e_C \cdot Q_C}{Q_A + Q_W + Q_m + Q_C}, \quad (3.4)$$

wobei  $e_i$  dem Dampfdruck der jeweiligen Flüsse in hPa und  $Q_i$  der Flussraten der einzelnen Luftströme in  $\text{L min}^{-1}$  entsprechen. Wie für die Berechnung von  $T_{Mix}$  kann auch die Gleichung 3.4 für den Mischungsdampfdruck  $e_{Mix}$  vereinfacht dargestellt werden:

$$e_{Mix} = \frac{e_{AWM} \cdot Q_{AWM} + e_C \cdot Q_C}{Q_{AWM} + Q_C}. \quad (3.5)$$

Der Dampfdruck  $e_{AWM}$  wird über den Messwert  $rH_{AWM}$  des HYT-Sensors im  $Q_{AWM}$  bestimmt. Da im kalten Fluss kein Feuchtigkeitssensor verbaut ist, geht dagegen für  $e_C$  kein direkter Messwert ein, sondern eine Annahme. Nach Frank (2017) wurden diesbezüglich Charakterisierungsmessungen im Labor durchgeführt. Um im „compressed air“-Modus die Restfeuchtigkeit in der Druckluft zu bestimmen, wurde der Kühkopf für  $Q_C$  stufenweise heruntergekühlt und nur der kalte Fluss alleine durch die ungekühlte Kammer geleitet.  $Q_C$  wurde dann nach der Kammer mit einem Taupunktspiegel (Modell: 373, Firma: MBW Calibration AG) auf seinen Feuchtigkeitsgehalt hin bestimmt. So wurde nur der Einfluss der Kühlung des kalten Flusses betrachtet. Die Messergebnisse zeigten, dass in guter Näherung der Frostpunkt des  $Q_C$  der Kühkopftemperatur entspricht, wenn die Kühkopftemperatur niedriger als die Frostpunkttemperatur der Druckluft ist. Die Umrechnung von der relativen Feuchte in den Wasserdampfpartialdruck oder von der Taupunkt- bzw. Frostpunkttemperatur in den Wasserdampfpartialdruck kann im Anhang I nachgelesen werden.

Das Sättigungsverhältnis  $S_X$  geht aus dem Verhältnis des Mischungsdampfdrucks  $e_{Mix}$  zum Sättigungsdampfdruck  $e_s$  hervor:

$$S_X = \frac{e_{Mix}}{e_s(T_X)}. \quad (3.6)$$

Wobei der Sättigungsdampfdruck  $e_s$  in hPa immer von einer bestimmten Temperatur abhängig ist. Der Sättigungsdampfdruck wird in seinen Formen der Sättigung bezogen auf einer Eis- und

Wasseroberfläche nach den empirischen Formeln von Goff und Gratch (1946)<sup>2</sup> berechnet (Murphy und Koop, 2005; siehe Gleichung I.4 und I.5 im Anhang I).

Der Index  $X$  steht für die Prozessvariablen *Mix*, *upper chamber (uc)*, *lower chamber (lc)* sowie *theo\_uc* und *theo\_lc* in Gleichung 3.6, somit kann  $S_x$  in Abhängigkeit von verschiedenen Temperaturen berechnet und angesteuert werden. Ein theoretisches Sättigungsverhältnis  $S_{theo}$  kann ebenfalls berechnet werden, in dem der Dampfdruck der Mischung  $e_{Mix}$  theoretisch berechnet wird. Für diese Berechnung fließen keine instantanen Messwerte ein, sondern die Rechnung beruht vollständig auf Annahmen. Für die Berechnung  $e_S$  kann der Messwert für  $T_{upper\ chamber}(S_{theo\_uc})$  oder  $T_{lower\ chamber}(S_{theo\_lc})$  genutzt werden.

Aufgrund der Abweichungen zwischen der berechneten  $T_{Mix}$ , der gemessenen  $T_{upper\ chamber}$  und  $T_{lower\ chamber}$ , wie schon im vorherigen Kapitel 3.2.1 erwähnt, wurde für alle durchgeführten Laborcharakterisierungs- und Feldmessungen auf ein Sättigungsverhältnis  $S_{upper\ chamber}$  in Abhängigkeit des Pt100-Sensor  $T_{upper\ chamber}$  geregelt. Es wurde die Prozessvariable  $T_{upper\ chamber}$  gewählt, da genau am Standort des Pt100-Sensors  $T_{upper\ chamber}$  die Flüsse  $Q_{AWM}$  und  $Q_C$  aufeinandertreffen und der Mischungsprozess stattfindet. Nachfolgend wird das gleiche Messexperiment aus eben diesem genannten Kapitel zur Veranschaulichung der Schwankungen der Sättigungsregelung herangezogen. Bei einer Zieltemperatur von  $-25\text{ °C}$  und einem gewünschten Sättigungsverhältnis  $S_{upper\ chamber\_w}$  bezüglich Wasser von 1,05 beträgt der Mittelwert von  $S_{upper\ chamber\_w}$  während diesem Messexperiment  $1,053 \pm 0,036$ . Die Schwankungen resultieren aus der PID-Regelung des feuchten Flusses und der Kühlung mit den dazugehörigen Temperaturfluktuationen an den jeweiligen Sensoren. Der relative Fehler der Messgröße  $S_{upper\ chamber\_w}$  beträgt somit 3,46 %. Bei  $S_{upper\ chamber\_w}$  handelt es sich um die maximale Übersättigung im oberen Kammerbereich. Nach unten hin nimmt die Feuchte in der Kammer ab, da der Wasserdampf an den Wänden der FINCH-Kammer und an den aktivierten CCN und aktivierten INP kondensiert. Die experimentelle Verifikation von  $S_{upper\ chamber\_w}$  wird in Kapitel 4.6 genauer besprochen.

Um den dominierenden Einfluss der Bezugstemperatur auf die Sättigungsverhältnisse in der Kammer zu verdeutlichen, sind in Abbildung 3.6 die berechneten Sättigungsverhältnisse bezogen auf Wasser  $S_{upper\ chamber\_w}$ ,  $S_{lower\ chamber\_w}$  und  $S_{Mix\_w}$  für diese Messung dargestellt.  $S_{Mix\_w}$  liegt im Mittel bei  $1,291 \pm 0,036$  und  $S_{lower\ chamber\_w}$  bei  $1,087 \pm 0,065$ . Die Wandkühlung und

---

<sup>2</sup> Benannt nach J. A. Goff und S. Gratch, die diese Gleichung 1946 erstmalig auf dem „52nd annual meeting of the American Society of Heating and Ventilating Engineers“ in New York präsentierten.



die Lage der Sensoren spielen auch hier einen entscheidenden Faktor. Aus einer Temperaturabweichung von 2,26 °C zwischen den Bezugstemperaturen  $T_{Mix}$  und  $T_{upper\ chamber}$  ergibt sich eine Abweichung von etwa 0,238 im berechneten Sättigungsverhältnis (vgl. Abb. 3.5).

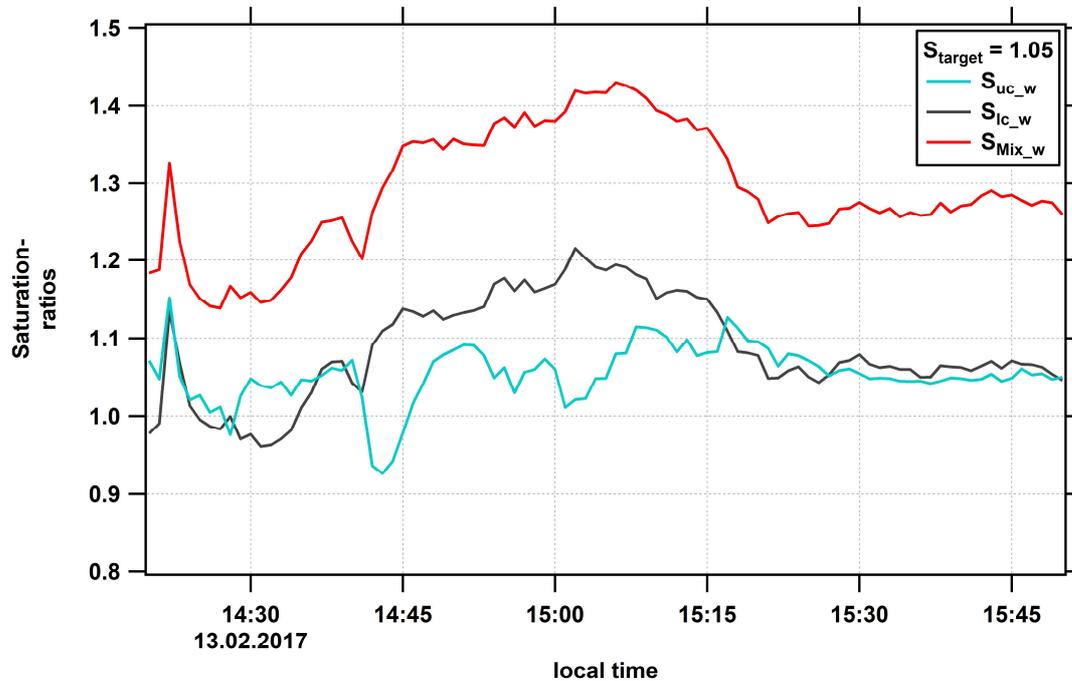


Abbildung 3.6: Zeitlicher Verlauf der berechneten Sättigungsverhältnisse bezüglich Wasser  $S_{upper\ chamber\_w}$  ( $S_{uc\_w}$ ),  $S_{lower\ chamber\_w}$  ( $S_{ic\_w}$ ) und  $S_{Mix\_w}$ , in FINCH bei einem Messexperiment mit einem Zielsättigungsverhältnis  $S_{target}$  von 1,05 während der INUIT-Jungfrauoch-Messkampagne am 13.02.2017.

Bei den aufgeführten PCVI-Kopplungsexperimenten in Kapitel 5 wurde infolge eines defekten HYT-Sensors im  $Q_{AWM}$  auf  $S_{theo\_uc}$  geregelt. Da die Berechnung von  $S_{theo\_uc}$  sich nur auf den Messwert  $T_{upper\ chamber}$  und ansonsten auf fest angenommene theoretische Werte beruht, fällt die Schwankung des  $Q_M$  durch die PID-Regelung deutlich geringer aus. Exemplarisch beträgt der relative Fehler für  $S_{theo\_uc}$  bei einem Kopplungsexperiment am 19.01.2018 nur etwa 0,93 %.

Bei Temperaturen unter 0 °C ist der Sättigungsdampfdruck in Bezug auf Eis  $e_{s,i}$  größer als in Bezug auf Wasser  $e_{s,w}$ . So ist es prinzipiell möglich je nach gewünschtem Sättigungsverhältnis Gefrierexperimente im Depositions- oder im Immersionsmodus durchzuführen. Damit in der Wachstumskammer von FINCH eine Aktivierung von Aerosolpartikeln stattfinden kann, muss in der Kammer mindestens eine Übersättigung bezogen auf Eis vorhanden sein.

### 3.3 Aufbau und Funktionsweise der FINCH-Optik

Die FINCH-Optik oder auch kurz F-OPS genannt (von engl. FINCH optical particle sizer) beruht auf dem Prinzip von Bundke et al. (2010). Nach grundlegenden mechanischen und elektrischen Modifikationen wird der Detektor aktuell nach dem Stand von Frank (2017) betrieben. Im Rahmen dieser Arbeit kam der F-OPS ausschließlich in Kombination mit der Mischkammer zum Einsatz. Um die aktivierten und nicht-aktivierten Aerosolpartikel zu detektieren, ist die optische Detektionseinheit direkt über eine Kleinflansch K25-Schnellverbindung unter der FINCH-Wachstumschammer angeschlossen (siehe Abb. 3.2). Zudem kann der Detektor auch separat als optischer Einzelpartikelzähler betrieben werden. In Abbildung 3.7 ist der schematische Aufbau des F-OPS dargestellt.

Die Hauptkomponenten des Detektors bestehen aus den vier Photomultiplier (PM, Modell: H10723-110 bzw.-20, Firma: Hamamatsu Photonics K.K.) und einem Dioden-Laser (Eigenbau mit PHR-805-T-Dioden und Treiber eines STAR405F100 von Roithner Lasertechnik) mit einer Wellenlänge  $\lambda$  von 405 nm bei einer Leistung von 100 mW, die in einer lichtundurchlässigen und druckdichten Ringfassung eingeschraubt sind. Zusätzlich ist in dem Aufbau des optischen Messgerätes hinter dem Dioden-Laser ein Verzögerungsplättchen, das sogenannte  $\lambda/4$ -Plättchen (von engl.  $\lambda/4$ -Retarder) angebracht. Das  $\lambda/4$ -Plättchen dient zur Umwandlung des monochromatischen Laserstrahls in ein zirkular polarisiertes Licht. Ergänzend dazu befindet sich vor jedem Photomultiplier eine Linse zur Fokussierung des Laserstrahls.

Links vom Laser sind die Photomultiplier CH0 und CH1 über einen Strahlteilungswürfel (von engl. beam splitting cube) in einem Winkel von  $115^\circ \pm 15^\circ$  zum Laserstrahl angeordnet. Vor dem Strahlteilungswürfel befindet sich ein weiteres  $\lambda/4$ -Plättchen, so dass das zirkular polarisierte Licht wieder in linear polarisiertes Licht umgewandelt wird. Das Licht besteht nun aus einer vertikalen und einer horizontalen Komponente, welches  $45^\circ$  beziehungsweise  $135^\circ$  zur Hauptachse gedreht ist. Der Strahlteilungswürfel dient zur Aufteilung des linear polarisierten Lichtes in eine linear vertikale und linear horizontale Komponente. Somit detektiert CH0 nur den vertikalen Anteil des gestreuten Lichts und CH1 nur den horizontalen Anteil des Streusignals. Mittels der Signalintensitäten von CH0 und CH1 ergibt sich ein Polarisationsverhältnis, das auf die Form der Partikel schließen lässt. Dieses Polarisationsverhältnis, wie auch die anderen Messgrößen, werden in Kapitel 3.4 im Detail beschrieben. Daneben ist der Photomultiplier CH2 unter einem Winkel von etwa  $35^\circ$  zum Laserstrahl angebracht und fungiert zur Erfassung des in Vorwärtsrichtung gestreuten Lichts. Anhand des Ausgabesignals und dessen Intensität kann mit CH2 auf die Anzahl und Größe der

\*

Partikel geschlossen werden. Zusätzlich sind vor den Photomultipliern CH0 bis CH2 optische Bandpassfilter eingebaut, welche eine Zentralwellenlänge (CWL von engl. central wave length) von 405 nm selektiv transmittieren. Der vierte Photomultiplier CH3 ist um 90° von der Strahlrichtung versetzt montiert. Der CH3 ist mit seinem vorgeschalteten Langpassfilter (von engl. long pass filter), welcher nur Licht mit einer Wellenlänge größer als 450 nm durchlässt, für Fluoreszenzmessungen ausgelegt. Dem Aufbau des Detektors ist noch eine Strahlfalle (von engl. beam dump) beigefügt. Diese Strahlfalle gewährleistet, dass das ungenutzte Laserstrahlung, die durch die Apparatur fällt, absorbiert wird. Ebenfalls reduziert sie das Risiko von Interferenz durch gestreutes Laserlicht. So entstehen keine Rückreflexionen innerhalb des Detektors.

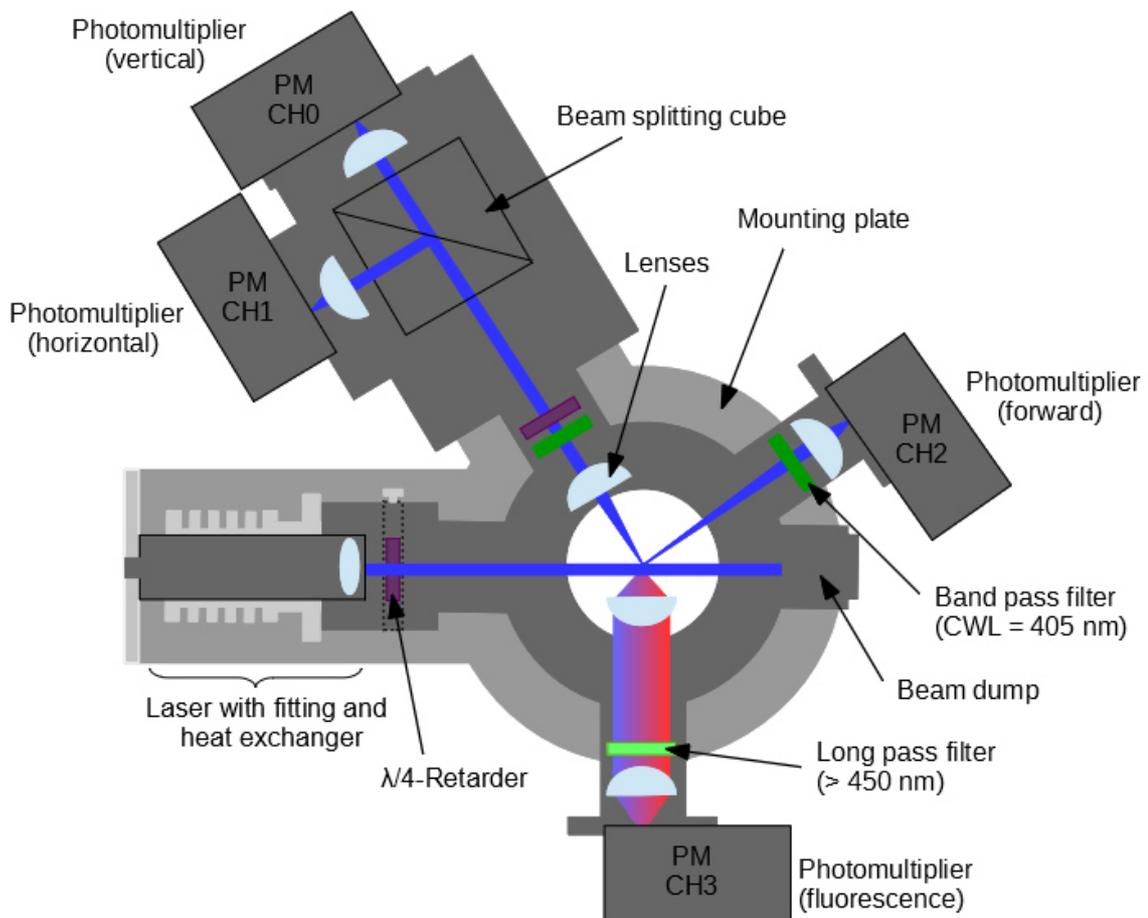


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des optischen Partikelzählers mit seinen optischen, mechanischen und elektrischen Bauelementen in der Draufsicht. Der Luftstrom tritt aus der Mischkammer und strömt somit in den F-OPS bzw. die Blattebene hinein. Nicht maßstabsgetreu und angepasst nach (Frank, 2017).

Die Spannungsversorgung der vier Photomultiplier ist über eine eigenangefertigte Elektronikbox gewährleistet. Über angebrachte Drehpotentiometer an der Elektronikbox kann die Verstärkungsspannung und somit auch die Sensitivität der einzelnen Photomultiplier eingestellt werden. Durchquert ein Aerosolpartikel den Laserstrahl, kommt es zur Streuung des Lichtes am Partikel. Dieses Streusignal wird dann von den Photomultipliern detektiert und von der Elektronikbox aufgenommen. Das analoge Messsignal wird dann über ein Analog/Digital-Wandler-Modul in einem CompactRIO-Controller (Modell: cRIO 9074, Firma: National Instruments<sup>TM</sup>) übermittelt und zur Datenerfassung und -aufzeichnung in ein digitales Signal umgewandelt. Die Stromversorgung des Dioden-Lasers erfolgt über ein separates Netzteil.

### 3.4 Messgrundeinstellungen und -größen

In der vorliegenden Arbeit basieren alle aufgeführten Messexperimente und die daraus hergeleiteten Messgrößen auf den Grundeinstellungen der Verstärkungsspannungen  $U_C$  der Photomultiplier nach Frank (2017). Die Detektionseffizienz und somit die untere Detektionsgrenze der Partikel hängt von  $U_C$  ab. Für alle Kanäle wurden die Verstärkungsspannungen so gewählt, dass eine deutliche Unterscheidung zwischen kleinen und großen Partikeln und demnach eine eindeutige Größenauflösung möglich ist. Der CH2 wird auf eine Verstärkungsspannung von 350 mV eingestellt, wohingegen die anderen drei Photomultiplier (CH0, CH1 und CH3) mit 500 mV betrieben werden. CH2 wird mit einer deutlich niedrigeren  $U_C$  versorgt, begründet durch den in Vorwärtsrichtung angebrachten Photomultiplier, der die höchste Intensität des gestreuten Lichtes detektiert. Die Durchflussraten der einzelnen Flüsse wurden ebenfalls von Frank (2017) übernommen, da die Ergebnisse seiner bisherigen Charakterisierungsmessungen als Basis für weitere Messungen dienen. Grundsätzlich sind der Gesamtfluss durch die Durchflusskammer und den F-OPS  $Q_{total}$  und die Durchflussraten der einzelnen Luftströme wie folgt gewählt:

$$Q_{total} = 7,0 \text{ lmin}^{-1}, Q_A = 2,0 \text{ lmin}^{-1}, Q_C = 4,0 \text{ lmin}^{-1} \text{ und } Q_{WM} = 1,0 \text{ lmin}^{-1}.$$

Bei dieser Gesamt-Durchflussrate von  $7,0 \text{ lmin}^{-1}$  beträgt die mittlere Verweilzeit der Partikel in der FINCH-Kammer 14,5 s (Frank, 2017).



### 3.4.1 Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration

In dieser Arbeit wird die Partikelanzahlkonzentration aus der Anzahl der Signale in CH2 abgeleitet. Die Anzahlkonzentration des F-OPS  $N_{conc}$  ergibt sich folgendermaßen:

$$N_{conc} = \left( \frac{N_{count}}{Q_{total} \cdot t} \right) \cdot F_1 \cdot F_2, \quad (3.7)$$

wobei  $N_{count}$  die Anzahl der detektierten Signale bzw. Partikel und  $Q_{total}$  der Gesamtfluss in  $l \text{ min}^{-1}$ , der durch die FINCH-Optik fließt, ist.  $t$  entspricht der Messperiode in s.  $F_1$  ist mit  $7/2$  der Verdünnungsfaktor und  $F_2$  mit einem Wert von 6,5 der Korrekturfaktor. Der Verdünnungsfaktor  $F_1$  setzt sich aus der Summe der partikelfreien Druckluft  $Q_{particle-free}$  und dem Aerosolprobenstrom  $Q_A$ , die die Kammer durchströmen, dividiert durch den  $Q_A$  zusammen:

$$F_1 = \frac{Q_{particle-free} + Q_A}{Q_A} = \frac{(Q_{WM} + Q_C) + Q_A}{Q_A}. \quad (3.8)$$

Der Korrekturfaktor  $F_2$  resultiert aus der Zähleffizienz des Detektors und dem Partikelverlust durch die Kammer. Die Zähleffizienz des F-OPS wurde nach Frank (2017) separat ohne Durchflusskammer mit gröbenselektierten Ammoniumsulfat-Partikel in einem Größenbereich von 200 nm bis 1  $\mu\text{m}$  bestimmt. Als Referenzgerät wurde ein Kondensationspartikelzähler UCPC 3025 (von engl. ultrafine condensation particle counter, Modell: 3025, Firma: TSI Incorporated) herangezogen. Das Verhältnis der gemessenen Partikelkonzentrationen zwischen dem F-OPS und dem UCPC 3025 zeigt, dass die Zähleffizienz des F-OPS in dem Größenbereich von 200 nm bis 400 nm stark ansteigt. Für Partikel  $\geq 500$  nm wird ein Plateau erreicht und das mittlere Verhältnis beträgt 25 %. Für den daraus resultierende Faktor 4 der Zähleffizienz wird angenommen, dass durch die Fokussierung des Laserstrahls nur ein Viertel der Partikel den Laserstrahl durchtritt und von der FINCH-Optik erfasst werden. Nachfolgend wurde ein ähnliches Experiment durch Frank (2017) unter Einbeziehung der Wachstumskammer vor dem F-OPS bei verschiedenen Kammertemperaturen (Raumtemperatur und -15 °C) durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Kühlung keinen Einfluss auf die Zähleffizienz des F-OPS hat und das mittlere Verhältnis für Partikel mit  $D_p \geq 500$  nm 15 % beträgt. Es gehen ungefähr 40 % der Partikel ( $D_p \geq 500$  nm) auf ihrem Weg vom Aerosoleinlass bis zum Kammeraustritt verloren. Die gemessene Partikelkonzentration muss demnach mit einem Korrekturfaktor  $F_2$  von 6,5 korrigiert werden, um auf die wahre Partikelkonzentration schließen zu können. Aufgrund der begrenzt verfügbaren instrumentellen

Methodik konnten diese Charakterisierungsmessungen nur bis zu einer Partikelgröße von 1  $\mu\text{m}$  durchgeführt werden, als Näherung wird jedoch  $F_2$  auch für größere Partikel ( $D_p > 1 \mu\text{m}$ ) in bzw. auf die INP-Gesamtanzahlkonzentration angewendet.

Die Echtzeit-Datenerfassung der sekundlich detektierten Partikel ist ein rechenzeitintensiver Vorgang und für die Verarbeitung des Datenmaterials für eine Sekunde-Probenzeit werden in der Regel sechs bis neun Sekunden Rechenzeit benötigt. Dies bedeutet, dass pro Minute acht bis zehn Einträge zur Speicherung in eine ASCII-Datei möglich sind. Somit müssen die Partikelanzahlkonzentrationen pro Minute mit der Rechenzeit und der Anzahl der Speichereinträge verrechnet werden.

### 3.4.2 Bestimmung der Partikelgröße

Anhand der aufgezeichneten Amplitude des Signals von Photomultiplier CH2 kann die Partikelgröße hergeleitet werden. Nach Bohren und Huffmann (2004) ist die Streuintensität wie folgt definiert:

$$I = \frac{\pi \cdot Q_s \cdot I_0 \cdot D_p^2}{4 \cdot A} \quad (3.9)$$

$Q_s$  ist der dimensionslose Streukoeffizient,  $I_0$  entspricht der Intensität des einfallenden Laserstrahls in  $\text{Wm}^{-2}$ ,  $D_p$  steht für den Partikeldurchmesser in  $\mu\text{m}$  und  $A$  ist die vom Streulicht bestrahlte Fläche in  $\text{m}^2$ . Nach allgemeiner Näherung gilt dann für Partikel größer 1  $\mu\text{m}$ :

$$\sqrt{I} \propto D_p. \quad (3.10)$$

Daraus folgt, dass die Wurzel der Streuintensität proportional zum Partikeldurchmesser ist. Anhand einer weiteren vorausgehenden Charakterisierung der FINCH-Optik von Frank (2017) wurden Außenluftmessungen mit dem separat betriebenen F-OPS und einem weiteren Referenzgerät, dem OPS 3330 (Modell: 3330, Firma: TSI Incorporated), durchgeführt. Aus diesen Parallelmessungen konnte ein Zusammenhang zwischen dem ermittelten Partikeldurchmesser mit dem OPS 3330 und der detektierten Signalintensität des F-OPS hergeleitet werden. Die daraus ermittelte empirische Formel für die Umrechnung von Signalintensität in eine Partikelgröße lautet nach Frank (2017):

---


$$\sqrt{I} = 0,031V^{(1/2)} + 0,372 \frac{V^{(1/2)}}{\mu m} D_p \quad (3.11)$$

Anhand Gleichung 3.11 kann durch Auflösen nach  $D_p$  auf die Größe der detektierten Partikel geschlossen werden:

$$D_p = \frac{\sqrt{I} + 0,03 V^{(1/2)}}{0,22 \frac{V^{(1/2)}}{\mu m}} \quad (3.12)$$

Jeder aufgezeichneten Signalintensität von CH2 wird damit ein Partikel einer entsprechenden Größe zugeordnet. Nach den aktuellen Einstellungen wird ein detektiertes Partikel mit einer Signalintensität  $I \geq 1$  V (entspricht einem Partikeldurchmesser  $\geq 2,6 \mu m$ ) als INP klassifiziert.

### 3.4.3 Anzahl der fluoreszierenden Partikel

In der Natur gibt es viele biologische Substanzen, die sich durch Bestrahlung von UV-Licht zur Auto-Fluoreszenz anregen lassen. Die Fluoreszenz beruht auf dem Prinzip, dass durch die Absorption von Licht das Material angeregt wird und ein Elektronenübergang aus dem Grundzustand auf ein höheres Energieniveau stattfindet. Direkt nach der Anregung fällt das Elektron wieder in seinen Grundzustand zurück und emittiert etwas energieärmeres Licht als das Anregungslicht. Die energieärmere Lichtstrahlung besitzt somit eine größere Wellenlänge. Der im F-OPS verwendete Dioden-Laser liegt mit seinem Wellenlängenbereich von 405 nm genau im Anregungsbereich von Riboflavin (siehe Abb 3.8, Pöhlker et al., 2012). Bei Riboflavin ( $C_{17}H_{20}N_4O_6$ ) handelt es sich um ein Vitamin aus dem B-Komplex und wird hier als Marker für biologisches Material herangezogen. Durch den angebrachten Frequenzfilter vor dem Photomultiplier CH3 wird nur das fluoreszierende Licht mit einer Wellenlänge größer 450 nm aufgenommen (siehe Abb. 3.7). In einem Emissionsbereich von 520 nm bis 560 nm wird hauptsächlich die Fluoreszenz durch Riboflavin hervorgerufen (Pöhlker et al., 2012). Somit wird angenommen, dass jedes detektierte Signal von CH3 durch Fluoreszenzprozesse aus Riboflavin bzw. aus Partikeln biologischem Ursprung entstanden ist. Dementsprechend lässt sich mit dem Photomultiplier CH3 die Anzahl der fluoreszierenden Partikel (fP) bestimmen. Mit Riboflavin als Testaerosol und unter der Annahme, dass jedes Riboflavin-Partikel fluoresziert, wurde die Verstärkungsspannung des CH3 so eingestellt, dass die Anzahl der fluoreszierenden Partikel gleich der von CH2 detektierten Gesamtpartikelanzahl ist (Frank, 2017). Wird ein Partikel von CH2 mit einer Signalintensität  $\geq 1$  V detektiert und gleichzeitig



von CH3 ein Signal erfasst, dann wird das Partikel als fluoreszierender Eiskeim (fINP) klassifiziert.

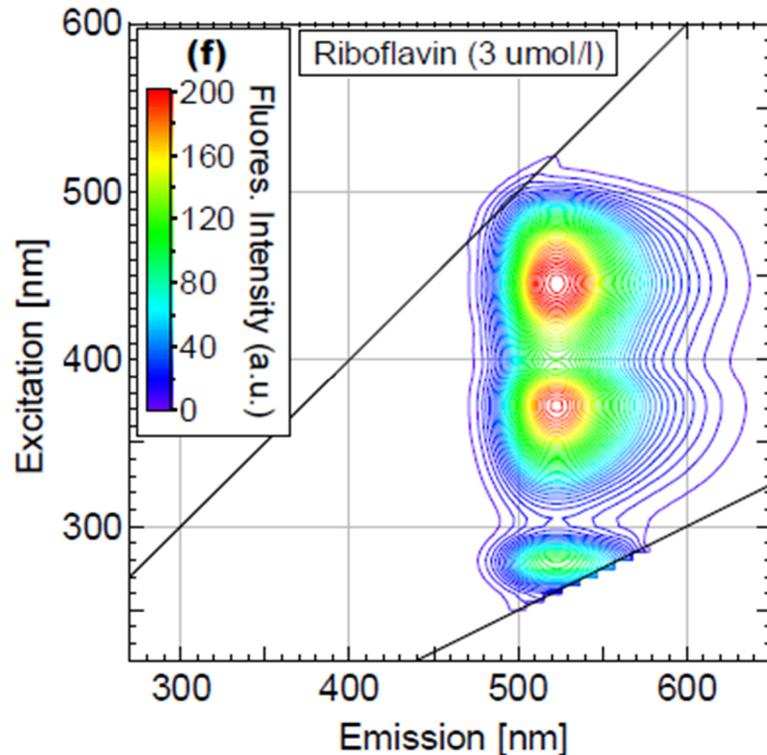


Abbildung 3.8: Der Fluoreszenzbereich von Riboflavin in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge in nm Pöhlker et al., 2012.

### 3.4.4 Form der Partikel

Das Polarisationsverhältnis ( $P_{44}/P_{11}$  Verhältnis der Streumatrix; Hu et al., 2003) dient zur Unterscheidung zwischen Eiskristallen und Wassertropfen und wird aus den aufgenommenen Signalen der Photomultiplier CH0 und CH1 ermittelt. Je nach sphärischer oder asphärischer Form der Partikel kommt es zur unterschiedlichen Depolarisation des zurückgestreuten Lichtes des Laserstrahls. Durch ein eingebautes  $\lambda/4$ -Plättchen vor dem Laser wird der monochromatische Lichtstrahl zirkular polarisiert. Bevor das Streulicht von CH0 und CH1 erfasst wird muss es ein zweites Verzögerungsplättchen passieren und wird wieder in linear polarisiertes Licht umgewandelt. Durch den Strahlteilungswürfel wird das linear polarisierte Licht in eine linear vertikale und linear horizontale Komponente aufgeteilt und jeweils durch CH0 und CH1 erfasst (siehe Abb. 3.5). Diese beiden Komponenten entsprechen dem Licht, das



vorher rechts- oder links-zirkular polarisiert ( $P_{RZ}$  oder  $P_{LZ}$ ) war, somit ergibt sich das Polarisationsverhältnis  $P_{44}/P_{11}$  wie folgt:

$$\frac{P_{44}}{P_{11}} = \frac{P_{RZ} - P_{LZ}}{P_{0^\circ} + P_{90^\circ}} = \frac{P_{RZ} - P_{LZ}}{P_{RZ} + P_{LZ}} = \frac{CH0 - CH1}{CH0 + CH1} \quad (3.13)$$

Eine ausführliche Herleitung des Polarisationsverhältnisses  $P_{44}/P_{11}$  kann im Anhang A.2 nachgelesen werden. Das Polarisationsverhältnis ändert sich je nach Stärke der Intensität des links- und rechts-zirkularen Anteils in einem Wertebereich von -1 bis 1. Nach den Berechnungen des  $P_{44}/P_{11}$ -Verhältnisses von Hu et al. (2003) liegt in einem Streuwinkel von  $115^\circ \pm 15^\circ$  der maximale Unterschied zwischen unterkühlten Wassertropfen und verschiedener Eiskristallformen vor (siehe Abb. 3.9). In diesem Streuwinkelbereich liegt das  $P_{44}/P_{11}$ -Verhältnis der Theorie nach für Wassertropfen nahezu bei null und für Eiskristallformen meist zwischen 0,4 und 0,8. Bei einem Verhältnis von 0,1 bis 0,4 wird angenommen, dass es sich um nicht aktivierte Aerosolpartikel größer  $3 \mu\text{m}$  handelt (Nillius, 2008). Aufgrund dessen wird auch unter diesem Winkel von  $115^\circ \pm 15^\circ$  das gestreute Licht im F-OPS unter CH0 und CH1 analysiert. Die Verteilung und die Maxima des Polarisationsverhältnisses hängen von der mechanischen Ausrichtung des im F-OPS verbauten  $\lambda/4$ -Plättchen ab. Die Kalibrierung des  $P_{44}/P_{11}$ -Verhältnisses findet mit Wassertröpfchen statt, da idealsphärische Partikel keine Depolarisation aufweisen und das  $P_{44}/P_{11}$ -Verhältnis null ist. Es werden mit einem Zerstäuber Wassertröpfchen erzeugt und durch den Detektor geleitet. Währenddessen wird durch das Drehen des Verzögerungsplättchens das Maximum der Verteilung des  $P_{44}/P_{11}$ -Verhältnisses auf null eingestellt und für zukünftige Messungen wird das Plättchen mit einer Schraube fixiert, um mechanische Variationen ausschließen zu können (Frank, 2017).

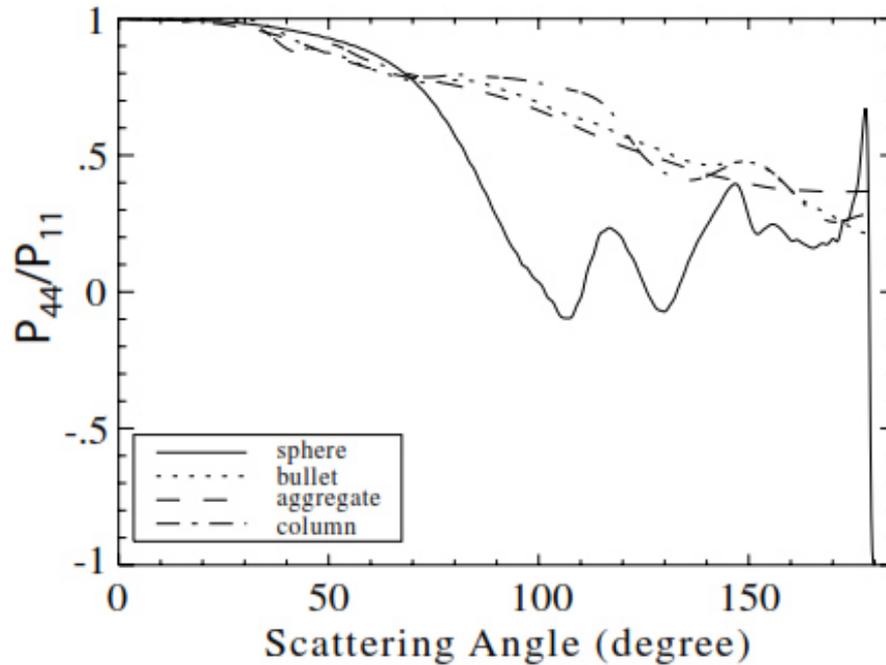


Abbildung 3.9: Polarisationsverhältnis  $P_{44}/P_{11}$  als Funktion des Streuwinkels für Wassertropfen (Sphäroide) und verschiedene Eiskristallformen („Bullets“, Aggregate und Säulen; Hu et al., 2003).

### 3.4.5 Metriken zur Eiskleationsaktivität

Zwei weitere geläufige Messgrößen, die in dieser Arbeit verwendet werden und die Eiskleationsfähigkeit von verschiedenen Aerosolpartikeln definieren, sind die aktivierte Fraktion (AF von engl. activated fraction) und die „ice nucleation active surface site (INAS,  $n_{s,geo}$ ) density“. Die aktivierte Fraktion gibt das Verhältnis der Anzahl der aktivierten INP  $N_{INP}$  zu der Gesamtanzahl von Aerosolpartikeln  $N_{total}$  wieder:

$$AF = \frac{N_{INP}}{N_{total}} \quad (3.14)$$

Für Laborexperimente mit verschiedenen Partikelspezies und -größen, die mit unterschiedlichen Messmethoden durchgeführt wurden, können die Resultate durch die Verwendung der INAS density nach Hiranuma et al. (2015) für einen Vergleich herangezogen werden:

$$n_{s,geo}(T) = \frac{N_{INP}(T)}{S_{total}}, \quad (3.15)$$

---

wobei  $N_{INP}(T)$  die INP-Anzahlkonzentration bei einer bestimmten Temperatur in  $\text{cm}^{-3}$  und  $S_{total}$  die Oberflächenkonzentration der gesamten Aerosolpartikel in  $\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$  sind.

Im Rahmen dieser Arbeit enthalten alle hier aufgeführten Anzahlkonzentrationen, aktivierte Fraktionen und INAS density-Werte, die aus den Messungen mit FINCH resultieren, den Verdünnungsfaktor  $F_1$  und Korrekturfaktor  $F_2$  (siehe Kap. 3.4.1). Die dazugehörige Fehleranalyse und -fortpflanzung können im Anhang A.3 nachgelesen werden.

## 4 Validierung und Verifizierung von FINCH im Labor

Ein wesentliches Teilziel der Phase 2 des INUIT-Projektes war es die Zuverlässigkeit der mit FINCH erzielten Ergebnisse zu überprüfen und die Messunsicherheiten zu charakterisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in einer Laborstudie das Immersionsgefrierverhalten von verschiedenen Testpartikeln aus biologischem Material, porösem Material und Mineralstäuben mit geringem organischem Anteil bei verschiedenen Temperaturen mit dem Eiskeimzähler FINCH untersucht. Die erzielten Resultate sind in diesem Kapitel aufgeführt und werden mit anderen INP-Messmethoden aus der Literatur verglichen.

### 4.1 Materialien und Methodik

#### 4.1.1 Aerosolproben

Folgende Aerosoltestsubstanzen, welche in Tabelle 4.1 aufgelistet sind, wurden im Labor für die weiteren Validierungs- und Charakterisierungsmessungen von FINCH verwendet. Bis auf das Natriumchlorid (Firma: Merck Produktnr. 1064001000) wurden alle Aerosolproben für Ringvergleichsmessungen im Rahmen der zweiten Forschungsphase von INUIT und des FIN-02 Projekts an die verschiedenen INP-Messmethoden verteilt.

Aerosoltyp (Abk.)	Verfahren	Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Referenz
Argentinian soil dust (ArgSD)	trocken	2,6	Steinke et al. (2016)
Mikrokristalline Cellulose (MCC)	trocken	1,5	Hiranuma et al. (2019)
Illit NX	trocken	2,6	Hiranuma et al. (2015)
K-Feldspat (FS)	trocken	2,6	Atkinson et al. (2013); Peckaus et al. (2016)
Snomax <sup>®</sup> (SM)	nass	1,4	Wex et al. (2015)
Natriumchlorid (NaCl)	nass	2,16	Koop et al. (2000a); Wise et al. (2012)

*Tabelle 4.1: Liste der verwendeten Aerosoltypen, Art der Partikelgenerierung, Dichte des Aerosols und der dazugehörigen Referenzliteratur.*



Um Informationen über die Morphologie der verschiedenen Aerosolsubstanzen zu erhalten, wurden die Aerosolproben mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (von engl. scanning electron microscope SEM) der Arbeitsgruppe „Umweltmineralogie“ an der TU Darmstadt untersucht und Sekundärelektronen-Bilder erstellt (siehe Abb. 4.1). Die Natriumchlorid-Partikel zeigen die für viele Salze typische kubische Kristallstruktur. Biologische Partikel weisen oftmals sehr charakteristische Oberflächenstrukturen auf, wie beispielsweise die mikrokristalline Cellulose mit ihren langen Fasern. Die hellen Flecken sind bei den Aufnahmen entstanden, da sich die MCC sehr stark auflädt. Snomax<sup>®</sup> hat dagegen eine sehr poröse und unregelmäßige Oberfläche. Von der Morphologie her bestehen die verwendeten Mineralstäube aus unregelmäßig geformten Einzelpartikeln oder Agglomeraten weniger submikrometergroßen Partikel. Die Oberfläche von K-Feldspat ist relativ glatt, wohingegen Illite NX und der Argentinische Bodenstaub deutlich rauere Oberflächen haben. Die ArgSD-Partikel zeigen im Randbereich eine stufenartige Struktur, die auf einen schichtartigen Aufbau der Partikel hinweist.

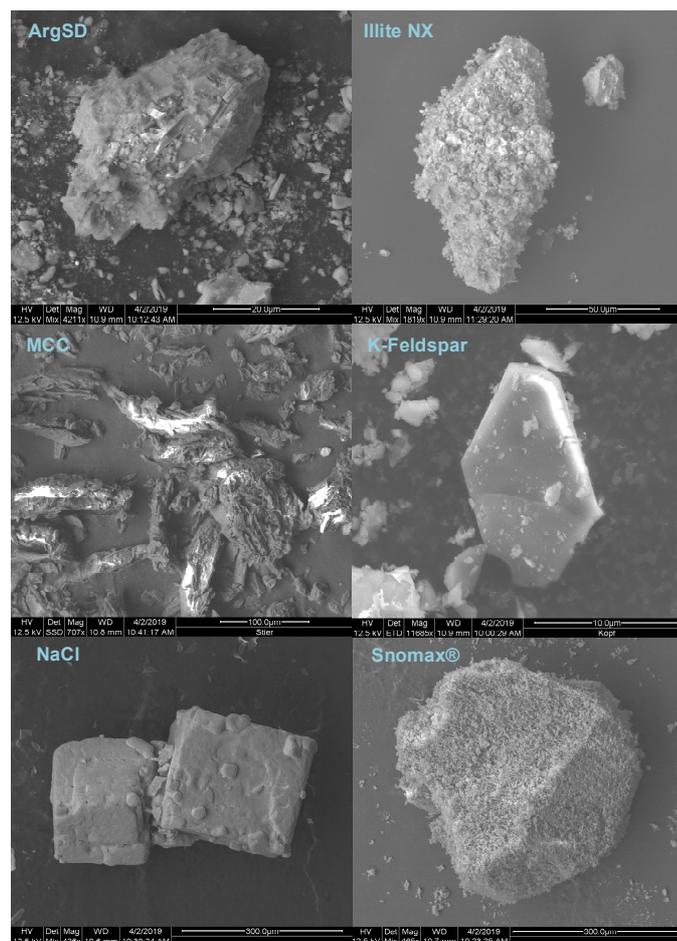


Abbildung 4.1: SEM-Aufnahmen von den im Labor verwendeten Aerosolproben (Aufnahmen: Prof. Dr. Martin Ebert, TU Darmstadt).

### 4.1.2 Instrumenteller Messaufbau der Laboruntersuchungen

Der experimentelle Messaufbau lässt sich, wie in Abbildung 4.2 gezeigt, in drei Hauptabschnitte einteilen: die Partikelerzeugung und -größenselektion, das Zählen der generierten Partikelanzahl und das Messen der Partikelgrößenverteilung, und dem anschließendem Eiskondensationsexperiment mit dem Eiskeimzähler FINCH, welche nachfolgend kurz beschrieben werden.

**Aerosolgenerierung und -selektion:** Je nach Partikeltyp wurden zur Aerosolgenerierung zwei Verfahren angewendet (siehe Tab. 4.1). Für unlösliche Materialien, wie zum Beispiel K-Feldspat, wurde ein Magnetrührer verwendet, um die trockenen Aerosolproben zu zerstäuben. Zwecks Nass-Dispergierung wurden für Gefrierexperimente mit Snomax<sup>®</sup>-Partikel im Mittel 147 mg Snomax<sup>®</sup> in 600 ml in Reinstwasser (Milli-Q<sup>®</sup>, 18,2 MΩcm) suspendiert. Für die Deliqueszenz-Versuche wurde eine 0,04343 % ige wässrige Natriumchlorid-Lösung angesetzt. Die Suspension bzw. Lösung wurde mit Hilfe eines Atomizers versprüht. Danach passieren die erzeugten Lösungstropfen zwei in Serie geschaltete Diffusionstrockner und wurden getrocknet. Optional wurden die Partikel durch einen Zyklon (Leihgabe und Eigenbau durch das Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V., Leipzig) mit einem 50 %-Abscheidedurchmesser  $D_{50}$  (von engl. cutpoint diameter) von 1,13  $\mu\text{m}$  oder durch einen Differentialmobilitätsanalysator DMA 3080 (von engl. differential mobility analyzer, Modell: 3080 TSI Incorporated), welcher Partikeldurchmesser basierend auf elektrostatische Mobilität selektiert, geschickt. In der Größenverteilung des atmosphärischen Aerosols sind zwar auch Partikel der „Grob-Mode“ (von engl. coarse mode, Partikel  $> 1 \mu\text{m}$ ; (Hussein et al., 2005; Hinds, 2012; Lohmann et al., 2016) vorhanden, die als potentielle INP dienen können. Jedoch hat FINCH wie auch viele andere CFDCs die technische Einschränkung, dass Eis und Aerosol ausschließlich über die Größe differenziert werden. Eine Abscheidung von Partikeln  $> 1 \mu\text{m}$  ist somit notwendig, da FINCH sonst unaktivierte Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  fälschlich als INP detektiert. Unter Einsatz des Zyklons wurden ähnliche Partikelgrößenverteilungen wie bei der FIN-02 Kampagne (siehe Abb. 4.3 und 4.4; DeMott et al., 2018) geschaffen, so dass optimale Bedingungen für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet sind.

**Partikelanzahl und-größenverteilung:** Wie in Abbildung 4.2 dargestellt, wird stromabwärts des Zyklons bzw. des DMA 3080 der Aerosolsammelfluss in einen Aerosolverteiler (luftdicht abgeschlossener 2-Liter-Edelstahlbehälter) geleitet. Vor dem Mischvolumen wurde ergänzend ein Dreiwegehahn für Nullfiltermessungen angebracht.

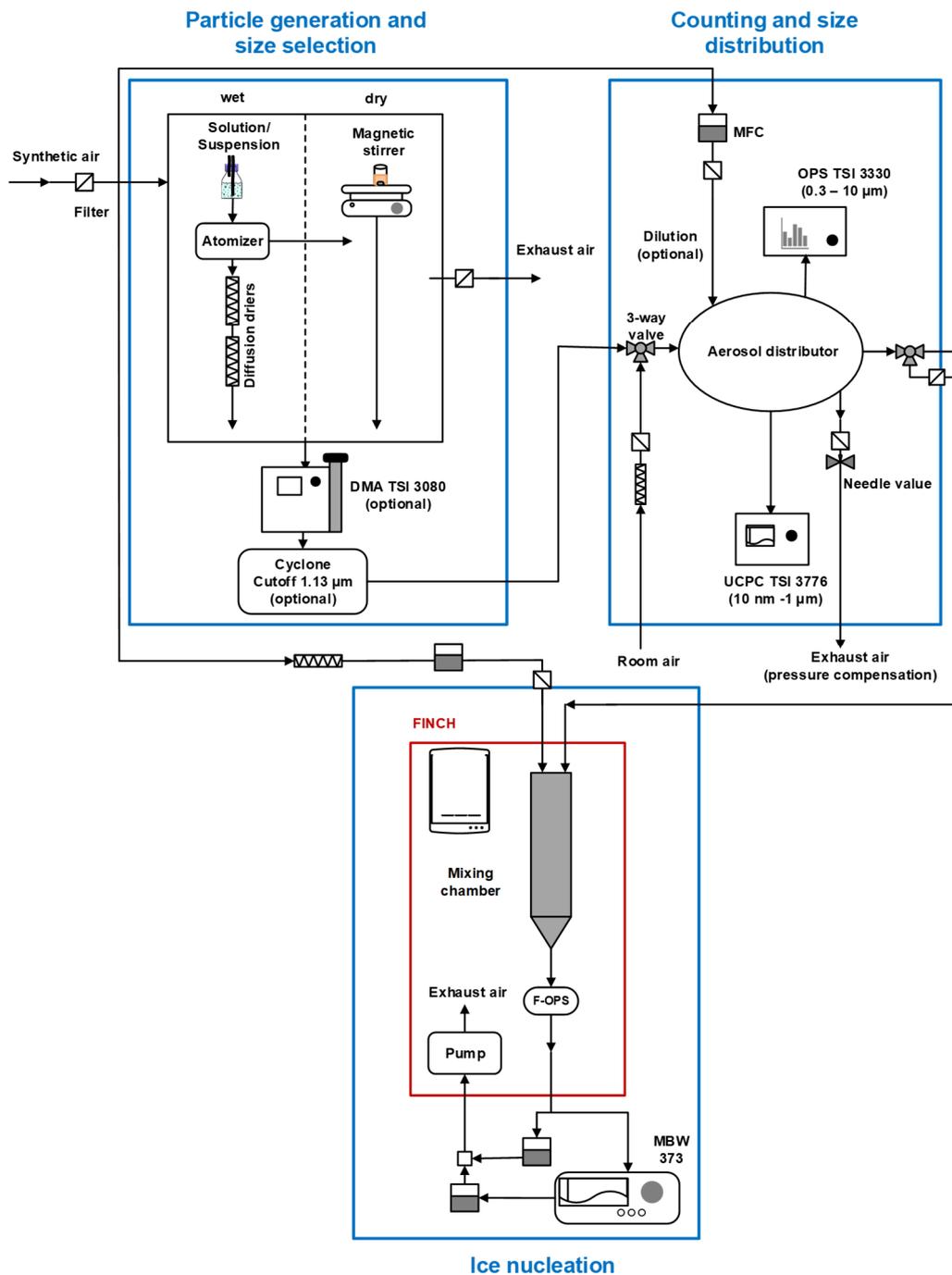


Abbildung 4.2: Schematischer Versuchsaufbau der Laborexperimente mit dem Probenaerosol bestehend aus drei Teilbereichen: Partikelerzeugung und -größenselektion, Zählen der generierten Partikelanzahl und Messen der Partikelgrößenverteilung und anschließendem Eisnukleationsexperiment mit dem Eiskeimzähler FINCH. Die Generierung der Aerosolpartikel erfolgte über eine trockene oder nasse Dispergierung. Für die Größenselektion passieren die Partikel optional einen TSI-DMA 3080 oder einen gröÙenselektiven Zyklonabscheider, der für einen Durchmesser 1,13 µm eine Abscheidewirksamkeit von 50% aufweist. Die Anzahl und GröÙe der selektierten Partikel wurde von einem TSI-UCPC 3776 und einem TSI-OPS 3330 erfasst. Zur Untersuchung der Gefrierfähigkeit der Partikel wurde die Mischkammer FINCH in Verbindung mit einem Taupunktspiegel MBW 373 verwendet. Pfeile geben die Richtung des Aerosolflusses an. Zeichnung ist nicht maßstabgetreu.



Über eine weitere Zuleitung wurde partikelfreie synthetische Luft zur Verdünnung in das Mischvolumen hinzugegeben. Durch die Anpassung der Partikelkonzentration konnten Koinzidenzfehler vermieden und eine geeignete Zählstatistik garantiert werden. Eine durch ein Nadelventil kontrollierte Abluftleitung am Aerosolverteiler diente zum Druckausgleich des Messaufbaus. Ein ultrafeiner Kondensationspartikelzähler UCPC 3776 (von engl. ultrafine condensation particle counter, Modell: 3776 TSI Incorporated) und ein optisches Partikelgrößenmessgerät OPS 3330 (von engl. optical particle sizer, Modell: 3330 TSI Incorporated) zeichneten kontinuierlich die Anzahlkonzentration und Größenverteilung des Probenstroms auf. Ausgenommen sind die Deliqueszenz-Messungen, hier wurde von den NaCl-Partikeln nur die Gesamtkonzentration erfasst, da aufgrund von technischen Komplikationen der OPS 3330 aus dem Versuchsaufbau entfernt werden musste. Während der Gefrierexperimente lagen die typischen Partikelkonzentrationen im Mittel bei  $174 \pm 90 \text{ cm}^{-3}$  und während der Feuchtevalidierungs-Tests im Mittel bei  $3,59 \pm 0,49 \text{ cm}^{-3}$ . Die mittleren Anzahl- und Oberflächengrößenverteilungen sind für die jeweiligen Aerosoltypen in den Abbildungen 4.3 und 4.4 gezeigt.

**Eisnukleation:** Die IN-Eigenschaften der Aerosolsubstanzen wurden mit FINCH untersucht. Der Aerosolprobenstrom wurde unter möglichst kontrollierten Laborbedingungen in den Eiskeimzähler hineingeleitet. Die eisbildenden Partikel wurden aktiviert, wachsen zu Eispartikeln an, während sie durch die gekühlte Kammer fliegen und wurden anschließend im F-OPS gezählt. Für jeden Messvorgang wurden Temperatur und relative Feuchte über Wasser und über Eis zeitgleich mit der Konzentration der Aerosole und Eiskristalle gemessen. Eine detaillierte Beschreibung zur Funktion und dem Betriebsmodus des Eiskeimzählers FINCH kann in Kapitel 3 nachgelesen werden. Als Referenz zur Bestimmung der Feuchtigkeit in FINCH wurde nach dem F-OPS ein Taupunktspiegel (MBW Calibration Ltd, Modell: 373) nachgeschaltet.

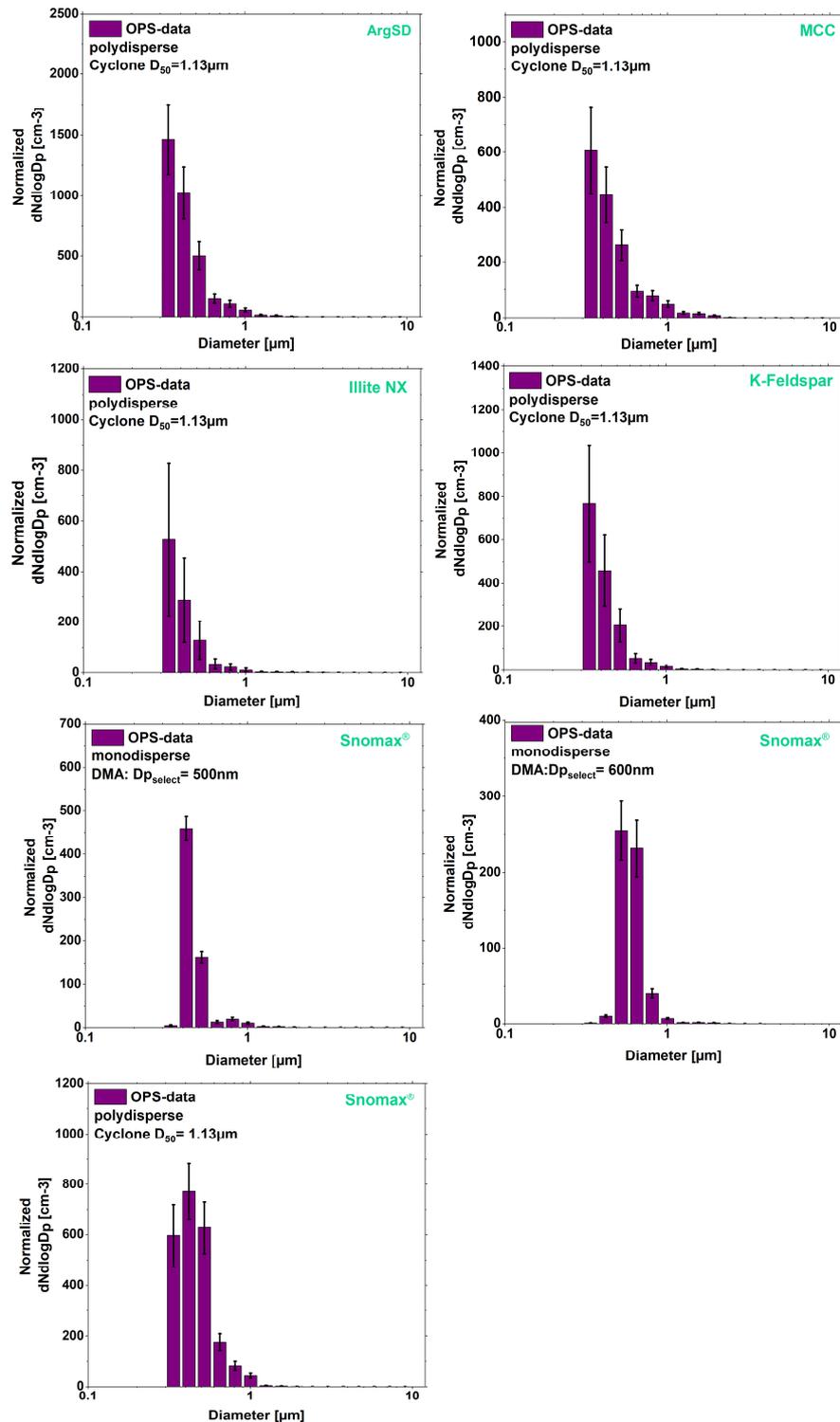


Abbildung 4.3: Auf optischen Partikeldurchmesser basierende mittlere Anzahlgrößenverteilungen für in a) polydisperse ArgSD-Partikel, in b) polydisperse MCC-Partikel, in c) polydisperse Illite NX-Partikel, in d) polydisperse K-Feldspat-Partikel, in e) monodisperse 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikel, in f) monodisperse 600 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikel und in g) polydisperse Snomax<sup>®</sup>-Partikel, gemessen mit einem TSI-OPS 3330. Die entsprechenden mittleren Durchmesser sind a) 0,42  $\mu\text{m}$ , b) 0,49  $\mu\text{m}$ , c) 0,42  $\mu\text{m}$ , d) 0,42  $\mu\text{m}$ , e) 0,48  $\mu\text{m}$ , f) 0,61  $\mu\text{m}$  und g) 0,47  $\mu\text{m}$ . Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen dar.

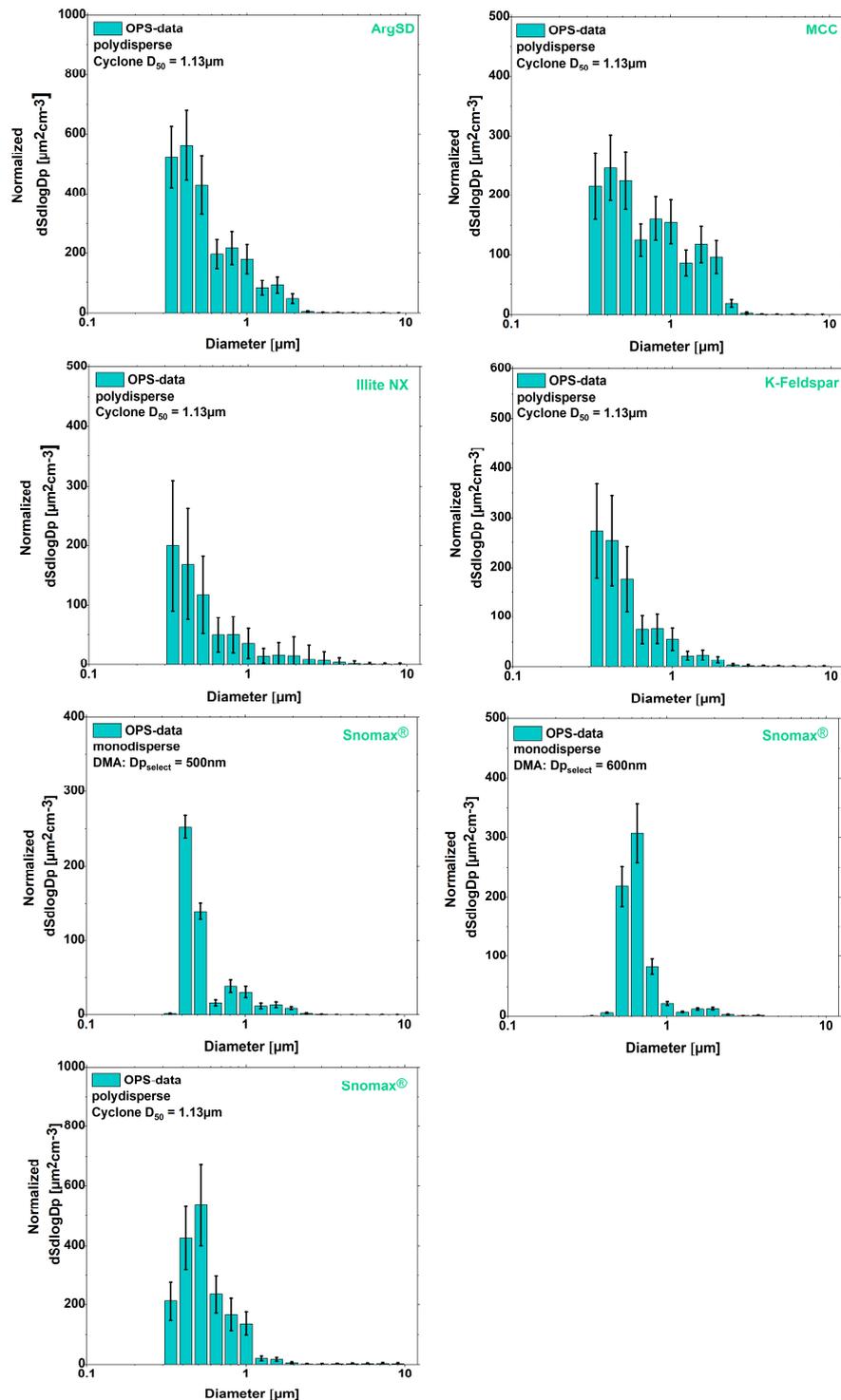


Abbildung 4.4: Auf optischen Partikeldurchmesser basierende mittlere Oberflächengrößenverteilungen für in a) polydisperse ArgSD-Partikel, in b) polydisperse MCC-Partikel, in c) polydisperse Illite NX-Partikel, in d) polydisperse K-Feldspat-Partikel, in e) monodisperse 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikel, in f) monodisperse 600 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikel und in g) polydisperse Snomax<sup>®</sup>-Partikel, gemessen mit einem TSI-OPS 3330. Die entsprechenden mittleren Durchmesser sind a) 0,63 µm, b) 0,83 µm, c) 0,64 µm, d) 0,59 µm, e) 0,60 µm, f) 0,70 µm und g) 0,62 µm. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen dar.

### 4.1.3 Messvorbereitungen und -ablauf

Für Messexperimente mit der Mischkammer FINCH sind bestimmte Vor- und Nachbereitungen notwendig. Zu Beginn eines Messexperimentes wird der Eiskeimzähler auf seine Dichtigkeit hin überprüft, um Kontaminationen von außerhalb des Systems zu vermeiden. Mögliche Leckagen können durch folgende Modifikationen am System auftreten: Austausch eines Sensors, Auffüllen des Befeuchters mit frischem Milli-Q Wasser oder beim Befestigen des F-OPS unten an der Kammer.

In Abbildung 4.5 ist anhand eines Beispiels eine erfolgreiche Durchführung eines Drucktests mit FINCH dargestellt. Während der MFC des Aerosolflusses auf maximale Durchflussmenge von 10 l/min eingestellt wird, wird die Durchflussmenge der anderen Flüsse auf null gesetzt und die Vakuumpumpe eingeschaltet. Daraufhin wird das Einlassventil zur Kammer hin geschlossen und der Evakuierungsvorgang beginnt (siehe Abb. 4.5, Markierung 1). Erreicht der Kammerdruck einen Wert von etwa 0,05 bar (entspricht der Nachweisgrenze des Drucksensors), wird die Pumpe ausgeschaltet (siehe Abb. 4.5, Markierung 2) und mindestens zehn Minuten gewartet. In diesem Zeitraum sollte der Druck in der Kammer, wie in Abbildung 4.5, um weniger als 0,05 bar ansteigen. Die Druckänderung in der Kammer beträgt nach 13 Minuten  $\Delta p = 0,03$  bar. Ist die Druckdifferenz größer 0,05 bar, muss das System auf undichte Stellen untersucht und der Drucktest wiederholt werden.

Nach einem abgeschlossenen Drucktest werden die Flusseinstellungen in FINCH wieder auf Betriebsmodus eingestellt (siehe Kap. 3.4) und mit einem Durchflussmesser überprüft. Neben den oben genannten Tätigkeiten, aus denen sich Leckagen ergeben können, können auch im Laufe der Gefrierexperimente zusätzliche Verunreinigungen durch temperaturabhängige Undichtigkeiten oder Ablagerungen entstehen. Die Dichtungsringe in den Kühlköpfen sind großen Temperaturschwankungen ausgesetzt und können auf die Dauer ihre Elastizität verlieren und porös werden. Des Weiteren entstehen während der Messung durch Eis und dem verwendeten Testaerosol Ablagerungen in den Kühlköpfen und an der Kammerwand. Aus diesem Grund wird in regelmäßigen Abständen, insbesondere zwischen Gefrierexperimenten mit verschiedenen Stoffen, mit einer Nullfiltermessung der Hintergrund in der FINCH-Kammer bei unterkühlten und wasserübersättigten Bedingungen kontrolliert.

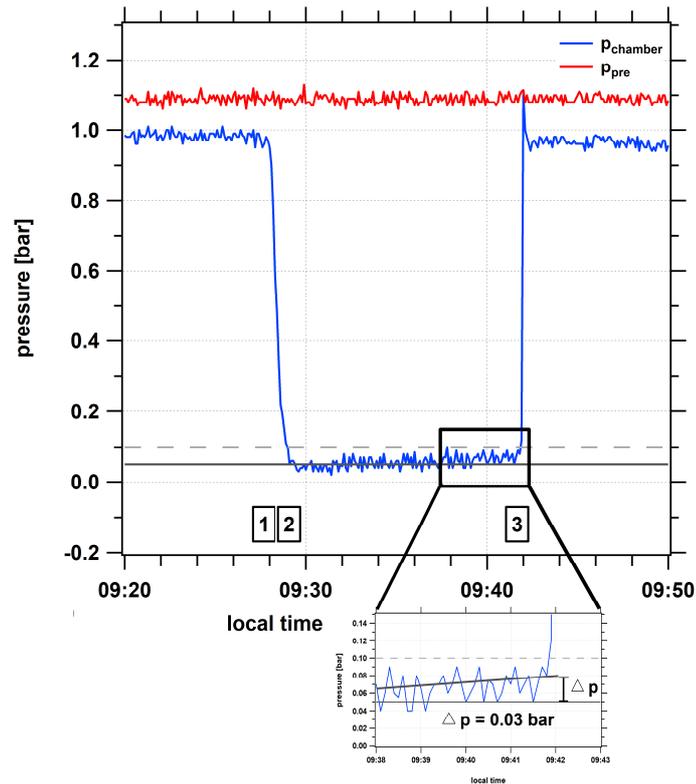


Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf des Kammerdrucks  $p_{chamber}$  (blaue Linie) und des Vordrucks  $p_{pre}$  (rote Linie) während eines Evakuierungsvorgangs der Mischkammer FINCH zur Überprüfung auf Leckagen. Markierung 1 kennzeichnet das Schließen des Einlassventils zu Kammer (Beginn der Evakuierung), Markierung 2 das Ausschalten der Pumpe und Markierung 3 das Öffnen des Ventils (Ende der Evakuierung).

In Abbildung 4.6 ist beispielhaft eine Nullfiltermessung, welche zwischen Nukleationsexperimenten mit MCC und Argentinischem Bodenstaub durchgeführt wurde, gezeigt. Für die Nullfiltermessung wird mit FINCH ein Kühlvorgang gestartet, indem die Zielwerte eingestellt und die Kammer sowie  $Q_A$  und  $Q_C$  auf die gewünschte Temperatur heruntergekühlt werden. Nach Erreichen der Zieltemperatur wird die Kühlung durch die PID-Regelung möglichst konstant gehalten. Für den Zeitraum von 11:20 bis 14:00 Uhr beträgt die Temperatur  $T_{uc}$  im Mittel  $-24,79 \pm 0,46$  °C und  $T_{uw}$  im Mittel  $-27,00 \pm 0,46$  °C. Wie in Abbildung 4.6 dargestellt, wird die Sättigungsregelung in Bezug auf  $T_{uc}$  zweimal gestartet um wasserübersättigte Bedingungen in der Kammer zu erzeugen. Während die Sättigung in der Kammer zunimmt, steigt die Frosttemperatur  $T_{Frost}$ , welche durch den nachgeschalteten Taupunktspiegel gemessen wird, von  $-31$  °C auf etwa  $-25$  °C an.

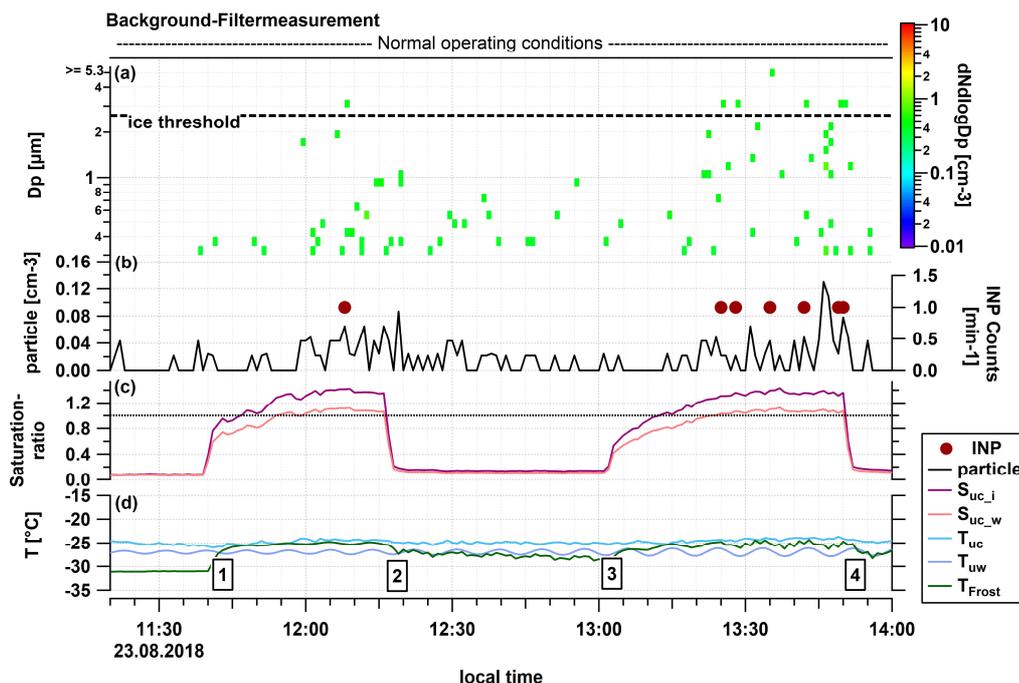


Abbildung 4.6: Darstellung einer Nullfiltermessung mit FINCH bei untergeköhlten und teilweise wasserübersättigten Bedingungen am 23.08.2018. Zeitlicher Verlauf der durch den F-OPS gemessenen Anzahlgrößenverteilung in a), der Gesamtpartikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie) und die INP-Anzahl pro Minute (rote Punkte) in b), des Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{uc}$  in Bezug auf Eis und Wasser in c), der Temperaturen im oberen Kammerbereich  $T_{uc}$  und  $T_{uw}$  und der durch den Taupunktspiegel gemessenen Frosttemperatur  $T_{Frost}$  in  $^{\circ}\text{C}$  in d). Die schwarze gestrichelte Linie hebt den „Eis-Schwellenwert“, ab dem Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  als INP gezählt werden, hervor. Die schwarz gepunktete Linie entspricht einem Sättigungsverhältnis von 1,0. Die Markierungen 1 bis 4 kennzeichnen die Zeitpunkte des An- bzw. Abschaltens von  $Q_M$ .

Für die wasserübersättigten Messperioden ist das mittlere Sättigungsverhältnis bezüglich Wasser im oberen Kammerbereich  $S_{uc\_w}$  bei  $1,067 \pm 0,031$  ( $S_{uc\_i} = 1,353 \pm 0,039$ ). Der gemessene Kammerhintergrund nimmt zwar unter wasserübersättigten Bedingungen im zeitlichen Verlauf durch Eisablagerungen geringfügig zu, jedoch wird keine außergewöhnlich hohe Anzahl an INP-Counts bzw. hohe Gesamtpartikelanzahlkonzentration detektiert, die auf Kontaminationen hindeuten. Somit kann mit dem nächsten Gefrierexperiment unter Zugabe eines weiteren Testaerosols begonnen werden. Zum Ausschluss von Verunreinigungen durch Reinstwasser wurde für Messungen mit in Milli-Q Wasser suspendiertem Aerosol zunächst nur das Reinstwasser in den Atomizer gegeben und versprüht. Demnach erfolgte zunächst eine Hintergrundmessung des Milli-Q Wassers. Anschließend wurde, wie in nachfolgender Abbildung 4.7 zu sehen, Snomax<sup>®</sup> hinzugegeben und mit dem Kühlvorgang der Mischkammer begonnen.

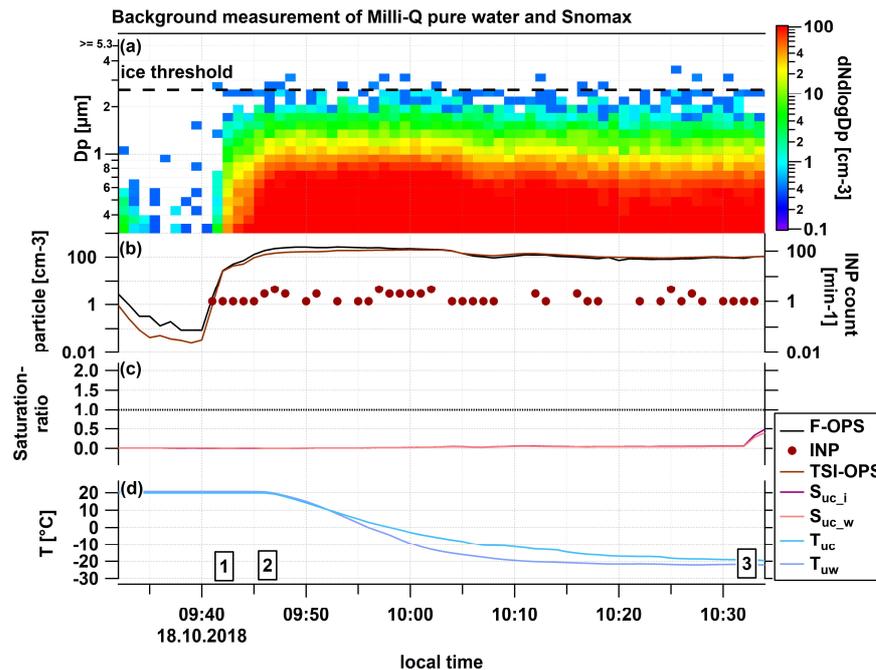


Abbildung 4.7: Überprüfung des Reinstwassers auf Verunreinigungen und der hinzugefügten Snomax<sup>®</sup>-Partikel auf ihre Größe. Zeitlicher Verlauf der durch den F-OPS gemessenen Anzahlgrößenverteilung in a), der Gesamtpartikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^3$  (schwarze Linie: gemessen durch F-OPS; braune Linie: gemessen durch TSI-OPS 3330) und die INP-Anzahl pro Minute (rote Punkte) in b), des Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{uc}$  in Bezug auf Eis und Wasser in c), der Temperaturen im oberen Kammerbereich  $T_{uc}$  und  $T_{uw}$  in  $^{\circ}\text{C}$  in d). Die schwarze gestrichelte Linie hebt den „Eis-Schwellenwert“, ab dem Partikel  $> 2,6 \mu\text{m}$  als INP gezählt werden, hervor. Die schwarz gepunktete Linie entspricht einem Sättigungsverhältnis von 1,0. Die Markierung 1 kennzeichnet den Zeitpunkt der Snomax<sup>®</sup>-Zugabe, Markierung 2 das Starten des Kühlvorgangs und Markierung 3 das Anschalten der Feuchteregeung.

Während des Herunterkühlens der Kammer blieb FINCH weiterhin an der Partikelquelle. Die durch den F-OPS aufgezeichnete Gesamtpartikelanzahlkonzentration stimmt gut mit der gemessenen totalen Partikelkonzentration des TSI-OPS überein. Bei der Dispergierung von polydisperssem Aerosol gelangen trotz des Zyklons einzelne Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  in die Kammer und werden mit dem F-OPS irrtümlich als INP klassifiziert (siehe Abb. 4.7.). Aufgrund dieser Tatsache wird für den Zeitraum vom Beginn der Einleitung von Aerosolpartikeln in die Mischkammer bis zum Anschalten von  $Q_M$  eine mittlere Hintergrundkonzentration von sogenannten INP-Artefakten ermittelt. Diese Hintergrundkonzentration wird für jedes einzelne Gefrierexperiment neu bestimmt, da aufgrund der Aerosolgenerierung Schwankungen in der Gesamtpartikelanzahlkonzentration auftreten können und infolgedessen auch in der Anzahl der detektierten INP-Artefakte. Für Labormessungen ergibt sich die Gesamthintergrundkonzentration für INP aus der Summe der mittleren



Hintergrundkonzentration beim Vermessen der Aerosolquelle und der mittleren Hintergrundkonzentration während der vorangegangenen Nullfiltermessung bei unterkühlten und wasserübersättigten Kammerbedingungen (siehe Abb. 4.6). Um die korrigierte INP-Anzahlkonzentration zu erhalten, wird die ermittelte INP-Gesamthintergrundkonzentration von der aufgezeichneten INP-Gesamtkonzentration abgezogen.

In Abbildung 4.8 ist exemplarisch ein Gefrierexperiment mit Argentinischem Bodenstaub dargestellt. Hauptsächlich sind die Messungen durch ein Einfrieren der Kühlköpfe oder der Flussleitungen oder durch ein Ausfrieren der Feuchte zeitlich begrenzt, da sich während des Kühlvorgangs der Wasserdampf an der Oberfläche der Wärmetauscher und an den Leitungswänden niederschlägt, festfriert und die Leitungen langsam verschließt. Aufgrund dessen wird während des Herunterkühlens keine zusätzliche Feuchtigkeit in die Kammer geleitet und, wie auch bei der Nullfiltermessung (siehe Abb. 4.6), erst nach Erreichen der Zieltemperatur die Sättigungsregelung in Bezug auf  $T_{uc}$  angeschaltet, um ein vorzeitiges Einfrieren zu verhindern und eine möglichst lange Messdauer zu erlangen. Im Laufe der Aktivierungsmessung von ArgSD beträgt die mittlere Temperatur der oberen Kammermitte  $T_{uc}$   $-24,09 \pm 0,44$  °C und der oberen Kammerwand  $T_{uw}$   $-26,13 \pm 0,29$  °C (siehe Abb. 4.8). Durch eine schrittweise Erhöhung von  $Q_M$  nimmt  $T_{Frost}$  stetig zu und liegt bei mittleren wasserübersättigten Bedingungen von  $1,065 \pm 0,043$  ( $S_{uc\_i} = 1,344 \pm 0,056$ ) bei  $-24,33 \pm 0,72$  °C. Wie beispielhaft in den Abbildungen 4.6 und 4.8 gezeigt, liegt die durch den Taupunktspiegel gemessene Frosttemperatur in der Regel bei Wasserübersättigungen bezüglich  $T_{uc}$  zwischen den Temperaturen der Kammerwand und der Kammermitte. Beim Überschreiten der Sättigungsgrenze bezüglich Eis ( $S_{uc\_i} = 1,0$ ) in der Kammer beginnt die Aktivierung des Argentinischen Bodenstaubs. Die meisten INPs werden dem obersten Größenkanal ( $D_p \geq 5,3$  µm) des F-OPS zugeordnet und es bildet sich eine deutlich abgrenzende zweite Mode in der Anzahlgrößenverteilung (siehe Abb. 4.8.a). Parallel zur Messung werden kontinuierlich die Messwerte der Flussströme, des Kammerdrucks und des Differenzdrucks überwacht. Treten geringe Abweichungen zu den Normalwerten auf, sind das erste Anzeichen des Einfrierens und das Regelungsprogramm gibt eine Warnmeldung aus. In Folge dessen wird das Gefrierexperiment direkt beendet, indem der feuchte Fluss und die Kühlung ausgestellt werden. Gleichzeitig werden mit Hilfe der eingebauten Heizpatronen die Wärmetauscher auf 45 °C aufgeheizt. Auch nachdem die Sensoren wieder ihren ursprünglichen Wert erreicht haben, werden die Wärmetauscher weiterhin auf dieser Temperatur gehalten. Der Aufheizprozess dauert im Regelfall etwa eine Stunde an, um die Kammer auf Raumtemperatur zu bringen. Währenddessen wird das System mit trocken-gefilterter Luft durchgespült, um Feuchtigkeit



und Ablagerungen zu entfernen. Nach Abschluss des Auftau- und Aufheizprozesses kann erneut mit der Kühlung für das nächste Experiment begonnen werden.

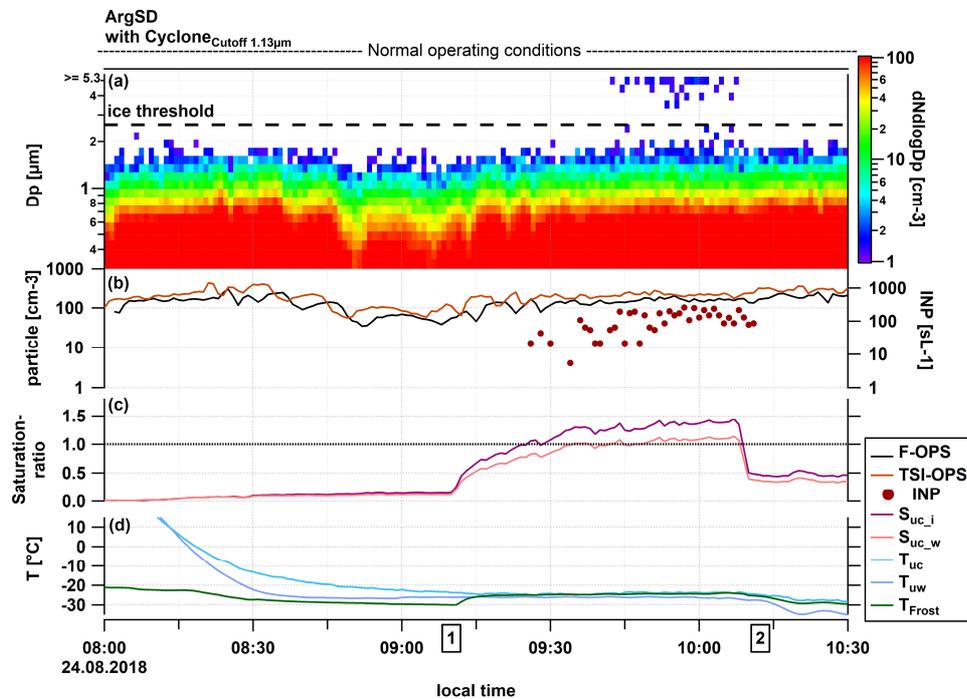


Abbildung 4.8: Darstellung eines FINCH-Gefrierexperimentes mit Argentinischen Bodenstaub am 24.08.2018. Zeitlicher Verlauf der durch den F-OPS gemessenen Anzahlgrößenverteilung in a), der Gesamtpartikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie: gemessen durch F-OPS; braune Linie: gemessen durch TSI-OPS 3330) und die INP-Anzahl pro Minute (rote Punkte) in b), des Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{uc}$  in Bezug auf Eis und Wasser in c), der Temperaturen im oberen Kammerbereich  $T_{uc}$  und  $T_{uw}$  in  $^{\circ}\text{C}$  in d). Die schwarze gestrichelte Linie hebt den „Eis-Schwellenwert“, ab dem Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  als INP gezählt werden, hervor. Die schwarz gepunktete Linie entspricht einem Sättigungsverhältnis von 1,0. Die Markierungen 1 und 2 kennzeichnen den Zeitpunkt des An- bzw. Abschaltens von  $Q_M$ . Die gezeigten INP-Konzentrationen sind bereits korrigiert.

## 4.2 Heterogenes Gefrieren mit definierten Testaerosolproben

### 4.2.1 Ergebnisse

In diesem Kapitelabschnitt werden die Ergebnisse von insgesamt 76 heterogenen Gefrierexperimenten mit FINCH gezeigt. Für jede einzelne Messreihe wird die Eisnukleationsfähigkeit einer Aerosolpopulation durch die INAS density als Funktion der Temperatur  $n_{s,geo}(T)$  ausgedrückt. Die Definition von  $n_{s,geo}(T)$  ist in Kapitel 3.4.5 durch Gleichung 3.15 beschrieben. Alle ermittelten  $n_{s,geo}$ -Werte mit den dazugehörigen Messunsicherheiten sind im Anhang A.4 in Tabelle A.3 aufgelistet. Zum Vergleich mit anderen INP-Instrumenten wurden für die Versuche mit den Mineralstäuben Illit NX und K-Feldspat, dem Argentinischen Bodenstaub und Snomax<sup>®</sup> die Resultate der FIN-02 Studie von DeMott et al. (2018) herangezogen. In Analogie zum FIN-02 Workshop wurden die Messungen mit FINCH ebenfalls bei Wasserübersättigung durchgeführt. In den Abbildungen 4.9 bis 4.13 ist der genaue Übersättigungswert, bei dem die Messung durchgeführt wurde, hinter dem Akronym des jeweiligen Instruments entsprechend aufgeführt.

Vergleichend mit den Resultaten der verschiedenen on- und offline INP-Messverfahren ergeben sich aus den Gefrierexperimenten mit FINCH für Illit NX die höchsten INAS density-Werte (siehe Abb. 4.9). Insgesamt ist die Diskrepanz zwischen den Instrumenten sehr groß und die Streuung beträgt für - 25 °C und - 30 °C bis zu drei Größenordnungen (exklusive FINCH-Daten). Während für FINCH die Resultate für 5 % ige Übersättigung und maximale Übersättigung von - 20 °C bis - 35 °C in derselben Größenordnung liegen und maximal um den Faktor 1,8 voneinander abweichen, ergibt sich eine Differenz zwischen den Messwerten von CFDC-CSU\_5% und CFDC-CSU\_max von fast einer Größenordnung. Scheinbar hat die Höhe der Übersättigung einen nennenswerten Effekt auf die Aktivierung von Illit NX, da auch die Diffusionskammern DFPC-ISAC und FRIDGE-STD mit sehr geringen wasserübersättigten Bedingungen von nur 1 % die niedrigsten  $n_{s,geo}$ -Ergebnisse erzielten. Für den Temperaturbereich von - 20 °C bis - 30 °C und einer Wasserübersättigung von 5 % liegt die Eisaktivität von FINCH meist eine Größenordnung über der Eisaktivität von CFDC-CSU. In einer älteren Studie von Hiranuma et al. (2015) wurde bereits das Immersionsgefrierverhalten von Illit NX-Partikeln von 17 Messtechniken gegenübergestellt. Die damals erzeugten  $n_{s,geo}$ -Daten basieren auf den gerätetechnischen Stand von Bundke et al. (2008) und waren im Vergleich zu den anderen Messgeräten ebenfalls deutlich höher. Unter Anbetracht der vielen technischen Änderungen an der Mischkammer und dem F-OPS sind die neuen



INAS density- Werte dennoch sehr kongruent mit den alten Werten (siehe Hiranuma et al., 2015, vgl. Abbildung 6). Für das Temperaturspektrum von  $-22\text{ °C}$  bis  $-27\text{ °C}$  betrug laut Hiranuma et al. (2015) der Steigungsparameter  $\Delta \log(n_{s,geo})/\Delta T$  aus interpolierten Daten von FINCH 0,27 und liegt genau zwischen den aktuellen Steigungswerten von FINCH für 5 % ige Übersättigung ( $\Delta \log(n_{s,geo})/\Delta T = 0,28$ ) und für die maximale Übersättigung ( $\Delta \log(n_{s,geo})/\Delta T = 0,26$ ). Anschließend sind die Ergebnisse für K-Feldspat in Abbildung 4.10 dargestellt. Die INAS densities von FINCH stimmen gut mit den anderen Instrumenten der FIN-02 Studie in einem Temperaturbereich von  $-19\text{ °C}$  bis  $-29\text{ °C}$  überein. Die Ergebnisse von FINCH bestätigen die frühere Laboranalyse von Atkinson et al (2013), welche K-Feldspat als einen sehr effizienten Eiskeim im Temperaturbereich von  $-20\text{ °C}$  bis  $-30\text{ °C}$  identifiziert hat. Bei  $-25\text{ °C}$  erstreckt

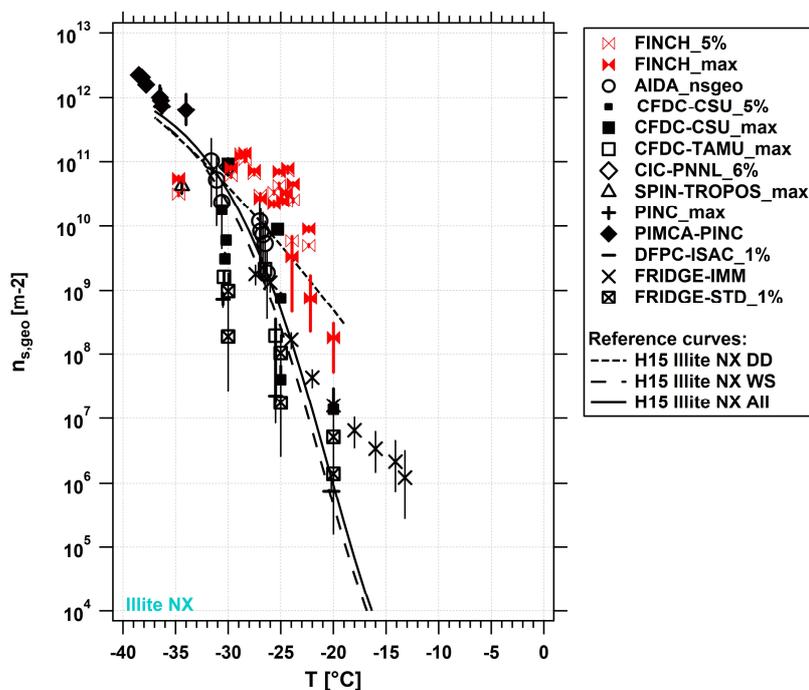


Abbildung 4.9: INAS density  $n_{s,geo}$  für Illit NX abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote Datenpunkte) und verschiedenen Eiskeimmesstechniken, welche am FIN-02 Workshop teilgenommen haben (schwarze Datenpunkte). Die Messwerte der einzelnen Instrumente unter bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Referenzkurven für Experimente mit trocken zerstäubtem (DD von engl. dry dispersion, kurz gestrichelte Linie), in Wasser suspendierten (WS von engl. wet suspension, lang gestrichelte Linie) Illit NX und für einen kombinierten Ensemble-Datensatz für suspendiertem und trocken-dispergierten Illit NX (All, durchgezogene Linie) basieren auf einer Studie von Hiranuma et al. (2015; vgl. Tabelle 3). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für jedes Messgerät dar. Angepasst nach DeMott et al. (2018).



sich die Streuung von FINCH über fast zwei Größenordnungen. Der Gradient der Eisaktivität von FINCH ist relativ ähnlich zu den anderen Geräten. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass bei  $-20\text{ °C}$  der Vergleich aller Messverfahren eine große Abweichung von bis zu drei Größenordnungen aufweist. Für niedrigere Temperaturen liegen die Messwerte aller Instrumente jedoch näher zusammen. Die online Eiskeimzähler CFDC-CSU und PIMCA-PINC deuten darauf hin, dass für Temperaturen  $< -25\text{ °C}$  die Messpunkte in ein leicht ansteigendes Plateau übergehen und eine maximale INAS density erreicht wird.

Für den natürlichen Bodestaub aus Argentinien wurden mit FINCH Ergebnisse in einem Temperaturbereich von  $-20\text{ °C}$  bis  $-30\text{ °C}$  erzielt. Im Vergleich zu früheren Analysen mit verschiedenen Bodestäuben liegen die  $n_{s,geo}$ -Werte innerhalb dieser Referenzkurven (siehe Abb. 4.11). Tendenziell liegen die meisten Messwerte von FINCH an der Trendlinie von Tobo et al. (2014).

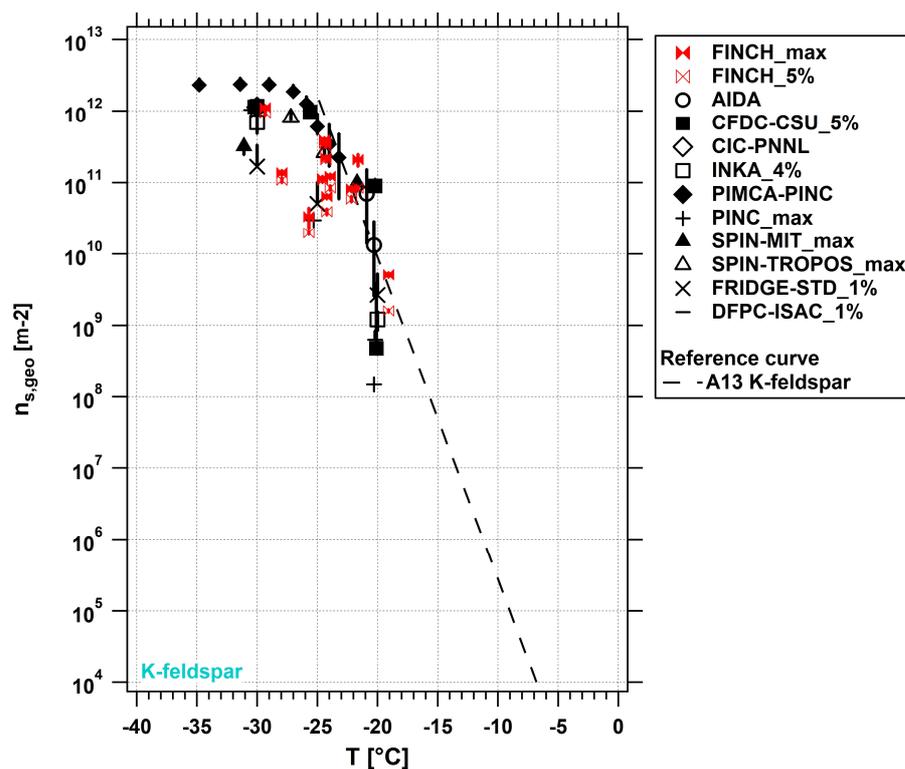


Abbildung 4.10: INAS density  $n_{s,geo}$  für K-Feldspat abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote Datenpunkte) und verschiedenen Eiskeimmessstechniken, welche am FIN-02 Workshop teilgenommen haben (schwarze Datenpunkte). Die Messwerte der einzelnen Instrumente unter bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102–110 %). Die Trendlinie für K-Feldspat basiert auf einer Studie von Atkinson et al. (2013) (gestrichelte Linie). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für jedes Messgerät dar. Angepasst nach DeMott et al. (2018).



Für Experimente bei etwa -25 °C und gleichen wasserübersättigten Bedingungen zeigt FINCH eine Streuung von über einer Größenordnung an. Auch bei der Diffusionskammer SPIN-TROPOS ergeben zwei verschiedene Messläufe bei -27 °C und  $RH_w$  von 104 % unterschiedliche INAS density-Werte, welche innerhalb einer Größenordnung liegen und sich um den Faktor 3,6 unterscheiden. Allerdings liegen die Schwankungen von FINCH bei einer Temperatur von -25 °C innerhalb der Abweichung zwischen den Geräten des FIN-02 Workshops untereinander, die fast zwei Größenordnungen betragen. Insgesamt gesehen liegen die Resultate von FINCH im Bereich der Messwerte der anderen INP-Messtechniken und zeigen ebenso einen ähnlichen Gradienten der INAS density in Abhängigkeit von der Temperatur.

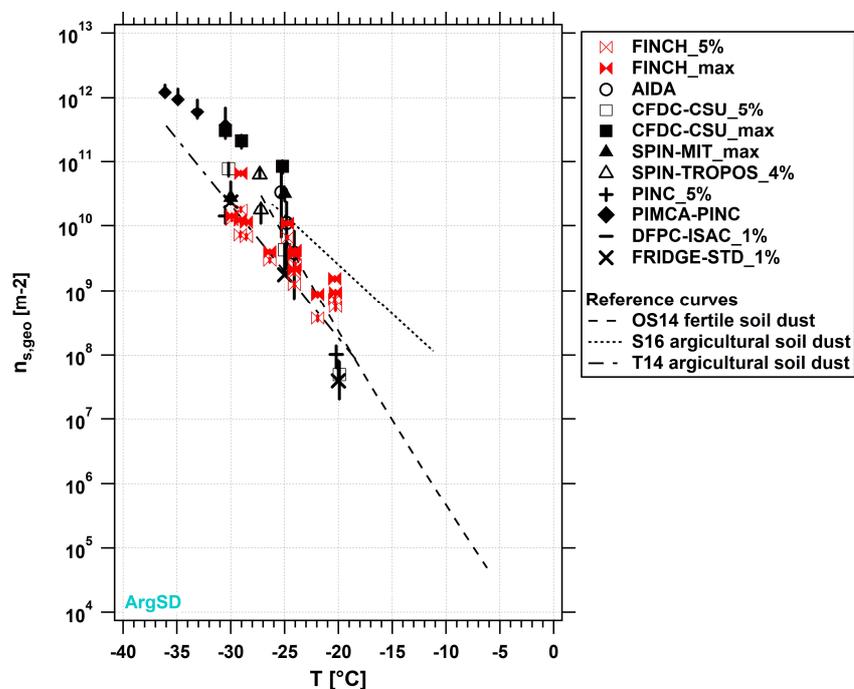


Abbildung 4.11: INAS density  $n_{s,geo}$  für argentinischen Bodenstaub abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote Datenpunkte) und verschiedenen Eiskeimmesstechniken, welche am FIN-02 Workshop teilgenommen haben (schwarze Datenpunkte). Die Messwerte der einzelnen Instrumente unter bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Trendlinien basieren auf vorangegangenen Studien mit Bodenstäuben von Tobo et al. (2014) („Wyoming agricultural soil dust“, lang gestrichelte Linie), O’Sullivan et al. (2014) („fertile soil dust“, kurz gestrichelte Linie) und Steinke et al. (2016) („agricultural soil dust“, gepunktete Linie). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für jedes Messgerät dar. Angepasst nach DeMott et al. (2018).



In Abbildung 4.12 zeigt die Referenzkurve von Wex et al. (2015), dass die IN-Fähigkeit von Snomax<sup>®</sup> bereits schon ab - 2 °C beginnt und für Temperaturen < - 10 °C die maximale INAS density erreicht. Aufgrund technischer Limitationen und der Verwendung von begrenzten Aerosolkonzentrationen können die meisten online Messmethoden erst ab Temperaturen < - 10 °C und Wasserübersättigung Ergebnisse liefern. Alle Instrumente, inklusive FINCH, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung bei der Aktivierung von Snomax<sup>®</sup>-Partikeln. Im Mittel weicht die Eisaktivität für FINCH\_5% und FINCH\_max auch für Snomax<sup>®</sup> um den Faktor 1,8 ab. Bei der Betrachtung der Messwerte von den anderen Instrumenten ist jedoch anzunehmen, dass die Übersättigung für Snomax<sup>®</sup> keine so wichtige Rolle spielt, wie zum Beispiel bei Illit NX. Da die Messergebnisse der CFDC-CSU für 5 % ige und maximaler Übersättigung nur sehr geringe Differenzen aufweisen und die Resultate der Diffusionskammer FRIDGE-STD trotz niedriger Wasserübersättigung von nur einem Prozent keine Abweichungen im Vergleich zu den anderen Instrumenten zeigen. Diese Erkenntnis stimmt mit der Studie von DeMott et al. (2018) überein, dass Snomax<sup>®</sup>-Partikel ab einer  $RH_w$  von 100 % und bei Temperaturen < - 10 °C ihre maximale AF erreichen.

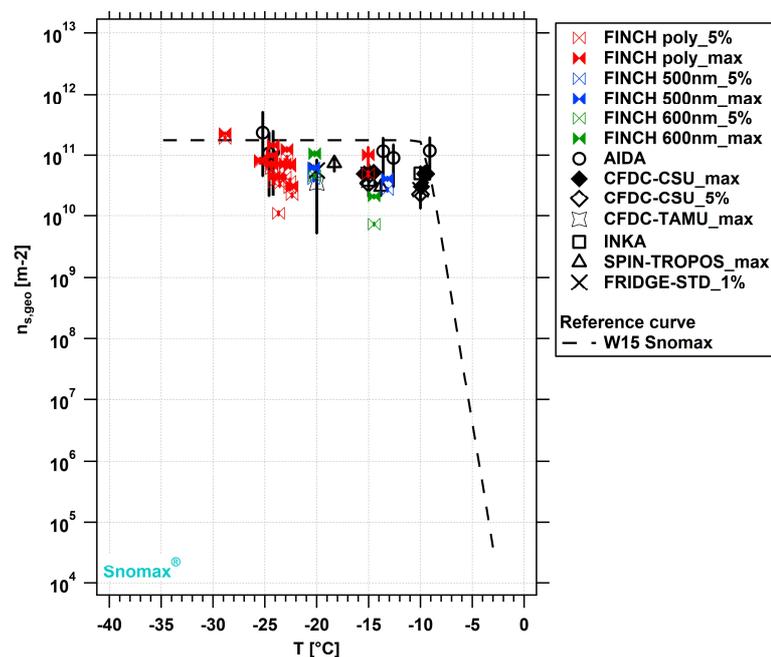


Abbildung 4.12: INAS density  $n_{s,geo}$  für polydisperse und gröbselektierte Snomax<sup>®</sup>-Partikel abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote, blaue und grüne Datenpunkte) und verschiedenen Eiskeimmesstechniken, welche am FIN-02 Workshop teilgenommen haben (schwarze Datenpunkte). Die Messwerte der einzelnen Instrumente unter bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Trendlinie basiert auf einer Studie von Wex et al. (2015) (gestrichelte Linie). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für jedes Messgerät dar. Angepasst nach DeMott et al. (2018).



Für mikrokristalline Cellulose wurden die Gefrierexperimente mit FINCH in einem Temperaturbereich von - 20 °C und - 32 °C durchgeführt (siehe Abb. 4.13). Für den Vergleich wurde die Arbeit von Hiranuma et al. (2019) betreffend Immersionsgefrierereffizienz von Cellulose-Partikeln herangezogen. Im Rahmen dieser Laborstudie wurden drei verschiedene Cellulose Typen (mikrokristalline Cellulose MCC, faserige Cellulose FC und nanokristalline Cellulose NCC) mit 20 verschiedenen Messverfahren im Temperaturbereich von - 4 °C bis - 36 °C auf ihre IN-Eigenschaften hin untersucht. 9 von den Messgeräten analysierten die Cellulose trocken dispergiert und 11 in flüssiger Suspension. Aus den interpolierten Ensemble-Datensätzen der verschiedenen INP-Messmethoden wurden die Fitkurven für nass suspendierte und trocken zerstäubte MCC nach Hiranuma et al. (2019) abgeleitet. Die INAS density-Werte von FINCH passen gut mit der Referenzkurve für trocken dispergierte MCC überein. Für das oben genannte Temperaturspektrum beträgt der Steigungsparameter der Fitkurve DD 0,21. Die zunehmende Aktivität mit abnehmender Temperatur für FINCH beläuft sich für 5 % iger ( $\Delta \log(n_{s,geo})/\Delta T = 0,19$ ) und maximaler Übersättigung ( $\Delta \log(n_{s,geo})/\Delta T = 0,28$ ) auf sehr ähnlich Werte. Für - 25 °C  $\pm$  1 °C streuen die Datenpunkte von FINCH innerhalb von zwei Größenordnungen. Allerdings gibt es eine laut Hiranuma et al. (2019) eine Varianz von bis zu vier Größenordnungen zwischen den verschiedenen Messtechniken und diese ist größer als die Unsicherheiten von jedem einzelnen Instrument.

Abschließend sind in Abbildung 4.14 die mittleren INAS density-Werte der fünf getesteten Aerosoltypen bei unterkühlter Temperatur von - 25  $\pm$  1 °C und 5 % iger Übersättigung bzw. maximaler Übersättigung gegenübergestellt. K-Feldspat zeigt die höchste Eisaktivität in der FINCH-Kammer, gefolgt von Snomax<sup>®</sup> und Illit NX. Die mikrokristalline Cellulose weist die niedrigste Aktivierung auf und ist signifikant weniger aktiv als K-Feldspat. Insofern hat die Cellulose zwar das Potential als wichtiger atmosphärischer INP zu wirken, jedoch erst in Abwesenheit der anderen Aerosoltypen. Die Varianz für argentinischen Bodenstaub, Snomax<sup>®</sup> und Illit NX liegt innerhalb einer Größenordnung und für K-Feldspat und MCC innerhalb von zwei Größenordnungen. Diese Dispersionen liegen für die jeweilige Substanz innerhalb der Streuung der verschiedenen INP-Messmethoden.

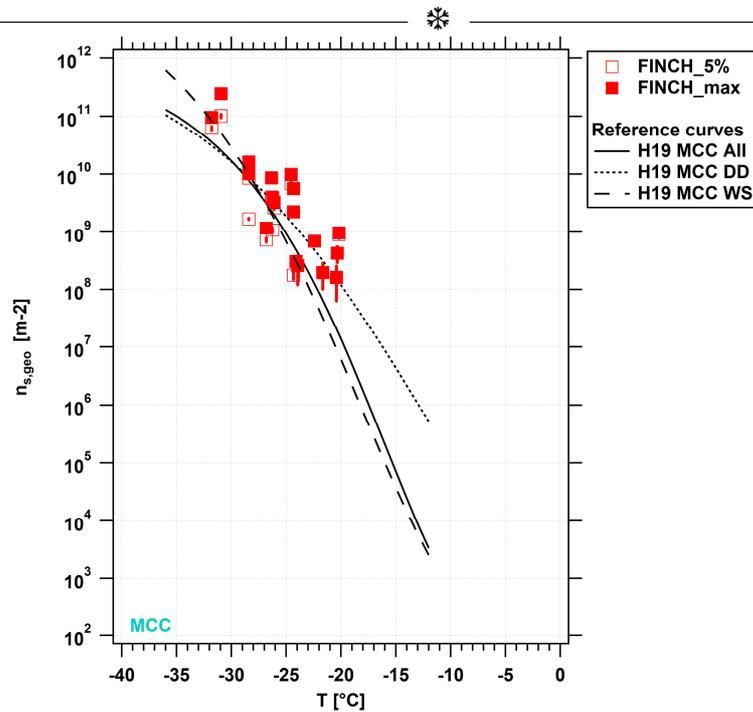


Abbildung 4.13: INAS density  $n_{s,geo}$  ( $T$ ) Spektren für trocken dispergierte Cellulose MCC abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote Datenpunkte). Die Messwerte unter bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Fitkurven für trocken zerstäubte MCC (DD, kurz gestrichelte Linie), in Wasser suspendierter MCC (WS, lang gestrichelte Linie) und für den kombinierten Ensemble-Datensatz für in Wasser suspendierte und trocken dispergierte Cellulose MCC (All, schwarze durchgezogene Linie) basieren auf Untersuchungen von Hiranuma et al. (2019; vgl Tabelle 3). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für jedes Messgerät dar.

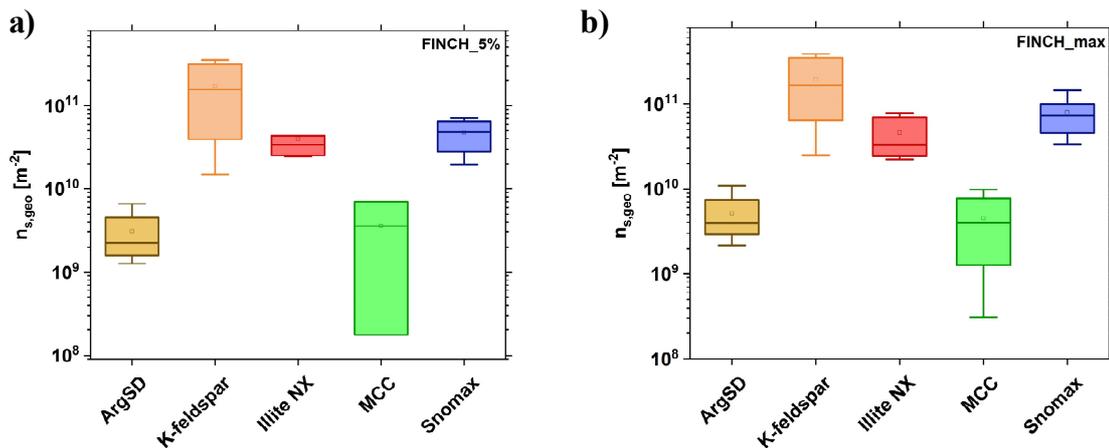


Abbildung 4.14: Gemittelte INAS density-Werte für Argentinischen Bodenstaub, K-feldspar, Illit NX, mikrokristalline Cellulose und Snomax<sup>®</sup> bei  $-25 \pm 1^\circ\text{C}$  und 5% iger Übersättigung (a) oder maximaler Übersättigung (b). Median: mittlerer Balken, Mittelwert: offenes Quadrat; Box: Interquartilsabstand (von 25. bis 75. Perzentil); Whiskers: von 5. bis 95. Perzentil.

## 4.2.2 Diskussion

Auf Grund von messtechnischen Einschränkungen wurden die Gefrierexperimente mit FINCH hauptsächlich in einem Temperaturbereich zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $-30\text{ °C}$  durchgeführt. Der MFC für  $Q_M$  hat eine maximale Durchflussmenge  $Q_{Max}$  von 1 lpm. Um wasserübersättigte Verhältnisse für warme Temperaturen  $> -15\text{ °C}$  im oberen Kammerbereich zu erlangen, reicht  $Q_{Max}$  abhängig von der Zieltemperatur nur knapp oder gar nicht aus. Durch den Eintrag einer hohen Menge an Feuchte mittels  $Q_M$  entsteht ein weiteres Problem,  $T_{uc}$  steigt trotz Kühlung wieder an und weicht immer mehr von der ursprünglich gewünschten Zieltemperatur ab. Ebenso nehmen die Abweichungen von  $T_{uc}$  zu den anderen gemessenen Temperaturen in der Kammer zu. Bei sehr kalten Temperaturen  $< -30\text{ °C}$  wird hingegen nur eine kleine Menge an Feuchtigkeit für  $S_w > 1,0$  benötigt. Die kleinstmöglichen Regelungsschritte des MFC von 0,1 lpm sind jedoch für ein schrittweises Hochfahren von  $Q_M$  zum Erreichen und Halten des Ziel-Sättigungsverhältnisses zu hoch und es gelangt zuviel Feuchtigkeit in die Kammer. Es kommt zu einer Übersteuerung von  $S_{target}$  und die PID-Regelungsschwankungen resultieren in ein ständiges An- und Abschalten von  $Q_M$ . Zusätzlich muss zum Erreichen einer Zieltemperatur  $< -30\text{ °C}$  der Kühlkopf für  $Q_A$  stärker herunter gekühlt werden, dadurch erhöht sich der Hintergrund durch Eisablagerungen im Kühlkopf und der Sensor  $T_{AWM}$  liegt unter dem Gefrierpunkt. Infolgedessen führt dies zu Ungenauigkeiten bei der Feuchtemessung von  $Q_{AWM}$  und dem daraus berechneten Sättigungsverhältnis in der Kammer. Darüberhinaus ist die Messung durch ein schnelleres Zufrieren der  $Q_{AWM}$ -Zuleitung zeitlich sehr limitiert.

Durch eine technische Anpassung mit neuen MFCs für  $Q_M$  und  $Q_W$ , welche eine höhere Durchflussmenge und feineren Regelungsschritte besitzen, wäre zumindest eine präzisere Ansteuerung der Feuchterege lung für wärmere und kältere Temperaturen möglich. Bei einer Änderung der Gesamtdurchflussrate in der Mischkammer müssten allerdings die Verweildauer der Partikel, der Partikelverlust in der Kammer und die Zähleffizienz des F-OPS erneut überprüft und verifiziert werden.

Abgesehen von den heterogenen Gefrierexperimenten mit Illit NX, stimmen die mit FINCH ermittelten INAS densities gut in den Ergebnisbereich der anderen INP-Messtechniken überein. Aktuell kann nicht abschließend geklärt werden, weshalb die FINCH-Resultate erheblich höhere  $n_{s,geo}$ -Werte bei den Gefrierexperimenten mit Illit NX im Vergleich zu anderen INP-Messverfahren des FIN02-Projekts aufweisen. Eine Überschätzung der INAS density kann aufgrund einer Unterschätzung der ermittelten  $S_{total}$  durch den TSI-OPS 33330 jedoch

ausgeschlossen werden. Auch beim FIN-02 Workshop herrschte für Illit NX die größte Diskrepanz unter den verschiedenen Messtechniken (DeMott et al., 2018). Es ist anzunehmen, dass bei Illit NX im Gegensatz zu den anderen Testsubstanzen die Übersättigung eine größere Rolle spielt.

Die Abweichungen unter den verschiedenen Instrumenten ergeben sich nur zum Teil aus den verschiedenen Übersättigungseinstellungen, daneben spielen noch andere Faktoren eine entscheidende Rolle. Beispielsweise die unterschiedlichen Verweilzeiten der Partikel in den Aktivierungs- und Evaporationsabschnitten der CFDCs. Abhängig vom verwendeten Partikeldetektor findet eine Klassifizierung von INP anhand der Größe oder dem Depolarisationsverhältnis statt. Zudem liegt keine einheitliche Wahl von Eisgrenzwertschwellen vor (z.B. INKA:  $> 4 \mu\text{m}$ , CFDC TAMU:  $\geq 2 \mu\text{m}$ ; siehe DeMott et al., 2018). Somit ist besonders für eine wissenschaftliche Untersuchung der IN-Fähigkeit von atmosphärischem Aerosol ein kombinierter Einsatz verschiedener Techniken sinnvoll und unterstreicht den Nutzen von parallelen INP-Messungen, da die absolute INP-Konzentration auch von der verwendeten Messtechnik abhängig ist.

Mögliche Einflussfaktoren hinsichtlich der Streuung der  $n_{s,geo}$ -Werte für eine bestimmte Aktivierungstemperatur innerhalb der FINCH-Kammer wurden genauer in Betracht gezogen. Laut DeMott et al. (2011) kann die Einleitung hoher Partikelkonzentrationen, die als potentielle INP dienen, zu einer Sättigungsbegrenzung infolge einer hohen Anzahl von wachsenden Eiskristallen in der Kammer führen. Beispielhaft sind in Abbildung 4.15 die  $n_{s,geo}$ -Werte für Illit NX, abgeleitet aus den Gefrierexperimenten mit FINCH, farblich nach den einzelnen Versuchstagen gekennzeichnet. Für die Aktivierungsmessungen am 11. Juni 2018 (rote Datenpunkte) betrug die generierte Partikelanzahlkonzentration im Mittel  $52,03 \pm 10,03 \text{ cm}^{-3}$  und am 21. Juni 2018 (grüne Datenpunkte)  $146,23 \pm 87,86 \text{ cm}^{-3}$ . Ungeachtet dessen, dass die Anzahlkonzentration von Illit NX-Partikeln am 21. Juni bis zu einem Faktor 3 höher war und eine Abweichung von  $0,83^\circ\text{C}$  bezüglich  $T_{uc}$  herrschte, wurden sehr ähnliche INAS density-Werte mit FINCH erzielt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch eine höhere eingeleitete Partikelanzahl kein deutlich erkennbarer Einfluss auf die Eiskeimaktivität in FINCH festgestellt. Ergänzend sind die mittleren Partikelanzahlkonzentrationen der einzelnen Messtage im Anhang A.4 in Tabelle A.2 aufgelistet und entsprechende Abbildungen für die anderen Aerosolproben im Anhang A.5 aufgeführt.

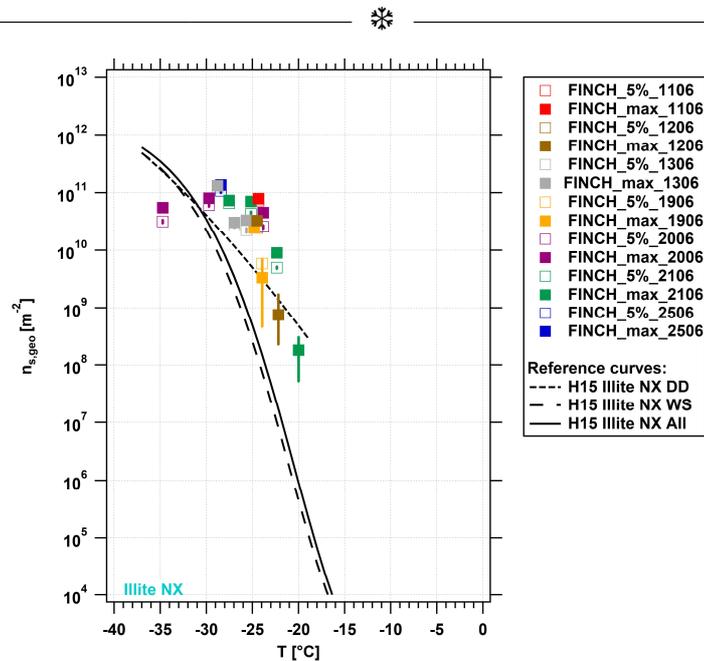


Abbildung 4.15: INAS density  $n_{s,geo}$  für Illit NX abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH und farblich aufgeschlüsselt nach den einzelnen Experimenttagen. Die Messwerte sind für bestimmte wasserübersättigte Bedingungen entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Referenzkurven für Experimente mit trocken zerstäubtem (DD von engl. dry dispersion, kurz gestrichelte Linie), in Wasser suspendierten (WS von engl. wet suspension, lang gestrichelte Linie) Illit NX und für einen kombinierten Ensemble-Datensatz für suspendiertem und trocken-dispergierten Illit NX (All, durchgezogene Linie) basieren auf einer Studie von Hiranuma et al. (2015; vgl. Tabelle 3). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  dar.

Darüber hinaus wurde überprüft, ob die Schwankungen durch externe Einflüsse, wie zum Beispiel dem Feuchtegehalt der zugeführten synthetischen Druckluft für  $Q_C$  und  $Q_{WM}$  beeinflusst werden. Zwar passiert die Druckluft einen Diffusionstrockner, welcher mit dem Trockenmittel Silicagel befüllt ist, bevor sie in das FINCH-System gelangt (siehe Abb. 4.2). Dennoch nimmt im zeitlichen Verlauf der Messungen die Trocknungseffizienz des Silicagels ab. Zum Test wurden an einem Versuchstag Gefrierexperimente mit K-Feldspat mit frischem aktivem Trockenmittel in seiner Indikatorfarbe Orange („Silica 1“, siehe Abb. 4.16b) und mit Trockenmittel, das sich schon zu zwei Drittel durch die Feuchtigkeitsbelastung in Weiß umgewandelt hat („Silica 2“, siehe Abb. 4.16c), unter möglichst gleichen Temperatur- und Feuchtebedingungen durchgeführt. Dieses Experiment wurde am drauffolgenden Tag noch einmal wiederholt. In Abbildung 4.16a sind die Ergebnisse der beiden Messtage aufgeführt. Betrachtet man die Messtage voneinander getrennt, ist kein signifikanter Unterschied der  $n_{s,geo}$ -Werte zwischen Silica 1 und Silica 2 zu erkennen. Die Abweichungen der FINCH-Messdaten zwischen den beiden Versuchstagen sind dagegen deutlich größer.

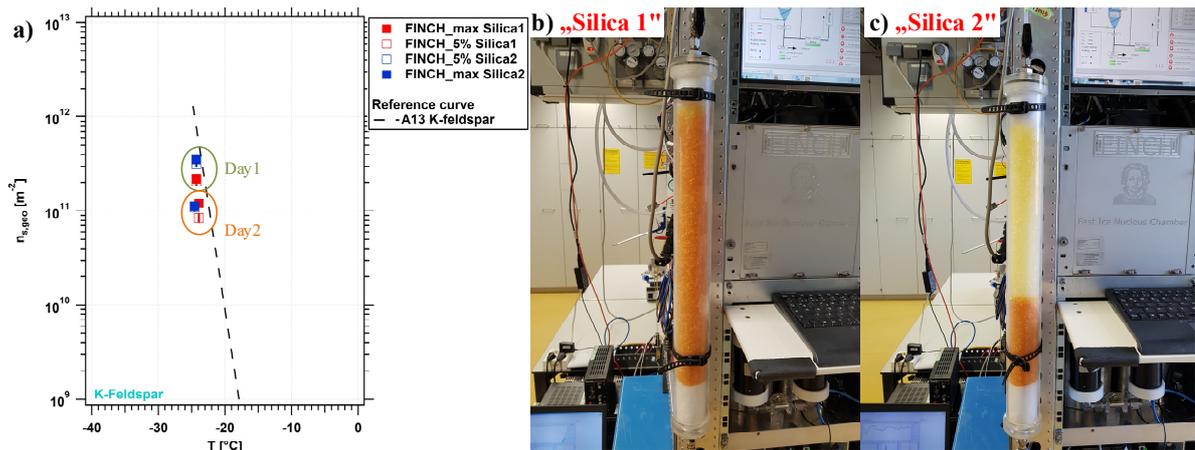


Abbildung 4.16: In a) INAS density  $n_{s,geo}$  für K-Feldspat abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote Datenpunkte mit „Silica 1“ und blaue Datenpunkte mit „Silica 2“). Die Messwerte sind für bestimmte wasserübersättigte Bedingungen entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Trendlinie für K-Feldspat basiert auf einer Studie von Atkinson et al. (2013) (gestrichelte Linie). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  dar. Der Diffusionstrockner für synthetische Druckluft ist in b) mit frischem trockenem Silicagel („Silica 1“, Indikatorfarbe Orange) und in c) mit Silicagel, welches zu zwei Drittel mit Feuchtigkeit beladen ist, gezeigt („Silica 2“ Indikatorfarbe Weiß).

Im Gegensatz zur CFDC herrscht bei FINCH kein laminarer Sammelfluss in der Kammermitte, in dem nahezu alle Partikel den gleichen Sättigungsbedingungen ausgesetzt sind. Aufgrund des turbulenten Mischungsprinzips der verschiedenen Flüsse im oberen Bereich der Wachstumskammer ist die Streuung der FINCH-Datenpunkte hauptsächlich durch das inhomogene Sättigungsprofil geprägt. Um die dadurch resultierenden Schwankungen bei der Eisaktivierung nochmal zu verdeutlichen, ist anhand Abbildung 4.17 beispielhaft eine Reihe von sechs Snomax<sup>®</sup>-Feuchtescans in einem Temperaturbereich von -22,86 °C und -25,45 °C dargestellt. Innerhalb einer Temperaturspanne von nur 2,86 °C schwankt die ermittelte AF im Bereich der Wassersättigungslinie (schwarze Linie) um fast eine Größenordnung. Trotz alledem ist diese Unsicherheit von FINCH kleiner als die Varianz zwischen den verschiedenen INP-Messinstrumenten. Zur Überprüfung und Verifikation des berechneten Sättigungsverhältnis  $S_{uc}$  wurden nachfolgend Deliqueszenz-Messungen mit NaCl-Partikeln durchgeführt. Die Ergebnisse dazu werden in Kapitel 4.5 gezeigt.

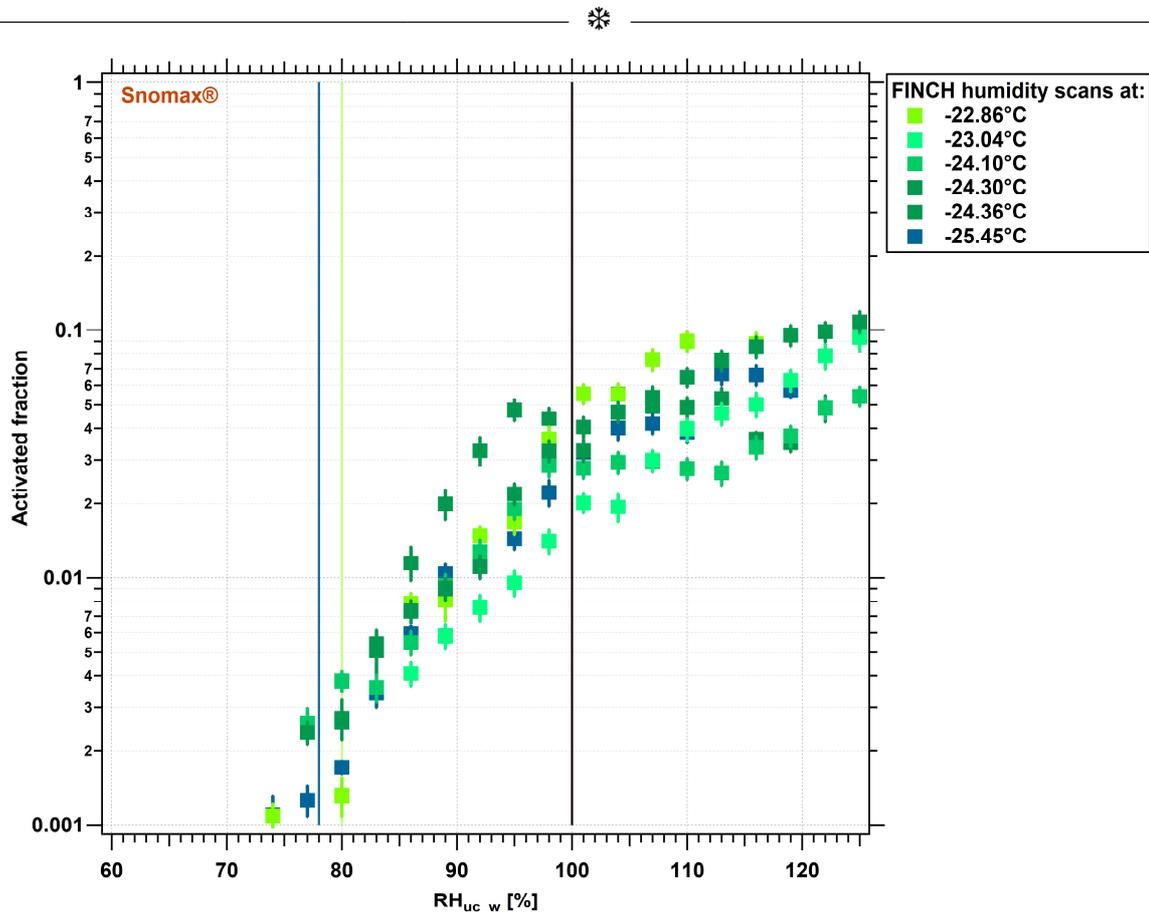


Abbildung 4.17: Aktivierte Fraktionen für Snomax<sup>®</sup> als Funktion von  $RH_{uc,w}$  für verschiedene Gefriertemperaturen. Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von AF dar. Die hellgrüne Linie kennzeichnet die Eissättigungslinie ( $RH_i = 100\%$ ) für den Feuchtescan bei  $-22,86\text{ °C}$  und die blaue Linie für den Feuchtescan bei  $-25,45\text{ °C}$ . Die schwarze Linie markiert die Wassersättigungslinie ( $RH_w = 100\%$ ).

### 4.3 Fluoreszenz der Testaerosolproben

Im Rahmen der heterogenen Gefrierexperimente wurden die Aerosolproben mittels der aufgezeichneten Signale von CH<sub>3</sub> auf ihre fluoreszierenden Eigenschaften und damit auf biologische Anteile hin untersucht.

#### 4.3.1 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.15a ist der fluoreszierende Anteil der Partikel ( $N_{conc\_fp}(CH_3)/N_{conc\_Part}(CH_2)$ ) für die fünf verschiedenen Testaerosolproben aufgeführt. Alle Proben weisen keinen nennenswerten Anteil an fp auf. Der mittlere fluoreszierende Anteil der Partikel liegt meist  $\leq 1\%$ , auch für Snomax<sup>®</sup> und mikrokristalline Cellulose, die bekanntlich zu den PBAP zählen (siehe Kap. 2.2.1). Wenn das Signal des CH<sub>3</sub> für Snomax<sup>®</sup>- und MCC-Partikel zwar eher einem



Hintergrundrauschen gleicht, bedeutet das nicht, dass der Fluoreszenzkanal nicht richtig funktioniert. Von Frank (2017) wurde, wie bereits in Kapitel 3.4.3 erwähnt, der CH3 mit Riboflavin kalibriert. Darüber hinaus wurden damals auch Pinienpollen als Testaerosol auf ihre fluoreszierenden Eigenschaften hin untersucht. Bei der Pinienpollenprobe hatte durchschnittlich jedes zweite Partikel ein fluoreszierendes Signal. In Pflanzen, wie auch zum Beispiel in Pollenwänden, ist Chlorophyll die Hauptgruppe der Fluorophore (Toprak, 2014). Der Anregungsbereich von Chlorophyll liegt zwischen 390 nm und 470 nm und die durch Chlorophyll hervorgerufene Fluoreszenz liegt in einem Emissionsbereich von 630 nm bis 670 nm (Pöhlker et al., 2012). Der im F-OPS verwendete Dioden-Laser mit seiner Wellenlänge von 405 nm liegt somit nicht nur im Anregungsbereich von Riboflavin, sondern auch von Chlorophyll. Durch den angebrachten Frequenzfilter ( $\lambda > 450$  nm) vor dem Photomultiplier CH3 kann das fluoreszierende Licht von Chlorophyll aufgenommen werden.

Toprak (2014) stellte bei Analysen von verschiedenen PBAB fest, dass Snomax<sup>®</sup> durch Licht mit einer Wellenlänge von 280 nm angeregt wird und fluoreszierende Eigenschaften ähnlich wie Tryptophan besitzt. Laut Pöhlker et al. (2012) liegt für trockene Cellulose die Anregungswellenlänge in einem Bereich von 250 nm bis 350 nm. Dementsprechend kann der Dioden-Laser aufgrund seiner Spezifikation beide Substanzen nicht zur Auto-Fluoreszenz anregen und würde das sehr geringe Verhältnis fP/Partikel von Snomax<sup>®</sup> und MCC erklären. Bei der Betrachtung der mittleren eisnukleierenden Fraktion der fluoreszierenden Partikel bei einer Temperatur von  $-25 \pm 1^\circ\text{C}$  und 5 % igen Übersättigung, werden im Mittel 76 % aller fluoreszierenden Snomax<sup>®</sup>-Partikel als INP gezählt (siehe Abb.4.18b). Bei den Mineral- und Bodenstäuben ist im Durchschnitt jedes zweite fP als Eiskeim aktiv. Das mittlere Verhältnis fINP/fP für Cellulose beträgt hingegen nur knapp 0,2.

Im Rahmen dieser Arbeit können jedoch keine fundierten Aussagen bezüglich fP- und fINP-Konzentrationen getroffen werden. Es ist notwendig den Fluoreszenzkanal durch weitere Experimente mit nicht-biologischen und biologischen Materialien zu charakterisieren und seine Detektionseffizienz mittels Vergleichsmessungen mit anderen kommerziellen Bioaerosol-Detektoren, wie zum Beispiel einem WIBS (von engl. wideband integrated bioaerosol sensor) oder einem UV-APS (von engl. ultraviolet aerodynamic particle sizer), zu quantifizieren.

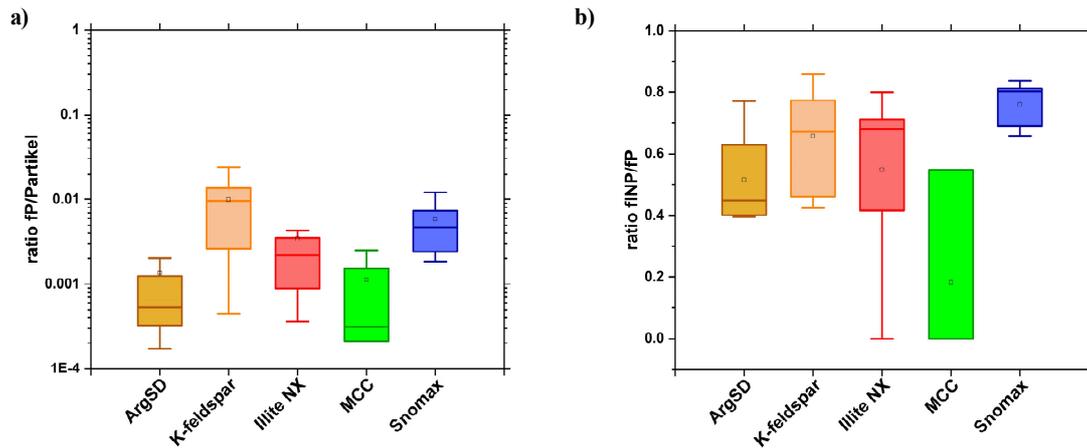


Abbildung 4.18: Mittlerer fluoreszierender Anteil der Partikel in a) und mittlere eisnukleierende Fraktion der fluoreszierenden Partikel bei  $-25 \pm 1^\circ\text{C}$  und 5 % iger Übersättigung in b) für Argentinischen Bodenstaub, K-feldspat, Illite NX, mikrokristalline Cellulose und Snomax<sup>®</sup>. Median: mittlerer Balken, Mittelwert: offenes Quadrat; Box: Interquartilsabstand (von 25. bis 75. Perzentil); Whiskers: von 5. bis 95. Perzentil.

#### 4.4 Bestimmung des WDBT während eines FINCH-Gefrierexperimentes

Wie auch bei den meisten CFDCs, wird bei FINCH die übliche Analysemethode INPs zu zählen verwendet, welche darauf basiert allein durch die Größe zwischen Eiskristallen und unaktiviertem Aerosol zu differenzieren. Jedoch können sich in der Kammer bei übersättigten Bedingungen bezüglich Wasser ( $SS_w$  von engl. supersaturated conditions over water,  $RH_w - 100\%$ ) neben Eiskristallen auch unterkühlte Wassertropfen bilden. Bei einer Diffusionskammer ist nach der eigentlichen Hauptkammer ein Verdunstungsabschnitt eingebaut. Die eisüberzogenen Wände sind im Verdampfungsstreckenabschnitt der Kammer isothermisch eingestellt, so dass der Wasserdampfpartialdruck gleich dem Sättigungsdampfdruck über Eis ist. Folglich sind die Tropfen instabil, schrumpfen oder verdunsten vollständig auf eine ähnliche Art und Weise wie beim Bergeron-Findeisen Prozess (Pruppacher und Klett, 2010), während die Eiskristalle erhalten bleiben. Bei hohen  $SS_w$  in der Hauptkammer können die Wassertropfen eine kritische Größe überschreiten und passieren den Verdampfungsabschnitt, ohne vollständig zu verdunsten. Jeder Tropfen, der größer als der Eischwellenwert bleibt und den Detektor erreicht, wird fehlerhaft als Eiskristall gezählt. Dieses Phänomen wird als „Wassertropfendurchbruch“ (WDBT von engl. water droplet breakthrough) bezeichnet (Stetzer et al., 2008). Das Einsetzen des WDBT hängt von verschiedenen Faktoren, wie zum Beispiel der Geometrie des Messinstruments, der Verweilzeit in der

Verdampfungsstrecke, der Flussraten- und Temperatureinstellungen ab (Richardson, 2009; DeMott et al., 2015; Garimella et al., 2016).

Um bei der Mischkammer FINCH unter hohen  $SS_w$  die Klassifizierung von WDBT- und reinen INP-Bedingungen vornehmen zu können, wurde ein Feuchtescan-Experiment bei etwa  $-24\text{ °C}$  und bis zu einer berechneten  $S_{uc\_w}$  im oberen Kammerbereich von 1,70 mit Snomax<sup>®</sup>-Partikeln durchgeführt. Zur Sicherung der Qualität dieser Messung wurde das Experiment daraufhin noch zweimal wiederholt und das Ergebnis war reproduzierbar. Das Resultat wird im nächsten Abschnitt exemplarisch anhand des Messexperimentes vom 21.11.2018 gezeigt.

#### 4.4.1 Ergebnisse und Diskussion

Im Fall der Diffusionskammern ist der Tropfendurchbruch bei hohen  $SS_w$  charakteristischerweise durch einen sprunghaften Anstieg in der Gesamtpartikel- und INP-Anzahlkonzentration bzw. in der aktivierten Fraktion gekennzeichnet. Es werden ab einem bestimmten Sättigungsverhältnis zunehmend Tropfen in der gleichen optischen Größe der Eiskristalle gezählt (siehe DeMott et al., 2015; Schiebel, 2017; Zenker et al., 2017). Zum Vergleich mit den FINCH-Daten ist in Abbildung 4.19 beispielhaft ein Gefrierexperiment inklusive WDBT mit der CSU-CFDC von DeMott et al (2015) gezeigt. Während eines Feuchtescans bei  $-23\text{ °C}$  steigt die AF von Mineralstaubpartikeln plötzlich bei über  $108,5\%$   $RH_w$  sehr stark an und kennzeichnet den Beginn des WDBT.

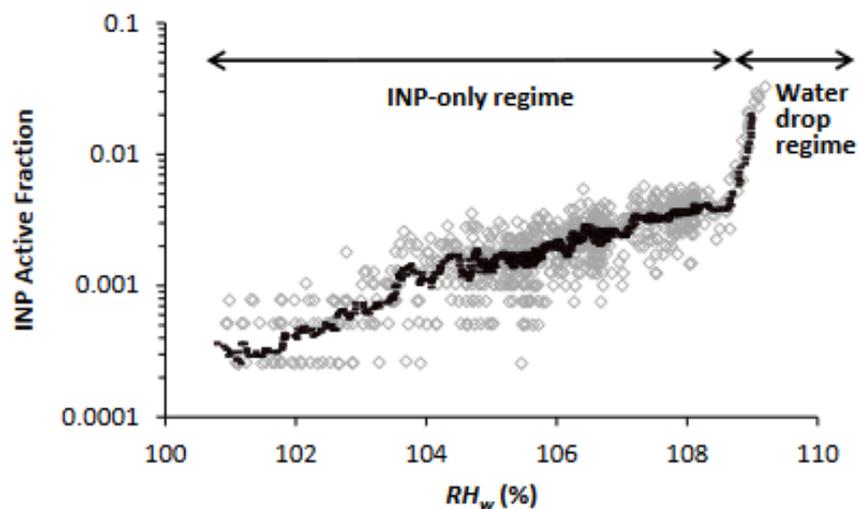


Abbildung 4.19: Aktivierte Fraktion für Saharastaub als Funktion von  $RH_w$  bei  $-23\text{ °C}$  während eines Experimentes mit der CSU-CFDC von DeMott et al (2015). Die Kontamination durch Wassertropfen ist durch einen scharfen Anstieg in der AF bei über  $108,5\%$   $RH_w$  gekennzeichnet.



Mit Blick auf den Feuchtescan von FINCH, detektiert der F-OPS zu Beginn des Experimentes die Aerosolgrößenverteilung der polydispersen Snomax<sup>®</sup>-Partikel in den unteren Kanälen (siehe Abb. 4.20). Um 10:46 Uhr wurde  $Q_M$  angeschaltet und das Sättigungsverhältnis im oberen Kammernabschnitt steigt an. Die Temperaturen im oberen Kammerbereich betragen im Mittel  $T_{uc} = -24,30 \pm 0,45$  °C und  $T_{uw} = -27,02 \pm 0,24$  °C und im unteren Kammerbereich  $T_{lc} = -24,45 \pm 0,34$  °C und  $T_{lw} = -26,25 \pm 0,22$  °C. Die aufgezeichnete Frosttemperatur steigt mit der Zugabe von Feuchtigkeit an und liegt wie gewohnt zwischen den gemessenen Temperaturen der Kammerwand und Kammermitte ( $T_{Frost} = -25,61 \pm 0,34$  °C). Nahe der Eissättigungsgrenze beginnt die Aktivierung und mit zunehmender relativer Feuchte werden viele kleine und größere Eiskristalle gezählt und die AF nimmt stark zu. Schon zu Beginn der Aktivierung ist keine klare bimodale Verteilung zu erkennen. Nach Überschreiten der Wassersättigungslinie steigt die AF nur noch langsam kontinuierlich an und erreicht ein Plateau. Auch bei den sehr hohen  $SS_w$ -Werten  $> 10$  % ist kein sprunghafter Anstieg bei der AF zu verzeichnen, dementsprechend ist kein WDBT wie bei CFDCs erkennbar.

Eine weitere Methode das Eintreten des WDBT beziehungsweise die Phase der Partikel zu ermitteln ist das mittlere Polarisationsverhältnis  $P_{44}/P_{11}$  (Bundke et al., 2008). Für den Feuchtescan mit Snomax<sup>®</sup> wird aus den erfassten Signalen von CH0 und CH1 das  $P_{44}/P_{11}$ -Verhältnis bestimmt (siehe Kap. 3.4.4). Zunächst ist im oberen Panel 1 die Verteilung des  $P_{44}/P_{11}$ -Verhältnisses für alle detektierten Signale gezeigt (siehe Abb. 4.21). Für den gesamten Messverlauf ist keine deutliche Verschiebung des Maximums der Verteilung oder eine separate Mode auszumachen. Nach Überschreiten der Eissättigungsgrenze werden nur deutlich mehr Partikel von -0,25 bis 0,25 gezählt. Der Ergebnisbereich für wasseruntersättigte Bedingungen stimmt mit den ersten Aktivierungsexperimenten von Frank (2017) überein. Im Panel 2 wird das Polarisationsverhältnis zusätzlich differenziert nach Gesamtpartikeln und INP und für bestimmte Messphasen mit verschiedenen Sättigungsverhältnissen in der Kammer dargestellt. Das Maximum des  $P_{44}/P_{11}$ -Verhältnisses liegt für Partikel und INP bei unter- wie auch bei übersättigten Bedingungen immer im Bereich von 0,05 bis 0,15. Auch bei der Annahme, dass kein WDBT stattfindet, müsste sich nach Hu et al. (2003) bei Beginn der Eisaktivierung eine zweite Mode des  $P_{44}/P_{11}$ -Verhältnisses zwischen 0,4 und 0,8 bilden. Das Ergebnis deutet daraufhin, dass die Zählmethode von CH0- und CH1-Impulsen mit den neuen optischen Bauelementen noch nicht richtig funktioniert. Für zukünftige technische Charakterisierungen des F-OPS empfiehlt es sich zum Vergleich den kommerziellen CASPOL-Detektor der Firma DMT (von engl. cloud and aerosol spectrometer with polarization), welcher auch auf dem



Prinzip des Polarisationsverhältnisses zwischen Wassertropfen und Eiskristallen unterschiedet, heranzuziehen. Zusätzlich könnte der CASPOL-Detektor anstelle des F-OPS an die FINCH-Kammer montiert werden und die Phase der Partikel für verschiedene Temperatur- und Feuchteinstellungen, wie beispielsweise an der CFDC-TAMU (siehe Zenker et al., 2017), bestimmen.

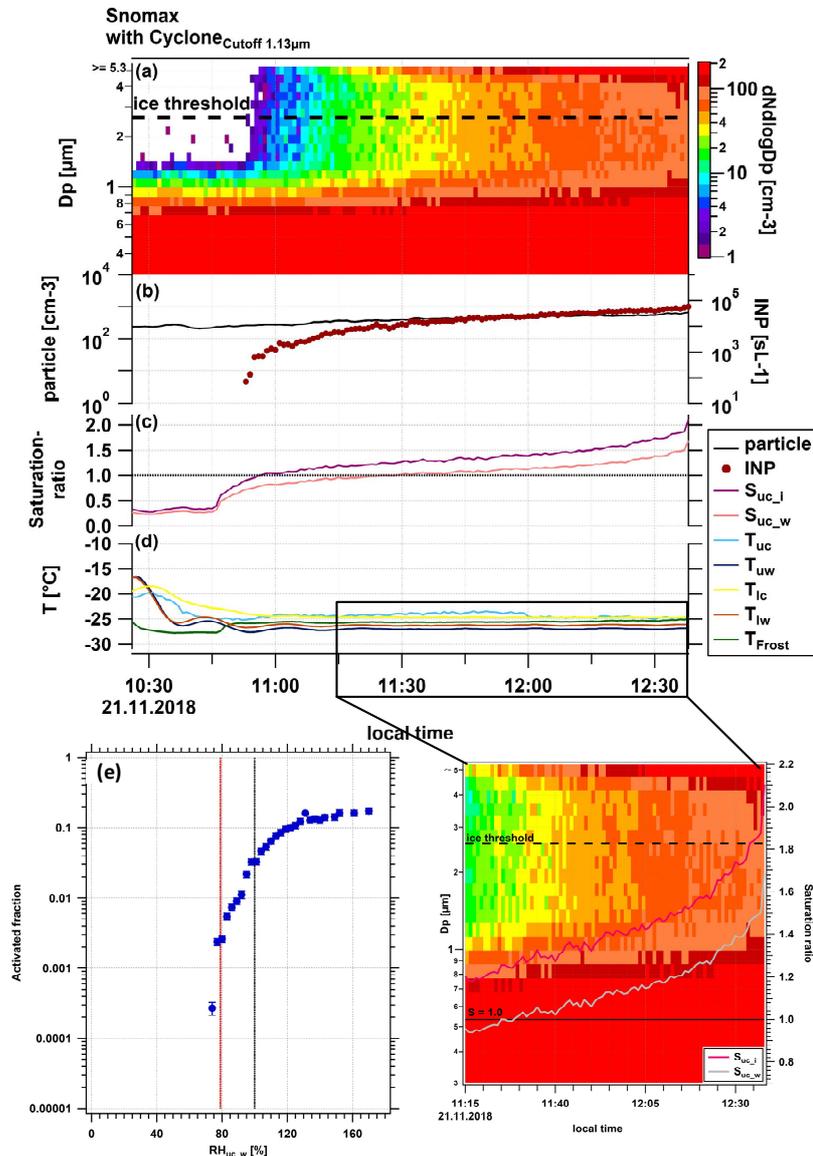


Abbildung 4.20: Darstellung eines FINCH-Gefrierexperimentes mit Snomax<sup>®</sup> am 21.11.2018. Zeitlicher Verlauf der durch den F-OPS gemessenen Anzahlgrößenverteilung in a), der Gesamtpartikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie) und die INP-Anzahl pro Minute (rote Punkte) gemessen durch F-OPS in b), des Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{uc}$  in Bezug auf Eis und Wasser in c), der Temperaturen in der Kammer und der durch den Taupunktspiegel gemessenen Frosttemperatur  $T_{\text{Frost}}$  in  $^{\circ}\text{C}$  in d). Die schwarze gestrichelte Linie hebt den „Eis-Schwellenwert“, ab dem Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  als INP gezählt werden, hervor. Die schwarz gepunktete Linie entspricht einem Sättigungsverhältnis von 1,0. Die gezeigten INP-Konzentrationen sind bereits korrigiert. Aktivierte Fraktion als Funktion von  $RH_{uc,w}$  in e). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von AF dar. Die rote Linie kennzeichnet die Eissättigungslinie ( $RH_i = 100\%$ ) und die schwarze Linie die Wassersättigungslinie ( $RH_w = 100\%$ ).

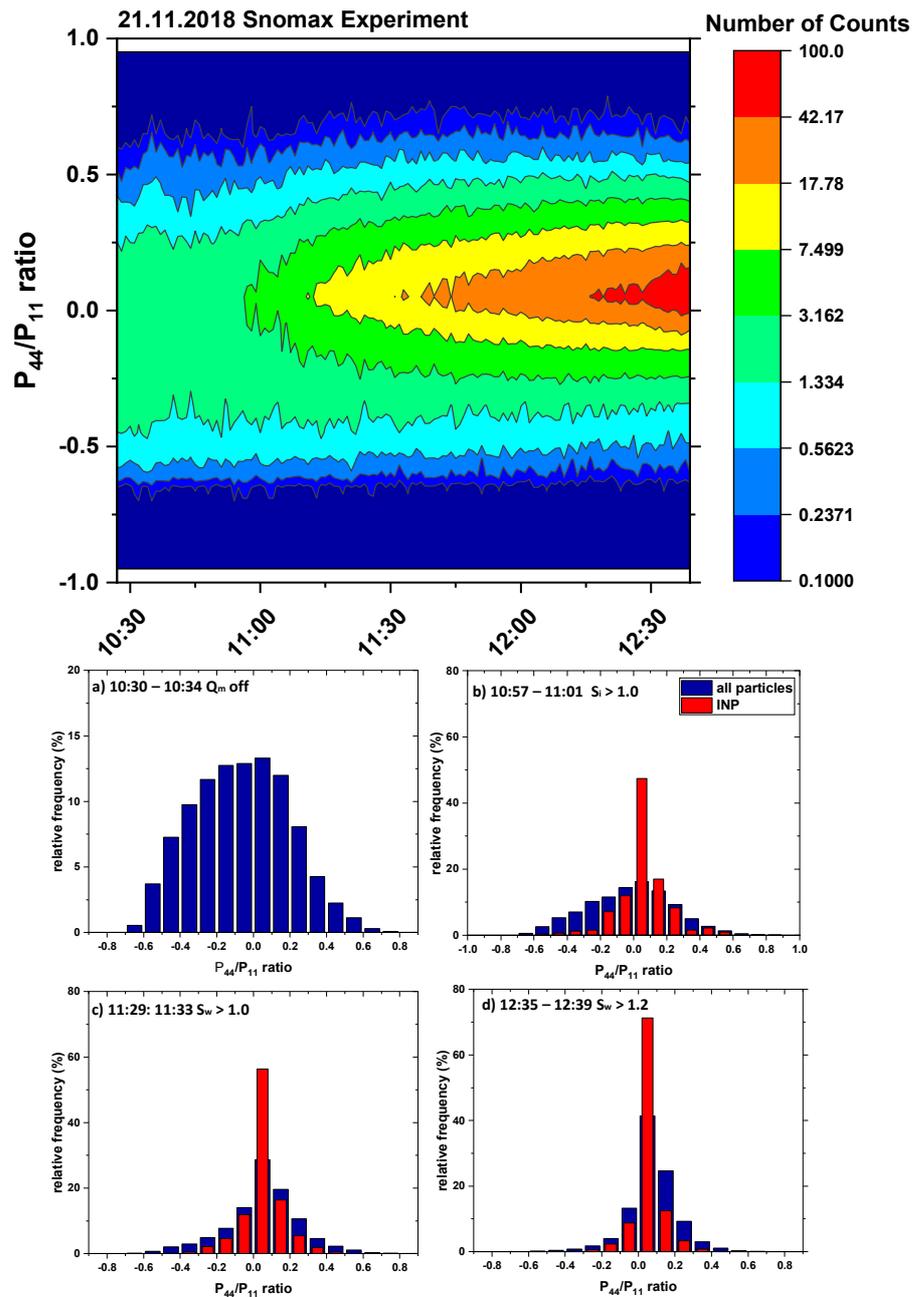


Abbildung 4.21: Minutenmittel der  $P_{44}/P_{11}$ -Verteilungen während der Snomax-Messung am 21.11.2018. Relative Häufigkeit des  $P_{44}/P_{11}$  Verhältnisses für die Gesamtanzahl der detektierten Partikel (in blau) und für die INP in a) bei ausgeschalteter Feuchteregelung, in b) bei eisübersättigten Bedingungen, in c) bei wasserübersättigten Bedingungen und in d) bei hoher  $SS_w > 20\%$ .

Da der Eintrag der Feuchte und der Mischungsprozess bei FINCH direkt unter dem Kammerdeckel im oberen Kammerbereich stattfindet, herrscht dort die maximale Übersättigung in der Kammer. Die Feuchte nimmt auf dem Weg nach unten zum F-OPS hin ab, da das Wasser an den Wänden der FINCH-Kammer und an den aktivierten CCN und INP kondensiert. Zu beachten ist hier, dass es sich hierbei um ein rechnerisch ermitteltes



Steigungsverhältnis  $S_{uc}$  aus den verschiedenen Flüssen handelt und der Kondensationsprozess nicht in die Berechnung miteinfließt (siehe Berechnung von  $S_{uc}$  in Kap. 3.2.2). Im Gegensatz zur CFDC werden die gesamten Kammerwände von FINCH isothermisch heruntergekühlt. Somit herrschen nach dem Mischungsbereich in der FINCH-Kammer vergleichbare Bedingungen wie im Verdunstungsabschnitt einer CFDC und die unterkühlten Tröpfchen können ebenfalls nach dem Prinzip des Bergeron-Findeisen Prozesses in FINCH verdunsten. Demzufolge ist anzunehmen, dass auch bei hohen  $SS_w$  die Verweildauer im Verdampfungsabschnitt für die meisten aktivierten CCN noch zum Verdunsten ausreicht.

Bei der Aktivierung von den anderen Testaerosolproben wurde meist ein maximales Zielsättigungsverhältnis  $S_{target\_w}$  zwischen 1,10 und 1,15 angefahren (siehe Abb. 4.21 a). Bei diesen Experimenten ist ebenfalls kein sprunghafter Anstieg in der AF bei  $SS_w > 5\%$  sichtbar. Dennoch kann nach derzeitigem Stand nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass bei Übersättigungen bezüglich Wasser gelegentlich vereinzelt unterkühlte Tröpfchen gezählt wurden.

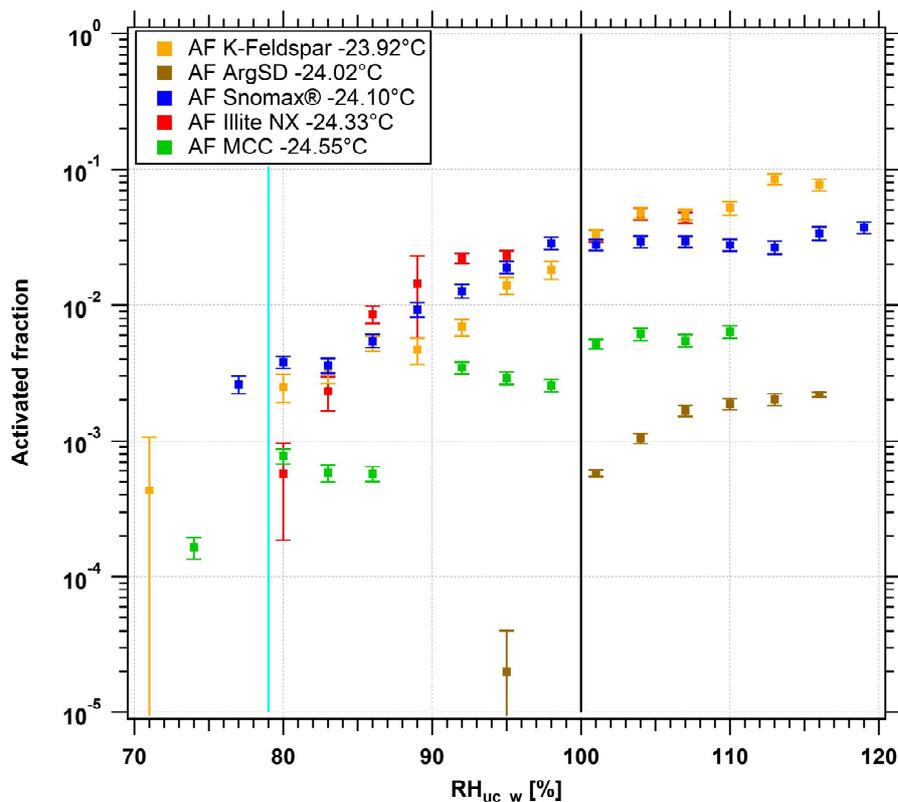


Abbildung 4.22: Aktivierte Fraktionen für K-Feldspat, ArgSD, Snomax®, Illite NX und MCC als Funktion von  $RH_{uc\_w}$  mit FINCH. Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von AF dar. Die hellblaue Linie kennzeichnet die Eissättigungslinie ( $RH_i = 100\%$ ) für alle Feuchtescans und die schwarze Linie die Wassersättigungslinie ( $RH_w = 100\%$ ).

## 4.5 Verifizierung des berechneten Sättigungsverhältnisses $S_{upper\ chamber}$

Für die Validierung des berechneten Sättigungsverhältnisses  $S_{uc}$  in FINCH wurden hygroskopische Wachstumsexperimente durch Deliquescenz durchgeführt. Für die Deliquescenz-Messungen wurden gröbenselektierte 500 nm große Natriumchlorid-Partikel verwendet. Die Messungen wurden erst zum Abschluss aller hier gezeigten Labormessungen ausgeführt, da sich bei der Verwendung von NaCl-Partikeln eine Salzkruste im Aerosol-Kühlkopf und an den Kammerwänden bildet. Die Verunreinigungen der NaCl-Partikel können alleine mit Durchspülen von gefilterter Druckluft nicht entfernt werden. Aufgrund der verbauten Sensorik kann das FINCH-System auch nicht ohne Weiteres mit Wasser geflutet werden und muss sich einer sehr zeitaufwendigen Reinigungsprozedur unterziehen (Ausbau und Einbau der Kühlköpfe und der Sensoren für separate Reinigung, erneute Dichtigkeitsprüfung und Isolierung notwendig). Das hygroskopische Wachstumsexperiment mit 500 nm NaCl-Partikeln wurde viermal wiederholt und hatte ein hohes reproduzierbares Ergebnis. Es wurden sehr niedrige mittlere NaCl-Konzentrationen von  $3,59 \pm 0,49 \text{ cm}^{-3}$  verwendet, sodass sich die NaCl-Partikel nicht gegenseitig den Wasserdampf entziehen und groß genug anwachsen können.

### 4.5.1 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.23 ist exemplarisch der zeitliche Verlauf eines der Deliquescenz-Experimente bei einer mittleren Gefriertemperatur  $T_{uc}$  von  $22,43 \pm 0,41 \text{ °C}$  dargestellt. Aufgrund der gröbenselektierten Methode mit dem DMA wurde auch eine nicht vernachlässigbare Fraktion an zwei- und dreifach geladenen Partikel durch FINCH gesammelt. Um 11:29 Uhr wurde  $Q_M$  angeschaltet und stufenweise hochgeregelt. Während der Versuchsdurchführung stimmen die gemessenen Gesamtpartikelanzahlkonzentrationen vom F-OPS (schwarze Linie) und dem TSI- CPC 3776 (braune Linie) gut überein. Mit der kontinuierlichen Zunahme der Feuchte in der Kammer bzw. mit ansteigendem Sättigungsverhältnis  $S_{uc}$  verändert sich die Größe der NaCl-Partikel und es werden vermehrt Partikel in den höheren Größenkanälen detektiert.

Für die genauere Betrachtung des hygroskopischen Wachstumsverhaltens der NaCl-Partikel aufgrund von Deliquescenz in der FINCH-Kammer ist in Abbildung 4.24 die Partikelfraktion für verschiedene Partikelgrößenklassen als Funktion der rechnerisch ermittelten  $RH_{uc\_w}$  dargestellt.

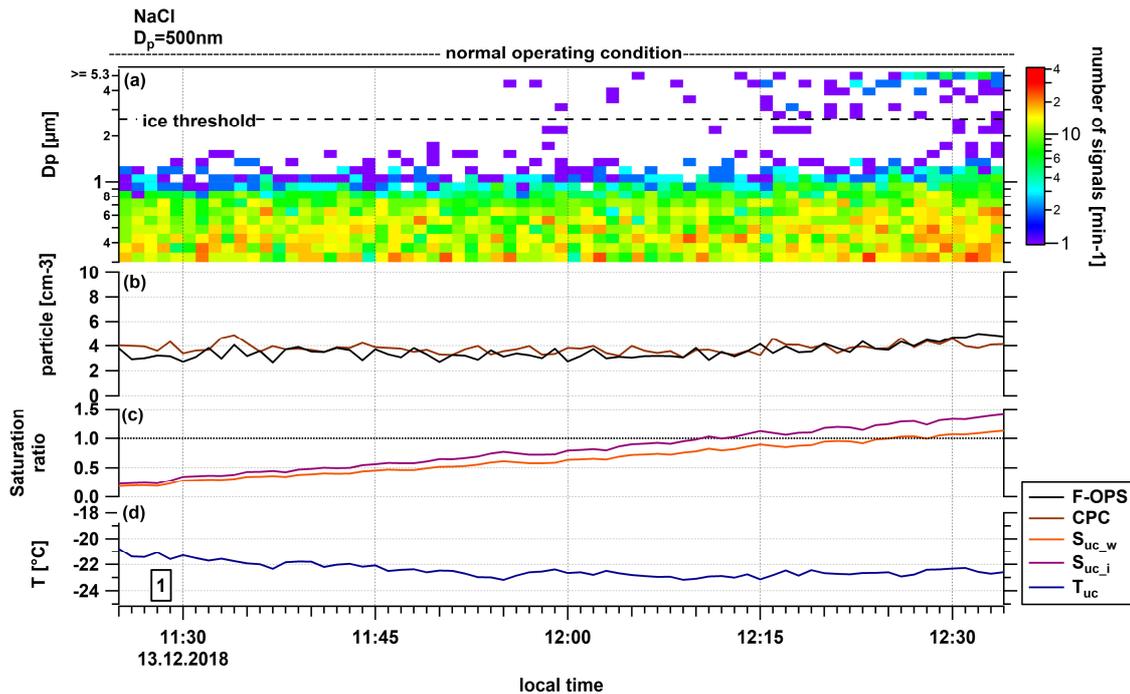


Abbildung 4.23: Darstellung eines Deliqueszenz-Experimentes mit NaCl-Partikeln am 13.12.2018. Zeitlicher Verlauf der durch den F-OPS gemessenen Anzahlgrößenverteilung in a), der Gesamtpartikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie: gemessen durch F-OPS; braune Linie gemessen durch den TSI-UCPC 3776) in b), des Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{uc}$  in Bezug auf Eis und Wasser in c), der Temperatur im oberen Kammerbereich  $T_{uc}$  in  $^{\circ}\text{C}$  in d). Die schwarze gestrichelte Linie hebt den „Eis-Schwellenwert“, ab dem Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  als INP gezählt werden, hervor. Die schwarz gepunktete Linie entspricht einem Sättigungsverhältnis von 1,0. Die Markierung 1 kennzeichnet das Anschalten von  $Q_M$ .

Die Partikelfraktion PF ergibt sich aus dem Verhältnis der gezählten NaCl-Partikel durch den F-OPS zur parallel detektierten Gesamtpartikelanzahl des TSI-CPC 3776. Zu Beginn des Experimentes durchfliegen die wasserlöslichen NaCl-Partikel mit einem trockenen Durchmesser von 500 nm bei niedriger  $RH_{uc\_w}$  von ungefähr 18 % die Wachstumskammer und bleiben noch in ihrer festen kristallinen Form erhalten. Durch die stufenweise Erhöhung von  $Q_M$  steigt die Umgebungsfeuchte in der Kammer an, und somit auch  $RH_{uc\_w}$ . Bei  $< 75 \%$   $RH_{uc\_w}$  fluktuiert PF um den Wert 1,0 und für Partikelgrößen  $> 2,05 \mu\text{m}$  und  $> 5,28 \mu\text{m}$  liegt sie bei null. Aufgrund der doppelt- und dreifachgeladenen Partikel werden vom F-OPS auch ein paar Partikel  $> 500 \text{ nm}$  detektiert, daher ist PF für Partikel  $> 1,12 \mu\text{m}$  nicht null. Beginnend ab ungefähr 75 %  $RH_{uc\_w}$  ist ein sehr langsamer Anstieg der Partikelfraktionen für  $> 1,12 \mu\text{m}$ ,  $> 2,05 \mu\text{m}$  und  $> 5,28 \mu\text{m}$  zu beobachten, der daraufhin deutet, dass die Partikel nach und nach in eine gesättigte Lösung übergehen. Es ist keine scharfe S-Kurve mit einem Plateau vorhanden, die eine eindeutige Festlegung eines Deliqueszenzpunktes bei einer bestimmtem  $RH_w$  mit einer



klar definierten  $\pm$  Unsicherheit in der FINCH-Kammer ermöglicht, wie es für andere CFDC-Kammern der Fall ist (siehe Lacher et al., 2017).

Aufgrund der Basis des turbulenten Mischungsprinzips kann kein perfektes homogenes Sättigungsprofil in der FINCH-Kammer herrschen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit erfahren einige Partikel 75 %  $RH_w$ -Bedingungen, wenn sie die Kammer passieren. Andere Partikel erfahren dagegen vermutlich etwas feuchtere oder trockenere Bedingungen auf ihrem Weg durch die Kammer. Nichtsdestotrotz ist der Start der beobachtenden Zunahme in der Partikelfraktion nahe den Literaturwerten (Koop et al., 2000a; Wise et al., 2012). Laut Wise et al. (2012) liegt bei einer Gefriertemperatur von  $-23,15$  °C der Deliqueszenzpunkt für NaCl bei  $74,1 \pm 2,8$  %.

Im Rahmen dieser Arbeit können die Feuchte- und Temperaturunsicherheiten mit den hier aufgeführten Laborexperimenten nicht abschließend geklärt werden. Das Temperaturprofil für die gesamte 80 cm lange Kammer wird nur von vier Temperatursensoren abgedeckt. Daraus resultiert eine große Temperaturunsicherheit, jedoch können aus technischer Sicht keine weiteren Sensoren im Inneren der Kammer angebracht werden. Dies würde das Strömungsprofil noch mehr stören und zu weiteren Verwirbelungen im Partikelstrom führen. Im Nachgang dieser Dissertation wird es für weitere zukünftige Eisnukleationsmessungen mit FINCH von großer Notwendigkeit sein mit einem Softwareprogramm, wie bspw. FLUENT, anhand der Geometrie der Wachstumskammer und der einströmenden Flüsse bzw. Flussraten den Mischungsprozess, wie auch unter Berücksichtigung verschiedener Faktoren (Einfluss der Wandkühlung, Diffusionsprozesse, Partikelkonzentration, etc.), das Temperatur- und Sättigungsprofil für die gesamte Kammer zu simulieren. Darüber hinaus könnte mit Hilfe der Modellierung überprüft werden, ob ein zusätzlicher Mantelstrom zu einem weniger turbulenten Aerosolsammelfluss in der Kammer führen würde.

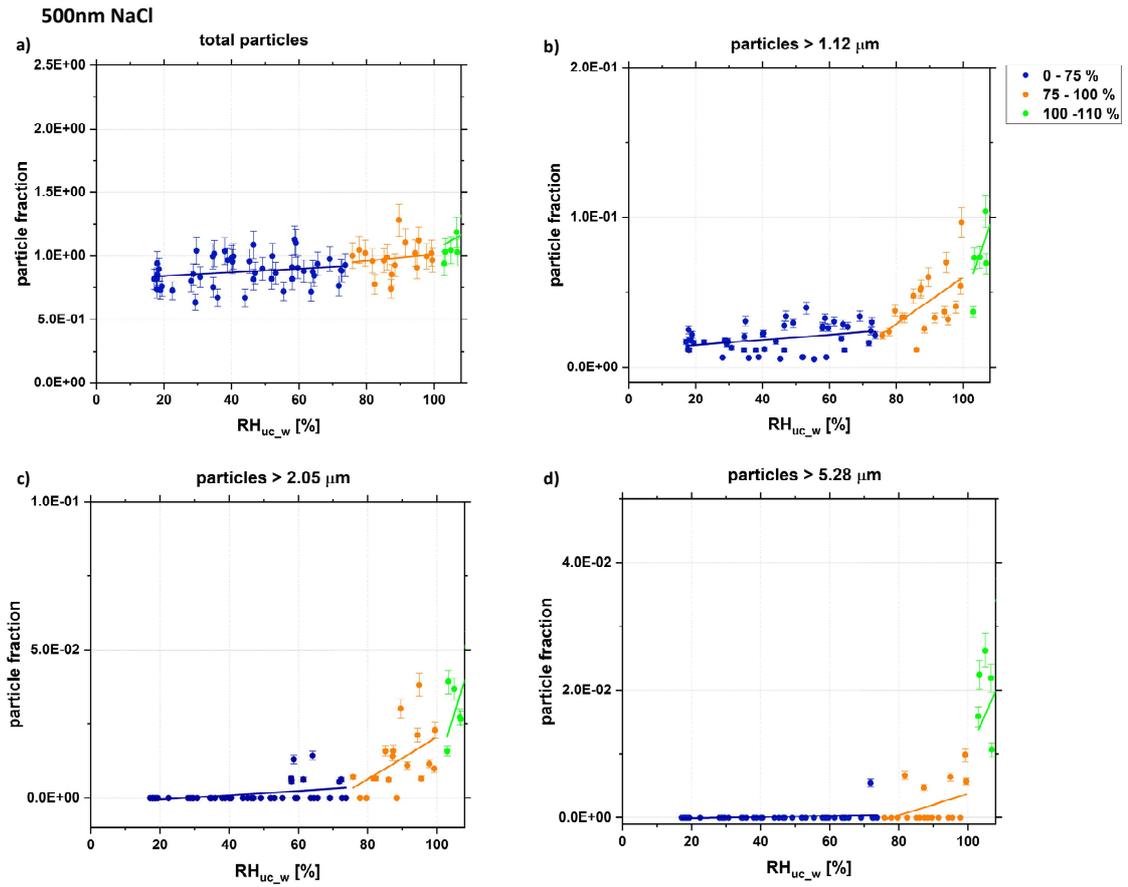


Abbildung 4.24: Darstellung des hygroscopischen Wachstums von 500 nm NaCl-Partikeln anhand von Partikelfractionen als Funktion von  $RH_{uc,w}$  bei einer mittleren Temperatur  $T_{uc}$  von  $-22,43 \pm 0,41$  °C.

## 5 Experimentelle Überprüfung des gekoppelten Systems FINCH– PCVI– ALABAMA

Viele verschiedene Aerosolspezies können als potentielle INP dienen, wie beispielsweise Mineralstaub und PBAP (siehe Kap. 2.2.1). In Laborexperimenten wurden bereits viele dieser Substanzen genauer auf ihre Aktivierungs- und Nukleationsrate hin untersucht und aus den daraus folgenden Ergebnissen Parametrisierungen hergeleitet (Atkinson et al., 2013; O'Sullivan et al., 2014; Tobo et al., 2014; Hiranuma et al., 2015; Wex et al., 2015; Steinke et al., 2016; Hiranuma et al., 2019). Bisher wurden nur sehr wenige Charakterisierungen der chemischen Zusammensetzung und mikrophysikalischen Eigenschaften von atmosphärischen eisbildenden Partikeln in-situ und in Echtzeit (bspw. Cziczo et al., 2003; Corbin et al., 2012; Schenk et al., 2014; Worringen et al., 2015) durchgeführt. Die atmosphärischen Aerosolpartikel, die als INP wirken, bestehen meist aus einer externen oder internen Mischung von verschiedenen Stoffen. Für solche Untersuchungen wurde innerhalb der INUIT-Forschergruppe im Rahmen des Teilprojektes 2 eine spezielle Messmethodik aus der Eisnukleationskammer FINCH kombiniert mit einem gepumpten Gegenstrom-Impaktor PCVI (von engl. pumped counterflow virtual impactor; Brechtel Manufacturing Inc, Berkeley, CA, USA, BMI, Model 8100, 2011; Kulkarni, G. et al., 2011; Schenk et al., 2014) und dem online Einzelpartikel-Massenspektrometer ALABAMA (von engl. Aircraft-based Laser Ablation Aerosol MAss spectrometer; Brands et al., 2011; Schmidt et al., 2017; Clemen et al., 2020) und weiteren zusätzlichen Aerosolsensoren entwickelt, um die chemische Zusammensetzung und den Mischungszustand der INP zu bestimmen. Das Projekt ist eine Kooperation zwischen dem Leibniz-Institut für Troposphärenforschung TROPOS in Leipzig, dem Max-Planck-Institut für Chemie MPI in Mainz, der Technischen Universität Darmstadt und der Goethe-Universität in Frankfurt.

In der ersten INUIT-Forschungsphase (von Januar 2012 bis Dezember 2014) wurde das gekoppelte Messsystem im Labor aufgebaut und getestet. FINCH wurde an der Eingangsseite des PCVI angeschlossen und am Ausgang wurden ALABAMA und weitere zusätzliche Aerosolmesssensoren parallel nachgeschaltet (siehe Abb. 5.1). Zunächst stand die Charakterisierung des PCVI im Vordergrund. In Folge der Kopplung musste der PCVI mit anderen Flusseinstellungen, wie in der Literatur beschrieben, betrieben werden. Für die relevanten Strömungseinstellungen während der INUIT-Kopplungs-Experimente wurde die größenabhängige Abscheideeffizienz (von engl. cut-off behavior) des PCVI neu bestimmt, welches als Basis zur Sammlung von Eispartikeln und ihrer simultanen Abtrennung von kleinen

unterkühlten Tropfen und nicht-aktivierten Partikeln dient. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung sind in Schenk et al. (2014) aufgeführt.

Im Nachgang wurde die prinzipielle Machbarkeit der Kopplung der drei Systeme FINCH, PCVI und ALABAMA erstmals während der Messkampagne INUIT-JFJ im Jahr 2013 am Jungfraujoch gezeigt. Unter freien troposphärischen Bedingungen wurden die ersten Ergebnisse bezüglich atmosphärischer INP erzielt. Dennoch zeigten sich einige technische Herausforderungen, die noch zu bewältigen waren. Im damaligen Entwicklungszustand konnte das Messsystem für Labormessungen mit hohen INP-Konzentrationen angewandt werden. Allerdings musste die Messmethodik FINCH-PCVI-ALABAMA für eine statistische Beurteilung unter atmosphärischen Bedingungen mit niedrigen INP-Konzentrationen in seiner Zähleffizienz für die chemische Analyse verbessert werden. Des Weiteren wurden hinter dem PCVI stromabwärts INPs auf Proben eines zweistufigen Impaktors gesammelt und offline unter einem Elektronenmikroskop analysiert (Schenk et al., 2014; Worringen et al., 2015). Proben enthielten eine hohe Anzahl an Stahlpartikeln (Fe-Cr-reiche und Cu-reiche Partikeln), welche als instrumentelle Sammelartefakte identifiziert wurden (Worringen et al., 2015).

Im Zuge der zweiten INUIT-Forschungsphase (von Januar 2015 bis Dezember 2018) wurde die Nachweiseffizienz des Aerosol-Massenspektrometers ALABAMA deutlich verbessert. Durch ein neu-entwickeltes aerodynamisches Linsensystem in Verbindung mit einer zeitverzögerten Ionenextraktion DIE (von engl. delayed ion extraction) und einer eingebauten elektrischen Abschirmung konnte die Zähleffizienz, sowie die Trefferquote (einschließlich Ablation, Ionisierung und die Effizienz der Ionenextraktion), für einen Partikelgrößenbereich von 350 nm bis 2000 nm bis zu 100 % erhöht werden. Die Trefferquote setzt sich zusammen aus dem Verhältnis der Laserimpulse, die eine nachweisbare Menge an Ionen liefern, und der Gesamtanzahl der emittierten Laserimpulse. Die technische Optimierung ermöglicht eine signifikante Verbesserung in der Sammelstatistik der auf ihre chemische Zusammensetzung analysierten Aerosolpartikel. Eine detaillierte Beschreibung der neuen Detektionseinheit ist in Clemen et al. (2020) zu finden.

Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, wurden seit 2015 aufgrund von technischen und elektrischen Ausfällen einzelner Bauelemente einige grundlegende Änderungen an FINCH bzw. am F-OPS vorgenommen. Zur Reduktion von Messartefakten wurden die ehemaligen Edelstahlkühlköpfe gegen leichtere eloxierte Aluminiumkühlköpfe ausgetauscht. Der gesamte Messaufbau FINCH mit F-OPS wurde darüber hinaus gründlich auf seine Dichtigkeit überprüft und bestehende undichte Stellen wurden beseitigt, um Kontaminationen von außen zu vermeiden.

Infolge der baulichen Gegebenheiten der Messinstrumente und deren Kopplung befindet sich hinter dem PCVI in der Leitung zu den Aerosolmessinstrumenten ein leicht kurvenförmiges Edelstahl-Fitting. Durch vorangegangene Testexperimente bestand der Verdacht, dass abhängig von der Übersättigung in der Eiskammer manche angewachsenen Eiskristalle aufgrund ihrer Größe nicht komplett im PCVI verdampfen und im Edelstahl-Krümmen an der Wand aufschlagen und zersplittern. Unter diesen Umständen können sich möglicherweise metallische Artefakte bilden und die ursprüngliche Anzahl der Residuen verändern. Für die anstehenden Labormessungen wurde direkt hinter dem PCVI, ähnlich wie in Hiranuma et al. (2016), eine beheizte Verdunstungsstrecke ( $T > 40 \text{ °C}$ ) eingebaut, um den Wassergehalt der großen Eiskristalle vollständig zu entfernen.

Hinsichtlich der zahlreichen messtechnischen Veränderungen und basierend auf dem aktuellen Stand der einzelnen Messinstrumente steht in diesem Kapitel die Validierung des gekoppelten Systems FINCH-PCVI-ALABAMA im Fokus. Im Labor wurden unter Anwendung des gekoppelten Messsystems Eisnukleationsexperimente mit Referenzaerosolen und Mischungen aus leicht und schwer aktivierbaren Eiskeimen durchgeführt. Im weiteren Verlauf werden die ersten Resultate dieser Studie präsentiert.

## 5.1 Experimentelle Methoden

### 5.1.1 Messaufbau

Die INP-Messungen wurden am Leibniz-Institut für Troposphärenforschung TROPOS in Leipzig durchgeführt. Der experimentelle Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.2 gezeigt und gleicht dem Messaufbau in Schenk et al. (2014).

**Aerosolgenerierung und -selektion:** Die Referenzaerosolproben bzw. Suspensionen (z.B. Birkenpollenwaschwasser) wurden vom TROPOS vorbereitet und zur Verfügung gestellt. Die Partikelgenerierung erfolgte mit Hilfe eines Atomizers. Bevor die Partikel durch einen DMA geleitet und gröbenselektiert wurden, passierten sie zur Trocknung und Aufladung einen Diffusionstrockner und einen Neutralizer. Um mehrfachgeladene Partikel zu entfernen, wurden die Partikel stromabwärts des DMA durch einen Zyklon geschickt.

**Partikelanzahlkonzentration:** Wie in Abbildung 5.2 gezeigt, wurde hinter dem Zyklon der Aerosolsammelfluss über einen Aerosolverteiler einem TSI-CPC zu Verfügung gestellt, welcher die Partikelanzahlkonzentration der Aerosolquelle aufzeichnete.

**Eisnukleation:** Des Weiteren war der Eiskeimzähler FINCH am Aerosolverteiler angeschlossen und die Partikel gelangten in die Kammer. Auf ihrem Weg durch FINCH wuchsen die aktivierten Partikel bei unterkühlten und feuchten Bedingungen zu mikrometergroßen Eispartikeln an und wurden vom F-OPS detektiert.

**Eisseparierung:** Am Ausgang der Eiskammer war der PCVI angeschlossen, um die großen Eiskristalle von den kleineren unterkühlten Wassertropfen und den nichtaktivierten Aerosolpartikeln zu trennen (siehe Abb. 5.1a). Realisiert wurde die Separierung durch einen Gegenstromfluss  $F_{CF}$  (von engl. counterflow), der im Inneren des PCVI direkt gegen den PCVI-Eingangsfluss  $F_{IF}$  (von engl. input flow) gerichtet ist. In diesem Fall entsprach der PCVI-Eingangsfluss  $F_{IF}$  (von engl. input flow) dem FINCH-Ausgangsfluss von 7 lpm. Die Flussraten  $F_{IF}$ ,  $F_{CF}$  und  $F_{SF}$  bestimmen den aerodynamischen Cut-Off Durchmesser des PCVI  $D_{50}$ . Dieser Abscheidedurchmesser stellt den Partikeldurchmesser dar, bei welchem Partikel mit einer 50 %-Effizienz gesammelt werden.  $F_{CF}$  und  $F_{IF}$  wurden durch den Pumpfluss  $F_{PF}$  (von engl. pump flow) und den Zugabefluss  $F_{AF}$  (von engl. add flow) eingestellt und gegebenenfalls angepasst (siehe Abb. 5.1b). Die Gegenstrom- und Eingangsflussrate berechnen sich wie folgt (Kulkarni, G. et al., 2011; Schenk et al., 2014):

$$F_{CF} = F_{AF} - F_{SF} \quad (5.1),$$

$$F_{IF} = F_{PF} - F_{CF} \quad (5.2),$$

wobei für alle Experimente der Sammelfluss  $F_{SF}$ , auch als Ausgangsfluss  $F_{OF}$  bezeichnet (von engl. output flow), konstant auf 1,0 lpm gehalten wurde. Bei einer Änderung des  $F_{CF}$  von beispielsweise 2 lpm auf 6 lpm verschiebt sich der Cut-Off Durchmesser von circa 2  $\mu\text{m}$  auf 4  $\mu\text{m}$  (Stephan Mertes, PM). Aufgrund ihrer größeren Massenträgheit überwandern die größeren Eiskristalle den Gegenstrom und gelangten in den PCVI-Sammelfluss  $F_{SF}$  (von engl. sample flow). Durch den trockenen und warmen Trägergasstrom des  $F_{SF}$  wurde das Eis von den verbleibenden Eiskristallen entfernt, so dass nur die Eiskristallresiduen übrigblieben. Da die Separierung der Eiskristalle von Wassertropfen nur anhand der Partikelgröße stattfindet, kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass auch gelegentlich unterkühlte Tropfenresiduen gesammelt wurden.



**Residuenanalyse:** Die Residuen wurden dann zu den verschiedenen Aerosolmessinstrumenten, bestehend aus ALABAMA, einem multi-MINI (von engl. Micro Inertial Impactor, einem Kaskaden-Impaktor für offline Partikelanalyse unter einem Rasterelektronenmikroskop, siehe Ebert et al. (2016)), einem TSI-CPC, einem TSI-OPS und einem DMT-UHSAS (von engl. Ultra-High Sensitivity Aerosol Spectrometer), weitergeleitet. Somit kann neben der Anzahl und der Größe der Residuen auch ihre chemische Zusammensetzung bestimmt werden. Anstelle des PCVI-Systems konnte zur Bestimmung des Tau- bzw. Frostpunktes des Mischflusses in FINCH optional der Taupunktspiegel (MBW Calibration Ltd, Modell: 373) am F-OPS angeschlossen werden (siehe Abb. 5.2, gestrichelte Linie).

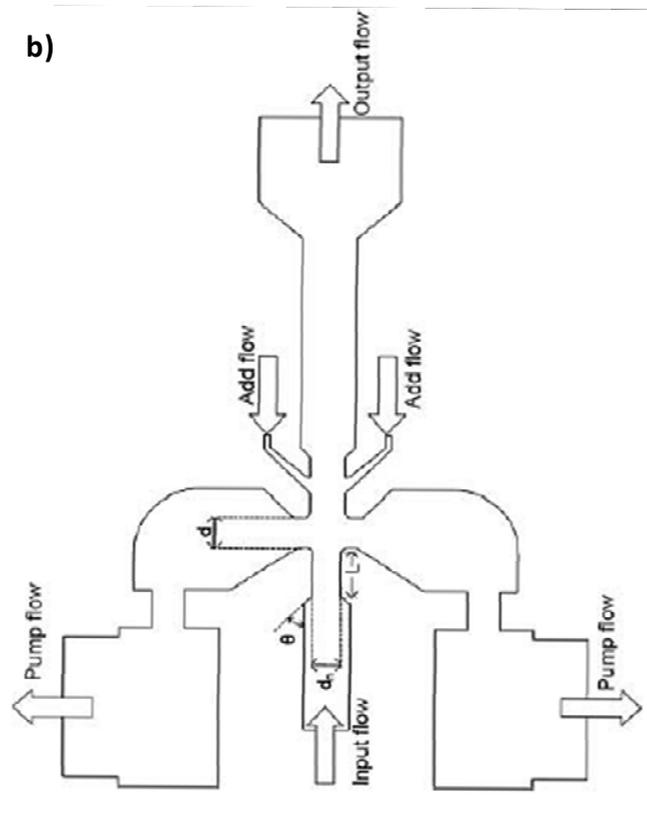
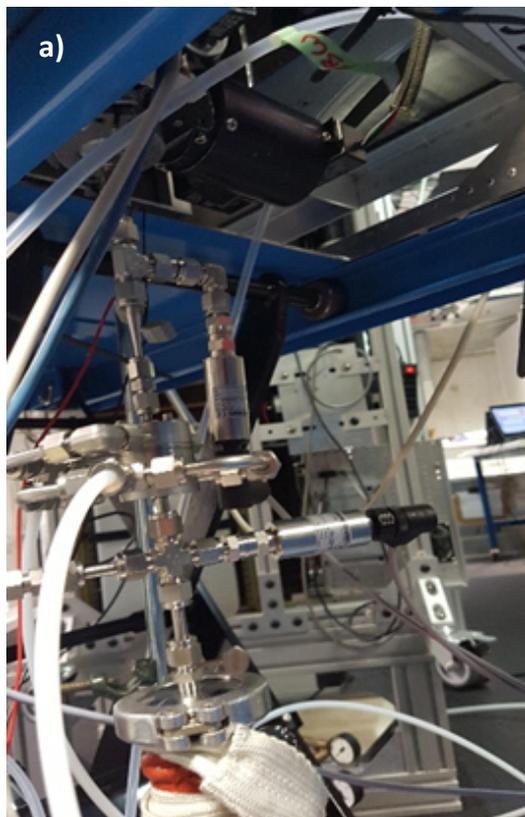


Abbildung 5.1: PCVI gekoppelt mit FINCH während der Labormesskampagne am TROPOS in a). Schematische Darstellung des PCVI nach Kulkarni G. et al. (2011) und den dazugehörigen Flusströmen in b).

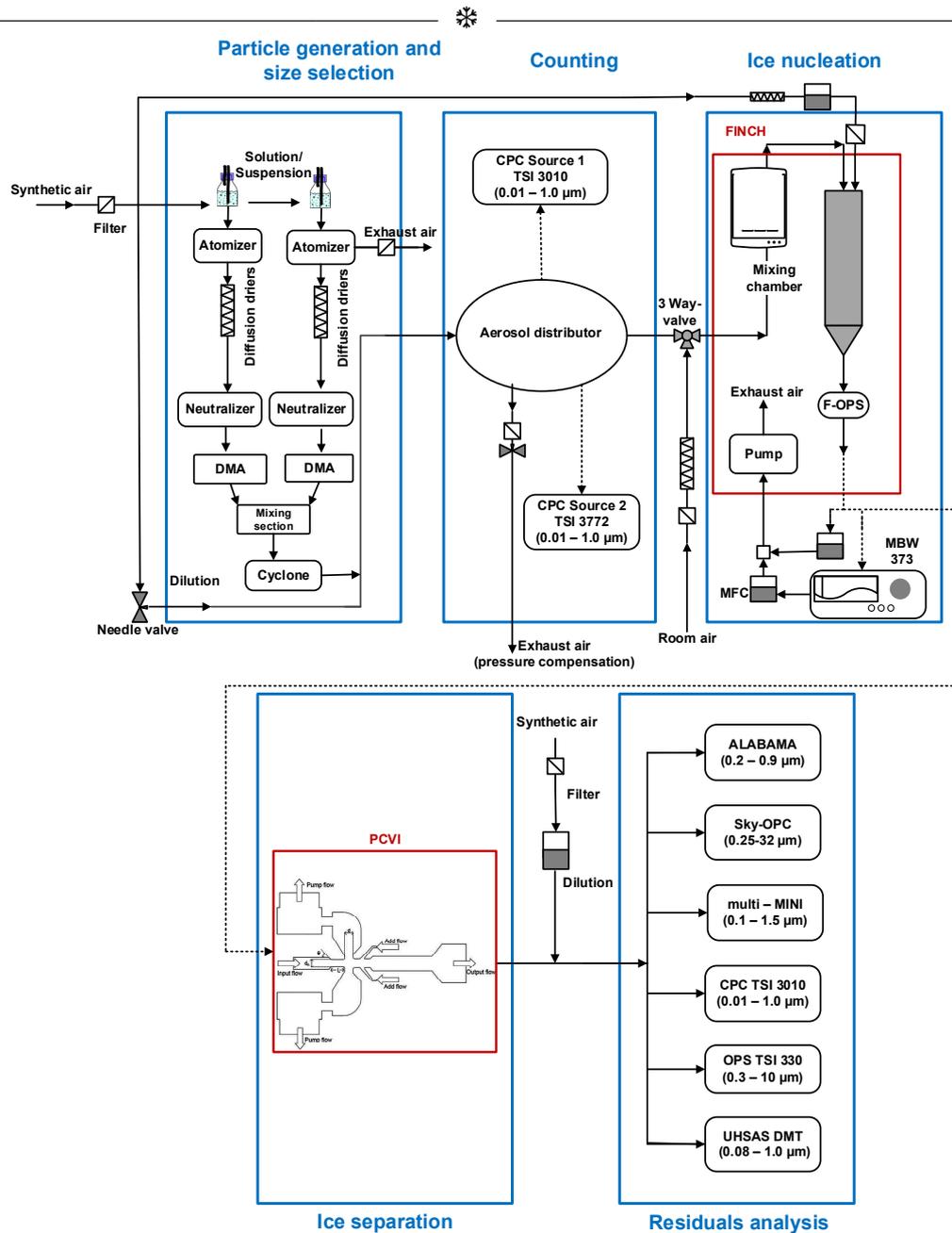


Abbildung 5.2: Schematischer Versuchsaufbau des gekoppelten FINCH-PCVI-ALABAMA Systems bestehend aus fünf Teilbereichen: Partikelerzeugung und -größenselektion, Zählen der generierten Partikel, Eisknucleationsexperiment mit dem Eiskeimzähler FINCH, Eisseparierung durch den PCVI und Analyse der Residuen mit den nachfolgenden Aerosolmessinstrumenten. Die Generierung der Aerosolpartikel erfolgte über eine nasse Dispergierung. Für die Größenselektion passierten die Partikel einen DMA und einen größenselektiven Zyklonabschneider, der für einen Durchmesser von 1 μm eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist. Die Anzahl der selektierten Partikel wurde optional von einem TSI-CPC 3010 oder einem TSI-CPC 3772 erfasst. Für die Untersuchung der Gefrierfähigkeit der Partikel wurde die Mischkammer FINCH verwendet. FINCH aktivierte die INP und zählte die angewachsenen Eiskristalle. Der PCVI trennte diese Eispartikel von den nichtaktivierten Aerosolpartikeln und kleineren unterkühlten Wassertropfen ab. Die übriggebliebenen Residuen wurden für die physikalische und chemische Analyse dann zu den Aerosolsensoren weitergeleitet. Zeichnung ist nicht maßstabgetreu.

### 5.1.2 Messparameter und -ablauf

Zu Beginn der Labormesskampagne wurde festgestellt, dass nach dem Transportweg zum TROPOS der HYT-Sensor in der Leitung des  $Q_{AWM}$  defekt, und somit außer Betrieb war. Da der Austausch- und Installationsprozess eines neuen Feuchtesensors sehr aufwendig ist und der zeitliche Rahmen dieser Studie sehr begrenzt war, wurde für die Kopplungsexperimente beschlossen, dass die Feuchteregelung für das Zielsättigungsverhältnis  $S_{uc}$  vollständig theoretisch gesteuert wurde. Für die Berechnung von  $S_{theo\_uc}$  fließen, wie schon in Kapitel 3.2.2 erwähnt, keine instantanen Messwerte ein und die Berechnung beruht komplett auf Annahmen. Um die benötigten Annahmen treffen zu können, wurde zunächst mit dem Taupunktspiegel direkt an der Druckluftanlage der Feuchtigkeitsgehalt der synthetisch hergestellten Druckluft, welche für die Partikelgenerierung und zur Verdünnung des Aerosolflusses in FINCH genutzt wurde, bestimmt. Die Druckluft im Labor hatte laut MBW einen Taupunkt  $TD$  von ungefähr  $-72\text{ °C}$  (Frostpunkt  $FP = -67\text{ °C}$ ). Anschließend wurde FINCH in Kombination mit dem Taupunktspiegel, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, in den Messaufbau hinter dem Aerosolverteiler eingliedert und zum Test auf die Zieltemperatur  $T_{target}$  von  $-27\text{ °C}$  heruntergekühlt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde mit dem Taupunktspiegel bei untergeköhlten und trockenen Bedingungen ( $Q_M = 0\text{ lpm}$ ) für den  $Q_{AWC}$  ein TD von circa  $-67\text{ °C}$  ( $FP = -63\text{ °C}$ ) gemessen. Währenddessen wurde durch die PID-Regelung der Aerosolkühlkopf auf  $-10\text{ °C}$  und der kalte Kühlkopf auf etwa  $-65\text{ °C}$  heruntergekühlt, sodass der  $Q_C$   $-30\text{ °C}$  erreichte. Laut den Sensoren  $T_{MFC\_warm}$  und  $T_{humidifier}$  lagen die Temperaturen des warmen und feuchten Flusses im Mittel bei einem Temperaturwert von  $25\text{ °C}$ . Anhand dieser Ergebnisse wurden folgende  $T$ - und  $TD$ -Annahmen für die einzelnen Flüsse in FINCH getroffen:

$$T_A = -10\text{ °C}, T_C = -30\text{ °C}, T_W = 25\text{ °C}, T_M = 25\text{ °C},$$

$$TD_A = -67\text{ °C}, TD_C = -67\text{ °C}, TD_W = -67\text{ °C} \text{ und } TD_M = 25\text{ °C},$$

wobei der Luftstrom von  $Q_M$  durch die Befeuchtung des Wasserbads als gesättigt angesehen wurde. Vor jeder Messung wurden die Flussraten in FINCH routinemäßig mit einem Flowmeter überprüft. Für jedes einzelne Kopplungsexperiment wurde beim Herunterkühlen der FINCH-Kammer zunächst der Taupunktspiegel zur Kontrolle des Taupunktes angeschlossen, um mögliche Feuchtigkeitsschwankungen in der Druckluft auszuschließen. Erst nach Erreichen der Zieltemperatur wurde die Pumpe bzw. die Flüsse von FINCH kurz ausgestellt, um den MBW abzumontieren und den PCVI inklusive der Aerosolsensoren anzuschließen. Nachdem die

Fluss- und Druckverhältnisse an FINCH, wie auch am PCVI eingestellt waren, wurde zunächst die Aerosolquelle bei unterkühlten und trockenen Kammerbedingungen durch die Eiskammer vermessen. Anschließend wurde der  $F_{CF}$  am PCVI eingeschaltet und durch das Anschalten der Feuchteregelung das Aktivierungsexperiment gestartet. Für alle Nukleationsexperimente wurde eine Zieltemperatur  $T_{target}$  von  $-27\text{ °C}$  und ein Zielsättigungsverhältnis in Bezug auf Eis  $S_{theo\_uc\_i}$  von 1,30 gewählt.

## 5.2 Kopplungsexperimente

Die ermittelte AF von FINCH ergibt sich aus dem Verhältnis der detektierten INP-Anzahlkonzentration gemessen durch den F-OPS zur gemessenen Gesamtpartikelkonzentration der Aerosolquelle. Sie beinhaltet bereits den Verdünnungsfaktor von  $7/2$  und wurde, wie in Kapitel 3 gezeigt, nach den Formeln 3.7 und 3.14 berechnet. Um die AF der Aerosolmessinstrumente hinter dem PCVI mit der AF von FINCH vergleichen können, wurden die gemessenen Partikelkonzentrationen des TSI-CPC, TSI-OPS und DMT-UHSAS zusätzlich mit einem Gesamtkorrekturfaktor GKF multipliziert. Dieser GKF besteht folglich aus drei verschiedenen Einzelfaktoren:

$$GKF = F1 * F2 * F3 \quad (5.3).$$

Durch die Verdünnung des Aerosolsammelfluss von 2 lpm im Eiskeimzähler FINCH mit synthetischer partikelfreier Luft von 5 lpm ergibt sich der Verdünnungsfaktor  $F1$  von  $7/2$ . Resultierend aus dem PCVI-Eingangsfluss von 7 lpm und dem Sammelfluss am Ausgang des PCVI von 1 lpm geht der Faktor  $F2$  von  $1/7$  hervor. Des Weiteren ergibt sich aufgrund der Verdünnung des PCVI Ausgangsflusses ein zusätzlicher Faktor  $F3$ . Der Faktor  $F3$  setzt sich aus der Summe des hinter dem PCVI geregelten zugemischten Verdünnungsfluss  $F_{Mix}$  plus dem PCVI Ausgangsfluss geteilt durch den PCVI Ausgangsfluss zusammen:

$$F3 = \frac{(F_{Mix} + F_{SF})}{F_{SF}} = \frac{(F_{CPC} + F_{OPS} + F_{UHSAS} + F_{Alabama\_SkyOPC} + F_{multi-MINI} + F_{SF})}{F_{SF}} \quad (5.4).$$

$F_{Mix}$  ist gegeben durch die Summe der Flussraten aller Geräte, welche hinter dem PCVI angeschlossen sind. Waren alle hier aufgelisteten Aerosolmessinstrumente hinter dem PCVI in Betrieb wurde für den Verdünnungsfluss ein maximaler Wert von circa 4,14 lpm eingestellt und der GKF nahm einen Wert von ungefähr 2,07 an (PM, Stephan Mertes).

### 5.2.1 Experiment 1: Snomax®

Zunächst ist in Abbildung 5.3 der zeitliche Verlauf eines Eisaktivierungsexperimentes mit gröbenselektierten 500 nm Snomax®-Partikel gezeigt. Um 12:24 Uhr wurde der feuchte Fluss angeschaltet und das theoretische Sättigungsverhältnis  $S_{theo\_uc}$  steigt auf das gewünschte Zielsättigungsverhältnis in Bezug auf Eis von 1,30 an. Sind laut  $S_{theo\_uc}$  eisgesättigte Bedingungen ( $S_i = 1,0$ ; siehe Abb.5.6b violette Linie) erreicht, beginnt die Aktivierung der Snomax®-Partikel in der Kammer und die aktivierten Fraktionen von FINCH und den drei Aerosolmessgeräten (OPS, CPC und UHSAS) hinter dem PCVI steigen an. Für wasserübersättigte Bedingungen von  $1,03 \pm 0,013$  und einer mittleren Temperatur  $T_{uc}$  von  $-24,10 \pm 1,11$  °C wurden folgende aktivierte Fraktionen erreicht: AF FINCH =  $0,013 \pm 0,004$ , AF PCVI-CPC =  $0,023 \pm 0,012$ , AF PCVI-OPS =  $0,015 \pm 0,009$  und AF PCVI-UHSAS =  $0,004 \pm 0,005$ .

Zur Überprüfung des INP-Hintergrunds in FINCH wurde während der Eisaktivierung eine zehnminütige Filtermessperiode durchgeführt. Die Messungen von OPS und CPC stimmen im Mittel gut mit den Messungen von FINCH überein. Im Gegensatz zu OPS und CPC, welche jeweils einen Sammelfluss von 1 lpm haben, hat das UHSAS einen viel geringeren Sammelfluss von 0,05 lpm. Die daraus resultierende schlechtere Zählstatistik könnte eine mögliche Ursache für die deutlich niedrigeren AF-Werte des UHSAS sein. Im Laufe der Messung wurde der  $F_{CF}$  des PCVI kurzzeitig von 2 lpm auf 4 lpm erhöht, um den Abscheidendurchmesser von 2 µm auf 3 µm anzuheben. Die meisten Eiskristalle scheinen jedoch größer als 3 µm zu sein, da durch die Verschiebung des Cutoffs keine Änderungen in den gemessenen Residuenkonzentrationen bzw. aktivierten Fraktion hinter dem PCVI ersichtlich sind (PM, Stephan Mertes).

Die gemessenen Anzahlgrößenverteilungen des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung und nach der FINCH-Kammer liegen gut übereinander. Für beide Verteilungen liegt der Anteil der Snomax®-Partikel bei 96 % in einem Größenbereich von 360 nm bis 610 nm (siehe Abb. 5.4 und Tab. 5.1). Bei der Betrachtung der heterogenen Gefrierprozesse sind nur noch 52 % bis 58 % der Partikel in diesem Größenbereich vorhanden. Während der Eisaktivierung werden viele größere Snomax®-Partikel bei 610 nm bis 920 nm angereichert, welche auf Doppelladungen hinweisen. Gemäß den gröbenaufgelösten Messungen des OPS und UHSAS können jedoch 10 % bis 22 % der gemessenen Residuen anhand ihrer Größe nicht als Snomax®-INP identifiziert werden. Darüber hinaus liegen die ermittelten AF für 500 nm Snomax®-Partikel weit unter den Literaturwerten von Wex et al. (2015). Mit Blick auf die Snomax®-

Aktivierungsexperimente in Kapitel 4 beginnt die Aktivierung zwar ebenfalls beim Überschreiten der Eissättigungslinie, jedoch wurden höhere AF-Werte für  $-24,10\text{ °C}$  und wasserübersättigte Bedingungen mit der Feuchteregelung nach dem berechneten Sättigungsverhältnis  $S_{uc}$ , das auf die Feuchtemessung des AWM-Sensors basiert, erreicht (siehe Abb.4.17 bzw. Abb. 4.22). Vergleicht man den hier ermittelten AF-FINCH-Wert von 0,013 mit dem Feuchtescan in Abbildung 4.22 entspricht diese Zahl eher wasseruntersättigten Verhältnissen in einem Bereich von etwa 90 % bis 95 %  $RH_w$ . Somit besteht die Annahme, dass je größer der Feuchtigkeitseintrag von  $Q_M$  ist, desto höher die Überschätzung des berechneten  $S_{theo\_uc}$ , ist, welches nur auf theoretischen Annahmen beruht. Wahrscheinlich geht ein bedeutender Teil der Feuchte schon auf dem Weg zur Kammer in der AWM-Leitung durch Kondensation verloren und nicht erfasst wird.

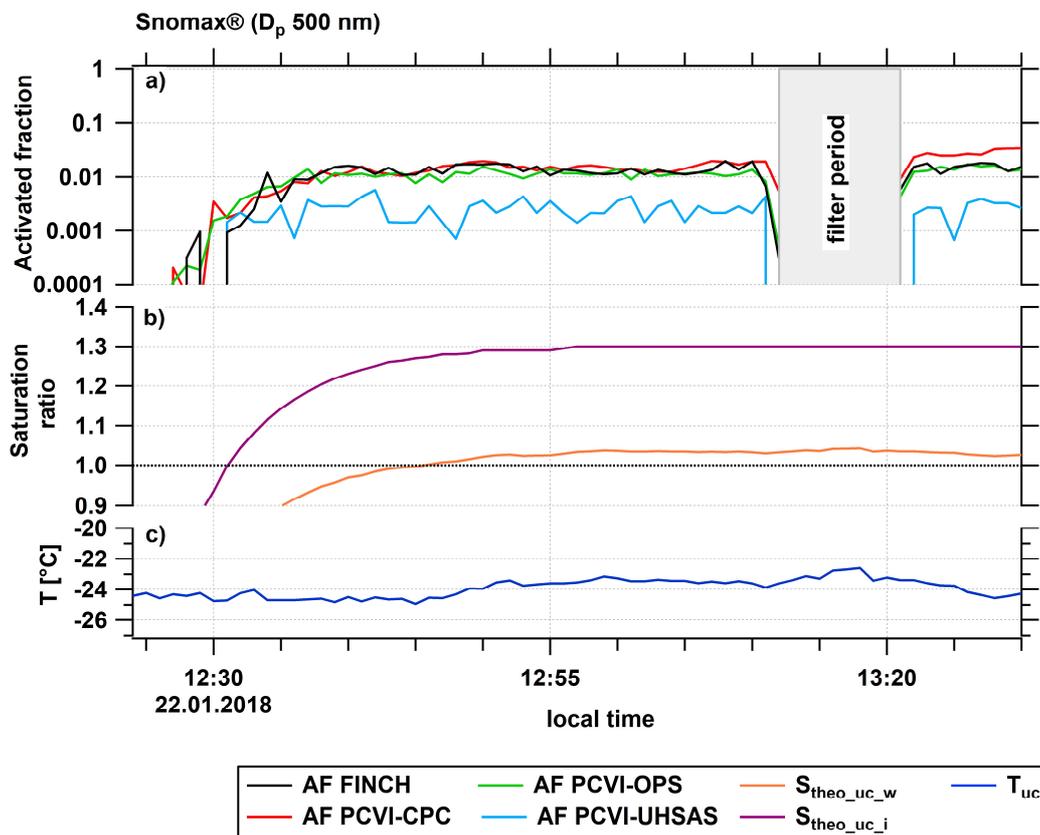


Abbildung 5.3: Zeitlicher Verlauf der aktivierten Fraktion gemessen durch den F-OPS und der aktivierten Fraktionen hinter dem PCVI gemessen durch den CPC, den OPS und das UHSAS in a), des theoretisch berechneten Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{theo\_uc}$  in Bezug auf Eis und auf Wasser in b), der oberen Kammertemperatur  $T_{uc}$  in c) während eines Experimentes mit gröbenselektierten 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikeln am 22.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS).

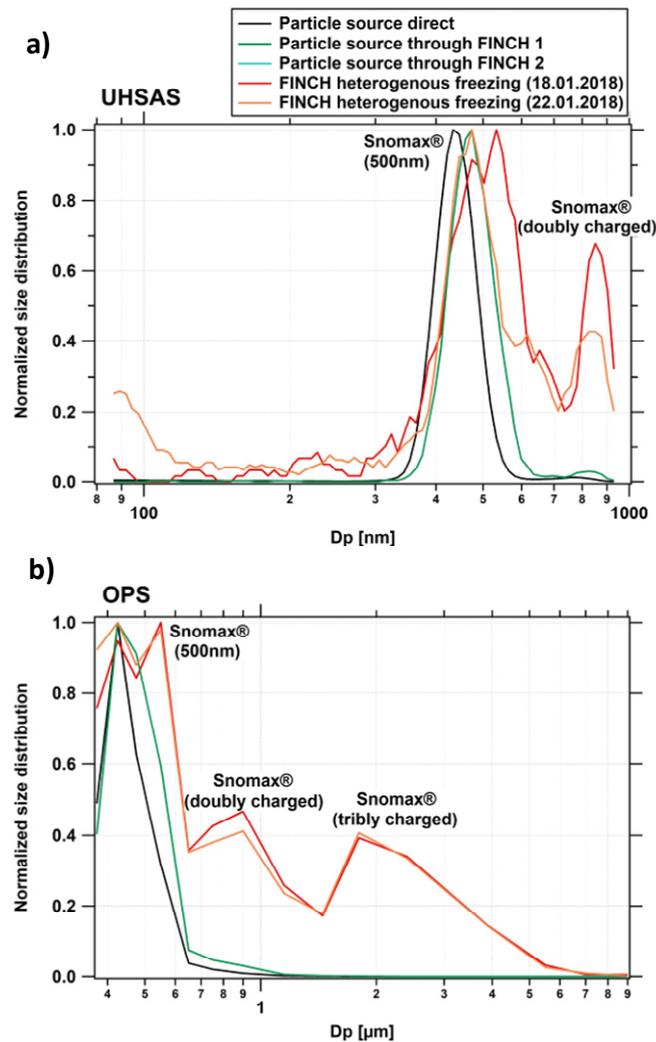


Abbildung 5.4: Normalisierte Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung (schwarze Linie), des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer (grüne und blaue Linie) und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und  $F_{CF}$  an; rote und orangene Linie) gemessen mit UHSAS in a) und OPS in b) während zweier Experimente mit gröbenselektierten 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikeln am 18.01. und 22.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS).

Experiment: Snomax <sup>®</sup> , 500nm Size range [nm]	80	200	360	610	920
	200	360	610	920	1000
Particle source direct	1%	1%	96%	1%	0%
Particle source through FINCH	0%	0%	96%	3%	0%
FINCH heterogeneous freezing (18.01.)	4%	6%	59%	29%	2%
FINCH heterogeneous freezing (22.01.)	16%	6%	52%	25%	1%

Tabelle 5.1: Statistische Daten zur Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung, des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und  $F_{CF}$  an) gemessen mit UHSAS und OPS während zweier Experimente mit gröbenselektierten 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikeln am 18.01. und 22.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS).

## 5.2.2 Experiment 2: Birkenpollen

Als weiteres Referenzaerosol und gut wirksamer INP wurden Birkenpollen für das gekoppelte System verwendet. Im Eisaktivierungsmodus liegt die Temperatur im oberen Kammerabschnitt im Mittel bei  $-24,44 \pm 0,72$  °C und das Sättigungsverhältnis  $S_{theo\_uc}$  bezüglich Wasser bei  $1,02 \pm 0,009$  (siehe Abb. 5.5). Um Kontaminationen und INP-Artefakte auszuschließen wurde zur Kontrolle eine Nullfiltermessung durchgeführt. Für das heterogene Gefrierexperiment beträgt die mittlere AF in FINCH  $0,022 \pm 0,012$ . Nach dem Separierungsprozess durch den PCVI ergeben sich folgende aktivierte Fraktionen: AF PCVI-CPC =  $0,034 \pm 0,014$ , AF PCVI-OPS =  $0,038 \pm 0,015$  und AF PCVI-UHSAS =  $0,006 \pm 0,004$ .

Wie schon im vorherigen Snomax<sup>®</sup>-Messlauf liegt auch hier die AF weit unter den Literaturwerten. Nach Augustin et al (2013) beträgt die AF für 500 nm Birkenpollen bei einer Gefriertemperatur von  $-25$  °C etwa 0,2.

In Abbildung 5.6 zeigt die Vermessung der Partikelquelle durch das UHSAS und den OPS vor und nach FINCH eine sehr gute Übereinstimmung in den Aerosolgrößenverteilungen. 91 % bis 93 % der Pollenpartikel liegen im Größenabschnitt von 360 nm bis 610 nm. Ein geringer Anteil ( $< 9$  %) besteht aus doppelt geladenen Pollenteilchen. Das Resultat des heterogenen Gefrierens in FINCH zeigt für Birkenpollen eine deutlich erkennbare Abweichung zu den nicht-aktivierten Partikeln. Anhand der OPS-Messungen sind drei Größenpeaks bei 550 nm, 750 nm und  $1,8$  µm in der Aerosolgrößenverteilung abgebildet. Während der Eisnukleation fand eine vermehrte Anreicherung von größeren Partikeln zwischen 610 nm und 920 nm statt. Fast die Hälfte aller Birkenpollen scheinen nun doppelt geladen zu sein und 1 % dreifach geladen. Für die Messungen stromabwärts des PCVI sind nur 6 % der Partikel  $> 360$  nm und können keinen INP zugeordnet werden.

Für eine genauere Beurteilung der Residuen ist die weitere Analyse bezüglich chemischer Zusammensetzung notwendig. Für das Birkenpollen-Experiment wurden die erfassten Massenspektren mit ALABAMA durch die Verwendung der Ionenmarker-Methode ausgewertet. Bei den ALABAMA-Daten handelt es sich um qualitative Messungen, da aufgrund der Laserablation bestimmte Bestandteile von Partikeln teilweise oder vollständig verdampfen und nicht erfasst werden können (PM, Hans-Christian Clemen). In Abbildung 5.7 ist die relative Häufigkeit der gefundenen Partikeltypen zum einen für den Eisaktivierungsmodus plus Separierungsprozess hinter dem PCVI (links: „FINCH ice“-Modus) und zum anderen für die Vermessung der Partikelquelle ohne Eisaktivierungsmodus hinter dem

PCVI (rechts: „FINCH no ice“-Modus) gezeigt. Die grau gefärbten Partikeltypen stellen Partikel dar, welche biologischen Ursprungs zugeordnet werden können, wie zum Beispiel Birkenpollen. Der Anteil der Partikeltypen besteht für den „FINCH no ice“-Modus zu 100 % aus biologischen Signalen.

Entgegen den Erwartungen wurden im Eisaktivierungsmodus nur etwa 79 % des Gesamtanteils der Partikeltypen als Birkenpollen identifiziert. Bei 7,32 % der Partikeltypen wurden Partikelzusammensetzungen mit mineralischem oder metallischem Ursprung (Li-, Si-, Al-, Cr- und Fe-Signale) festgestellt. In einige Massenspektren wurden sogar beide mineralischen und biologischen Signale zusammen in Partikeln gefunden. 2,44 % sind als nicht-identifizierbare Partikel gekennzeichnet, welche keinen der drei anderen Partikeltypen zugeordnet werden können. Das Kopplungssystem wurde anstelle von FINCH auch mit dem Eiskeimzähler SPIN-TROPOS für Birkenpollen bei  $-25\text{ °C} \pm 0,2\text{ °C}$  und wasserübersättigten Bedingungen getestet. Auch für den Eiskeimzähler SPIN-TROPOS wurde während der Eisnukleation, im Vergleich zur Messung ohne vorherige Eisaktivierung und Gegenstromtrennung, ein höherer Anteil von mineralischen/metallischen Partikeln und von intern gemischten Partikeln mit mineralischen und biologischen Signalen nachgewiesen. Die Kontaminationen scheinen somit unabhängig vom benutzten Eiskeimzähler aufzutreten. Jedoch kann im Rahmen dieser Arbeit der Ursprung mineralischer bzw. metallischer Partikeltypen nicht abschließend geklärt werden.

Darüber hinaus wurde für beide Eiskeimmesstechniken eine niedrigere Trefferquote für Eisresiduen im Vergleich zu den unbehandelten Testpartikeln beobachtet. Es ist auszuschließen, dass eine bestimmte Menge an detektierten Kontaminationspartikeln die Hauptursache für die beobachtete Abnahme der Trefferquote ist. Ein möglicher Grund könnte hierfür die Veränderung der Partikelform durch den Eisnukleations- und den Verdampfungsprozess sein. Dennoch wurde durch die Erweiterung der Detektionseinheit mit der zeitverzögerten Ionenextraktion DIE eine deutliche Verbesserung der Trefferquote von INPs und eine damit verbundene verbesserte Trefferstatistik erzielt. Die DIE dient zur Steuerung des elektrischen Ionenextraktionsfeldes, indem mit einer Verzögerung im Nanosekundenbereich bezüglich der Laserbestrahlung eine gepulste Spannung angelegt wird. Im Idealfall wird das Ionenextraktionsfeld erst dann erzeugt, wenn die Partikel bereits vom Ablationslaserstrahl getroffen wurden (siehe weitere Details in Clemen et al., 2020).

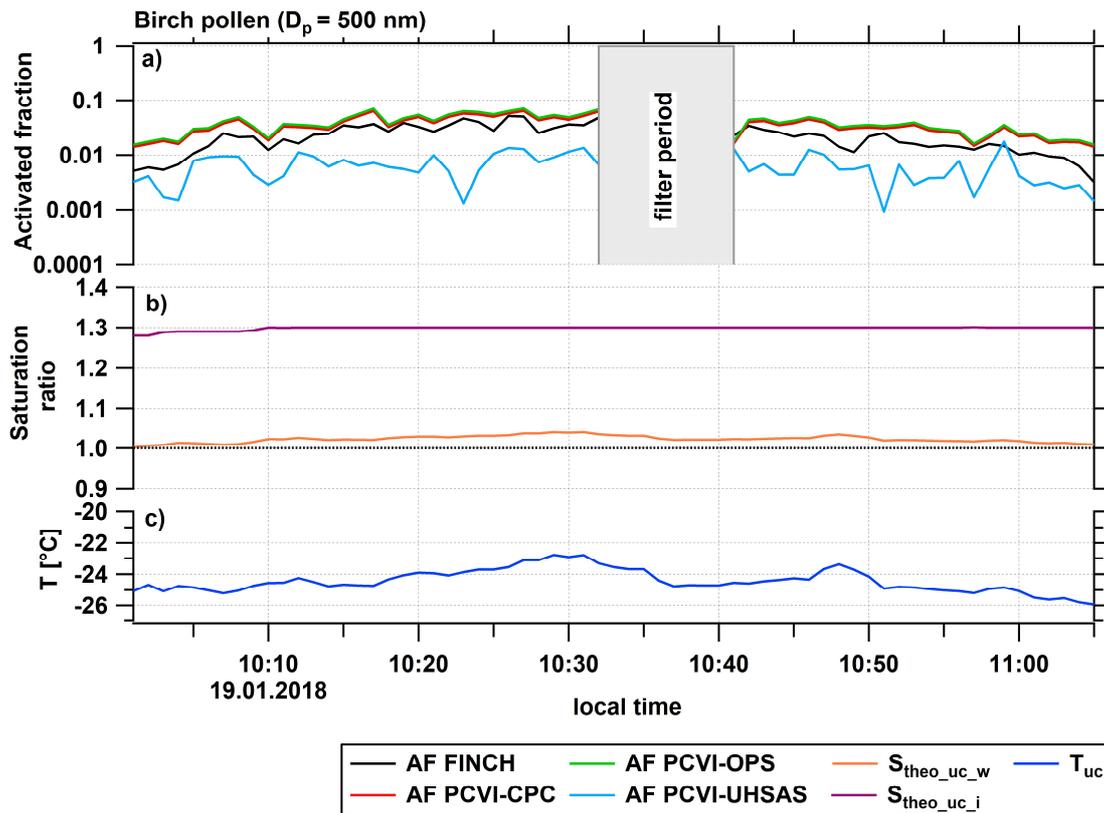


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf der aktivierten Fraktion gemessen durch den F-OPS und der aktivierten Fraktionen hinter dem PCVI gemessen durch den CPC, den OPS und das UHSAS in a), des theoretisch berechneten Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{\text{theo\_uc}}$  in Bezug auf Eis und auf Wasser in b), der oberen Kammertemperatur  $T_{\text{uc}}$  in c) während eines Experimentes mit 500 nm gröÙenselektierten Birkenpollen am 19.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS).

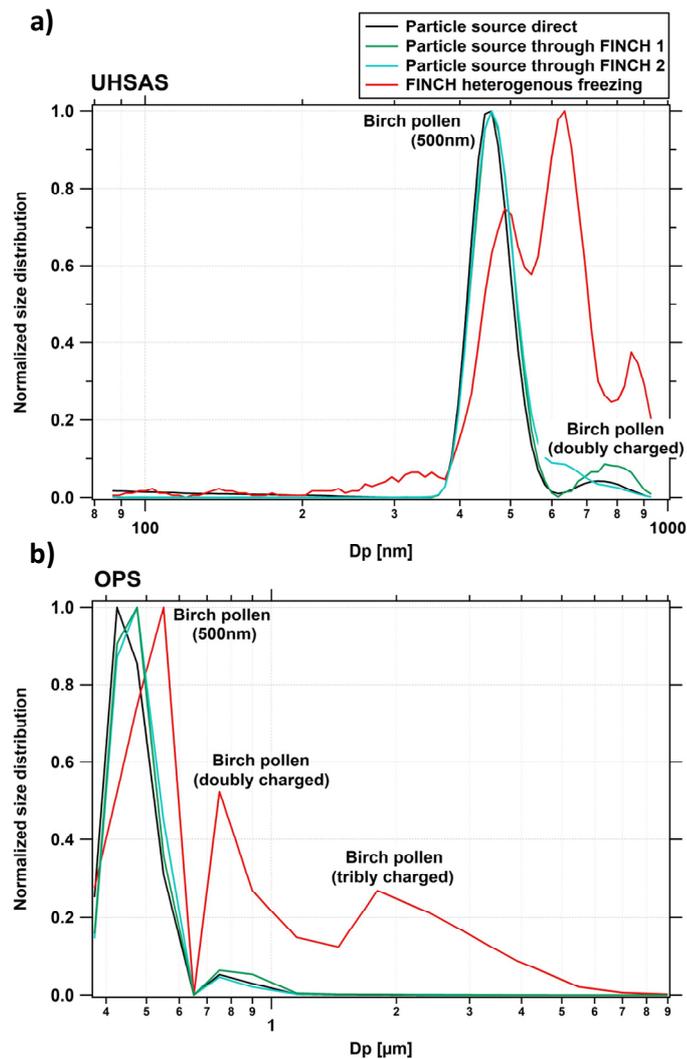


Abbildung 5.6: Normalisierte Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung (schwarze Linie), des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer (grüne und blaue Linie) und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und  $F_{CF}$  an; rote Linie) gemessen mit UHSAS in a) und OPS in b) während eines Experimentes mit gröÙenselektierten 500 nm Birkenpollen am 19.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS).

Experiment: Birch pollen, 500nm Size range [nm]	80 200	200 360	360 610	610 920	920 1000
Particle source direct	4%	1%	91%	5%	0%
Particle source through FINCH 1	0%	0%	91%	9%	0%
Particle source through FINCH 2	0%	0%	93%	7%	0%
FINCH heterogeneous freezing with F-OPS	2%	4%	49%	44%	1%

Tabelle 5.2: Statistische Daten zur Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung, des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und  $F_{CF}$  an) gemessen mit UHSAS und OPS während eines Experimentes mit gröÙenselektierten 500 nm Birkenpollen am 19.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS).

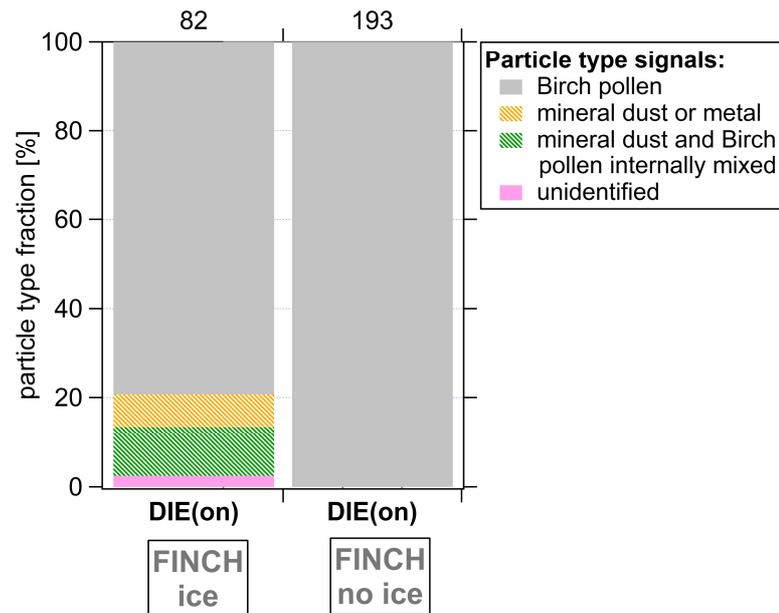


Abbildung 5.7: Relativen Anteile der auftretenden Partikeltypen bei der Verwendung von Birkenpollenproben unter verschiedenen Messeinstellungen: FINCH gekoppelt mit PCVI im Eisaktivierungsmodus (beschriftet mit „FINCH ice“): mit vorherigem Eisaktivierungs- und Trennungsprozess; FINCH gekoppelt mit PCVI ohne Eisaktivierungsmodus (beschriftet mit „FINCH no ice“): ohne vorherigem Eisaktivierungs- und Trennungsprozess, dennoch mit dem Partikelfluss durch FINCH und PCVI. Der Anteil der nicht identifizierten Partikel enthält alle Partikel, welche nicht den drei anderen Partikeltypen zugeordnet werden können. Die Anzahl der erzeugten Massenspektren ist für jedes Experiment oberhalb des Graphs angegeben. Angepasst nach Clemen et al. (2020).

### 5.2.3 Experiment 3: NaCl und Snomax<sup>®</sup>

Abschließend sind die Resultate der Experimente mit einer Mischung aus schlechten und guten INPs in Abbildung 5.8 dargestellt. Für das Gemisch wurden anhand von Größenselektion 300 nm NaCl-Partikel und 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikel generiert. Für die Anzahlgrößenverteilungen des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung, wie auch nach der FINCH-Kammer, zeigen die Aufzeichnungen von UHSAS und OPS zwei Peaks bei etwa 273 nm und 460 nm, welche eindeutig den 300 nm NaCl-Partikel und 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikeln zuzuordnen sind (siehe Abb.5.9). Die Analyse der Massenspektren der Partikelquelle mittels ALABAMA zeigt, dass der Gesamtanteil der Partikeltypen zu 93,83 % aus Snomax<sup>®</sup> und zu 5,87 % aus NaCl besteht. Ein sehr geringer Anteil der Partikelquelle < 0,5 % besteht aus mineralisch/metallischen Signalen, organischen Kohlenstoffsignalen, sowie aus internen Mischungen von mineralischem Staub und Snomax<sup>®</sup> („FINCH no ice“-Modus, siehe Abb. 5.10).

Während des Gefrierprozesses bei  $-24,18 \pm 1,04$  °C und einem berechneten Sättigungsverhältnisses  $S_{theo\_uc\_w}$  von  $1,03 \pm 0,001$  ( $S_{theo\_uc\_i} = 1,30 \pm 0,0003$ ) wurden die anschließend aufgelisteten aktivierten Fraktionen erzielt: AF-FINCH =  $0,013 \pm 0,005$ , AF-CPC =  $0,009 \pm 0,002$ , AF-OPS =  $0,015 \pm 0,009$  und AF-UHSAS =  $0,004 \pm 0,002$ . Die AF von FINCH liegt innerhalb des Wertebereiches der AF von CPC und OPS (siehe Abb.5.8).

Nach der Eisaktivierung und der Separierung ist ebenfalls analog zum Quellaerosol der Snomax<sup>®</sup>-Peak bei 500 nm vorzufinden. Allerdings macht dieser Peak nur 69 % der Gesamtanzahl der Residuen aus. Durch die heterogene Eisnukleation kommt es zu einer Anreicherung von Snomax<sup>®</sup>-Doppelladungen, die einen kleineren Peak bei etwa 750 nm bilden. Des Weiteren liegt bei der Größenverteilung der Residuen, wie erwartet, der ursprüngliche 300 nm NaCl-Peak nicht mehr vor. Zwar kann ein nicht zu vernachlässigter Anteil der Residuen von 23 %, der breit verteilt über einen Größenbereich von 80 nm bis 360 nm reicht, keinen Snomax<sup>®</sup>-INP zugeordnet werden. Jedoch ist auszuschließen, dass sich darunter reine NaCl-Partikel befinden, da in den erzeugten Massenspektren im „FINCH ice“-Modus absolut kein reines NaCl-Signal gefunden wurde (siehe Abb.5.9 und Abb.5.10). Nur knapp über die Hälfte der Residuen weisen ein Snomax<sup>®</sup>-Signal auf. Der Rest besteht aus mineralisch/metallischen Signalen (20,69 %), internen Mischungen aus mineralischen und Snomax<sup>®</sup>-Signalen (8,05 %), organischen Kohlenstoffverbindungen (2,30 %) und nicht-identifizierten Partikeltypen (13,79 %). Unter dem Anteil der nicht identifizierten Partikeltypen, welche nicht den fünf anderen Partikeltypen zugeteilt werden können, können sich möglicherweise auch einzelne Partikel, bestehend aus koagulierten NaCl und Snomax<sup>®</sup>, befinden (PM, Hans-Christian Clemen). Für diesen heterogenen Gefrierprozess wurden somit weder reine NaCl-Partikel durch den F-OPS als INP gezählt, noch haben unterkühlte NaCl-Lösungstropfen den Gegenstromfluss des PCVI überwunden.

Ergänzend dazu wurde die NaCl-Snomax<sup>®</sup>-Messung ein weiteres Mal bei vergleichbarer Gefriertemperatur von  $-23,39 \pm 0,97$  °C und Sättigungsverhältnis  $S_{theo\_uc\_w}$  von  $1,03 \pm 0,015$  ( $S_{theo\_uc\_i} = 1,29 \pm 0,009$ ) mit dem Kopplungssystem FINCH-PCVI-ALABAMA ohne F-OPS durchgeführt (siehe Abb. 5.6.2). Die Optik des Eiskeimzählers scheint keinen signifikanten Einfluss auf die Anzahlkonzentration und somit auf die aktivierte Fraktion gemessen hinter dem PCVI zu haben: AF-CPC =  $0,011 \pm 0,003$  AF-OPS =  $0,023 \pm 0,002$ ; AF-UHSAS =  $0,005 \pm 0,001$ . Bei diesem Messverlauf können aufgrund ihrer Größe nur 4 % der gemessenen Residuen nicht den aktivierten Snomax<sup>®</sup>-Partikeln zugeordnet werden. Die chemische Analyse dieser Residuen steht jedoch noch aus.

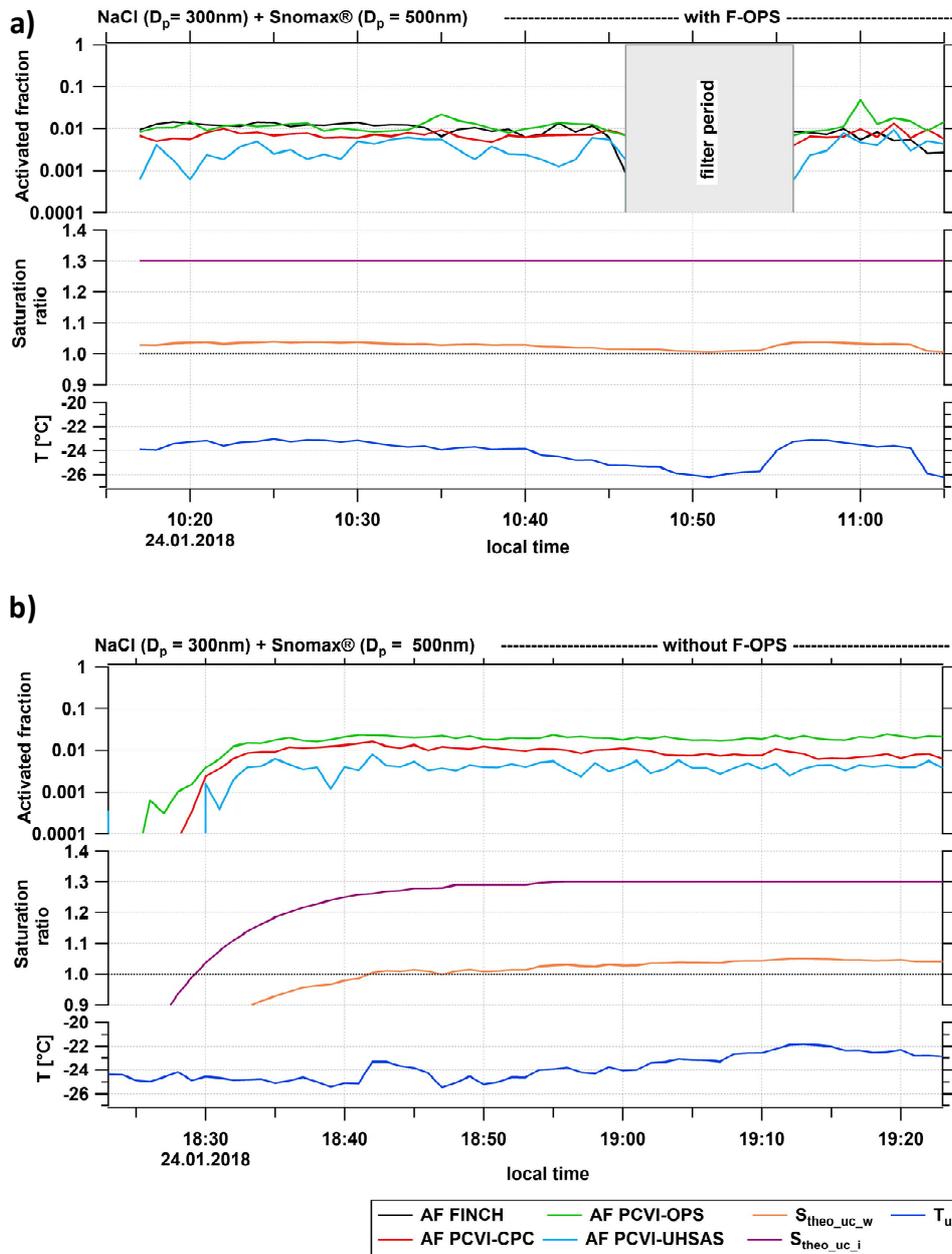


Abbildung 5.8: Zeitlicher Verlauf der aktivierten Fraktion gemessen durch den F-OPS und der aktivierten Fraktionen hinter dem PCVI gemessen durch den CPC, den OPS und das UHSAS in a), des theoretisch berechneten Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{\text{theo\_uc}}$  in Bezug auf Eis und auf Wasser in b), der oberen Kammertemperatur  $T_{\text{uc}}$  in c) mit 300 nm NaCl- und 500 nm Snomax®-Partikeln am 24.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS). In der oberen Abbildung (I) mit F-OPS und in der unteren Abbildung (II) ohne F-OPS im gekoppelten FINCH-PCVI System.

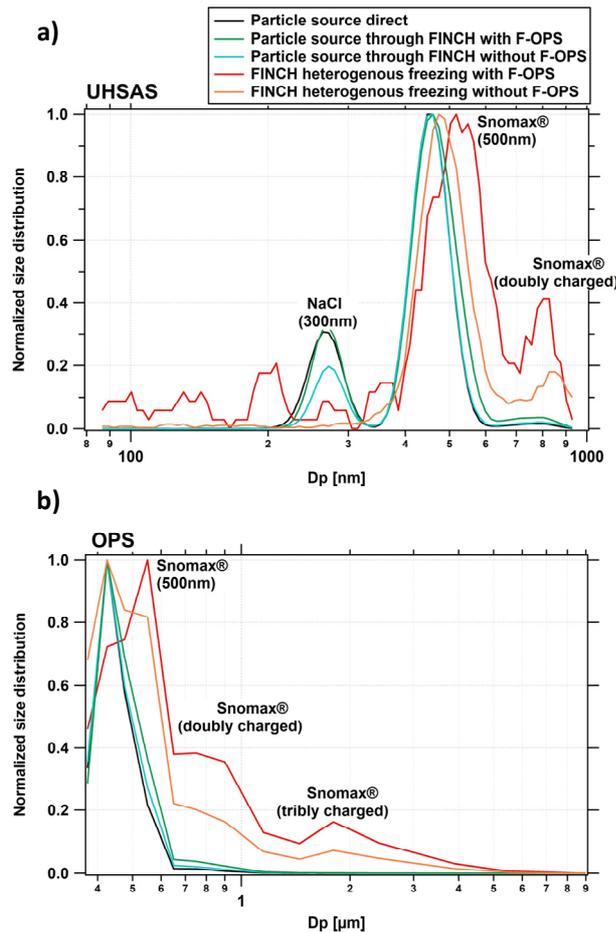


Abbildung 5.9: Normalisierte Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung (schwarze Linie), des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer (grüne und blaue Linie) und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und  $F_{CF}$  an; rote und orangene Linie) gemessen mit UHSAS in a) und OPS in b) während zweier Experimente mit 300 nm NaCl- und 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikeln am 24.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS)

Experiment: NaCl, 300nm + Snomax <sup>®</sup> , 500nm Size range [nm]	80	200	360	610	920
	200	360	610	920	1000
Particle source direct	0%	22%	77%	1%	0%
Particle source through FINCH 1	0%	19%	78%	3%	0%
Particle source through FINCH 2	0%	13%	84%	2%	0%
FINCH heterogeneous freezing with F-OPS	13%	9%	60%	19%	0%
FINCH heterogeneous freezing without F-OPS	2%	2%	80%	15%	1%

Tabelle 5.3: Statistische Daten zur Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung, des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und  $F_{CF}$  an; rote und orangene Linie) gemessen mit UHSAS und OPS während zweier Experimente mit 300 nm NaCl- und 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikeln am 24.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS).

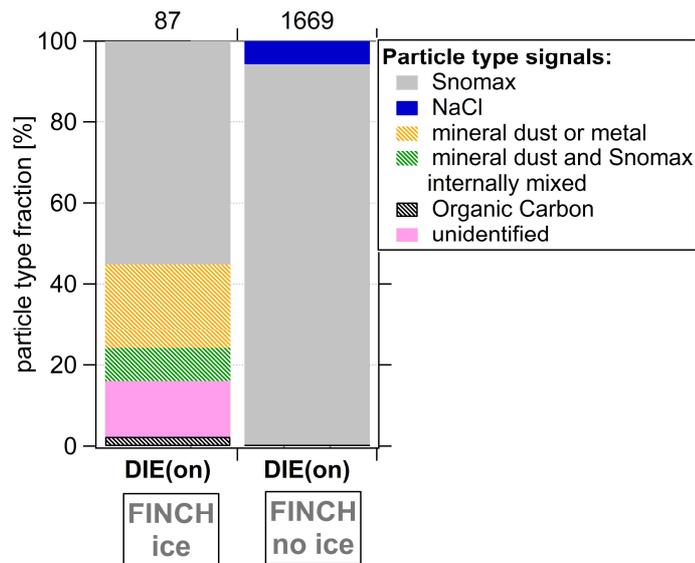


Abbildung 5.10: Relativen Anteile der auftretenden Partikeltypen bei der Verwendung einer NaCl-Snomax-Mischung unter verschiedenen Messeinstellungen: FINCH gekoppelt mit PCVI im Eisaktivierungsmodus (beschriftet mit „FINCH ice“): mit vorherigem Eisaktivierungs- und Trennungsprozess; FINCH gekoppelt mit PCVI ohne Eisaktivierungsmodus (beschriftet mit „FINCH no ice“): ohne vorherigem Eisaktivierungs- und Trennungsprozess, dennoch mit dem Partikelfluss durch FINCH und PCVI. Der Anteil der nicht identifizierten Partikel enthält alle Partikel, welche nicht den drei anderen Partikeltypen zugeordnet werden können. Die Anzahl der erzeugten Massenspektren ist für jedes Experiment oberhalb des Graphs angegeben (ALABAMA-Daten: Hans-Christian Clemen, MPI).

### 5.3 Fazit

Im Vergleich zu den Literaturwerten und den vorherigen Eisaktivierungsexperimenten mit FINCH deuten die gemessenen AF für alle Kopplungsexperimente darauf hin, dass das Sättigungsverhältnis in der FINCH-Kammer nur eisübersättigt und nicht, wie theoretisch berechnet, wasserübersättigt war.

Unabhängig von den verwendeten Testaerosolproben zeigen die durch FINCH und nach dem PCVI gemessenen AF insgesamt eine gute Übereinstimmung. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das Prinzip der Sammlung bzw. Trennung der INP von nicht-aktivierten Aerosolpartikeln und unterkühlten Tropfen durch den PCVI für eisübersättigte Bedingungen gut funktioniert. Trotz der verschiedenen Messparameter der einzelnen Messinstrumente konnten die Messungen mit dem gekoppelte FINCH-PCVI-ALABAMA System bei relativ konstanten Druck- und Flussverhältnissen durchgeführt werden. Durch die Wiederholung der Messexperimente unter gleichen Temperatur- und Sättigungsverhältnissen konnte die

Reproduzierbarkeit der AF bewiesen werden (siehe Abb. 5.8 NaCl-Snomax<sup>®</sup>- Experiment). Ungeachtet dessen, dass die Analysen der multi-Mini-Proben für die Kopplungsexperimente noch ausstehen, können schon quantitative Aussagen zur chemischen Zusammensetzung der Residuen getroffen werden. Die Auswertung der erzeugten Massenspektren von ALABAMA geben an, dass Kontamination weiterhin eine Rolle im Kopplungssystem spielen kann.

Für eine vollständige Verifizierung des gekoppelten Systems sollte insbesondere das NaCl-Snomax<sup>®</sup>-Gefrierexperiment nochmal unter wasserübersättigten Bedingungen, basierend auf der Feuchteregeung mit dem HYT-AWM-Sensor, im Labor durchgeführt werden. Somit könnte anhand der chemischen und mikrophysikalischen Charakterisierung der Residuen geklärt werden, ob die Trennung zwischen Eiskristallen und unterkühlten Lösungstropfen anhand der Größe auch bei höheren Feuchtebedingungen weiterhin einwandfrei funktioniert. Außerdem ist mit Blick auf zukünftige Außenluftmessungen und unter Voraussetzung niedriger Zahl an potentiellen INP in der Umgebungsluft zwingend erforderlich, dass der Ursprung der Sammelartefakte unter Laborbedingungen herausgefunden und ihr Anteil an der Gesamtanzahl der INP bzw. Eisresiduen bestimmt wird.

## 6 INP-Messungen auf dem Jungfrauoch unter Bedingungen der freien Troposphäre

Um das Verständnis der Eisbildung in der freien Troposphäre FT (von engl. free troposphere) weitervoranzutreiben, werden kontinuierliche Messungen von INP-Anzahlkonzentrationen benötigt. Ideale Messplattformen für FT-Sammlungen sind zu Forschungszwecken speziell umgerüstete Flugzeuge, wie zum Beispiel das Forschungsflugzeug HALO des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR). Meist finden diese Messungen in der freien oberen Troposphäre statt. Die aufwändigen Durchführungen solcher Kampagnen sowie speziellen Messverfahren sind sehr planungsintensiv und teuer. Des Weiteren sind in-situ Flugzeugmessungen generell räumlich und zeitlich sehr begrenzt, und stellen somit nur eine kurze Abbildung des Flugpfads dar. Wohingegen Bodenmessungen auf hochgelegenen Gebirgsstationen, wie beispielsweise dem Jungfrauoch (JFJ), als eine weniger aufwendigere Alternative dienen können.

Die hochalpine Forschungsstation Jungfrauoch (von engl. High Altitude Research Station Jungfrauoch) befindet sich auf einem exponierten Bergsattel zwischen den beiden Viertausendern Jungfrau (im Westen) und Mönch (im Osten) in den Berner Alpen in der Schweiz (3.580 m ü. NN, 46°32′53″N, 7° 59′2″E). Umgeben von Firmschnee und Felsgestein befindet sich das Jungfrauoch auf der Kantonsgrenze zwischen Bern und Wallis. Nach Nordwesten fällt das Gelände sehr steil zum Lauterbrunnental hin ab. Das JFJ bildet das obere Ende des Aletschgletschers und ist Teil des Schweizer UNESCO Weltnaturerbes Jungfrau-Aletsch. Im Südosten fällt das Gelände durch den Gletscher wesentlich flacher geneigt ab, als im Nordwesten.



Abbildung 6.1: Blick auf das Sphinx-Observatorium, das Stationsgebäude mit Restaurants und Geschäften (links) sowie auf das Jungfrau firn und den Aletschgletscher (rechts).



Im Winter liegt das JFJ bis zu 60 % der Zeit unter ungestörten FT-Bedingungen, während in den warmen Sommermonaten der Einfluss der freien Troposphäre nur noch bis zu 20 % der Zeit reicht (Herrmann et al., 2015; Bukowiecki et al., 2016). Besonders in der warmen Jahreszeit gelangt der Standort durch Föhn-Events, synoptische und thermisch induzierte vertikale Hebungsprozesse unter den Einfluss der planetaren Grenzschicht PBL (von engl. planetary boundary layer; (Baltensperger et al., 1997; Lugauer et al., 1998; Zellweger et al., 2003; Herrmann et al., 2015; Bukowiecki et al., 2016). Je nach Tages- und Jahreszeit kann sich die Forschungsstation in der PBL, welche quellennahe Aerosole mit sich trägt, oder gänzlich in der FT mit quellenfernen Aerosolteilchen befinden. Trotz der Abgelegenheit kann die Station in sehr geringem Maße von lokalen Emissionen, wie beispielsweise dem Tagestourismus auf der Aussichtsplattform des Observatoriums und den damit in Verbindung stehenden infrastrukturellen Arbeiten an der Station, ausgesetzt sein (Herrmann et al., 2015; Boose et al., 2016b; Bukowiecki et al., 2016). Laut Jahresmittelwert befindet sich das JFJ zu 40 % der Zeit innerhalb von Wolken (Baltensperger et al., 1998). Das JFJ bietet somit nicht nur die idealen Voraussetzungen an ein und demselben Standort Partikel verschiedenen Quellursprungs zu untersuchen, sondern ermöglicht auch die Interaktion zwischen Aerosol und Wolken und den anthropogenen Einfluss darauf zu erforschen.

Bereits im Jahr 1988 wurden die ersten Aerosolmessungen am JFJ durchgeführt (Baltensperger et al., 1997). Seit 1995 ist die Forschungseinrichtung eine Beobachtungsstation des Netzwerkes Global Atmosphere Watch (GAW; Collaud Coen et al., 2007). Zusätzlich ist sie Teil des Schweizer Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL) und Teil des automatisierten Monitoring-Netzwerkes der MeteoSchweiz (SwissMetNet). Neben der Aufzeichnung von meteorologischen Messgrößen werden optische Aerosoleigenschaften und atmosphärische Spurengase kontinuierlich gemessen (Baltensperger et al., 1997; Steinbacher et al., 2007; Appenzeller et al., 2008; Bukowiecki et al., 2016). Zur intensiven Studie der Wechselwirkungen von Aerosolpartikeln mit Wolken durch Tropfen- und Eiskristallbildung fanden seit dem Jahr 2000 schon eine Reihe von „Cloud and Aerosol Characterization Experiments“ (CLACE) statt (Herrmann et al., 2015; Boose et al., 2016b; Bukowiecki et al., 2016). Um die Sammlung von Messdaten in realen Mischphasenwolken, welche als Eingangs- und Validierungsparameter für Wolkenmikrophysik-Modelle dienen können, weiter fortzusetzen, wurde im Rahmen von INUIT in Kooperation mit dem Paul-Scherrer-Institut in der Schweiz (PSI) eine weitere großangelegte CLACE-Kampagne vom 22.01.2017 bis zum 21.02.2017 realisiert. Als Teil des Projektes wurden in diesem Zeitraum mit dem Eiskeimzähler FINCH in-situ Eiskeimmessungen durchgeführt.

Nachfolgend sind die weiteren Messinstrumente, welche an dieser Kampagne teilgenommen haben, aufgelistet:

- FRIDGE-STD (Frankfurt Ice Deposition Freezing Experiment, Schrod et al., 2016)
- FRIDGE-IMM (FRIDGE droplet freezing device, Danielczok, 2015; Hiranuma et al., 2015; Weber, 2019),
- HINC (Horizontal Ice Nucleation Chamber, Lacher et al., 2017; Lacher et al., 2018a; Lacher et al., 2021),
- PFPC (Portable Fine Particle Concentrator, Gute et al., 2019),
- Ice-CVI (Ice Counterflow Virtual Impactor, Mertes et al., 2007),
- Multi-MINI (Multi Micro Inertial Impactor)- ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope, Ebert et al., 2016; Eriksen Hammer et al., 2018),
- ALABAMA (Aircraft-based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer, Brands et al., 2011; Schmidt et al., 2017),
- C-ToF-AMS (Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, Drewnick et al., 2005; Schneider et al., 2017; Schulz et al., 2018),
- LAAPTOF (Laser Ablation Aerosol Particle Time-of-Flight Mass Spectrometer, Shen et al., 2018)
- und einem angepassten rotierenden Messsystem, bestehend aus einer Kombination von einem 3V-CPI (3 View-Cloud Particle Imager), einem CDP (Cloud Droplet Probe), einem 2DS (two-dimensional stereoscopic shadow imaging probe) und einem CIP (Cloud Particle Imager), welches gegen das mittlere Windfeld gerichtet ist und zur optischen Beobachtung der mikrophysikalischen Eigenschaften von Wolkentropfen und Eispartikeln dient (Lloyd et al., 2015).

## **6.1 Klimatische Verhältnisse und synoptische Rahmenbedingungen während der Messkampagne**

Die ersten kontinuierlichen meteorologischen Aufzeichnungen am Jungfraujoch begannen im Jahr 1925 und bis heute ist sie unverändert die höchste permanent bemannte Wetterstation in Europa (Willemse und Furger, 2016). Mehrmals täglich werden Informationen bezüglich Wolkentyp, Höhe der Wolken und Sichtweite an die Zentrale von MeteoSchweiz übermittelt. Seit 1981 ist die Station außerdem automatisiert und alle meteorologischen Instrumente sind Teil des SwissMetNet-Messnetzwerkes (Appenzeller et al., 2008). In Abbildung 6.2 ist der zeitliche Verlauf der wichtigsten meteorologischen Daten für die Messkampagne gezeigt. Der



Luftdruck auf Stationshöhe schwankte in einem Bereich zwischen 639,0 hPa und 665,8 hPa. Der Mittelwert des Luftdrucks betrug 652,60 hPa und weicht weniger als 1 % vom Klimanormwert für diesen Zeitraum ab. Die umgebende Lufttemperatur (2 m über Boden)  $T_{2m}$  blieb während des gesamten Messzeitraums unter 0 °C und bewegte sich in einem Bereich von -4,8 °C und -18,0 °C. Die gemittelte Lufttemperatur lag bei -11,8 °C und ist 1,4 °C höher als das langjährige klimatologische Mittel bezogen auf die Referenzperiode von 1981 bis 2010 für diese Jahreszeit.

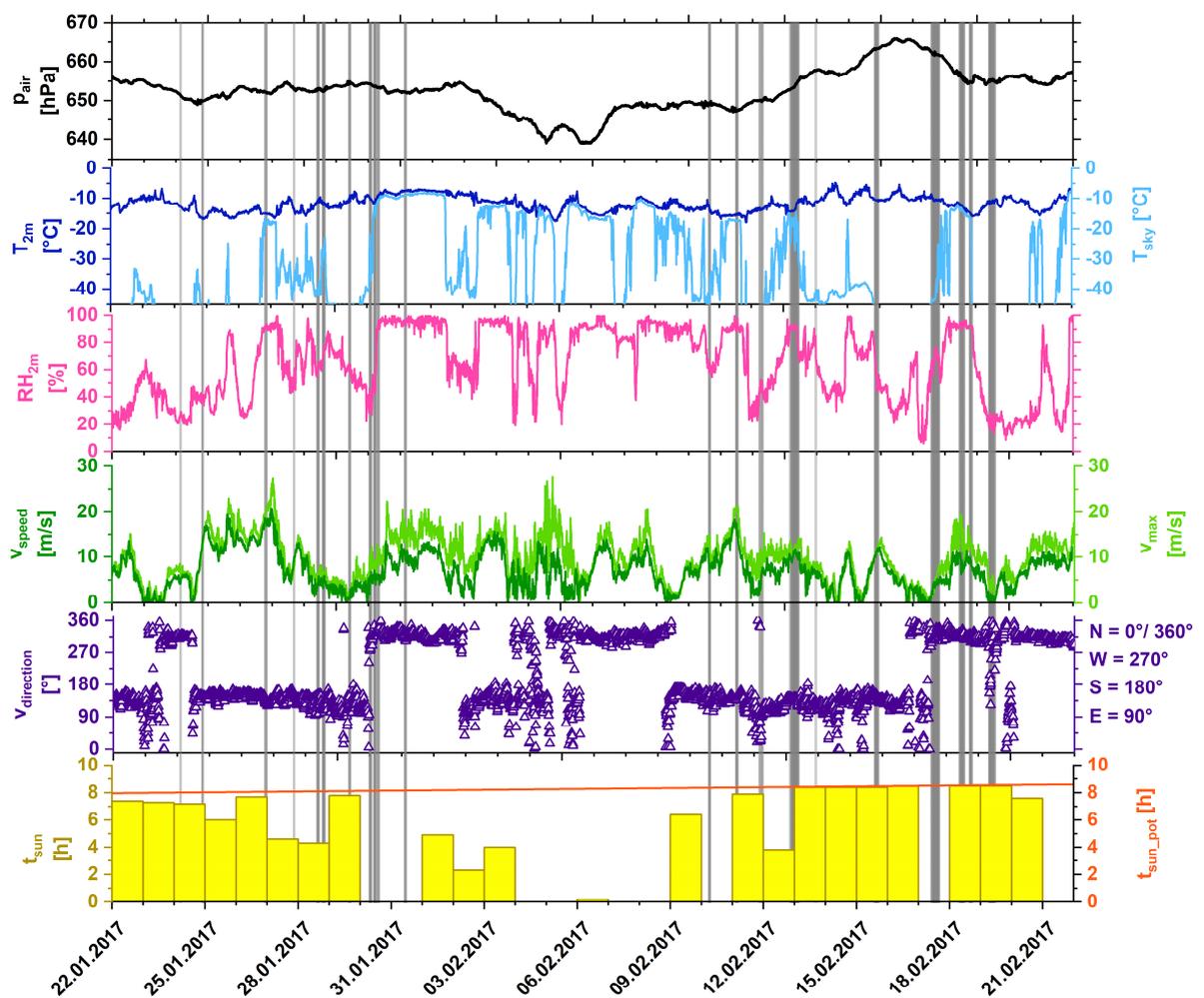


Abbildung 6.2: Synoptische Daten für den Messzeitraum vom 22.01.2017 bis zum 21.02.2017: a) Luftdruck auf Stationshöhe in hPa, b) Lufttemperatur 2 m über Boden und aus der langwelligen Einstrahlung hergeleitete „Sky-Temperatur“ (Herrmann et al., 2015) in °C, c) relative Luftfeuchtigkeit 2 m über Boden in %, d) 10-minütige mittlere Windgeschwindigkeit und jeweiliger Maximalwert der Windgeschwindigkeit in dem betrachteten Zeitraum von 10 Minuten in m/s, e) Windrichtung in ° und f) Tagessumme der Sonnenscheindauer und der absolut möglichen Sonnenscheindauer in Stunden (Daten: MeteoSchweiz). Grau schattierte Bereiche entsprechen den Zeiträumen der INP-Messungen.

Während der Kampagne wurde eine überdurchschnittliche Sonnenscheindauer mit einem Plus von etwa 25 % gegenüber dem langjährigen Klimamittel der beiden Wintermonate Januar und Februar verzeichnet. In Abbildung 6.2 ist die tägliche Sonnenscheindauer und zusätzlich zur Orientierung die absolut mögliche Tagessumme der Sonnenscheindauer, welche von der vorliegenden Orographie abhängt, dargestellt. Anhand der täglichen Tagessummen der Sonnenscheindauer lassen sich auch Aussagen treffen, an welchen Tagen das Sphinx-Observatorium in Wolken gehüllt war. Im Verlauf der Kampagne traten wolkenreiche und wolkenfreie Abschnitte auf. Zu Beginn der Kampagne war das JFJ von wolkenfreien und sonnenreichen Wetterphasen geprägt. Vom 30. Januar bis 08. Februar war die Messstation überwiegend in Wolken gehüllt. Daraufhin folgte wieder eine wolkenfreie Phase mit Ausnahme von drei einzelnen Messtagen (10., 17. und 21.02). Wie beispielsweise an den Messtagen 26.01. und 13.02. zu erkennen ist, können auch beide Bedingungen (innerhalb und außerhalb einer Wolke) im Laufe eines Tages vorhanden sein. Im Rahmen des GAW-Beobachtungsnetzwerkes standen jedoch keine routinemäßigen Messungen des Wassergehaltes zur Verfügung. Demzufolge wurde analog zur Studie von Lacher et al. (2021) zur genauen Verifizierung, ob die einzelnen INP-Messphasen innerhalb oder außerhalb von Wolken durchgeführt wurden, die sogenannte „Sky-Temperatur“ verwendet. Sie lässt sich nach Herrmann et al. (2015) mit Hilfe der am Standort gemessenen langwelligen Strahlung  $LW$  wie folgt bestimmen:

$$LW = \sigma_{LW} * T_{sky}^4 \quad (6.1),$$

wobei  $\sigma_{LW}$  die Stefan-Boltzmann-Konstante mit  $5,67 * 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$  ist. Die langwellige Strahlung stellt die Temperatur der umliegenden Wolken dar und nimmt eine ähnliche Temperatur wie die Umgebungsluft an. Ist die Differenz zwischen  $T_{sky}$  und  $T_{2m}$  sehr klein, ist anzunehmen, dass die Forschungsstation in Wolken gehüllt ist. Für den Fall von wolkenfreien Bedingungen ist  $T_{sky}$  wesentlich tiefer als die Umgebungstemperatur ( $> 6 \text{ K}$ ). Entsprechend der berechneten  $T_{sky}$  wurden mit FINCH INP-Messungen sowohl innerhalb als auch außerhalb der Wolken durchgeführt. Die INP-Messphasen innerhalb einer Wolke sind in Abbildung 6.9 entsprechend gekennzeichnet.

Für die Zeiträume, in denen das JFJ in Wolken lag, betrug die relative Luftfeuchtigkeit  $RH_{2m}$  bis zu 100 % (siehe Abb.6.2). Bei klaren Verhältnissen lag die  $RH_{2m}$  teilweise nur bei 5,7 %. Die relative Luftfeuchtigkeit zeigt zwar einen ähnlichen Verlauf wie  $T_{sky}$ , jedoch bietet sich die  $RH_{2m}$  nur bedingt als alternativer Wolkenparameter an. Insbesondere für Eiswolken, in denen die  $RH$  stark variieren und deutlich unter 100 % liegen kann, ist die Bestimmung nach  $RH_{2m}$  sehr unzuverlässig (Korolev und Isaac, 2006).



Wie in Abbildung 6.3 gezeigt, ist das JFJ bedingt durch die topographischen Gegebenheiten ausschließlich durch die zwei lokalen Anströmungsrichtungen Nordwest und Südost geprägt. Anhand der Windrose ist zu erkennen, dass während der Messkampagne der Wind meistens aus südöstlicher Richtung vom Aletschgletscher herkam, dort eine größere Variabilität bezüglich der Windrichtung möglich war und aus dieser Richtung die höheren Windgeschwindigkeiten verzeichnet wurden. Die gemessenen Windgeschwindigkeiten  $v_{speed}$  sind in Abbildung 6.2 als zehninütige Mittelwerte dargestellt und waren während der INUIT-CLACE Kampagne sehr variabel. Es gab windstille Zeitabschnitte, wie auch Phasen mit Windgeschwindigkeiten von bis zu 20,8 m/s (74,9 km/h). Die durchschnittliche Windgeschwindigkeit für den kompletten Messzeitraum betrug 7,1 m/s und entspricht dem Klimanormwert für diesen Zeitraum. Zusätzlich sind die Sekundenböen  $v_{max}$ , welche am Sphinx-Observatorium erfasst wurden, präsentiert. Diese Werte bilden die jeweiligen Maximalwerte der Windgeschwindigkeit in einem betrachteten Zeitraum von 10 min ab. Die schnellste Sekundenböe, welche während der Messkampagne gemessen wurde, erreichte eine Geschwindigkeit von 27,6 m/s.

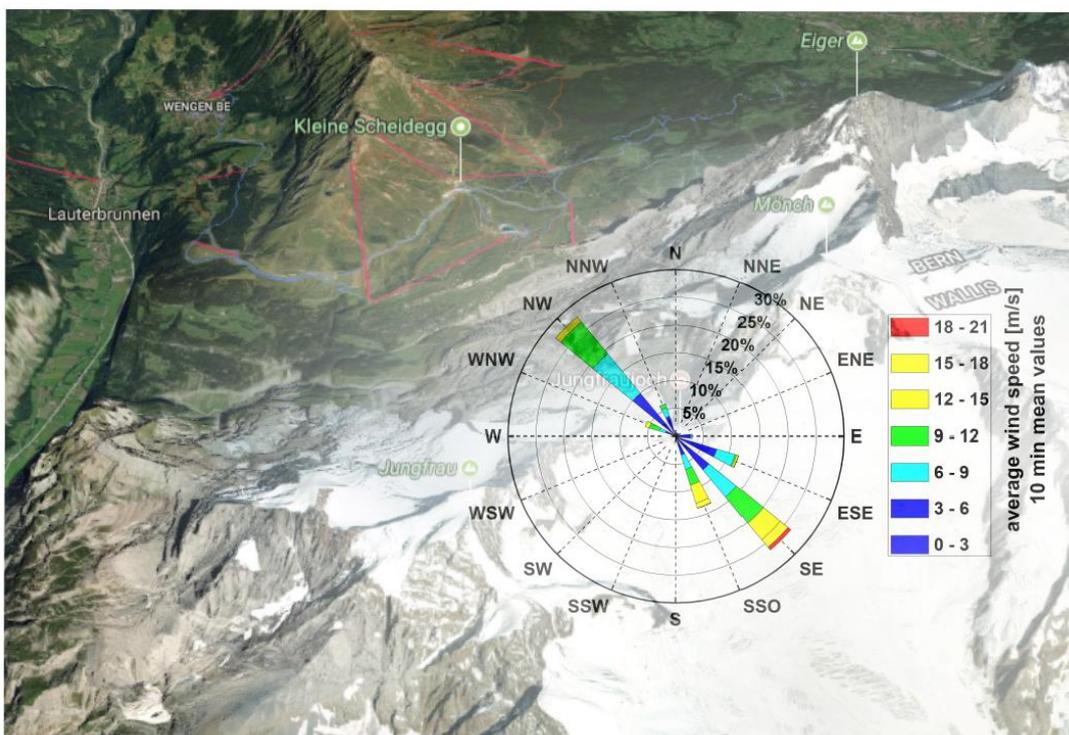


Abbildung 6.3: Lokale Windverhältnisse am Jungfraujoch für den Messzeitraum vom 22.01.2017 bis zum 21.02.2017. Die Karte stellt die Region rund um das Jungfraujoch dar und der Mittelpunkt der Windrose markiert den Standort der hochalpinen Forschungsstation. Gezeigt ist die Häufigkeitsverteilung der 10-minütigen mittleren Windgeschwindigkeiten in m/s (Farbskala) abhängig von der Windrichtung (Daten: MeteoSchweiz; Karte: Google Maps).

## 6.2 Identifizierung von freien troposphärischen Bedingungen an der Forschungsstation

Die Hochalpine Forschungsstation Jungfraujoch liegt im Winter aufgrund seiner Höhenlage die meiste Zeit in der unteren freien Troposphäre. Im Sommer wird sie dagegen überwiegend am frühen Nachmittag durch lokal thermisch induzierte Hangaufwinde von Injektionen an Luftpaketen aus der PBL geprägt (Henne et al., 2004; Henne et al., 2005; Collaud Coen et al., 2007). Diese Grenzschichtinjektionen beeinflussen die vertikale Verteilung von Aerosolpartikeln und Spurengasen durch natürliche und anthropogene bodennahe Emissionen aus dem Schweizer Mittelland und wirken sich somit auch auf die Aerosol- und Spurengaseigenschaften am JFJ aus (Collaud Coen et al., 2007; Ketterer et al., 2014). Da der Austausch von Luft zwischen PBL und FT nicht nur von der Jahreszeit abhängt, sondern auch von der Tageszeit und der synoptischen Wetterlage, können auch in den Wintermonaten sporadisch kurz auftretende Phasen, in denen PBL-Luftmassen zum Messstandort transportiert werden, nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die qualitative Beurteilung der Exposition des Standortes gegenüber der FT oder einem Grenzschichteinfluss kann anhand verschiedener Messindikatoren erfolgen: dem  $\text{NO}_y/\text{CO}$ -Verhältnis (Zellweger et al., 2003), der Radon ( $^{222}\text{Rn}$ )-Konzentration (Griffiths et al., 2014) und der Konzentration von Partikeln  $> 90 \text{ nm}$  (Herrmann et al., 2015). Für die vorliegende Arbeit wurde als Tracer die  $^{222}\text{Rn}$ -Konzentration verwendet, um mögliche Grenzschichtinjektionen zu identifizieren. In Abbildung 6.4 ist der zeitliche Verlauf der gemessenen  $\text{Rn}^{222}$ -Konzentration dargestellt. Sie beträgt im Mittel  $0,91 \pm 0,69 \text{ Bq m}^{-3}$ . Nach Analysen von Griffiths et al. (Griffiths et al., 2014) ist ab einem  $^{222}\text{Rn}$ -Grenzwert  $\geq 2 \text{ Bq m}^{-3}$  (grün gestrichelte Linie) anzunehmen, dass die Luft am Jungfraujoch durch die bodennahe Grenzschicht beeinflusst wird. Während der INUIT-CLACE Kampagne befand sich die Forschungsstation zu etwa 85 % unter FT-Bedingungen. Der  $^{222}\text{Rn}$ -Grenzwert wurde an insgesamt neun Tagen überschritten und zwei INP-Messphasen (10.02.2017 16:42 Uhr und 17:04 Uhr) des Eiskeimzählers FINCH sind diesbezüglich betroffen. In diesen Messphasen wurden wahrscheinlich auch Partikel aus der PBL gesammelt und auf ihre Eiskeimfähigkeit untersucht.

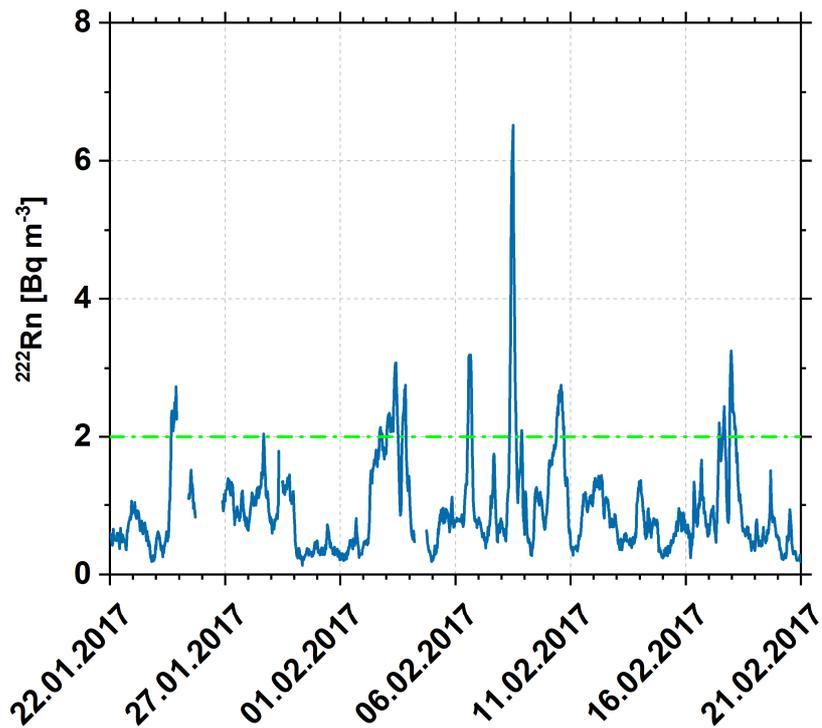


Abbildung 6.4: Zeitserie der gemessenen Radonkonzentration am Jungfraujoch. Grün gestrichelte Linie markiert nach Griffith et al. (2014) den Einfluss der bodennahen Grenzschicht am Jungfraujoch ab dem „ $^{222}\text{Rn}$ -Schwellenwert“  $\geq 2 \text{ Bq m}^{-3}$  (Radon-Daten: Franz Conen, Uni Basel; <http://www.radon.unibas.ch/>).

### 6.3 Experimenteller Messaufbau

Im Rahmen der INUIT-CLACE Kampagne wurde mit FINCH hinter zwei verschiedenen Einlasssystemen gemessen. Zu Beginn sammelte FINCH hinter dem beheizten GAW-Gesamtaerosoleinlass (von engl. total inlet; 25 °C), welches im Detail durch Weingartner et al. (1999) beschrieben wird. Mit diesem Einlass wurden interstitielle Aerosolpartikel, Wolkentropfen- und Eiskristallresiduen mit einem Durchmesser kleiner 40  $\mu\text{m}$  gesammelt. Hinter dem GAW-Gesamtaerosoleinlass wurde der Sammelfluss für FINCH und andere Aerosolmessgeräte aufgeteilt (siehe Abb. 6.5). Um eine zusätzliche Feuchtequelle aus der Umgebungsluft ausschließen zu können, wurden alle FINCH-Messungen hinter einem Diffusionstrockner ( $RH_w < 2\%$ ) durchgeführt. Zusätzlich ergaben Berechnungen mit dem „Particle Loss Calculator“ (von der Weiden et al., 2009), dass in der Sammelleitung vom GAW-Einlass zu FINCH 2,0 % der 1  $\mu\text{m}$  großen Partikel, 8 % der 2  $\mu\text{m}$  Partikel, und 43 % bis 93 % der 5 bis 10  $\mu\text{m}$  Partikel verloren gingen.

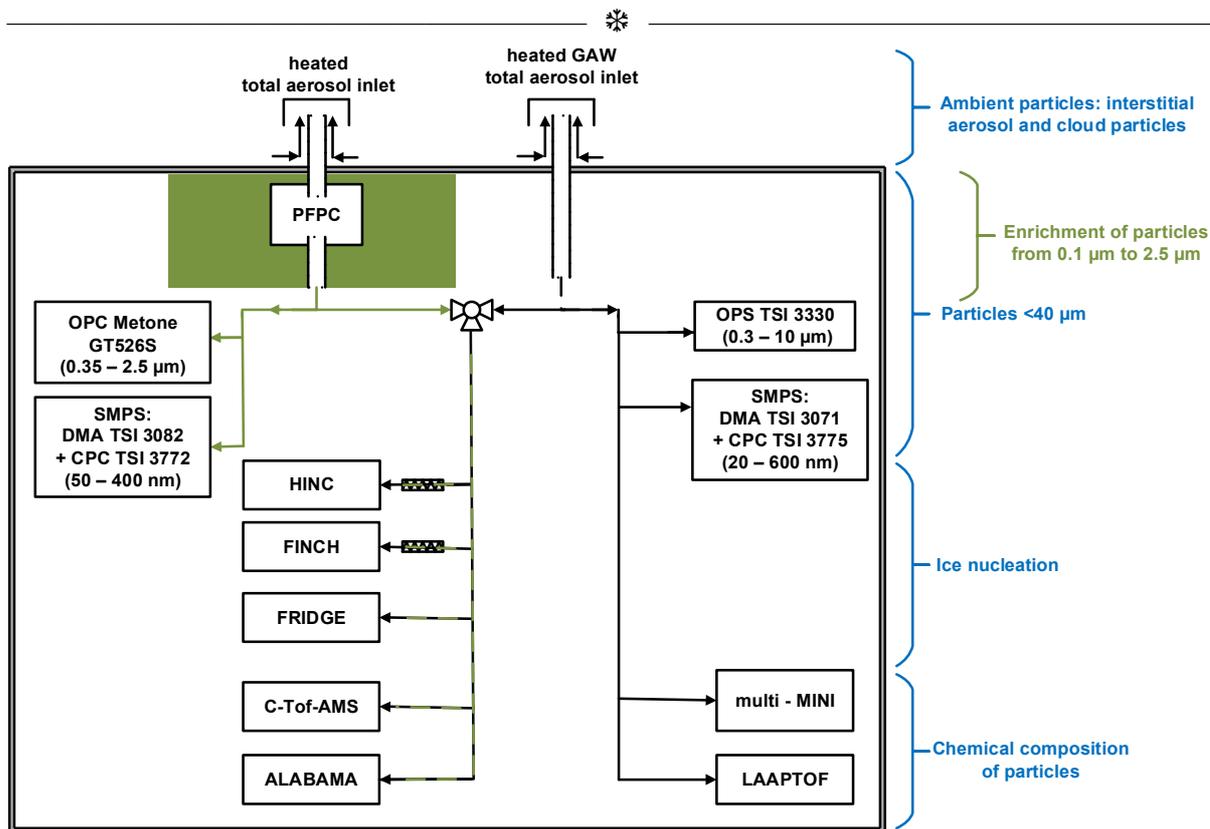


Abbildung 6.5: Schematischer Messaufbau an der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch während der INUIT/CLACE Kampagne im Winter 2017. Gezeigt sind die beiden beheizten Einlasssysteme, der GAW-Gesamtaerosoleinlass (Flussrichtung schwarze Linie) und der Gesamtaerosoleinlass in Kombination mit dem PFPC (Flussrichtung grüne Linie), an denen für atmosphärische Messungen verschiedene INP- und Partikel-Messinstrumente nachgeschaltet sind. Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu.

Es wurde kein zusätzlicher Impaktor innerhalb der Sammelleitung zu FINCH installiert, um Partikel größer  $2,6 \mu\text{m}$  zu entfernen. Folglich kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein gewisser Anteil von Partikeln  $> 2,6 \mu\text{m}$  fälschlicherweise als Eiskristalle gezählt wurde. Am GAW-Gesamtaerosoleinlass wurden zwei Hintergrundmessungen von jeweils neun Stunden durchgeführt, um das atmosphärische Aerosol an der Messstation mit dem F-OPS zu beproben (siehe Abb. 6.6). Es ergab sich daraus für Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  ein mittlerer Hintergrund von  $0,10 \text{ Partikel L}^{-1}$ . Während diesen Messungen herrschten in der FINCH-Kammer zimmerwarme Temperaturen und ungesättigte Bedingungen bezüglich Wasser ( $Q_M = 0$ ). Aufgrund von experimentellen Limitationen konnten neben den INP-Messphasen keine weiteren Hintergrundmessungen mit FINCH durchgeführt werden. Da diese zwei Hintergrundmessungen nicht für den gesamten Kampagnenzeitraum repräsentativ sind und die Anzahlgrößenverteilungen aller Messtage abbilden, wurde als Ergebnis einer groben Abschätzung der Hintergrundwert mit einem Faktor 5 multipliziert. Der nun folgende mittlere



Hintergrund von  $0,5 \text{ Partikel L}^{-1}$  für Partikel  $> 2,6 \mu\text{m}$  wurde vom Wert der INP-Konzentrationen, welche mit dem F-OPS gemessen wurden, abgezogen. Die dadurch resultierenden Abweichungen liegen im Durchschnitt für INP-Konzentrationen inklusive LOD bei 19 % und für INP-Konzentrationen  $> \text{LOD}$  bei circa 11 %.

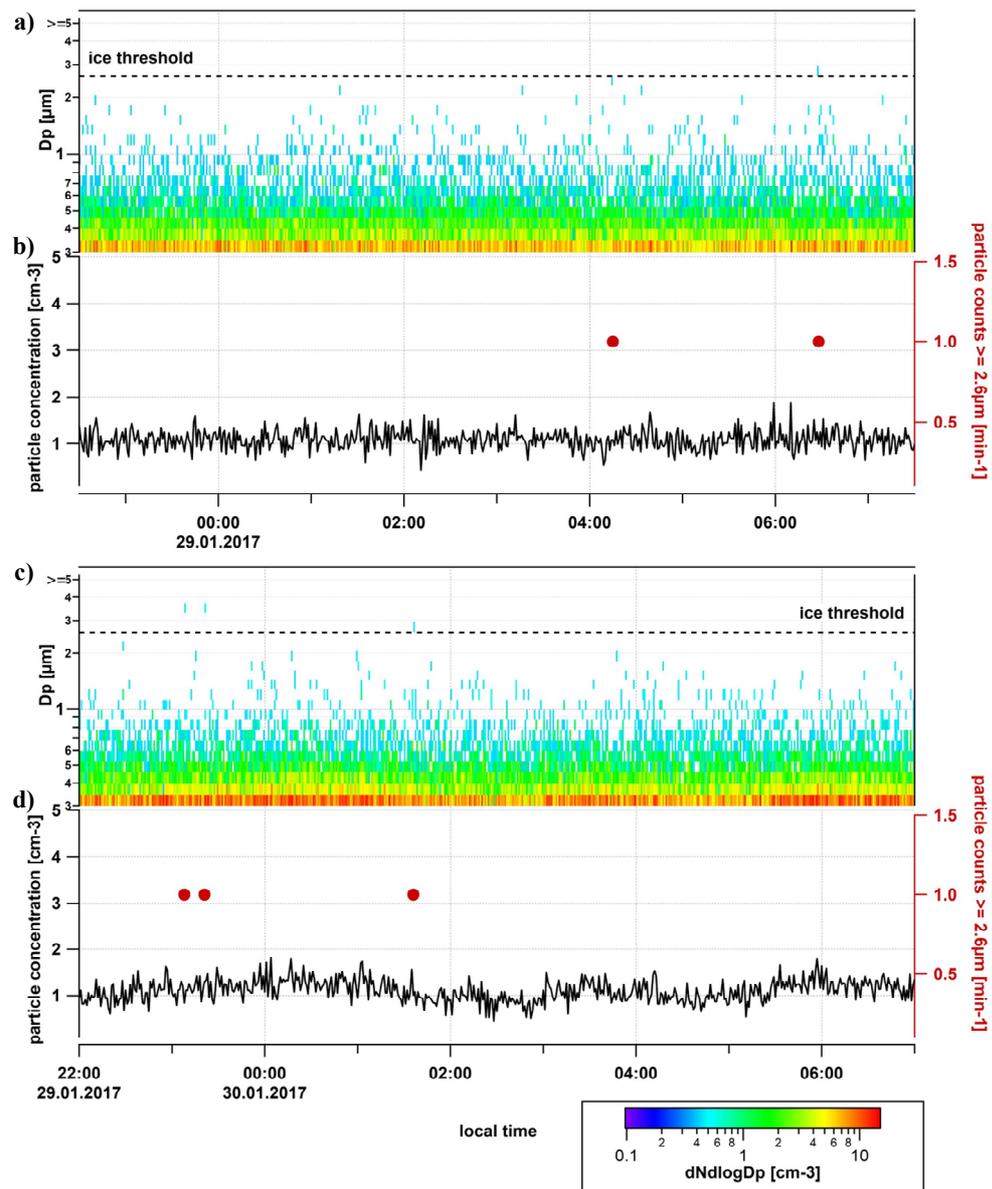


Abbildung 6.6: Hintergrundmessung des atmosphärischen Aerosols am GAW-Gesamtaerosoleinlass durch den F-OPS bei ungekühlten und ungesättigten Bedingungen in der FINCH-Kammer vom 28.01.2017 22:30 Uhr bis 29.01.2017 07:30 Uhr und vom 29.01.2017 22:00 Uhr bis 30.01.2017 07:00 Uhr. In a) und c) die Anzahlgrößenverteilung in logarithmischer Darstellung, b) und d) die Gesamtpartikelanzahlkonzentration  $\geq 300 \text{ nm}$  in  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie) sowie die Partikelzahl mit einem  $D_p \geq 2,6 \mu\text{m}$  (dunkelrote Punkte).

Am JFJ sind die atmosphärischen Aerosolgesamtkonzentrationen besonders unter dem Einfluss der FT sehr gering (siehe Abb. 6.8; Herrmann et al., 2015), aufgrund dessen haben online Eismesstechniken ihre Schwierigkeiten die dort umgebenen INP-Konzentrationen, welche oftmals bei  $< 1 \text{ L}^{-1}$  und im Bereich des LOD des jeweiligen Instrumentes liegen, zu erfassen (Boose et al., 2016b; DeMott et al., 2016; Cziczo et al., 2017; Lacher et al., 2017, siehe Kap. 2.3.2). Um das Signal-Rausch-Verhältnis im Eiskeimzähler anzuheben, wurde FINCH vom 16.02. bis 20.02. einem mobilen zweistufigen Aerosolpartikelkonzentrator PFPC der Universität von Toronto (von engl. Portable Fine Particle Concentrator; Gute et al., 2019) nachgeschaltet. Der PFPC wurde mit einem weiteren beheizten Aerosoleinlass, identisch zum GAW-Aerosoleinlass, betrieben. Basierend auf der virtuellen Impaktionsmethode nach Sioutas et al. (1995) reichert der PFPC atmosphärisches Aerosol in einem Partikelgrößenbereich von  $0,1 \mu\text{m}$  bis  $2,5 \mu\text{m}$  an. Die Charakterisierung der aktuellen Geräteversion von Gute et al. (2019) zeigte, dass der Anreicherungsfaktor für Aerosolpartikel  $EF_{aero}$  für die horizontale Konfiguration des PFPC auf einer Höhe von  $3.580 \text{ m ü. NN}$  für große Partikel mit einem Durchmesser von  $0,4 \mu\text{m}$  bis  $2,5 \mu\text{m}$  bei  $18 \pm 2$  lag. Zur Bestimmung des Anreicherungsfaktors für eisnukleierende Partikel  $EF_{INP}$  wurden über den gesamten Kampagnenzeitraum INP-Messungen bei gleichen Gefrierbedingungen ( $T = -31^\circ\text{C}$ ;  $RH_w = 104 \%$ ) mit der CFDC HINC im periodischen Wechsel stromabwärts des PFPC und des GAW-Gesamteinlasses durchgeführt. Aus dem Verhältnis der gemessenen INP-Konzentrationen hinter dem PFPC und hinter dem GAW-Einlass ergibt sich dann der  $EF_{INP}$ :

$$EF_{INP} = \frac{INP_{PFPC}}{INP_{GAW-Total}} \quad (6.1)$$

Der durch HINC gemessene  $EF_{INP}$  reicht von 1 bis 23 und ist repräsentativ für die verschiedenen am JFJ ankommenden Luftmassen. Auf Basis dieser Messdaten wurde von Lacher et al. (2018a) eine Korrelation zwischen  $EF_{INP}$  und der Aerosolpartikelkonzentration mit  $D_p > 0,5 \mu\text{m}$  festgestellt. Liegt die Partikelkonzentration für  $D_p > 0,5 \mu\text{m}$  oberhalb des Schwellenwertes von  $0,1 \text{ cm}^{-3}$  wird für die Umrechnung von angereicherten INP-Konzentrationen hinter dem PFPC mit HINC auf atmosphärische INP-Konzentrationen in der Umgebung ein  $EF_{INP}$  von 17 angewandt. Unterhalb des Schwellenwertes von  $0,1 \text{ cm}^{-3}$  wird ein  $EF_{INP}$  von 4 angesetzt. Mit FINCH wurde nur jeweils einmal am 16.02. und 19.02. während den INP-Messungen zwischen PFPC und GAW-Gesamteinlass gewechselt. Die daraus hervorgehenden  $EF_{INP}$  liegen bei 22 und 8. Angepasst nach Lacher et al. (2018a) sind in Abbildung 6.7 die ermittelten  $EF_{INP}$ -Daten von HINC und FINCH in Abhängigkeit der Partikelkonzentration mit  $D_p < 0,5 \mu\text{m}$  dargestellt. Die FINCH-Daten zeigen ein ähnliches



Verhalten wie die Daten von HINC. Zusätzlich ergaben die Parallelmessungen von FINCH und HINC hinter dem PFPC bei ähnlichen Analysebedingungen eine gute Übereinstimmung in den gemessenen INP-Konzentrationen (siehe Kap. 6.7). Aufgrund dieser Erkenntnisse erfolgt die Umrechnung von angereicherten INP-Konzentrationen auf atmosphärische INP-Konzentrationen von FINCH nach dem Ansatz von Lacher et al. (2018a). Die gemessenen INP-Konzentrationen hinter dem PFPC sind im Kapitel 6.6 gesondert gekennzeichnet (siehe Abb. 6.10).

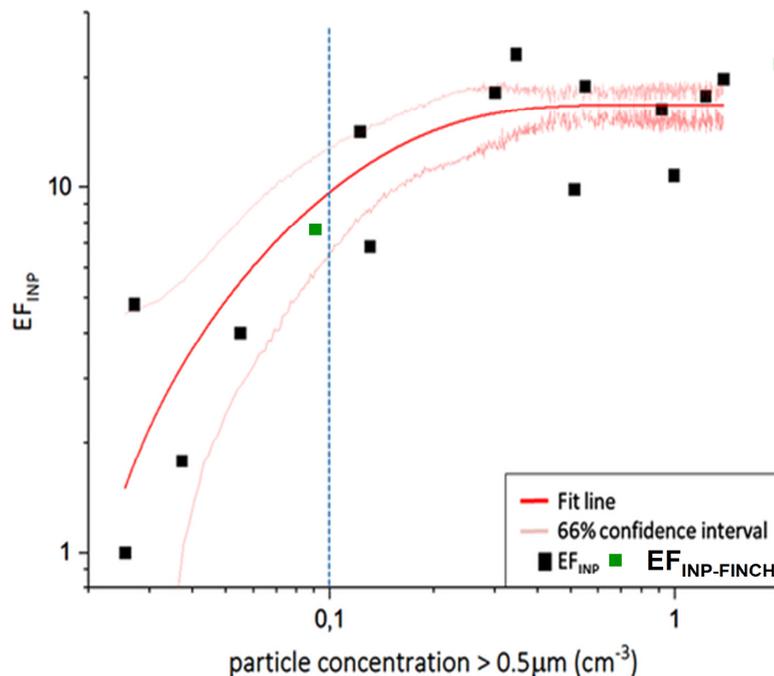


Abbildung 6.7:  $EF_{INP}$  als Funktion der Partikelkonzentration mit  $D_p < 0,5\mu\text{m}$ . Schwarze Datenpunkte stellen  $EF_{INP}$  dar, welche sich je auf eine INP-Sammelphase mit HINC über 40 Minuten (20-Minuten jeweils am Gesamtaerosoleinlass und am PFPC-Einlass) beziehen. Blau gestrichelte Linie kennzeichnet den Grenzwert ( $0,1\text{ cm}^{-3}$  für eine Partikelkonzentration mit  $D_p < 0,5\mu\text{m}$ ), der zur Herleitung der betreffenden  $EF_{INP}$  verwendet wird. Rote Linie stellt den logarithmischen Fit zu den HINC-Daten dar und hellrote Linien das entsprechende  $1\sigma$ -Konfidenzintervall. Grüne Datenpunkte zeigen die ermittelten  $EF_{INP}$  mit FINCH. Angepasst nach Lacher et al. (2018a).

## 6.4 Aerosolpartikelkonzentration und Größenspektrum

Die Aerosolgrößenverteilung wurde hinter dem GAW-Gesamtaerosoleinlass mit einem SMPS-Spektrometer (von engl. Scanning Mobility Particle Sizer), bestehend aus einem DMA TSI 3071 und einem CPC TSI 3775, von 20 nm bis 600 nm mit einer zeitlichen Auflösung von

sechs Minuten aufgezeichnet. Zusätzlich wurden größere Partikel in einem Größenbereich von  $0,3\ \mu\text{m}$  bis  $10\ \mu\text{m}$  mit einem optischen Partikelzähler OPS TSI 3330 erfasst. Für eine zusammenfassende Betrachtung der atmosphärischen Gesamtpartikelanzahl und des Größenspektrums der Aerosolpartikel wurden die SMPS-Daten ( $20\ \text{nm} - 0,3\ \mu\text{m}$ ) und die OPS-Daten ( $0,3\ \mu\text{m} - 10\ \mu\text{m}$ ) miteinander verknüpft (siehe Abb. 6.8). Die Datenlücken beim SMPS vom 06. Februar 23:05 Uhr bis zum 07. Februar 14:29 Uhr und beim OPS vom 27. Januar 11:53 Uhr bis zum 29. Januar 14:29 Uhr kamen infolge von Geräteausfällen zustande. Während der Kampagne wurde eine mittlere atmosphärische Gesamthintergrundkonzentration von etwa  $237\ \text{cm}^{-3}$  am JFJ gemessen. Zu Beginn der Kampagne lag der Tagesmittelwert der Gesamtpartikelkonzentration bei über  $1.113\ \text{cm}^{-3}$ , wobei sich nahezu alle Partikel in der Aitken- ( $> 5\ \text{nm} - 0,05\ \mu\text{m}$ ) und Akkumulationsmode ( $> 0,05 - 0,5\ \mu\text{m}$ ) befanden. Danach nahm vom 23.01. bis 24.01. die Konzentration der Partikel  $< 0,1\ \mu\text{m}$  deutlich ab, während die Anzahl der Coarse-Mode Partikel ( $> 0,5\ \mu\text{m} - 5\ \mu\text{m}$ ; hellgraue Linie) hingegen zunimmt und ihre mittlere Konzentration von  $0,1\ \text{cm}^{-3}$  auf bis zu  $1\ \text{cm}^{-3}$  ansteigt. Anschließend nahm die Partikelkonzentration  $> 0,5\ \mu\text{m}$ , wie auch die Partikel der Akkumulationsmode, innerhalb der nächsten acht Tage wieder langsam kontinuierlich ab und erreichte zum 1. Februar ein Minimum von nur  $0,01\ \text{cm}^{-3}$ . Darüber hinaus wurde nur noch eine sehr geringe Gesamtkonzentration aller Aerosolpartikel von ungefähr  $16\ \text{cm}^{-3}$  gemessen. In der darauffolgenden Woche stieg die Anzahl der Coarse-Mode Partikel während der Messkampagne langsam stetig auf ein etwas höheres Niveau an, wobei sie am 15. Februar ein Maximum von  $1,92\ \text{cm}^{-3}$  erreichte. Zum Ende der Kampagne (ab dem 17.02.) sinkt die Anzahl der Coarse-Mode Partikel wieder deutlich ab.

Für die zwei erhöhten Phasen von Coarse-Mode Partikeln (vom 23.01. bis 24.01. und vom 12.02. bis 17.02.) sind Luftmassenadvektionen von Mineralstaubpartikeln aus Nordafrika verantwortlich, welche durch die berechneten FLEXPART-Rückwärtstrajektorien (siehe Kap. 6.5) und die chemische Analyse der Aerosolpartikel mittels ALABAMA und LAAPTOF (siehe Kap. 6.7) nachgewiesen wurden. Anhand dieser Informationen konnten die Messperioden in Staub-beeinflusste (dust) und Staub-unbeeinflusste (no dust) Intervalle unterteilt werden. Saharastaubevents (von engl. Saharan Dust Events, SDE) sind am Jungfraujoch keine Seltenheit und dem klimatologischen Mittel entsprechend werden dort zwischen 10 und 50 Saharastaubeignisse jährlich registriert (siehe Collaud Coen et al., 2007; Chou et al., 2011; Conen et al., 2015; MeteoSchweiz, 2021).

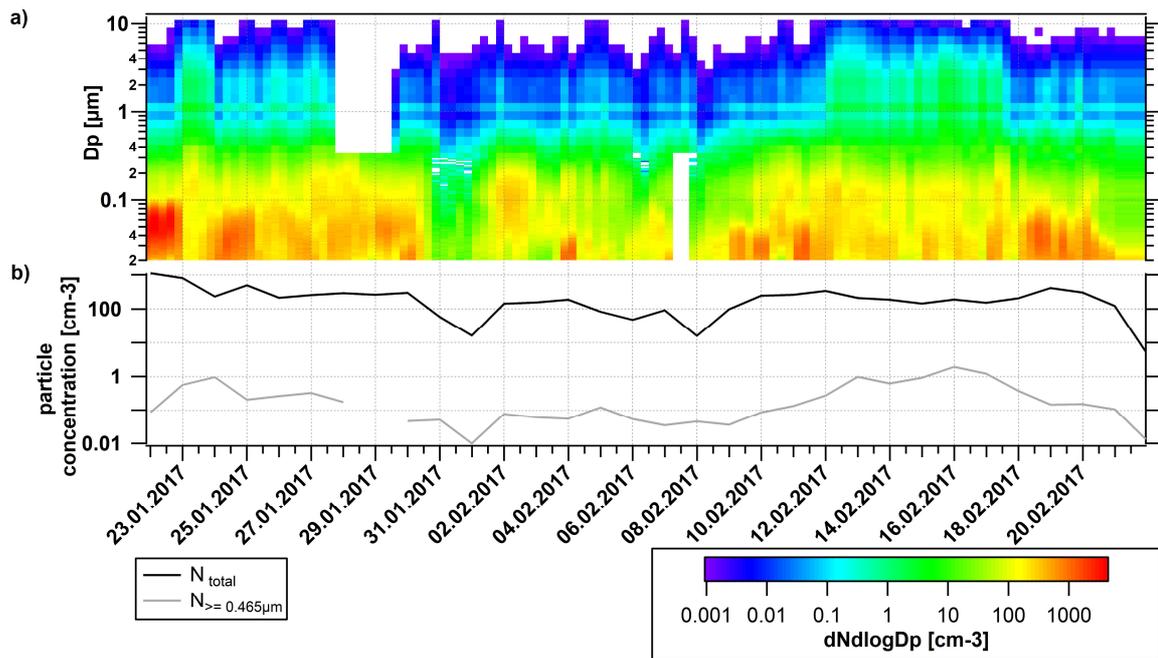


Abbildung 6.8: a) Anzahlgrößenverteilung in logarithmischer Darstellung, b) Tagesmittelwerte der Gesamtpartikelanzahlkonzentration für den Größenbereich von 20 nm bis 10 µm (schwarze Linie) und Tagesmittelwerte der Anzahlkonzentration für Partikel  $\geq 0,465 \mu\text{m}$  in  $\text{cm}^{-3}$  (graue Linie) am Jungfraujoch für den Messzeitraum vom 22. Januar bis zum 21. Februar 2017 (Daten: Martin Bukowiecki, PSI).

## 6.5 Luftmassenherkunftsanalyse mittels FLEXPART

Um Hinweise auf die potentiellen Quellgebiete der herangeführten Luftmassen am JFJ zu erhalten, wurden für den Zeitraum vom 22.01. bis 21.02.2017 mit Hilfe des Lagrange'schen Partikeldispersionsmodells FLEXPART (von engl. FLEXible PARTicle Dispersion Model; Stohl et al., 2005; Pissò et al., 2019) Quellsensitivitäten für 3-stündige Intervalle für die Messungen am Jungfraujoch berechnet. Diese Quellsensitivitäten, auch Quell-Rezeptor-Beziehungen genannt, geben an wie sensitiv eine Messung am Startpunkt (Rezeptor) gegenüber einer Emission an einem beliebigen Punkt (Quelle) im Modellgebiet ist. Dazu wurden am Messstandort Jungfraujoch für jedes Intervall 50.000 Modell-Partikel freigesetzt und für 10 Tage ihr Transport in der Atmosphäre im Modell rückwärts verfolgt. Für diese statistische Untersuchungen wurden die Windfelder des Modells des Europäischen Zentrums für mittelfristige Wettervorhersage (ECMWF, von engl. European Center for Medium -Range Weather Forecast System wind fields) mit einer horizontalen globalen Auflösung von  $1^\circ \times 1^\circ$  und  $0,2^\circ \times 0,2^\circ$  für die alpine Region verwendet. Die resultierenden Emissionssensitivitäten wurden über die untersten 100 m der Atmosphäre integriert und sind proportional zu den

Aufenthaltszeiten der Partikel über einer Flächeneinheit. Die FLEXPART-Modellierung wurden von Stephan Henne (Empa, Schweiz) durchgeführt. In Abbildung 6.9 sind für den gesamten Kampagnenzeitraum die relativen Anteile der Aufenthaltszeiten von Luftmassen nach verschiedenen Herkunftsregionen aufgeschlüsselt dargestellt. Je höher dieser Anteil der Aufenthaltsdauer ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Luftmasse von diesem Gebiet beeinflusst wurde.

Die Analyse der Luftmassenherkunft zeigt, dass die ankommenden Luftmassen vom 22.01. bis zum 30.01.2017 überwiegend durch Südeuropa, das Mittelmeer und Nordafrika beeinflusst wurden. Besonders der 23.01. war mit hohen relativen Beiträgen von 60 bis über 70 % stark durch den Einfluss aus Nordafrika geprägt. Das kurzzeitige SDE konnte am Messort durch eine Erhöhung in der Coarse-Mode Partikelanzahlkonzentration beobachtet werden (siehe Abb. 6.8). Laut den FLEXPART-Berechnungen kam es dann am 30.01.2017 zu einem Luftmassenwechsel und in den darauffolgenden zwei Wochen (30.01.-10.02) hatten die am JFJ ankommenden Luftmassen einen hohen Anteil von Aufenthaltsdauern über dem Nordatlantik und überquerten Westeuropa. Dieser Luftmassenwechsel machte sich durch die deutliche Reduzierung der Gesamtpartikelkonzentration vom 30.01. auf den 31.01.2017 um etwa den Faktor 5 bemerkbar (siehe Abb. 6.8). Dies entspricht im Allgemeinen der Erwartung, dass eine Luftmasse kontinentaler Herkunft mit einer höheren Partikelanzahl angereichert ist, als eine Luftmasse marinen Ursprungs. Ab dem 10. Februar änderte sich die Anströmung von nordwestlich-westlicher Richtung auf südliche Richtung. Vom 12.02. bis 17.02.2017 kamen die Luftmassen hauptsächlich aus dem Süden und waren potentiell mit Mineralstaubpartikeln aus der Sahara angereichert. Vom 17.02. auf den 18.02. bewirkte ein erneuter Luftmassenwechsel das Ende des zweiten SDE und bis zum Ende der Kampagne wurde der Standort JFJ durch Luftmassen vom Nordatlantik bestimmt.

\*

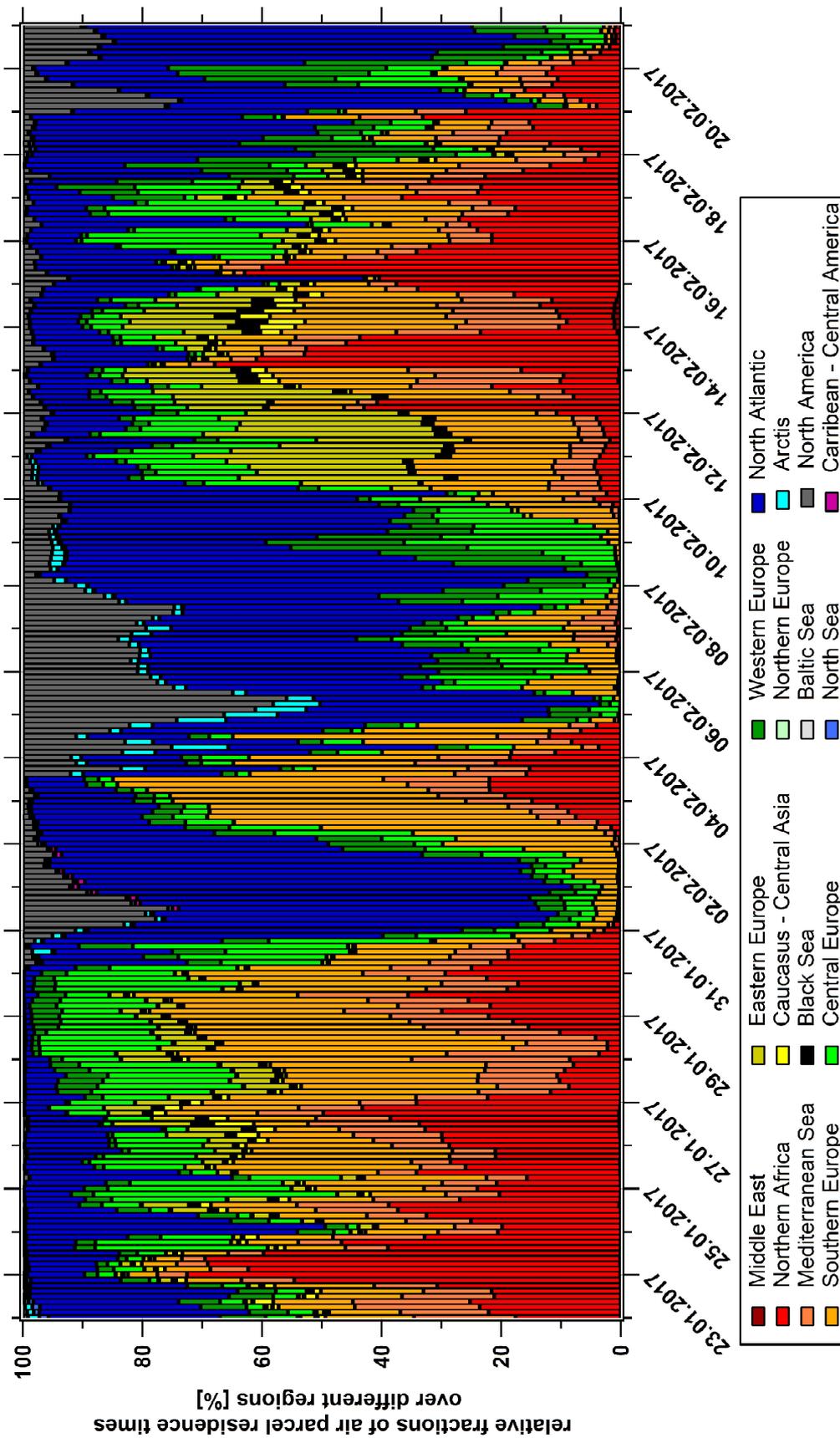


Abbildung 6.9: FLEXPART-Berechnung der potentiellen Herkunftsgebiete der am JFJ ankommenden Luftpakete während der INUIT-CLACE Kampagne 2017 (FLEXPART-Daten: Stephan Henne, EMPA).

## 6.6 INP-Konzentrationen und LOD

Im Zuge dieser Messkampagne wurden mit FINCH in-situ INP-Probenahmen von insgesamt 39 Stunden genommen (13 Stunden hinter dem GAW-Einlass und 15 Stunden hinter dem PFPC). Die Dauer der einzelnen Messperioden betrug zwischen acht und 35 Minuten. Aufgrund der generell niedrigen Anzahl an INPs in der Atmosphäre, folgt das LOD von FINCH, wie auch bei anderen online Eiskeimmessstechniken, der Poisson-Statistik (siehe Rogers et al., 2001; Boose et al., 2016b; Lacher et al., 2017). Während der Feldgefrierexperimente wurden Hintergrundmessungen mit gefilterter Luft vor und nach jeder Aerosolprobe durchgeführt, um den Beitrag von INP-Artefakten, durch fehlerhafte Zählungen des F-OPS aufgrund von elektrischem Rauschen im F-OPS oder intern herabfallenden Eispartikeln von der eisüberzogenen Kammerwand oder den Kühlköpfen, zu ermitteln. Die beiden Filterperioden wurden so eingestellt, dass sie zusammen die gleiche Zeitspanne wie die Probenahme hatten. Der mittlere Hintergrund ergibt sich wie folgt aus dem Mittelwert der beiden Filterperioden:

$$BG_{mean} = \frac{(BG_{before} + BG_{after})}{2} \quad (6.2)$$

Inwieweit sich die mittlere atmosphärische INP-Konzentration signifikant vom Hintergrundrauschen des Messinstrumentes abhebt, kann mithilfe des Hintergrunds aus gefilterter Luft  $BG_{mean}$  und der dazugehörigen Standardabweichung  $\sigma$  bestimmt werden. Die mittlere atmosphärische INP-Konzentration  $INP_{mean}$  lässt sich aus der Differenz der während der Probenmessung abgeleiteten INP-Konzentration und der mittleren Hintergrundkonzentration berechnen:

$$INP_{mean} = INP_{sample} - BG_{mean} \quad (6.3)$$

Somit ist das LOD von FINCH für atmosphärische INP einer  $\sigma$  gleichzusetzen, welches dem 68 %-Konfidenzintervall minus dem  $BG_{mean}$  entspricht bzw. näherungsweise der Wurzel der mittleren Hintergrund-Zählungen. Für den Fall  $INP_{mean} > \sigma$  liegt eine signifikante INP-Messung oberhalb der Nachweisgrenze vor. Wohingegen für  $0 < INP_{mean} < \sigma$  die INP-Zählung zwar auch oberhalb des Hintergrunds liegt und quantitativ messbar ist, sich aber unterhalb des LOD befindet und demnach nicht mehr innerhalb des Konfidenzbereiches. Im Fall  $INP_{mean} < 0$  werden die INP-Zählungen für das gesammelte Luftvolumen als nicht quantifizierbar betrachtet. Infolge der Überprüfung des Kammerhintergrunds im Eiskeimzähler fallen allerdings 11 Stunden von der Gesamtprobezeit weg (davon 9h-Sammelzeit hinter dem GAW-Einlass und 2h-Sammelzeit hinter dem PFPC), da die gemessene atmosphärische INP-



Konzentration in einzelnen Messphasen kleiner war als die Kammerhintergrundkonzentrationen. Die Zeitserie in Abbildung 6.10 zeigt die Ergebnisse der atmosphärischen INP-Konzentrationen, die bei einer mittleren Gefriertemperatur  $T_{uc}$  von  $-23,29 \pm 1,57$  °C und wasserübersättigten Bedingungen ( $RH_{uc,w} = 107 \pm 6$  %) hinter der FINCH-Kammer gemessen wurden. Die gemessenen INP-Konzentrationen oberhalb des LOD erscheinen in rot und die INP-Konzentrationen, die unter das LOD fallen sind in beige dargestellt. Der Eiskeimzähler wurde in der letzten Kampagnenwoche stromabwärts hinter den PFPC nachgeschaltet, um die Detektion der INP quantitativ zu verbessern (schwarzumrandete Datenpunkte). Die Sammelperioden mit den angereicherten INP-Konzentrationen wurden bereits mit dem  $EF_{INP}$  korrigiert und auf atmosphärische INP-Konzentrationen umgerechnet. Durch eine Reihe von messtechnischen Störungen (Pumpenausfall, defekter HYT-Feuchtesensor, etc.) konnten im Zeitraum vom 31.01. bis 09.02.2017 mit FINCH keine Messungen durchgeführt werden. Die gemessenen INP-Konzentrationen  $>$  LOD liegen in einem Bereich von 0,2 bis 19 INP  $sL^{-1}$  und stellen die Variabilität der atmosphärischen INP-Konzentrationen am Jungfraujoch dar. Der mittlere Fehler für INP-Konzentrationen  $>$  LOD ist  $\pm 24$  %.

Bei Messungen hinter dem GAW-Gesamteinlass liegt das Detektionslimit im Mittel bei  $1,5 sL^{-1}$ . Unter Einsatz des PFPC weisen die Messungen ein niedrigeres mittleres LOD von  $0,2 sL^{-1}$  auf. Die blauen Flächen markieren die Phasen, in denen sich die Forschungsstation innerhalb von Wolken befand. Etwa 85 % der in Abbildung 6.10 gezeigten INP-Messphasen fanden unter wolkenfreien Bedingungen statt. Aufgrund der geringen Datenmenge von vier Messperioden, in denen sich die Forschungsstation in Wolken befand, konnte keine aussagekräftige Analyse zwischen Messungen innerhalb und außerhalb von Wolken erfolgen.

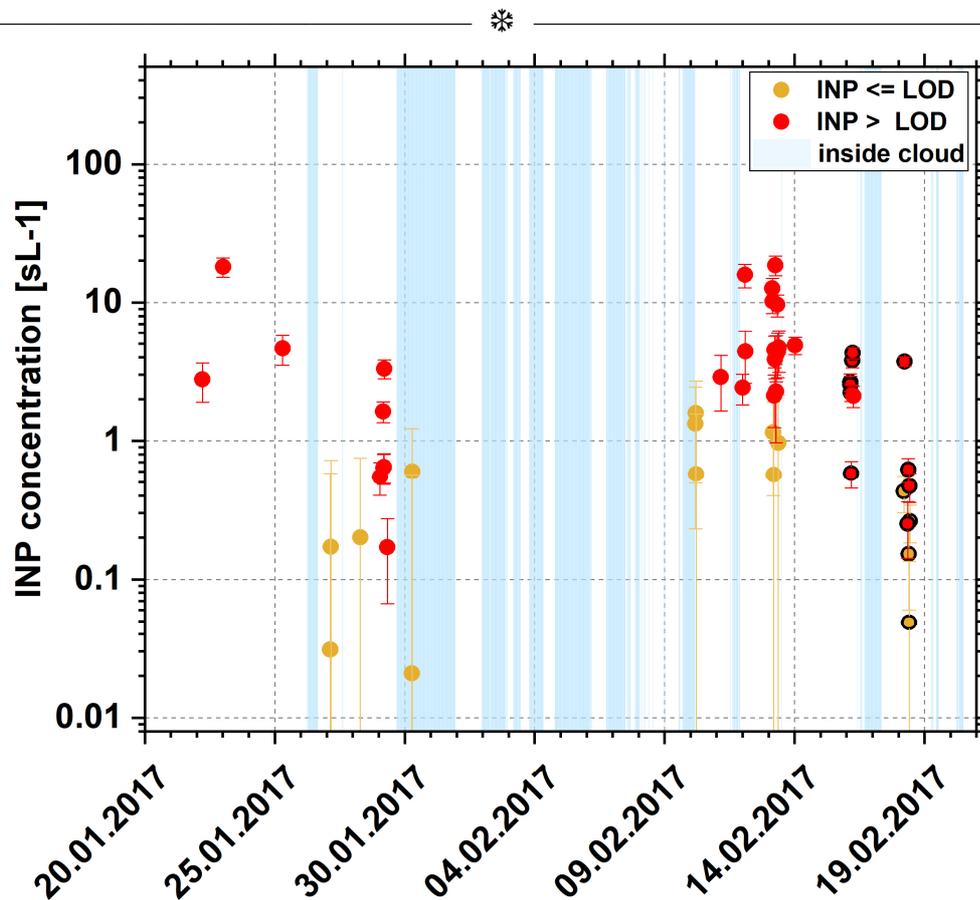


Abbildung 6.10: Zeitserie der gemessenen INP-Konzentrationen von FINCH bei einer mittleren Aktivierungstemperatur von  $-23,29 \pm 1,57$  °C und wasserübersättigten Bedingungen am Jungfraujoch. Rote Datenpunkte zeigen INP-Messungen  $> LOD$  an und beige Datenpunkte stellen INP-Messungen dar, die unter den LOD fallen. Schwarzumrandete Datenpunkte wurden hinter dem PFPC gemessen und wurden bereits von konzentrierten auf atmosphärische INP-Konzentrationen umgerechnet. In den blauen Abschnitten lag die Forschungsstation in Wolken. Fehlerbalken entsprechen der berechneten Fehlerfortpflanzung aus der INP-Sammelphase und der Hintergrundmessung wie in Anhang A.3 beschrieben.

Ergänzend ist in Abbildung 6.11 eine statistische Zusammenfassung der gemessenen INP-Konzentrationen bei einer mittleren Gefriertemperatur  $T_{uc}$  von  $-23,29 \pm 1,57$  °C und wasserübersättigten Bedingungen für zwei verschiedene Szenarien dargestellt. Die mittlere INP-Konzentration inklusive LOD zeigt ein Median (Mittelwert) von  $2,1$  ( $3,3$ )  $sL^{-1}$  an. Für mittlere INP-Konzentrationen  $> LOD$  beträgt der Medianwert (Mittelwert) hingegen  $3,1$  ( $4,5$ )  $sL^{-1}$ . Die Gegenüberstellung beider Fälle zeigt, dass der Ausschluss von INP-Konzentrationsmessungen, die ein Ergebnis kleiner als die LODs ergaben, zu einer positiven Verzerrung der Daten in Richtung höherer INP-Werten führt. Dementsprechend werden die INP-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze, wie auch bei früheren Studien von Boose et al. (2016b) und Lacher et al. (2017), in den nachfolgenden Analysen enthalten sein.

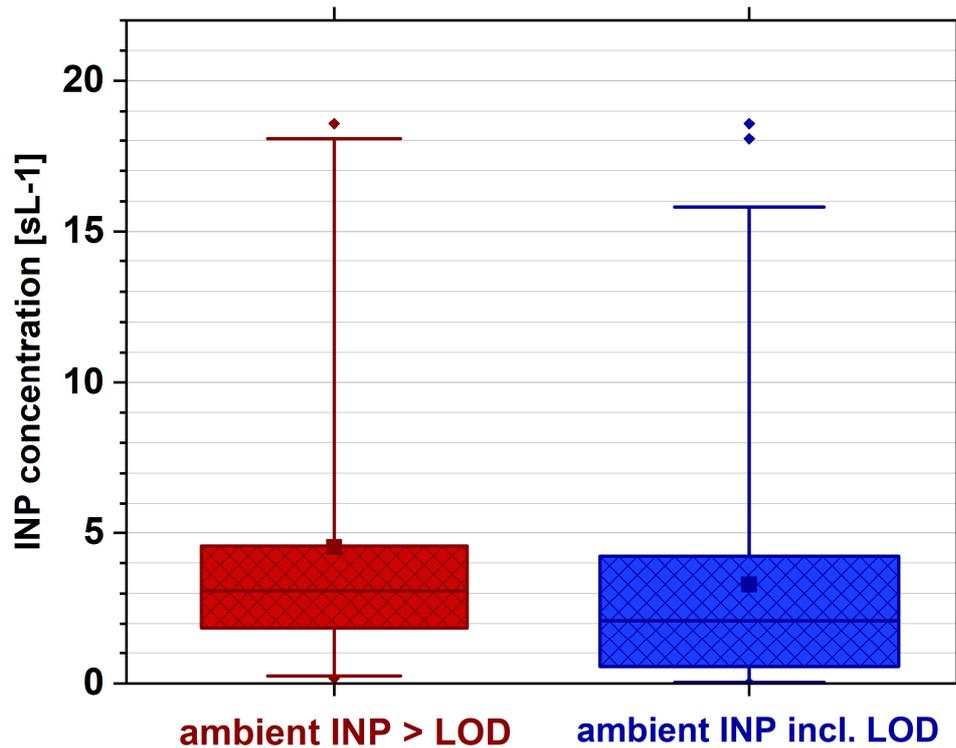


Abbildung 6.11: Gemittelte INP-Konzentrationen, die mit FINCH bei einer mittleren Temperatur von  $-23,29 \pm 1,57$  °C und Wasserübersättigung im Winter 2017 am Jungfraujoch gemessen wurden. Der rote Boxplot stellt nur INP-Konzentrationen  $> LOD$  dar und der blaue Boxplot schließt INP-Konzentrationen  $< LOD$  mit ein. Median: mittlerer Balken, Mittelwert: ausgefülltes Quadrat, Box: Interquartiler Bereich (25. Perzentil bis 75. Perzentil), Whisker: 5. Perzentil und 95. Perzentil, Ausreißer: ausgefüllte Rauten.

Wie bereits in Kapitel 6.2 erwähnt, wird mithilfe der  $^{222}\text{Rn}$ -Messdaten der PBL-Einfluss auf die gemessenen INP-Konzentrationen überprüft. Ab einem Grenzwert von  $2 \text{ Bq m}^{-3}$  ist mit einem Grenzschichteintrag am JFJ zu rechnen. Die INP-Messungen fanden weitgehend unter FT-Bedingungen statt und wurden daher von quellfernen Partikeln, die über großräumige Ferntransporte zur Station gelangten, dominiert (siehe Abb. 6.12). Der Grenzwert wurde bei drei Messphasen an zwei Tagen überschritten, jedoch wiesen die entsprechenden INP-Konzentrationen keine Auffälligkeiten auf. Der Aerosoleintrag aus der PBL war zu gering, um einen Effekt auf die INP-Konzentrationen zu haben. Zusätzlich wurden am Ende der Kampagne (19.02 und 20.02) mit FINCH INP-Messungen bei tieferen Temperaturen ( $-29,21 \pm 0,56$  °C) hinter dem PFPC durchgeführt. Die Messergebnisse sind im folgenden Kapitel 6.7 dargestellt und diskutiert.

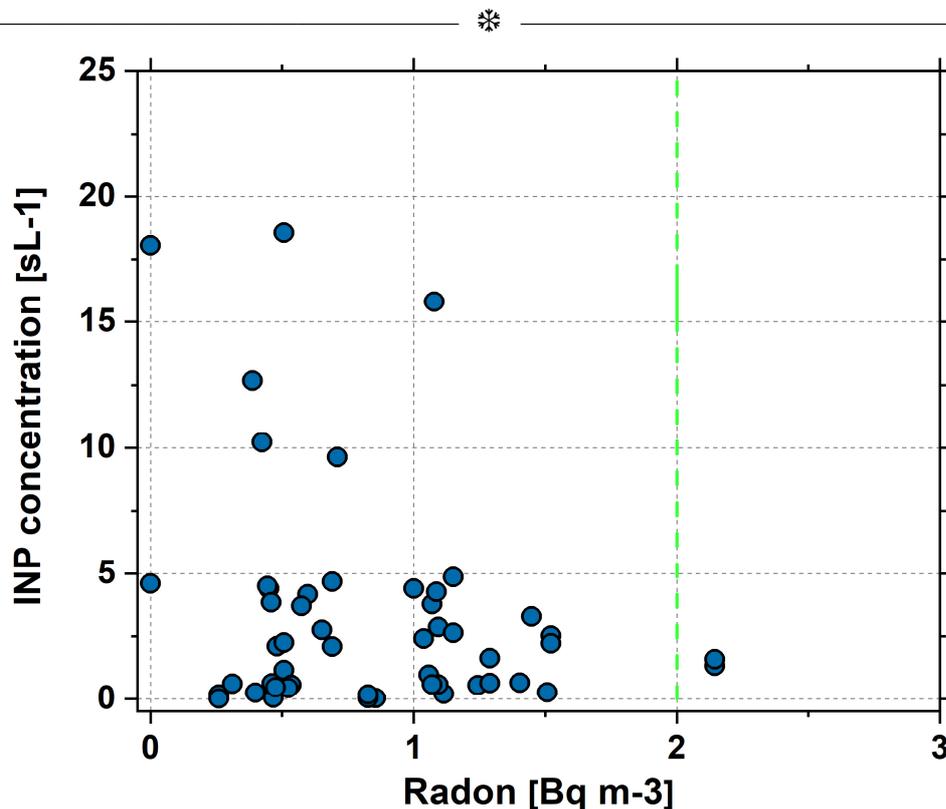


Abbildung 6.12: Gemessene INP-Konzentrationen in Abhängigkeit der Radon-Konzentration. Grün gestrichelte Linie markiert nach Griffith et al. (2014) den Einfluss der bodennahen Grenzschicht am Jungfraujoch ab dem  $^{222}\text{Rn}$ -Schwellenwert  $\geq 2 \text{ Bq m}^{-3}$  (Radon-Daten: Franz Conen, Uni Basel; <http://www.radon.unibas.ch/>).

## 6.7 Vergleich mit anderen INP-Messmethoden

Neben dem Eiskeimzähler FINCH wurden während der INUIT-CLACE Kampagne mit dem offline Instrument FRIDGE ebenfalls INP-Messungen durchgeführt. Je nach Aufbau und Anwendung kann FRIDGE in zwei unterschiedlichen Modi betrieben werden und ermöglicht die Untersuchung der Aktivierung von Eiskeimen durch zwei verschiedene Gefriermethoden. Die ursprüngliche Form von FRIDGE dient im Betrieb als isotherme Vakuumdiffusionskammer. Ohne Größenabscheidung werden alle Partikel als INP gezählt, die im Depositions- und Kondensationsgefriermodus Eis nukleieren. Die zweite erweiterte Anwendungsmöglichkeit ist das FRIDGE droplet freezing device, um ergänzend Experimente zum Immersionsgefrieren nach der klassischen „cold stage/freezing assay“-Methode nach Vali (1971) durchführen zu können. Im Tropfengefriermodus werden INP, die als Immersionsgefrierkerne wirken, gemessen. Eine detaillierte Beschreibung der Messmethodik und Analyse der FRIDGE-Daten kann in Weber (2019) nachgelesen werden.



Im Rahmen dieser Messkampagne wurden vom 25. Januar bis zum 21. Februar 2017 insgesamt 41 Siliziumwafer mit einem programmierbaren Mehrfachsammler PEAC7 (von engl. programmable electrostatic aerosol collector) für den Depositionsgefrier-Modus (FRIDGE-STD) sowie 31 Filterproben für das FRIDGE droplet freezing device (FRIDGE-IMM) hinter dem GAW-Gesamtaerosoleinlass genommen. Im Gegensatz zu FINCH betragen die Sammelzeiten für die offline Eiskeimmessmethode FRIDGE mehrere Stunden. FRIDGE liefert somit zwar eine geringere zeitliche Auflösung an INP-Daten, kann jedoch aufgrund des größeren Aerosolsammelvolumens (hier: ca. 115 sL) an Probenluft die sehr geringen INP-Anzahlkonzentrationen unter FT-Bedingungen sensitiver erfassen.

In der nachfolgenden Abbildung 6.13 sind die INP-Konzentrationen aller Einzelmessungen von FRIDGE-STD bei  $-25\text{ °C}$  und  $101\% \text{ RH}_w$ , von FRIDGE-IMM bei  $-25\text{ °C}$  und FINCH bei  $-23,29 \pm 1,57\text{ °C}$  und  $107 \pm 6\% \text{ RH}_w$  dargestellt. Die INP-Analysebedingungen unterscheiden sich in FINCH und FRIDGE geringfügig und sind ungefähr miteinander vergleichbar. Die INP-Konzentrationen liegen für FRIDGE-STD mit einem mittleren Fehler von  $\pm 20\%$  in einem Bereich von  $0,02$  bis  $2,0\text{ sL}^{-1}$  (Mittelwert:  $0,2$ ; Median:  $0,1$ ) und für FRIDGE-IMM mit einem mittleren Fehler von  $\pm 24\%$  von  $0,1$  bis  $7,8\text{ sL}^{-1}$  (Mittelwert:  $1,8$ ; Median:  $1,0$ ). Die Ergebnisse beider FRIDGE-Gefriermodi zeigen ebenfalls wie die FINCH-Daten eine natürliche Variabilität über mehrere Größenordnungen. Im Vergleich zum Depositionsgefrieren sind die INP-Konzentrationen beim Immersionsgefrieren im Durchschnitt etwa eine Größenordnung höher. Die Resultate von FINCH liegen ebenfalls im Mittel eine Größenordnung über den Messergebnissen von FRIDGE-STD und stimmen im zeitlichen Verlauf in ihrer Höhe und Streuung gut mit den Messungen von FRIDGE-IMM überein. Der Pearson-Korrelationskoeffizient weist für die beiden Messverfahren FINCH und FRIDGE-IMM einen Wert von  $R=0,72$  auf.

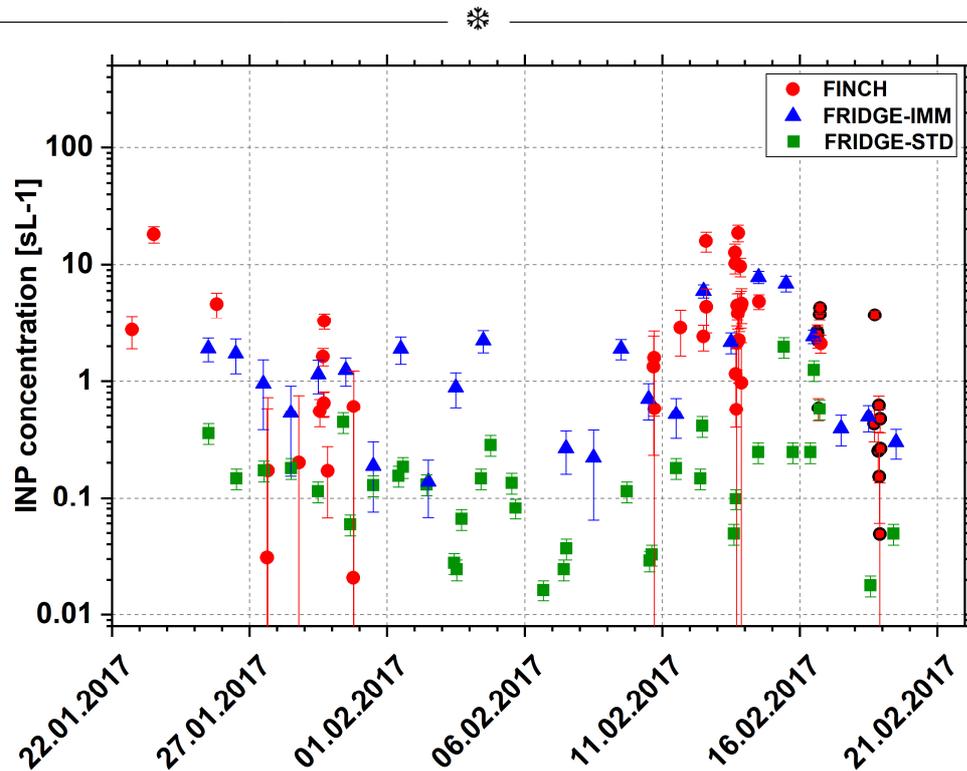


Abbildung 6.13: Gemessene INP-Konzentrationen von den Instrumenten FINCH (rote Kreise, INP inkl. LOD,  $T_{uc} = -23,29 \pm 1,57 \text{ °C}$  und  $RH_w = 107 \pm 6 \%$ ) und FRIDGE (als Diffusionskammer FRIDGE-STD, grüne Quadrate,  $-25 \text{ °C}$  und  $101 \%$   $RH_w$  und als FRIDGE droplet freezing device FRIDGE-IMM, blaue Dreiecke,  $-25 \text{ °C}$ ) hinter dem GAW-Gesamtaerosoleinlass am Jungfraujoch. Schwarzumrandete Datenpunkte stellen die gemessenen INP-Konzentrationen mit FINCH hinter dem PFPC dar, die bereits auf atmosphärische INP-Konzentrationen umgerechnet sind. Die Fehlerbalken entsprechen den individuellen Unsicherheiten der verschiedenen INP-Messtechniken (FRIDGE-Daten: Daniel Weber, Uni Frankfurt).

Ergänzend fanden vom 16.02. bis zum 20.02. hinter dem PFPC Parallelmessungen durch HINC FINCH statt. Die Analysebedingungen in HINC lagen bei circa  $-31 \text{ °C}$  und  $104 \%$   $RH_w$ . Die Detektion von INP erfolgte ab einer Partikelgröße  $> 5 \mu\text{m}$ . Die INP-Anzahlkonzentrationen wurden kontinuierlich mit einer Zeitauflösung von 20 Minuten überwacht, die sich mit 10-minütigen Filterhintergrundmessungen im Wechsel befanden, um die Zählung von intern gebildeten Frostpartikeln auszuschließen (Lacher et al., 2017; Lacher et al., 2018a; Lacher et al., 2021). In Abbildung 6.14 sind die Messergebnisse der beiden online-Eismesstechniken dargestellt. Hierbei handelt es sich um angereicherte INP-Konzentrationen, welche noch nicht auf atmosphärische Konzentrationen umgerechnet wurden. Die horizontale Linie der Kreuze gibt den gesamten Zeitraum der einzelnen INP-Sammelphasen an und die vertikale Linie der Kreuze die Streuung der gemessenen INP-Konzentrationen während der einzelnen Messperioden.

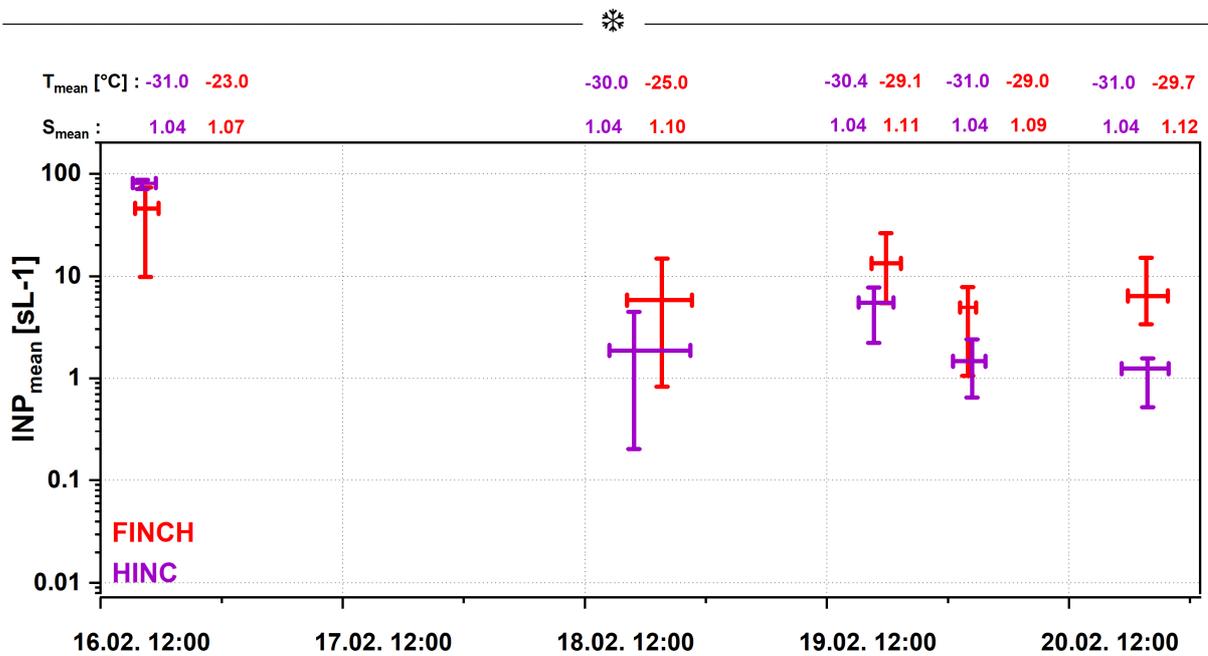


Abbildung 6.14: Angereicherte mittlere INP-Konzentrationen hinter dem PFPC gemessen durch die Eiskeimzähler FINCH (rot) und HINC (lila) am Jungfraujoch. Die horizontale Linie der Kreuze stellt den gesamten zeitlichen Rahmen der einzelnen Sammelperioden dar und die vertikale Linie die Schwankungsbreite der INP-Konzentrationen aus den einzelnen Messperioden. Die Analysebedingungen ( $T_{mean}$  und  $S_{mean}$ ) von FINCH und HINC stehen oberhalb der Graphik und sind in der jeweiligen Farbe gekennzeichnet (HINC-Daten: Larissa Lacher, ETH Zürich).

Die mittlere INP-Konzentration über mehrere Messperioden lässt sich in Abbildung 6.14 anhand des Schnittpunktes der vertikalen und horizontalen Linien ablesen. Die dazugehörige mittlere Gefriertemperatur und das mittlere Sättigungsverhältnis bezüglich Wasser sind oberhalb des Diagramms für das jeweilige Messgerät in der entsprechenden Farbe angegeben (FINCH in rot und HINC in lila). Insgesamt betrachtet liegen die mittleren INP-Konzentrationen von FINCH und HINC trotz der voneinander abweichenden Gefrier- und Sättigungsbedingungen fast immer in der gleichen Größenordnung und stimmen im zeitlichen Verlauf gut überein. Zwischen den beiden Eiskeimzählern besteht eine Korrelation von  $R = 0,91$ .

Bei detaillierter Betrachtung ist anzumerken, dass die Analysebedingungen zwischen den beiden Eiskeimzählern am 16.02. und 18.02., insbesondere bei der Aktivierungstemperatur, stark voneinander abweichen. Die Differenz beträgt  $8\text{ °C}$  beziehungsweise  $5\text{ °C}$ . An den restlichen zwei Messtagen unterscheiden sich die Gefriertemperaturen nur noch geringfügig. Auffallend ist, dass die mittleren INP-Konzentrationen von FINCH und HINC am 16.02. fast eine Größenordnung höher sind gegenüber den anderen Probenahmetagen. Während FINCH

\*  
 eine mittlere INP-Konzentration von  $45 \text{ INP sL}^{-1}$  erfasste, lag die mittlere INP-Konzentration für HINC mit  $81 \text{ INP sL}^{-1}$  fast doppelt so hoch. Entgegen dem Temperaturunterschied von  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  ist die mittlere INP-Konzentration von HINC am 18.02. nun etwas niedriger als von FINCH. Um die Ursache der Diskrepanz zwischen HINC und FINCH und der INP Variabilität herauszufinden, wurden die Aerosolpartikelmessungen mit den zwei Einzelmassenspektrometern LAAPTOF und ALABAMA, welche parallel zu den INP-Messungen am JFJ durchgeführt wurden, herangezogen. Durch den Vergleich mit vorhandenen Referenzmassenspektren der beiden Massenspektrometer konnte eine Interpretation von Partikelkomponenten und Partikeltypen und mögliche Hinweise auf die chemische Identität der INP erfolgen. Da Mineralstaub bekannterweise gut als INP fungiert, ist in Abbildung 6.15 eine Zeitreihe von gemessenen Ionensignalen mit ALABAMA und LAAPTOF, welche als Mineralstaubindikatoren dienen, dargestellt. Als Markerpeaks wurden unter anderem folgende Kationen  $m/z$  40 ( $\text{Ca}^+$ ), 44 ( $\text{SiO}^+$ ), 133 ( $\text{Cs}^+$ ) sowie Anionen  $m/z$  43 ( $\text{AlO}^-$ ), 44 ( $\text{SiO}_2^-$ ), 76 ( $\text{SiO}_3^-$ ) und 77 ( $\text{HSiO}_3^-$ ) dem Mineralstaub zugeordnet. Zeiten mit erhöhten Mineralstaub-Markerwerten werden, bspw. für den 23.01., 27.01., 29.01., 03.02. und 12.02.–17.02., angezeigt (Lacher et al., 2021).

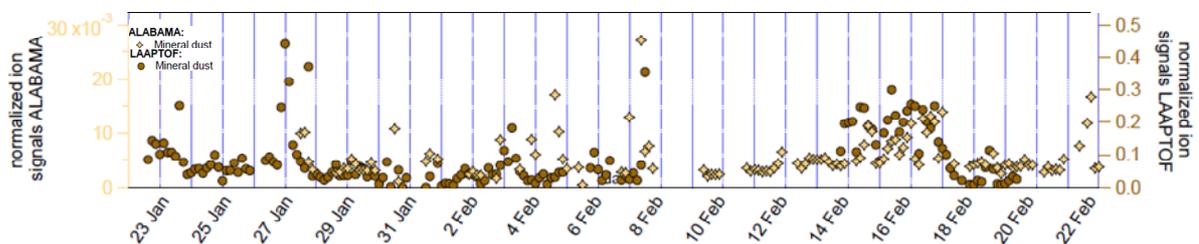


Abbildung 6.15: Zeitserie von Einzelpartikel-Massenspektrometer-Markerionen für Mineralstaubpartikel, welche durch die Messinstrumente ALABAMA und LAAPTOF gemessen wurden. Angepasst nach Lacher et al. (2021).

Für diese Zeiten herrschte laut der FLEXPART-Berechnung ein erhöhter Anteil von Luftmassen am JFJ, die ihren potentiellen Ursprung in nordafrikanischen und nahöstlichen Ländern hatten (siehe Kap. 6.5). Außerdem ist anzunehmen, dass die erhöhten Mineralstaub-Proxies vom 23.01. bis 24.01. und vom 12.02. bis 17.02. mit dem zeitgleich erhöhten Anteil der gemessenen Coarse-Mode Partikel in Verbindung stehen (siehe Abb. 6.8). Chemische Analysen von INP, welche im Depositions- oder Kondensationsgefriermodus in der Diffusionskammer FRIDGE aktiviert wurden, zeigten im Elektronenmikroskop für den 15.02. und 16.02. einen deutlich erhöhten Anteil an mineralischen Bestandteilen wie Alumosilikaten und aluminiumreichen Partikeln und bestätigten ebenfalls den Eintrag von ferntransportierten



Mineralstaubpartikeln am JFJ (Weber, 2019). Somit lässt sich anhand des erhöhten Mineralstaubeinflusses der Unterschied in der mittleren INP-Konzentration zwischen HINC und FINCH am 16.02. erklären. Wie schon frühere Studien (bspw. (Boose et al., 2016c)) zeigten, nimmt die Eisaktivität von Saharastaub mit abnehmender Temperatur zu. Am 17.02. war das SDE zu Ende und der Anteil an Mineralstaubpartikeln, insbesondere in der Coarse-Mode, ging deutlich zurück. Aufgrund der fehlenden Mineralstaubpartikel am 18.02. sanken die gemessenen INP-Konzentrationen von beiden Eiskeimzählern im Durchschnitt um eine Größenordnung. Trotz der wärmeren Aktivierungstemperatur ist die mittlere INP-Konzentration von FINCH etwas höher als von HINC. Gründe hierfür könnten sein, dass durchgehend ein höheres Sättigungsverhältnis in der FINCH-Kammer herrschte und eine niedrigere Eisgrenzwertschwelle von  $2,6 \mu\text{m}$  angesetzt wurde. Die mittleren INP-Konzentrationen von FINCH sind im Durchschnitt ungefähr um den Faktor drei höher, ausgenommen der 16. Februar. Der Vergleich zwischen FINCH und HINC zeigt bei ähnlichen Messtemperaturen allgemein eine gute Übereinstimmung, die eher für eine temperaturabhängige INP-Variabilität als für eine instrumentenspezifische INP-Variabilität steht.

Ergänzend zu den INP-Messungen am JFJ wurden innerhalb von Wolkenereignissen hinter dem Ice-CVI Eispartikelresiduen IPR (von engl. Ice Particle Residues) beprobt. Der Ice-CVI sammelte nur die Eiskristalle aus realen Wolken und trennte diese von unterkühlten Wolkenröpfchen. Nach der Sammlung wurde das Eis der Eiskristalle verdunstet, so dass die Eisresidualpartikel freigesetzt wurden und mit Hilfe von ALABAMA und ESEM analysiert werden konnten. Die IPR-Analysen vom ESEM wie auch von ALABAMA zeigten, dass ein hoher Anteil der vorhandenen Eisresiduen aus Alumosilikaten bestand und bestätigten ebenfalls den Eintrag von Mineralstaubpartikeln (für weitere Details siehe Eriksen Hammer et al., 2018 und Lacher et al., 2021). Im Gegensatz zur chemischen Analyse der INP von Weber (2019) wurde bei der IPR-Analyse von ALABAMA ein geringer Anteil an Seesalzpartikeln gefunden (Lacher et al., 2021). Dies ist wahrscheinlich auf den Einfluss von sekundärer Eisbildung zurückzuführen, da Seesalz bekanntlich nicht gut als Eiskeim fungiert.

## 6.8 Korrelationen mit meteorologischen Parametern und Partikelanzahlkonzentrationen

Im Folgenden werden die Zusammenhänge zwischen den gemessenen INP-Konzentrationen bei  $-23,29 \pm 1,57$  °C und  $107 \pm 6$  % RH<sub>w</sub>, den meteorologischen Variablen (Luftdruck, Lufttemperatur, relative Feuchte, Windgeschwindigkeit und Windrichtung) und den Partikelkonzentrationen verschiedener Größenbereiche unter FT-Bedingungen untersucht. In Abbildung 6.16 von a) bis h) sind die gemessenen INP-Konzentrationen gegen die Mittelwerte der verschiedenen Variablen während der INP-Sammelphase aufgetragen. Die linearen Fits sind in den Panels der Abbildung 6.16 enthalten (graue Linien). Die dazugehörigen Regressionskoeffizienten  $R^2$  und p-Werte sind in Tabelle 6.1 gezeigt. P-Werte  $< 0,05$  weisen für  $R^2$  zwischen der INP-Konzentration und dem Messparameter auf einen statistisch signifikanten Zusammenhang hin.

Die Ergebnisse zeigen für die Winterzeit am JFJ keinen eindeutigen Effekt der Meteorologie auf die gemessenen INP-Konzentrationen. Collaud Coen et al. (2011) zeigte zwar, dass der Eintrag von aerosolpartikelreicher Luft aus der PBL am JFJ nicht nur von der Jahreszeit, sondern auch von synoptischen Wetterlagen abhängt (siehe Kap. 6.2). Allerdings besteht zwischen der INP-Konzentration und dem Umgebungsluftdruck sowie der relativen Feuchte keine Korrelation. Während der Kampagne hatten die Wetterlagen scheinbar keinen Einfluss auf die INP-Konzentration. Dies spiegelt sich auch in der Analyse des Grenzschichtinflusses auf die INP-Konzentrationen in Kap. 6.6 wider. Der Aerosoleintrag aus der PBL war zu schwach, um einen erkennbaren Effekt auf die INP-Konzentration auszuüben. Ebenso ist kein klarer Trend für hohe oder niedrige INP-Konzentrationen in Abhängigkeit mit der Windrichtung zu sehen. Die INP gelangten hauptsächlich durch die Hauptanströmungsrichtungen (siehe Abb. 6.3) aus Nordwesten und Südosten zur Messstation. Diese Erkenntnisse stimmen mit früheren Feldkampagnen im Winter am JFJ von Lacher et al. (2018b) und Boose et al. (2016b) überein. Zudem zeigen die Messdaten unter FT-Bedingungen weder für die Partikelkonzentrationen in der Aitkenmode, in der Akkumulationsmode noch in der Coarse-Mode ein Zusammenhang mit der gemessenen INP-Konzentration.

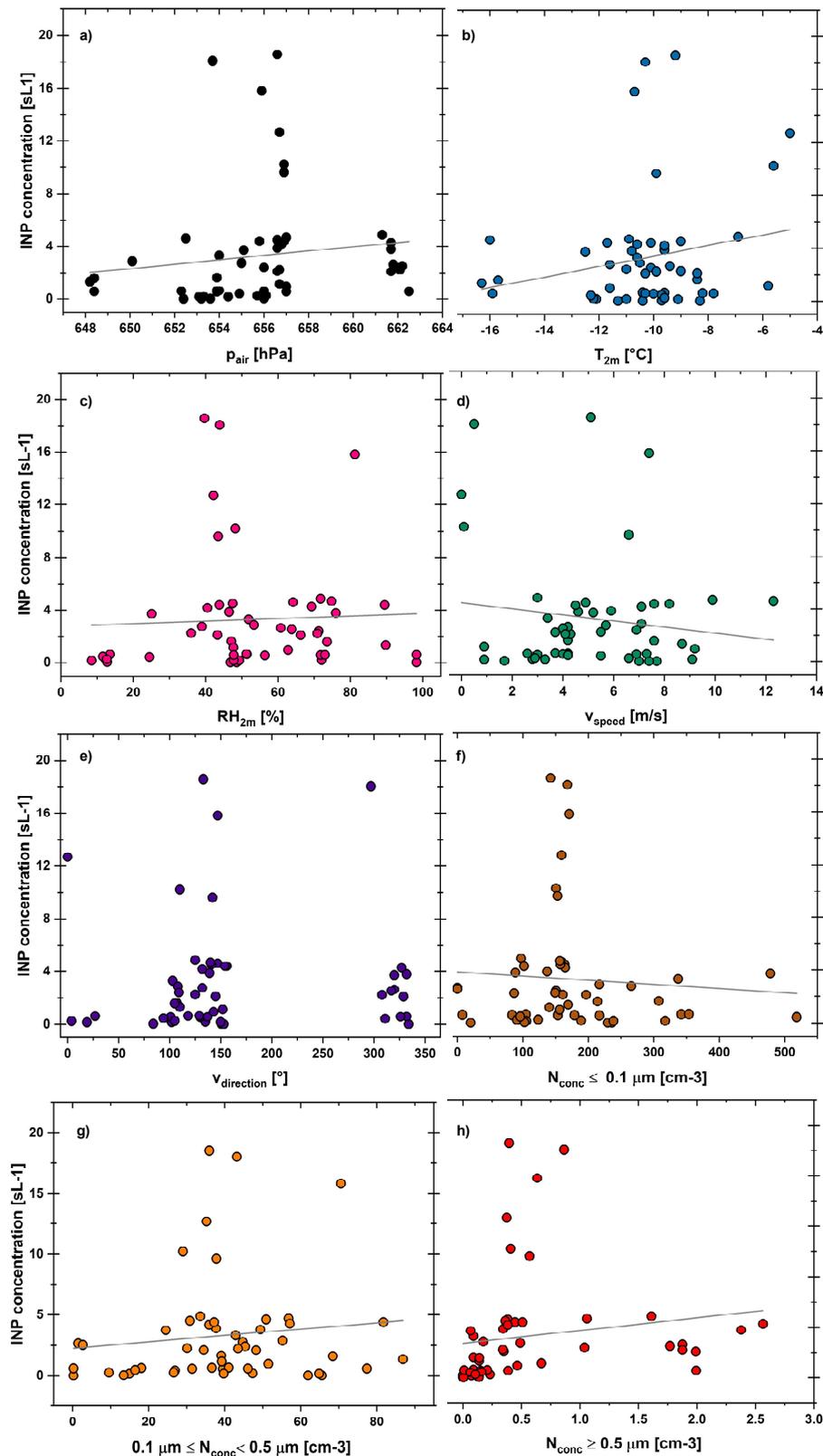


Abbildung 6.16: Gemessene INP-Konzentrationen in Abhängigkeit des Luftdrucks in hPa a), der Lufttemperatur in °C b), der relativen Luftfeuchtigkeit in % c), der Windgeschwindigkeit in m/s d), der Windrichtung in Grad e), der Partikelkonzentration  $< 0,1 \mu\text{m}$  in  $\text{cm}^{-3}$  f), der Partikelkonzentration von  $0,1$  bis  $0,5 \mu\text{m}$  in  $\text{cm}^{-3}$  g) und der Partikelkonzentration  $> 0,5 \mu\text{m}$  in  $\text{cm}^{-3}$  h). Graue Linien stellen die linearen Fits dar.

Parameter	N	R <sup>2</sup>	p-Wert
<b>p<sub>air</sub> [hPa]</b>	52	0,016	0,371
<b>T<sub>2m</sub> [°C]</b>	52	0,043	0,142
<b>RH<sub>2m</sub> [%]</b>	52	2,38x10 <sup>-3</sup>	0,731
<b>v<sub>speed</sub> [m/s]</b>	52	0,019	0,331
<b>N<sub>conc</sub> ≤ 0,1 μm [cm<sup>-3</sup>]</b>	52	5,53x10 <sup>-3</sup>	0,600
<b>0,1 μm ≤ N<sub>conc</sub> &lt; 0,5 μm [cm<sup>-3</sup>]</b>	52	0,014	0,403
<b>N<sub>conc</sub> ≥ 0,5 μm [cm<sup>-3</sup>]</b>	52	0,022	0,293

Tabelle 6.1: Bestimmtheitsmaß R<sup>2</sup> und Maß für die statistische Signifikanz der Annahme einer linearen Korrelation p für den Vergleich der gemessenen INP-Konzentrationen mit verschiedenen Parametern, wie in Abbildung 6.16 gezeigt. Für alle Parameter ist die Stichprobengröße N = 52.

## 6.9 Vergleich mit Parametrisierungen nach DeMott et al. (2010) und (2015)

Die beobachteten atmosphärischen INP-Konzentrationen mit FINCH werden nun abschließend mit zwei Parametrisierungen von DeMott et al. (2010) und (2015) verglichen (siehe Abb. 6.17). DeMott et al. (2010) führte weltweit mehrere boden- und flugzeuggestützte INP-Messungen im Immersionsmodus durch. Auf Basis dieser Messdaten fand DeMott et al. (2010) heraus, dass eine Korrelation zwischen der INP-Konzentration und der gemessener atmosphärischer Partikelanzahlkonzentration > 0,5 μm bei Temperaturen zwischen - 9 °C und - 35 °C besteht und entwickelte folgende Parametrisierung:

$$n_{INP}(T, n_{aer>0,5\mu m}) = a(273,16 - T)^b (n_{aer>0,5\mu m})^{(c(273,16-T)+d)}, \quad (6.4)$$

wobei die empirischen Parameter a = 0,0000594, b = 3,33, c = 0,0264, d = 0,003, T die Temperatur in K und n<sub>aer>0,5μm</sub> die Anzahlkonzentration von Aerosolpartikeln mit einem Durchmesser von 0,5 μm in std cm<sup>-3</sup> sind. Für eine spezifische Parametrisierung von Immersionsgefrieren an Mineralstaubpartikeln hatte DeMott et al. (2015) Labormessdaten von asiatischen und Sahara-Staubproben mit atmosphärischen Messungen innerhalb von Staubwolken aus Asien und der Sahara verglichen. Die prognostizierte INP-Anzahlkonzentration basiert auf der Aktivierungstemperatur und der Partikelkonzentration über 0,5 μm:

$$n_{INP}(T, n_{aer>0,5\mu m}) = cf(n_{aer>0,5\mu m})^{(\alpha(273,16-T)+\beta)} \exp(\gamma(273,16 - T) + \delta), \quad (6.5)$$

mit dem instrumentenspezifischen Kalibrierungsfaktor  $cf = 1$  speziell für die CFDC und den empirischen Parametern:  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1,25$ ,  $\gamma = 0,46$  und  $\delta = -11,6$ .

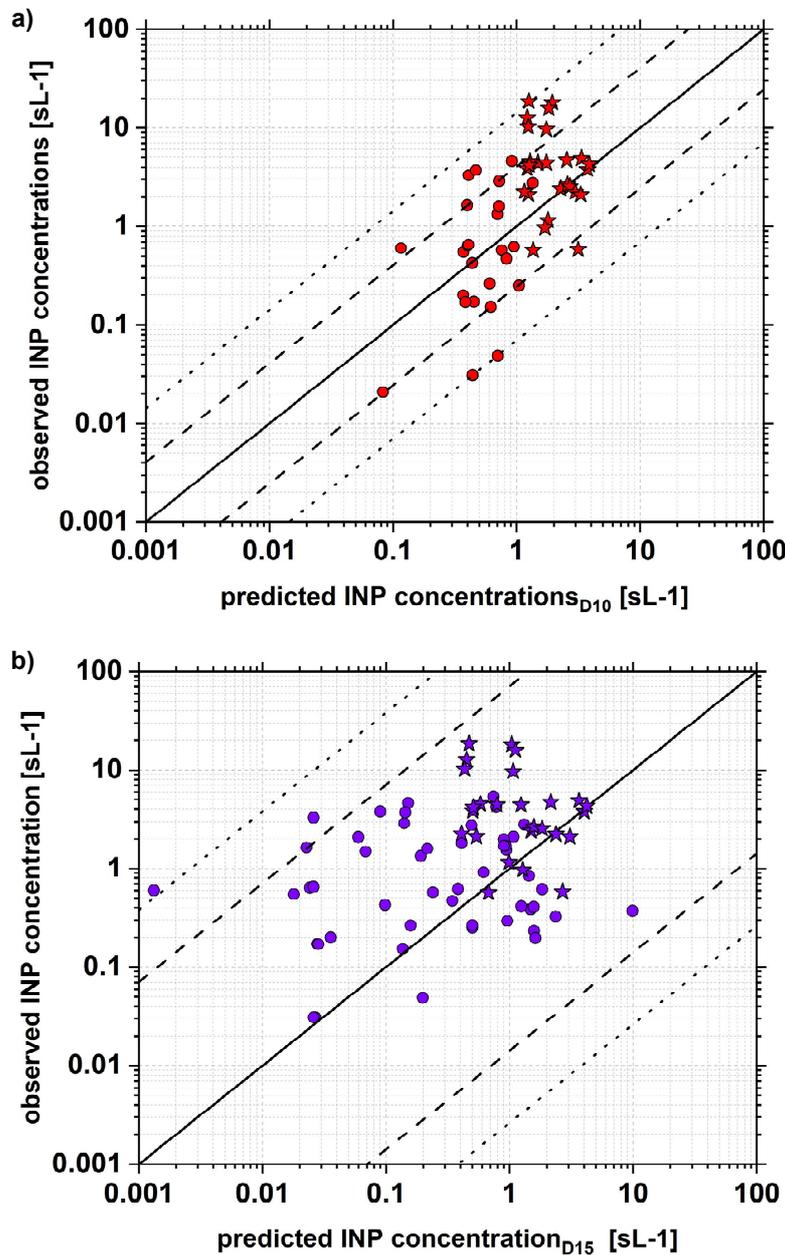


Abbildung 6.17: Beobachtete INP-Konzentrationen bei  $T_{uc} = -23$  °C und  $RH_{uc,w} = 107$  % als Funktion der prognostizierten INP-Konzentrationen nach der Parametrisierung von DeMott et al. (2010) in a) und (2015) in b). Die durchgezogene Linie stellt die 1:1-Linie dar. Die gestrichelten Linien entsprechen jeweils dem  $1\sigma$ -Konfidenzintervall und die gepunkteten Linien jeweils dem  $2\sigma$ -Konfidenzintervall. Die Sterne kennzeichnen die beobachteten INP-Konzentrationen während erhöhtem Anteil von Mineralstaubpartikeln sowie Coarse-Modepartikeln.

In Abbildung 6.16 a) ist eine gute Übereinstimmung zwischen den prognostizierten und beobachteten INP Konzentrationen zur Parametrisierung von DeMott et al. (2010) zu erkennen. Die INP-Konzentrationen, welche in Phasen mit erhöhtem Anteil an Coarse-Mode Partikeln sowie erhöhtem Anteil an Mineralstaub (23.01. und 12.02.-16.02.) gemessen wurden, sind als Sterne gekennzeichnet. Die gestrichelten Linien stellen jeweils das  $1\sigma$ -Konfidenzintervall um die 1:1 Gerade dar und die gepunkteten Linien jeweils das  $2\sigma$ -Konfidenzintervall. 68 % der Daten liegen innerhalb eines Faktors von 4,07 und 95 % sind innerhalb des Faktors 14,3 um die 1:1 Gerade. Im Vergleich dazu liegen bei der Parametrisierung von DeMott et al. (2010) 62 % der DeMott-Messdaten innerhalb eines Faktors 2 entlang der 1:1 Geraden.

Nach der Parametrisierung von DeMott et al. (2015) liegen 68 % aller FINCH-Messdaten innerhalb eines Faktors von 70,7 und 95 % sind innerhalb des Faktors 381 um die 1:1 Gerade. Demgegenüber liegen für die Parametrisierung von DeMott et al. (2015) etwa 68 % der beobachteten DeMott-Datenpunkte innerhalb eines Faktors 2 um die 1:1 Gerade. Da diese Parametrisierung für das Gefrierverhalten von Mineralstaubpartikeln entwickelt wurde, war wie zu erwarten für die runden Datenpunkte ohne Saharastaubeinfluss eine deutlich größere Abweichung zwischen den tatsächlichen gemessenen und berechneten Werten zu sehen (siehe Abb. 6.16 b)). Unerwartet ist jedoch, dass die gemessenen INP-Konzentrationen sich unter Mineralstaubeinfluss teilweise ebenfalls weit von den prognostizierten INP-Konzentrationen unterscheiden. Sie wurden durch die Parametrisierung nach DeMott et al. (2015) zum größten Teil deutlich unterschätzt. Gründe für solche Abweichungen könnten Unterschiede in der Größenverteilung des eisaktiven Materials sein oder atmosphärische Alterungsprozesse auf dem Transportweg. Allerdings ist auch zu erwähnen, dass die Datenlage zur Untersuchung speziell von SDE hier sehr niedrig ist und Messdaten zu mehreren Saharastaubeignissen über längere Zeiträume für eine aussagekräftige Analyse nötig wären.

## 6.10 Fazit

Während der INUIT-CLACE 2017 Kampagne befand sich die Forschungsstation auf dem Jungfrauojoch größtenteils in der freien Troposphäre und die atmosphärische Aerosolpartikelkonzentration wurde hauptsächlich durch quellferne Aerosolpartikel bestimmt. Angesichts dieser Bedingungen an aerosolpartikelarmer Luft mit geringer Anzahl von Eiskeimen stellten sich die INP-Messungen für den Eiskeimzähler FINCH als Herausforderung dar. Oftmals waren die gemessenen INP-Konzentrationen so gering, dass sie unter das LOD



fielen oder sich erst gar nicht vom Kammerhintergrund abhoben. Unter wasserübersättigten Bedingungen und einer mittleren Aktivierungstemperatur von  $-23\text{ °C}$  lagen die gemessenen INP-Konzentrationen  $> \text{LOD}$  im Durchschnitt bei  $4,5\text{ sL}^{-1}$ . Ein Zusammenhang zwischen der INP-Konzentration und der dort umgebenden Meteorologie bestand nicht. Zum Ende der Kampagne hin zeigten die Messergebnisse hinter dem PFPC, dass der Einsatz eines Aerosolkonzentrators unter FT-Bedingungen sich als nützlich erwiesen hatte. Die Detektionseffizienz für INP-Messungen verbesserte sich dadurch signifikant und das mittlere LOD von FINCH wurde um den Faktor 7,5 herabgesetzt. Trotz der konservativen Betrachtung zeigten die Messergebnisse von FINCH eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von FRIDGE-IMM (bei  $-25\text{ °C}$ ) im Immersionsgefriermodus und von HINC (bei  $-31\text{ °C}$ ) im Kondensationsgefriermodus. Für zukünftige Außenluftmessungen sollte zusätzlich ein Impaktor vor den Eiskeimzähler FINCH geschaltet werden, um Partikel  $> 2,6\text{ }\mu\text{m}$  abzuscheiden und somit INP-Artefakte von außen zu vermeiden.



## 7 Eisnukleation von urbanem Hintergrundaerosol

Die Großstadt Frankfurt am Main liegt eingebettet im Flusstal des unteren Mains in der Rhein-Main-Tiefebene und ist zentraler Mittelpunkt der Metropolregion Rhein-Main, die ebenso die Städte Mainz, Wiesbaden, Darmstadt, Offenbach und Hanau miteinschließt (siehe Abb. 7.1). Im Nordwesten grenzt sie an den Taunus und im Nordosten an die Wetterau, welche durch landwirtschaftliche Nutzungsflächen geprägt ist. Aufgrund der hohen Siedlungsdichte wird das urbane Hintergrundaerosol insbesondere durch anthropogene Quellen, wie zum Beispiel fossile Kraftstoff- und Biomassenverbrennung, beeinflusst. Ein nennenswerter Anteil des städtischen Aerosols des Rhein-Main-Gebietes besteht vor allem aus Ruß, wie umfassende Charakterisierungen der Feinstaubexposition von Vester (2006) und Quass et al. (2009) zeigten. Inwieweit Ruß oder speziell BC gute IN-Eigenschaften besitzt beziehungsweise die städtische Luftverschmutzung eine Rolle bei der Bildung von Eis in Wolken spielt, wird bis heute kontrovers diskutiert und die bisherigen Studien zeigen kein eindeutiges Bild (Kanji et al., 2017, siehe Kap. 2.2.1).

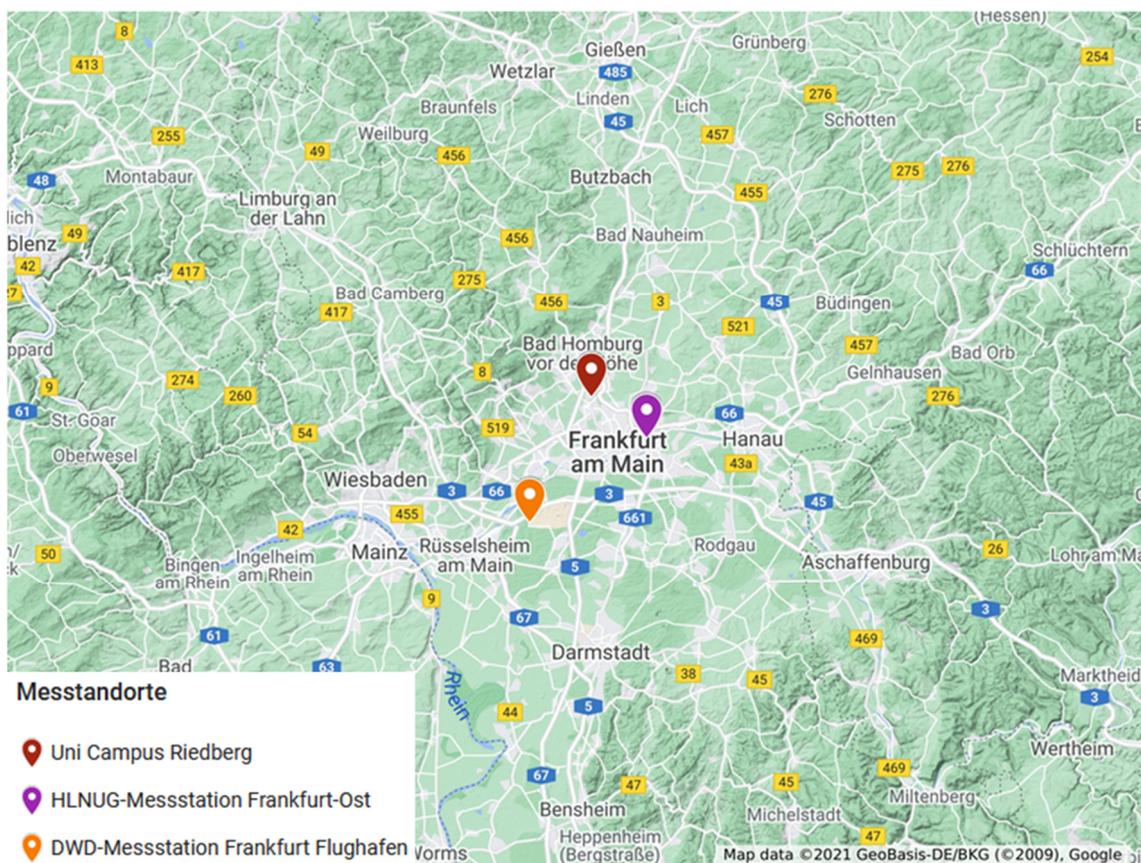


Abbildung 7.1: Lage der Messstationen „Uni Campus Riedberg“; „Frankfurt-Ost“ und „Frankfurt Flughafen“ (Karte: Google Maps, 2021).

Zur Untersuchung der IN-Fähigkeit von städtischem Aerosol wurden vom 18.09.2018 bis 04.10.2018 in-situ Messungen mit dem Eiskeimzähler FINCH durchgeführt. Die Gefrierexperimente fanden im Rahmen der zweiten Projektphase zur Untersuchung der heterogenen Eisbildung in der Atmosphäre der INUIT-Forschergruppe am Institut für Atmosphäre und Umwelt (137 m ü. NN, 50°10'26'' N, 8° 38'01'' E) statt, welches im Geozentrum auf dem naturwissenschaftlichen Campus Riedberg der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main angesiedelt ist. Der Campus Riedberg liegt am südwestlichen Hang des Stadtteils Kalbach-Riedberg und nahe der stark befahrenen Marie-Curie-Straße, die als Autobahnzubringer für die BAB 66 im Süden und die BAB 5 im Nordwesten dient. Der Stadtbezirk Kalbach-Riedberg befindet sich im Nordwesten des Stadtgebietes.

## 7.1 Experimenteller Messaufbau

Für die Messungen wurde atmosphärisches Aerosol über eine Gesamtaerosoleinlassleitung, welche sich im dritten Obergeschoss des Geozentrums befindet, angesogen. Zunächst wurde der Sammelfluss aufgeteilt und passierte jeweils zwei in Serie geschaltete Diffusionstrockner ( $RH_w < 2\%$ ), um die Außenluft, insbesondere an niederschlagsreichen Tagen mit hoher Luftfeuchtigkeit, ausreichend zu entfeuchten (siehe Abb. 7.2). Anschließend wurde der Probenfluss in der einen Sammelleitung durch einen Zyklon mit einem Abscheidedurchmesser  $D_{50}$  von  $1,13\ \mu\text{m}$  geschickt. Somit wurde im Gegensatz zu den Messungen am Jungfraujoch (siehe Kap. 6) verhindert, dass Partikel  $\geq 2,6\ \mu\text{m}$  in den Eiskeimzähler FINCH gelangten und fälschlicherweise als Eiskristalle gezählt wurden. Wie in Abbildung 7.2 dargestellt, wurde stromabwärts des Zyklons der Aerosolsammelfluss über einen Aerosolverteiler geleitet und auf die parallel geschalteten Messgeräte OPS 3330 und FINCH aufgeteilt. Vor dem Mischvolumen, wie auch direkt vor FINCH, wurde ergänzend ein Dreiwegehahn für Nullfiltermessungen zur Überprüfung des Kammerhintergrunds angebracht.

Zusätzlich für den Vergleich mit einer weiteren Eiskeimmesstechnik wurde in der anderen Sammelleitung der Probenfluss mit einer konstanten Aerosolsammelflussrate von 2 lpm in den programmierbaren elektrostatischen Mehrfachsammler PEAC7 eingeleitet. Der PEAC7 scheidet über elektrostatische Abscheidung die Partikel auf Siliziumwafern ab, welche anschließend in der isothermischen Diffusionskammer FRIDGE im Kondensationsgefriermodus analysiert werden. Die Funktionsweise des PEAC7, sowie die INP-Analyse in FRIDGE, sind im Detail in (Schrod et al., 2016) und (Weber, 2019)



beschrieben. Als Referenz wurde zusätzlich ein weiterer OPS 3330 im Messaufbau parallel dazugeschaltet.

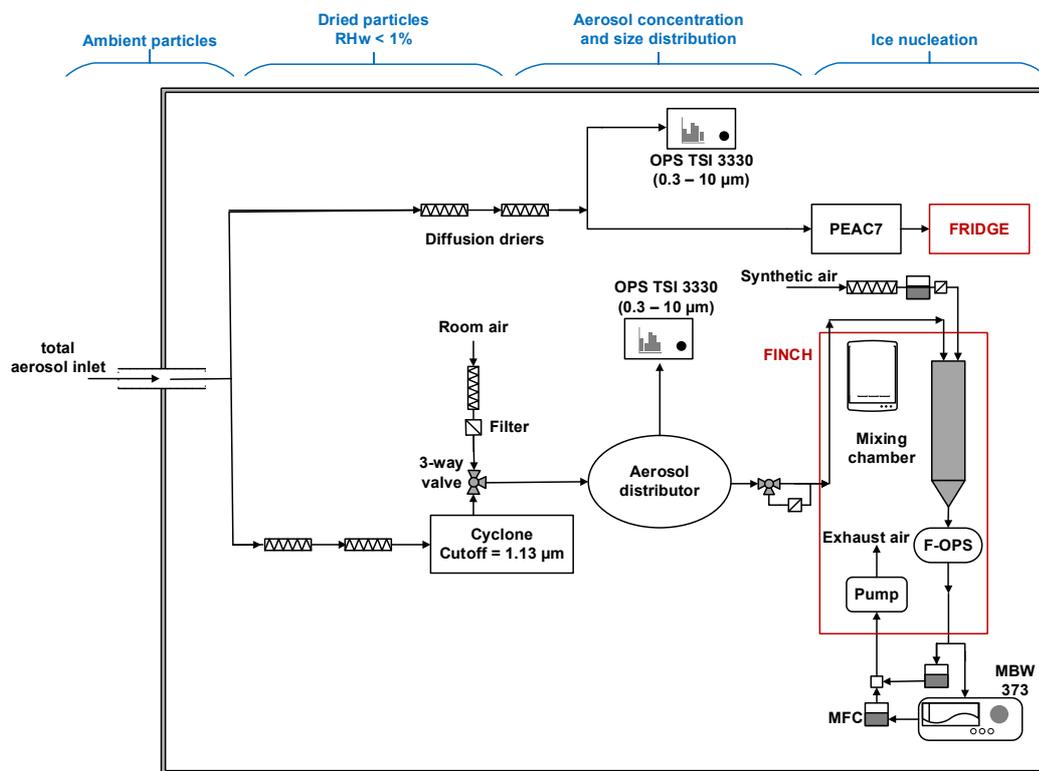


Abbildung 7.2: Schematischer Messaufbau der Außenluftmessungen am Institut für Atmosphäre und Umwelt, Campus Riedberg an der Goethe Universität Frankfurt im Herbst 2018. Gezeigt ist der Gesamtaerosoleinlass, an dem für atmosphärische Messungen verschiedene Messinstrumente nachgeschaltet sind. Die Anzahlkonzentration und Größenverteilung für Partikel  $> 0,3 \mu\text{m}$  wurden von zwei TSI-OPS 3330 erfasst. Zur Untersuchung der Gefrierfähigkeit der Partikel wurden die Eiskeimmesstechniken FINCH und FRIDGE verwendet.

## 7.2 Luftmassenherkunftsanalyse mittels HYSPLIT

Für die Luftmassenherkunftsanalyse von möglichen Quellgebieten der INP-Probennahmentage im Herbst 2018 am Standort Campus Riedberg wurde das HYSPLIT-Modell (von engl. Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory; Stein et al., 2015; Rolph et al., 2017) der nationalen Ozean- und Atmosphärenbehörde NOAA der Vereinigten Staaten verwendet. Die Simulation der Rückwärtstrajektorien beruhen auf Reanalysedaten des US-amerikanischen Wetterdienstes NCEP/NCAR mit einer Auflösung von  $2,5^\circ \times 2,5^\circ$ . Für die Starthöhe im Modell wurde 500 m über Grund festgelegt, so dass sich die Trajektorien innerhalb der durchmischten planetaren Grenzschicht befinden. Die Trajektorien reichen jeweils 72 Stunden zurück und erreichen den Messstandort um 13 Uhr.



Zur Beurteilung der großräumigen Anströmungsrichtungen sind in Abbildung 7.3 für die acht Messtage die Rückwärtstrajektorien in drei Farbkategorien dargestellt. Zu Beginn (18.09. - 20.09.; rot) hatten die Luftmassen ihre Herkunft auf der Iberischen Halbinsel und an der französischen Mittelmeerküste. Dadurch wurde warme-milde Tropikluft aus südwestlicher Richtung an die Station herantransportiert. In der darauffolgenden Woche wurden die Messtage am 24.09. und 25.09. (cyan) von Luftmassen, welche ihr Quellgebiet im Europäischen Nordmeer hatten, beeinflusst. Die Trajektorien für die letzten drei Messtage (01.10., 02.10. und 04.10., hellgrün) sind ebenfalls marinen Ursprungs und brachten über Großbritannien und die BeNeLux-Staaten maritime Polarluft vom Nordatlantik an den Messort. Die Trajektorien hatten größtenteils ihren Ursprung im Nordwesten der Campusstation und somit waren die Probennahmetage überwiegend durch maritime Luftmassen geprägt.

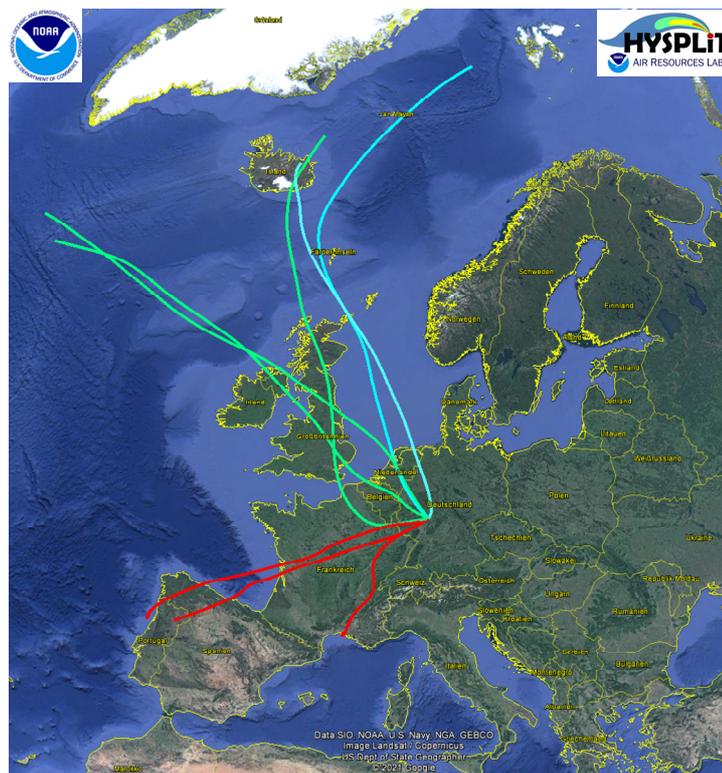


Abbildung 7.3: Bodennahe Rückwärtstrajektorien vom Messstandort Campus Riedberg der Goethe-Universität Frankfurt am Main für 8 Messtage im Herbst 2018 (Modelldaten: HYSPLIT, Stein et al. (2015), Rolph et al. (2017); Hintergrundkarte: Google Earth).

### 7.3 Meteorologische Situation

Für die Betrachtung der meteorologischen Bedingungen während der INP-Probennahmen am Campus Riedberg wurden die Daten der DWD-Messstation Frankfurt am Main (1420; 112 m ü NN, 50°01'33'' N, 08° 31'17'' E) herangezogen. Die Station befindet sich auf dem Gelände des Flughafens Frankfurt und liegt im Südwesten circa 18 km vom Messstandort Uni Campus Riedberg entfernt (siehe Abb. 7.1). Die DWD-Station ist nach WMO-Richtlinien eingerichtet und betrieben.

Die Messungen vom 18.09.2018 bis 04.10.2018 waren überwiegend unter Hochdruckeinfluss von warmen Temperaturen und sonnenscheinreichen Tagen geprägt (siehe Abb. 7.5). Die gesamte Sonnenscheindauer für den Messzeitraum betrug 123 Stunden. Die lokalen Hauptanströmungsrichtungen wurden hauptsächlich durch Winde aus Nordost und Südwest mit einer mittleren Windgeschwindigkeiten von 3 m/s dominiert (siehe Abb. 7.4). Zu Beginn (18.09.-20.09) erreichten die Temperaturen hochsommerliche Werte bis zu 30 °C. Am 21.09. bis zum 23.09. wurde das spätsommerliche Wetter durch zwei aufeinanderfolgende Tiefdruckgebiete beendet und der Luftdruck sank bis auf 990 hPa herab. Neben der Abkühlung brachte das Sturmtief am 23.09. eine Niederschlagsmenge von über 20 mm mit sich. Die schnellste Sekundenböe erreichte eine Geschwindigkeit von 21,8 m/s (78,5 km/h). Bis auf den 02. Oktober, wurde die restliche Zeit wieder durch trockenes und wolkenarmes Wetter mit Höchsttemperaturen von 15°C bis 22°C beeinflusst. Die durchschnittliche Lufttemperatur lag vom 18.09. bis 04.10. bei 13,3 °C. Trotz der warmen Temperaturen tagsüber weicht sie um - 0,8 °C vom langjährigen klimatologischen Mittel bezogen auf die Referenzperiode von 1981 bis 2010 für diese Jahreszeit ab. Nachts entwich durch die fehlende Bewölkung die Wärmestrahlung der Erdoberfläche ungehindert in die Atmosphäre und es kam zu einer starken nächtlichen Abkühlung. Die Temperatur sowie die relative Feuchte folgten einem ausgeprägten und regelmäßigen Tagesgang (siehe Abb. 7.5).

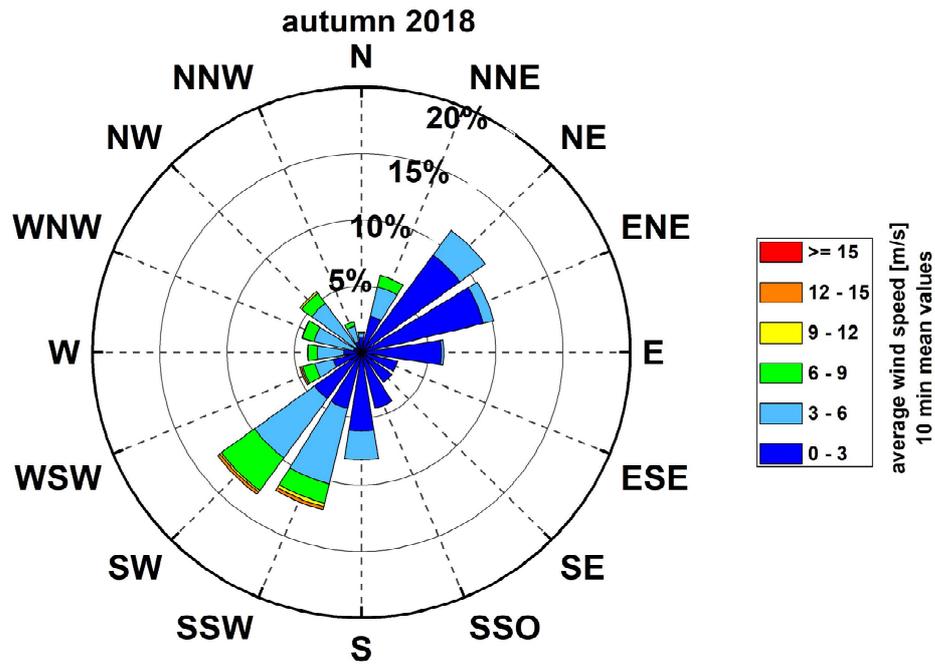


Abbildung 7.4: Windverhältnisse an der DWD-Station 1420 Frankfurt am Main für den Messzeitraum vom 18.09.2018 bis zum 04.10.2018 (Daten: DWD Climate-Data-Center).

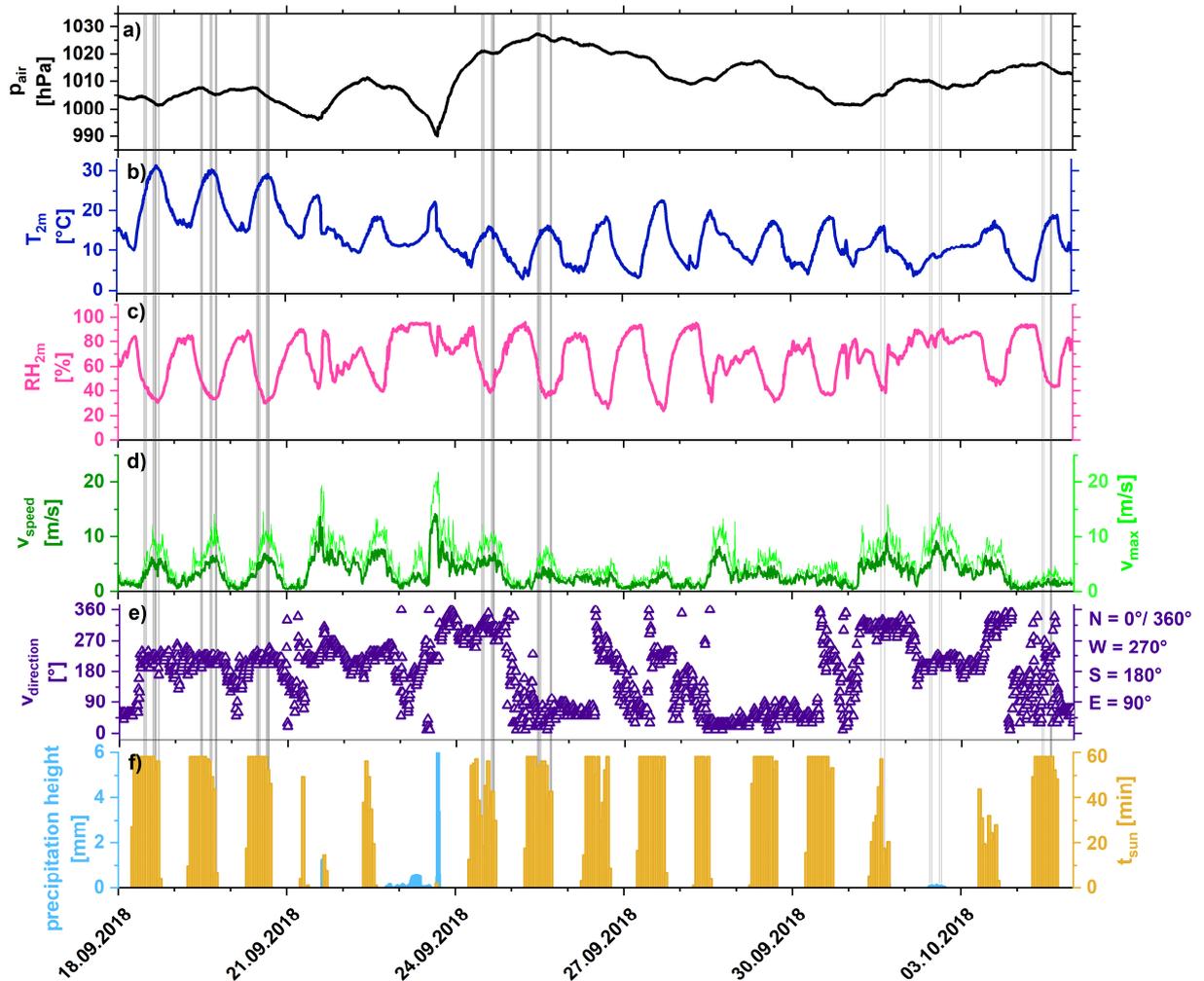


Abbildung 7.5: Synoptische Daten am Standort Frankfurt am Main (DWD-Station 1420) für den Messzeitraum vom 18.09.2018 bis zum 04.10.2018: a) Luftdruck auf Stationshöhe in hPa, b) Lufttemperatur 2 m über Boden in °C, c) relative Luftfeuchtigkeit 2 m über Boden in %, d) 10-minütige mittlere Windgeschwindigkeit in m/s, e) 10-minütige mittlere Windrichtung in °, f) 10-minütige Niederschlagshöhe in mm und stündliche Sonnenscheindauer in Minuten (Daten: DWD Climate Data Center). Grau schattierte Bereiche entsprechen den Zeiträumen der INP-Messungen.

## 7.4 INP-Konzentrationen und LOD

Im Herbst 2018 wurden mit FINCH online INP-Probenahmen von insgesamt 14 Stunden am Uni Campus Riedberg gesammelt. Die mittlere Gefriertemperatur im Eiskeimzähler  $T_{uc}$  lag bei  $-24,79 \pm 0,79$  °C und es herrschten wasserübersättigte Bedingungen bei  $RH_{uc\_w} = 105 \pm 1$  %. Die INP-Anzahlkonzentrationen wurden mehrheitlich anhand von 20-minütigen Messperioden überwacht. Vor und nach jeder Probenmessung wurden jeweils Hintergrundmessungen von 10 Minuten mit gefilterter Luft durchgeführt, um intern gebildetes Eis auszuschließen, das als INPs fehlklassifiziert werden kann. Die in Abbildung 7.6 gezeigten atmosphärischen INP-

Konzentrationen ergeben sich aus der Differenz der während der Probenmessungen abgeleiteten INP-Konzentrationen und den Hintergrundmessungen. Die Hintergrundkonzentration bei gefilterter Luft bestimmt die Nachweisgrenze von FINCH. Die Bestimmung des LOD folgt der Poisson-Statistik und eine ausführliche Beschreibung liegt bereits dazu in Kapitel 6.6 vor. Vom 01.10. bis 04.10. wurden bei vier Messphasen längere Sammelzeiten von 50 bzw. 90 Minuten angesetzt (siehe Abb. 7.6; Datenpunkte auf hellgrau schraffierten Abschnitten). Die Filtermessungen vor und danach wurden dementsprechend zeitlich angepasst.

Wie in Abbildung 7.6 zu sehen, liegen die gemessenen INP-Konzentrationen  $> \text{LOD}$  im Bereich von  $0,8$  bis  $14 \text{ sL}^{-1}$  und der dazugehörige mittlere Fehler bei  $\pm 48 \%$ . Am 18.09. liegen die INP-Konzentrationen oberhalb des LOD zwischen  $2,2$  und  $4,3 \text{ sL}^{-1}$ . Zudem wurde die FINCH-Kammer für eine Messperiode am gleichen Probenstag auf  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  weiter heruntergekühlt und wasserübersättigte Bedingungen eingestellt. Die daraus resultierende INP-Konzentration beträgt  $7,3 \text{ sL}^{-1}$  (rotes Dreieck;  $\text{INP} > \text{LOD}$ ) und befindet sich in der gleichen Größenordnung wie die INP-Konzentrationen bei  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Temperaturdifferenz von  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  scheint hier keinen großen Einfluss auf die IN-Fähigkeit zu haben. Es ist anzunehmen, dass sich der geringfügige Unterschied aus der natürlichen Variabilität der INP-Konzentration ergibt.

Fast die Hälfte der gemessenen INP-Konzentrationen fallen unter das LOD, welches sich im Durchschnitt bei  $2,2 \text{ sL}^{-1}$  befindet. In den längeren Messphasen wurden zwar generell mehr INPs gezählt, allerdings veränderte sich mit fortschreitender Betriebszeit der Hintergrund und damit auch das LOD in Abhängigkeit von den Temperatur- und Feuchtebedingungen in der Kammer schrittweise und ohne plötzlichen Anstieg. Somit wurden während der ebenfalls längeren vor- und nachgeschalteten Filtermessphasen auch mehr BG-Counts detektiert, die wiederum ein höheres LOD zur Folge hatten.

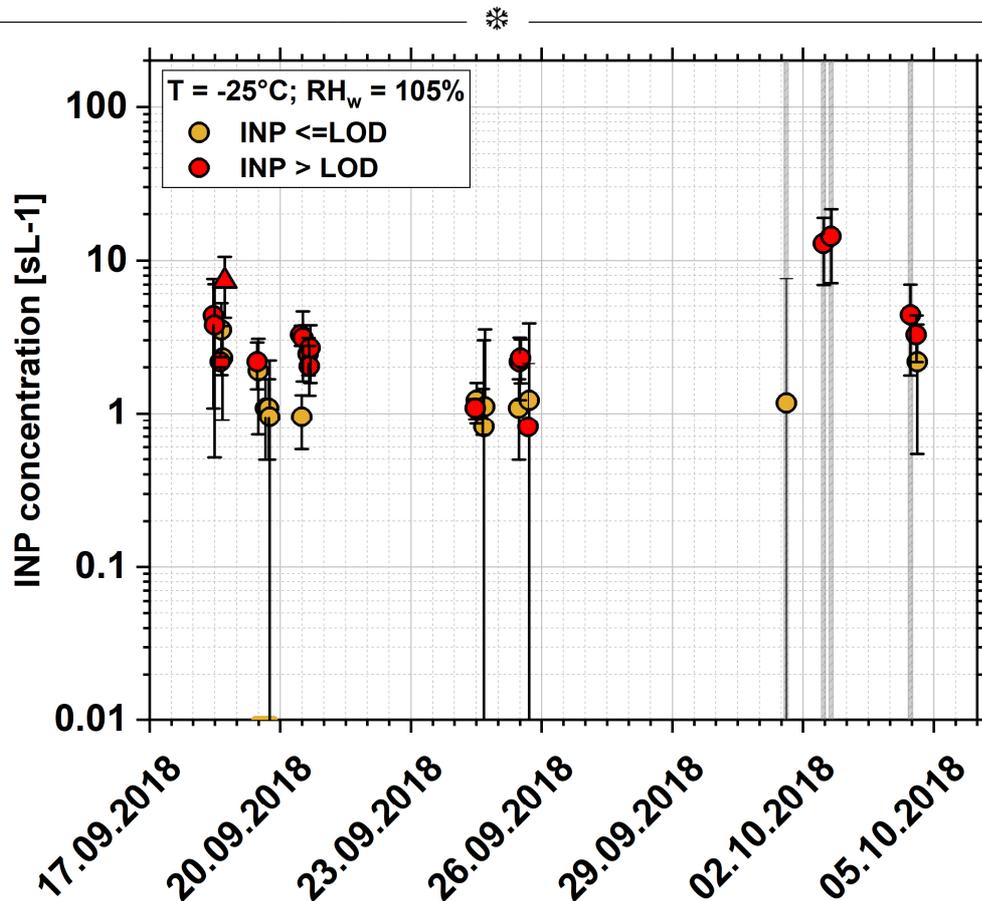


Abbildung 7.6: Zeitreihe der gemessenen INP-Konzentrationen von FINCH bei einer mittleren Aktivierungstemperatur von -25 °C und wasserübersättigten Bedingungen bei 105 % im Herbst 2018 am Uni Campus Riedberg der Goethe-Universität Frankfurt am Main. Rote Datenpunkte zeigen INP-Messungen > LOD und beige Datenpunkte stellen INP-Messungen dar, die unter den LOD fallen. Das rote Dreieck kennzeichnet eine Sammelperiode bei -30 °C und die beigefarbene Linie bei 0,01 stellt eine INP-Nullmessung dar. Die mittlere Sammelzeit beträgt 20 Minuten. Hellgrau schraffierte Abschnitte kennzeichnen längere Sammelphasen von 50 bzw. 90 Minuten. Die Fehlerbalken entsprechen der berechneten Fehlerfortpflanzung aus der INP-Sammelphase und der Hintergrundmessung wie in Anhang A.3 berechnet.

In Abbildung 7.7 sind die gemittelten INP-Konzentrationen für den gesamten Messzeitraum statistisch dargestellt. Die mittlere INP-Konzentration inklusive LOD zeigt einen Median (Mittelwert) von 2,2 (2,8) sL<sup>-1</sup> an und oberhalb der Nachweisgrenze beträgt der Median (Mittelwert) 2,7 (4,0) sL<sup>-1</sup>. Wie auch schon bei den gemessenen INP-Konzentrationen am JFJ wurden für die nachfolgenden Analysen die INP-Konzentrationen ≤ LOD miteinbezogen. Die beiden Ausreißer von 13 und 14 sL<sup>-1</sup> wurden am 02. Oktober gemessen. Zum Zeitpunkt dieser Probenahmen gab es im Gegensatz zu den anderen Messtagen leichten Niederschlag (siehe Abb. 7.5, 7.6 und 7.7). Eine Feldstudie von Conen et al. (2017) zeigte, dass während lokaler Regenereignisse die meisten INP wahrscheinlich durch den Aufprall von Regentropfen auf

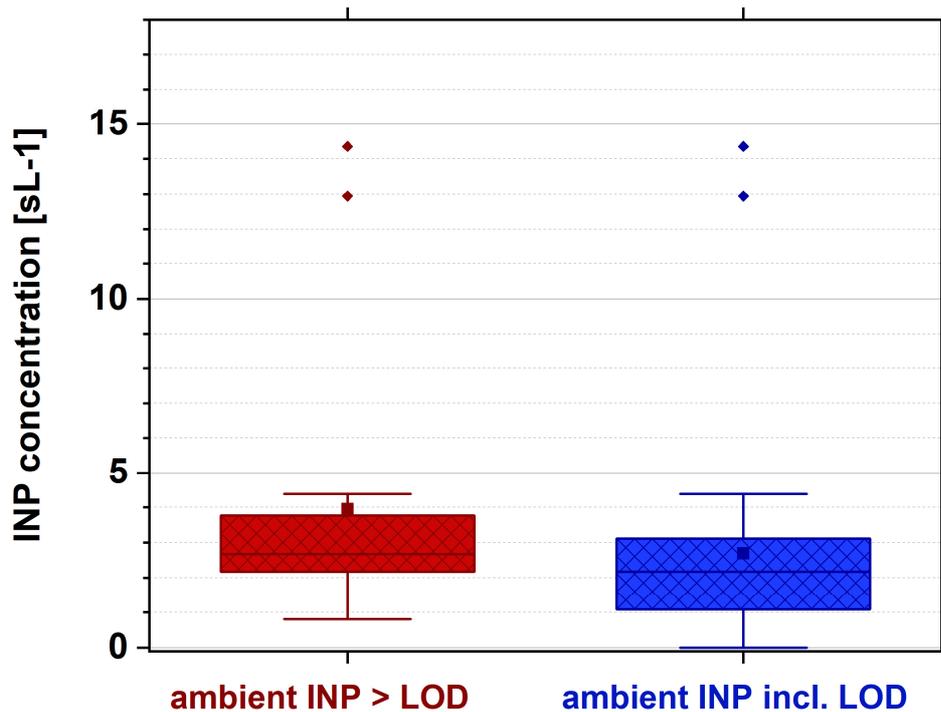


Abbildung 7.7: Gemittelte INP-Konzentrationen, die mit FINCH bei einer mittleren Gefriertemperatur von  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und Wasserübersättigung im Herbst 2018 am Uni Campus Riedberg der Goethe-Universität Frankfurt am Main. Der rote Boxplot stellt nur INP-Konzentrationen  $> \text{LOD}$  dar und der blaue Boxplot schließt INP-Konzentrationen  $< \text{LOD}$  mit ein. Median: mittlerer Balken, Mittelwert: offenes Quadrat, Box: Interquartiler Bereich (25. Perzentil bis 75. Perzentil), Whisker: 5. Perzentil und 95. Perzentil, Ausreiser: ausgefüllte Rauten.

Pflanzen, Laubabfällen und Bodenoberflächen in die umgebende Luft eingetragen werden und zu höheren INP-Konzentrationen in der Atmosphäre führten. Dies könnte eine mögliche Erklärung sein, dass am 02.10. die gemessenen INP-Konzentrationen im Mittel ungefähr eine Größenordnung höher sind gegenüber den anderen Messtagen. Da dies allerdings der einzige Messtag mit Niederschlag war, kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Niederschlagsereignissen und erhöhter INP-Konzentration bestätigt werden. Für eine aussagekräftige Analyse wäre eine größere Datenmenge von regenfreien und -reichen Tagen notwendig. Die Untersuchungen zwischen den gemessenen INP-Konzentrationen und weiteren meteorologischen Parametern sind in Kapitel 7.6 dargestellt und beschrieben. Rückschluss durch eine Veränderung des großräumigen Aerosoleintrags auf die erhöhten INP-Konzentrationen am 02.10. sind eher auszuschließen. Anhand der Luftmassenherkunftsanalyse hatte die Luftmasse, welche den Messstandort Riedberg am 02. Oktober erreichte, ebenfalls ihren Ursprung im Nordatlantik, wie auch an den Messtagen am 01.10. und 04.10. (siehe Kap. 7.3). Zudem konnte im Vergleich zu den anderen Messtagen ein Einfluss auf die gemessene INP-Konzentration am 02. Oktober durch erhöhte Feinstaub- und Partikelkonzentration

$\geq 0,5\mu\text{m}$  ausgeschlossen werden (siehe Kap. 7.6, Abb. 7.9). In Kapitel 7.6 werden Zusammenhänge zwischen den gemessenen INP-Konzentrationen, meteorologischen Messparametern sowie gemessenen Partikelkonzentrationen im Detail erläutert und dargestellt.

## 7.5 FINCH vs. FRIDGE-STD

Parallel zu den FINCH-Messperioden wurden jeweils ein bis zwei Wafer pro Messtag im PEAC7 mit atmosphärischen Aerosolpartikel belegt, welche anschließend auf ihre IN-Fähigkeit in der Diffusionskammer FRIDGE analysiert wurden. Die Sammelzeiten betragen 49 bis 126 Minuten. Insgesamt wurden 13 Siliziumwafer für die Diffusionskammer FRIDGE beprobt. Bei der Analyse stellte sich heraus, dass davon vier Wafer kontaminiert und nicht verwertbar waren. Aufgrund dessen steht für den 01.10. keine FRIDGE-INP-Probe zum Vergleich zur Verfügung. In der nachfolgenden Abbildung 7.8 sind die INP-Konzentrationen aller Einzelmessungen von FINCH bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $105\text{ \% RH}_w$  und FRIDGE-STD bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $101\text{ \% RH}_w$  dargestellt. Die Analysebedingungen von beiden Eiskeimesstechniken unterscheiden sich nur geringfügig im Sättigungsverhältnis bezüglich Wasser. Die INP-Konzentrationen liegen für FRIDGE-STD mit einem mittleren Fehler von  $\pm 24\text{ \%}$  in einem Bereich von 0,5 bis 2,5 sL-1 (Mittelwert: 1,5; Median 1,7). Im Gegensatz zu den INP-Messungen am Jungfraujoch liegen die Ergebnisse von FINCH meist in der gleichen Größenordnung wie die Messergebnisse von FRIDGE-STD und im Mittel sind die erzielten INP-Konzentrationen von beiden Messmethoden fast auf gleicher Höhe (siehe Kap. 6.7). Eine Ausnahme zeigt sich jedoch am 02. Oktober. An diesem Messtag unterscheiden sich die beiden Gefrieresstechniken sehr deutlich um etwa einen Faktor 20 in ihren Messergebnissen. Für diese große Diskrepanz können verschiedene Ursachen verantwortlich sein, beispielsweise u. a. veränderte Morphologie oder die chemische Zusammensetzung der atmosphärischen Eiskeime am Messstandort, welche sich in den verschiedenen Gefriermoden zeigen.

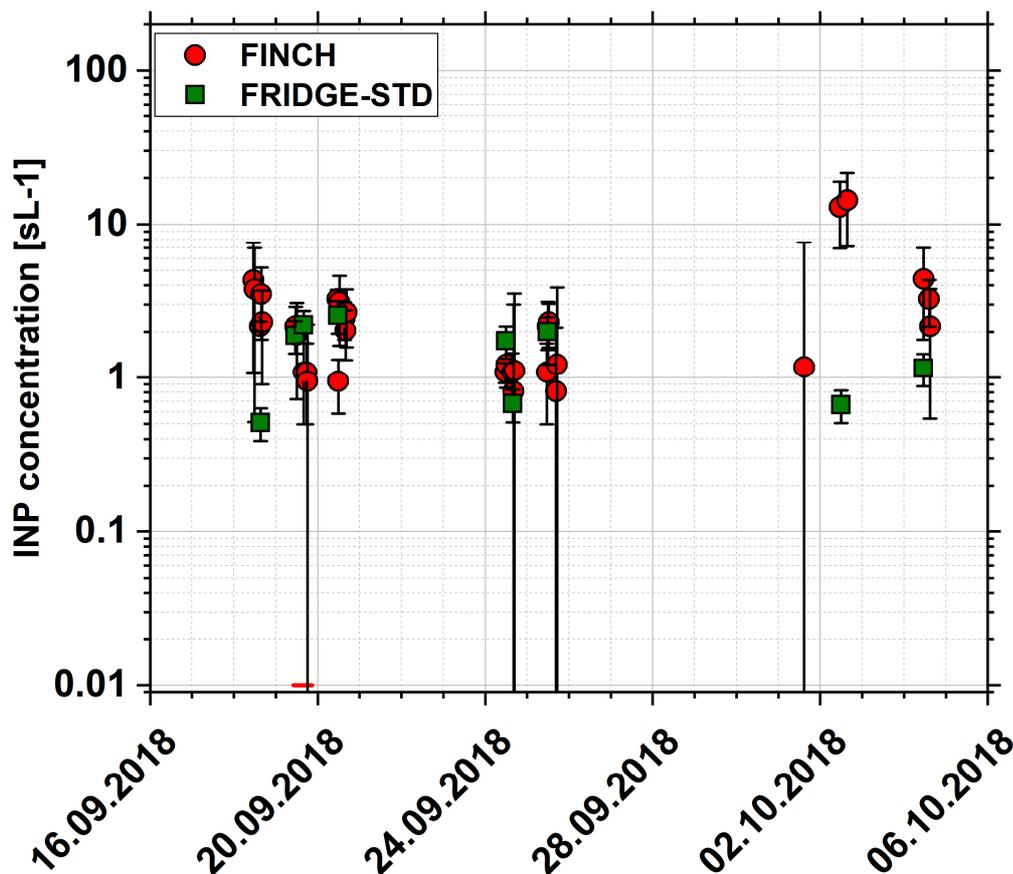


Abbildung 7.8: Gemessene INP-Konzentrationen von den Instrumenten FINCH (rote Kreise, INP incl. LOD,  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $105\text{ }\% RH_w$ ) und FRIDGE (als Diffusionskammer FRIDGE-STD, grüne Quadrate,  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $101\text{ }\% RH_w$ ) am Uni Campus Riedberg der Goethe-Universität Frankfurt am Main. Die Fehlerbalken entsprechen den individuellen Unsicherheiten der verschiedenen INP-Messtechniken. Die rote Linie bei 0,01 stellt eine INP-Nullmessung von FINCH dar

## 7.6 Korrelationen mit meteorologischen Parametern, PM10 und Partikelanzahlkonzentrationen $> 0,5\text{ }\mu\text{m}$

Im Weiteren werden die Zusammenhänge zwischen den gemessenen INP-Konzentrationen bei  $-24,79 \pm 0,79\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $105 \pm 1\text{ }\% RH_w$  den meteorologischen Variablen, der Partikelkonzentration  $> 0,5\text{ }\mu\text{m}$  und der Feinstaubkonzentration betrachtet. In Abbildung 7.9 a) bis g) sind die gemessenen INP-Konzentrationen in Abhängigkeit der verschiedenen Messparameter gezeigt. Die linearen Fits inklusive Ausreißer sind in den einzelnen Panels als grau-durchgezogene Linie dargestellt. Die dazugehörigen  $R^2$  und p-Werte sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. P-Werte  $< 0,05$  weisen für  $R^2$  zwischen der INP-Konzentration und dem Messparameter auf einen statistisch signifikanten Zusammenhang hin. Da Ausreißer Regressionen verzerren und dadurch die Interpretation der Messungen verfälschen können, sind

die linearen Fits sowie die Regressionskoeffizienten zusätzlich mit allen Datenpunkten außer den großen Ausreißern berechnet worden. Die linearen Fits ohne Ausreißer sind in den Panels von Abbildung 7.9 als grau-gestrichelte Linie gezeigt und die berechneten  $R^2$  und  $p$ -Werte ohne Ausreißer sind in Tabelle 7.1 in Klammern abgebildet. Bei den Ausreißern handelt es sich um die gemessenen INP-Konzentrationen am 02. Oktober (siehe Abb. 7.5 und 7.6). Unter Einbezug der Ausreißer korreliert die INP-Konzentration mäßig mit der relativen Luftfeuchtigkeit. Wie bereits in Kapitel 7.4 erwähnt, kam es während den Messungen am 02. Oktober zu Niederschlag, der zu einer erhöhten Luftfeuchtigkeit in der Außenluft führte und wiederum zu einer erhöhten INP-Konzentration führen könnte. Nach Ausschluss der Ausreißer-Datenpunkte nimmt der Korrelationskoeffizient jedoch stark ab und der  $p$ -Wert zeigt einen statistisch insignifikanten Zusammenhang an.

Anhand Abbildung 7.9 und Tabelle 7.1 ist erkennbar, dass es auch zwischen den anderen meteorologischen Variablen (Luftdruck, Temperatur und Windgeschwindigkeit) und der INP-Konzentration keinen offensichtlichen Zusammenhang gibt. Diese Ergebnisse stimmen mit den Messungen am Jungfrauoch überein, welche ebenfalls keinen eindeutigen Effekt der Meteorologie auf die gemessenen INP-Konzentrationen zeigen (siehe Kapitel 6.8). Ebenso war zu beobachten, dass mit zunehmender  $PM_{10}$ -Massenkonzentration die INP-Konzentration nicht zunahm. In der Studie von Chen et al. (2018) wurde in der chinesischen Hauptstadt Peking ebenfalls kein Einfluss der städtischen Luftverschmutzung durch überdurchschnittliche hohe  $PM_{2,5}$ -Werte in einem Temperaturbereich von  $-6\text{ °C}$  und  $-25\text{ °C}$  auf die INP-Konzentrationen festgestellt. Sie führten weder zu einer Abnahme noch zu einer Zunahme der INP-Konzentrationen. Allerdings ist hier anzumerken, dass die Feinstaubkonzentrationen in der Rhein-Main Region um ein Vielfaches niedriger sind. Dagegen wurde unter Ausschluss der Ausreißer eine moderate statistisch signifikant Korrelation (0,616) zwischen der INP Anzahlkonzentration und der Aerosolpartikelanzahlkonzentration  $> 0,5\mu\text{m}$  gefunden. Dies ist eine gute Übereinstimmung mit früheren Studien, die zeigten, dass größere Partikel ( $> 0,5\text{ }\mu\text{m}$ ) eher als INP fungieren (u.a. DeMott et al., (2010); Chou et al.,(2011) und Jiang et al., (2020)).

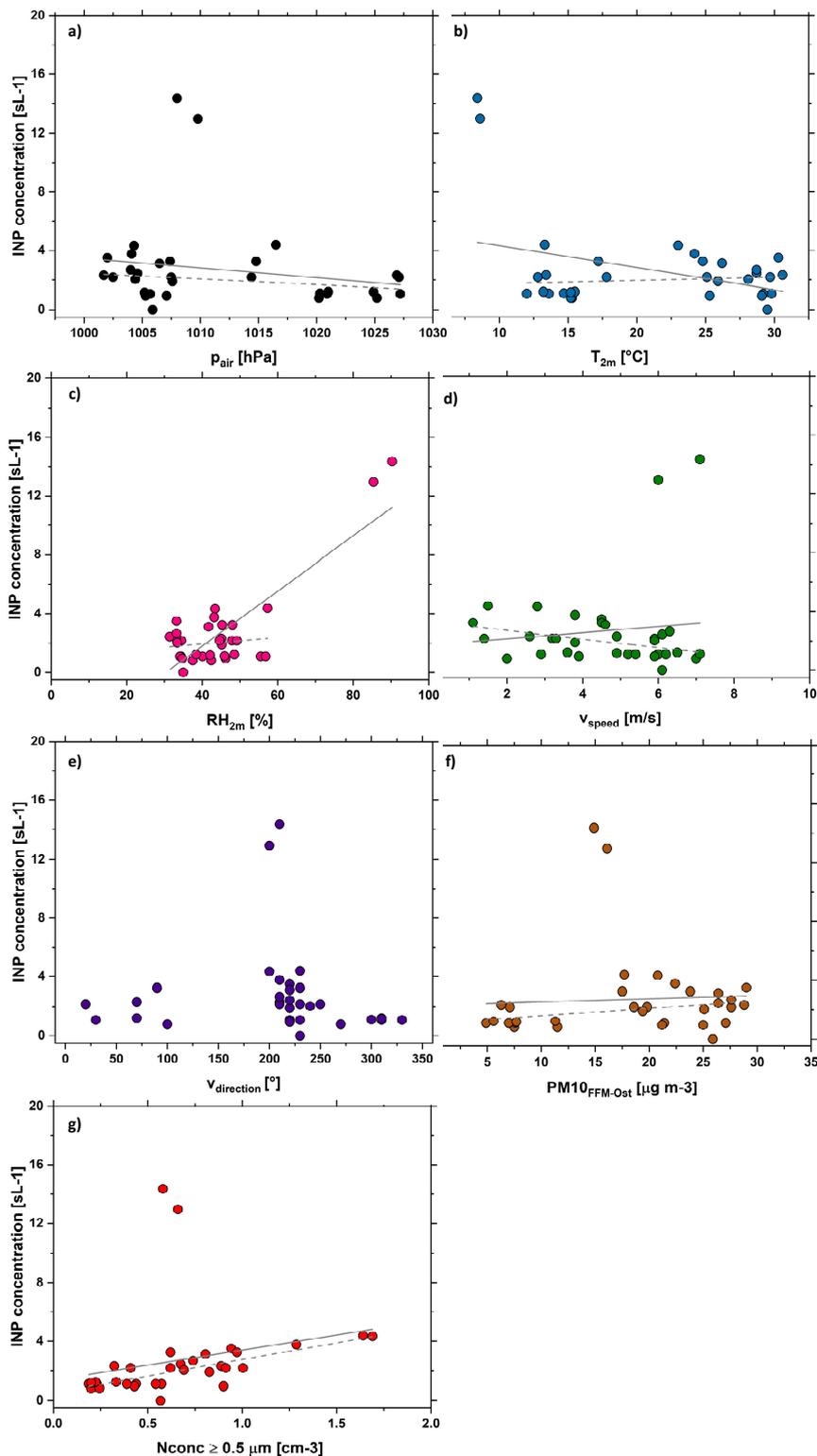


Abbildung 7.9: Gemessene INP-Konzentrationen in Abhängigkeit des Luftdrucks in hPa a), der Lufttemperatur in °C b), der relativen Luftfeuchtigkeit in % c), der Windgeschwindigkeit in m/s d), der Windrichtung in Grad (Daten: DWD Climate Data Center) e), der PM<sub>10</sub>-Konzentration in Frankfurt-Ost in μg m<sup>-3</sup> (Daten: HLNUG) f) und der Partikelkonzentration  $\geq 0,5\mu\text{m}$  in cm<sup>-3</sup> g). Graue Linien stellen die linearen Fits mit allen Datenpunkten dar und die grau-gestrichelten Linien die linearen Fits ohne Ausreißer.

Parameter	*		
	N (N ohne Ausreißer)	R <sup>2</sup> (R <sup>2</sup> ohne Ausreißer)	p-Wert (p-Wert ohne Ausreißer)
<b>p<sub>air</sub> [hPa]</b>	33 (31)	0,035 (0,089)	0,294 (0,103)
<b>T<sub>2m</sub> [°C]</b>	33 (31)	0,131 (0,017)	0,038 (0,484)
<b>RH<sub>2m</sub> [%]</b>	33 (31)	0,663 (0,020)	8,045x10 <sup>-9</sup> (0,449)
<b>v<sub>speed</sub> [m/s]</b>	33 (31)	0,014 (0,204)	0,513 (0,011)
<b>PM10<sub>FFM-Ost</sub> [µg m<sup>-3</sup>]</b>	33 (31)	0,063 (0,132)	0,729 (0,044)
<b>N<sub>conc ≥ 0,5 µm</sub> [cm<sup>-3</sup>]</b>	33 (31)	0,066 (0,616)	0,036 (1,03x10 <sup>-7</sup> )

Tabelle 7.1: Bestimmtheitsmaß  $R^2$  und Maß für die statistische Signifikanz der Annahme einer linearen Korrelation  $p$  für den Vergleich der gemessenen INP-Konzentrationen mit verschiedenen Parametern, wie in Abbildung 7.9 gezeigt. Für alle Parameter ist die Stichprobengröße  $N=33$  bzw. ohne Ausreißer  $N=31$ . Die berechneten Regressionskoeffizienten ohne Ausreißer sind in Klammern abgebildet.

## 7.7 Vergleich mit Parametrisierungen nach DeMott et al. (2010) und (2015)

Zum Schluss werden die gemessenen INP-Konzentrationen am Campus Riedberg den zwei Parametrisierungen von DeMott et al. (2010) und (2015) gegenübergestellt (siehe Abb. 7.10). Die beiden Parametrisierungen wurden bereits ausführlich erläutert und können in Kapitel 6.9 nachgelesen werden. In Abbildung 7.10 a) sowie b) wird das  $1\sigma$ -Konfidenzintervall jeweils anhand der gestrichelten Linien um die 1:1 Gerade und das  $2\sigma$ -Konfidenzintervall jeweils mittels der gepunkteten Linien dargestellt. Nach der Parametrisierung von DeMott et al. (2010) liegen 68 % der Daten innerhalb eines Faktors von 1,39 und 95 % der Daten sind innerhalb des Faktors 9,03 um die 1:1 Gerade. Bei der Parametrisierung von Immersionsgefrieren an Mineralstaubpartikeln liegen 68 % aller Datenpunkte innerhalb eines Faktors 5,53 und 95 % sind innerhalb des Faktors 57,4 um die 1:1 Gerade. Es herrscht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den prognostizierten und beobachteten INP-Konzentrationen zur Parametrisierung von DeMott et al. (2010). Anhand der HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien (siehe Kap. 7.2) und den Staubvorhersagen des Modells BSC-DREAM8b<sup>3</sup> war für die Messtage am Campus Riedberg kein Einfluss von Mineralstaub zu erwarten und ist somit eine Erklärung dafür, dass der Vergleich zwischen den beobachteten und prognostizierten INP-Konzentrationen nach DeMott et al. (2015) schlechter abschneidet und die prognostizierten INP-Konzentrationen durch die Parametrisierung nach DeMott et al. (2015) größtenteils um circa eine Größenordnung unterschätzt wurden. Bei den zwei Datenpunkten, die sich von beiden

<sup>3</sup> <https://ess.bsc.es/bsc-dust-daily-forecast>



Parametrisierungen deutlich abheben und sich auf den Linien der  $2\sigma$ -Konfidenzintervalle befinden, handelt es um die Messungen am 02. Oktober. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden bereits in Kapitel 7.4 diskutiert.

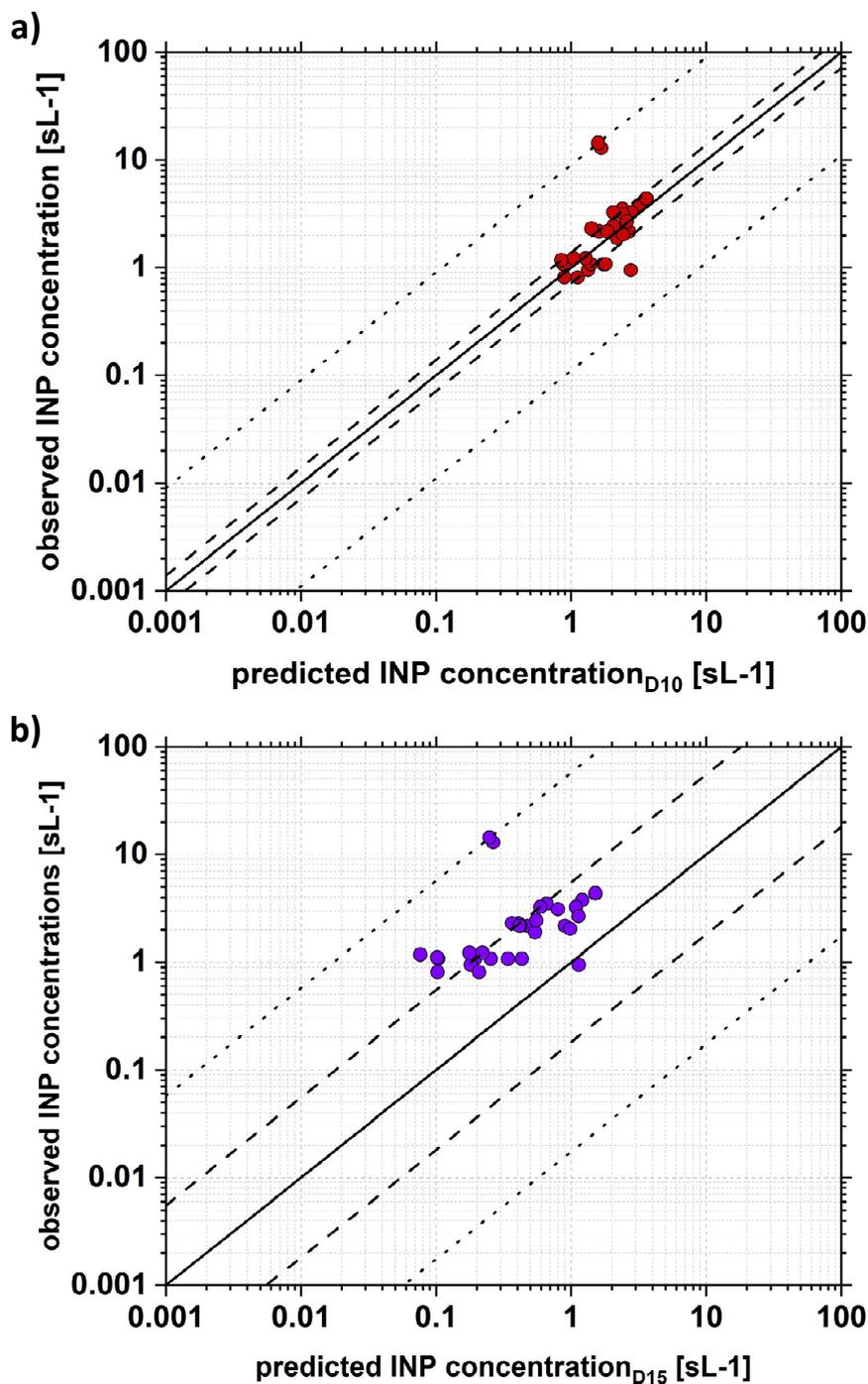


Abbildung 7.10: Beobachtete INP-Konzentrationen bei  $T_{uc} = -25^{\circ}\text{C}$  und  $RH_{uc\_w} = 105\%$  als Funktion der prognostizierten INP-Konzentrationen nach der Parametrisierung von DeMott et al. (2010) in a) und (2015) in b). Die durchgezogene Linie stellt die 1:1-Linie dar. Die gestrichelten Linien entsprechen jeweils dem  $1\sigma$ -Konfidenzintervall und die gepunkteten Linien jeweils dem  $2\sigma$ -Konfidenzintervall.

## 7.8 Fazit

Für die Außenluftmessungen am Campus Riedberg der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main wurde der Messaufbau, um einen Impaktor vor dem Aerosoleinlass des Eiskeimzählers FINCH, ergänzt. Demzufolge konnte vermieden werden, dass Partikel  $> 2,6\mu\text{m}$  in die Mischkammer gelangen und irrtümlich mit dem F-OPS als INP gezählt wurden. Unter wasserübersättigten Bedingungen und einer mittleren Aktivierungstemperatur von  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  befand sich die mittlere INP-Konzentration  $> \text{LOD}$  bei  $4,0\text{ sL}^{-1}$ . Da nahezu die Hälfte der gemessenen INP-Konzentrationen unter das LOD fallen, empfiehlt es sich generell für alle zukünftigen Außenluftmessungen mit FINCH, ob unter aerosolarmer oder -reicher Luft, in Kombination mit einem Partikelkonzentrator zu messen und die Detektionseffizienz für INP anzuheben. An sechs von sieben Messtagen lagen die Messergebnisse von FINCH von FRIDGE-STD ( $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ) in der gleichen Größenordnung. Um in Zukunft differenziertere Aussagen auf die gemessene INP-Konzentration bezüglich des Einflusses durch lokalen oder ferntransportierten Aerosoleintrag am Messstandort Riedberg treffen zu können, sollten zusätzliche chemische Partikelcharakterisierungsmessungen durchgeführt werden.

## 8 Ausblick

### 8.1 Vergleich der Feldmessungen

Mit dem Eiskeimzähler FINCH wurde die INP-Konzentration an zwei unterschiedlichen Standorten gemessen: An der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch (JFJ) in der Schweiz und am Campus Riedberg der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main (FFM-Riedberg) in Deutschland. Beide Messorte liegen mitten in Europa und unterscheiden sich insbesondere durch ihre topographische Lage. Das JFJ befindet sich auf 3.580 m ü N umgeben von Firnschnee und Felsgestein und FFM-Riedberg liegt auf 137 m ü N in der Tiefebene und Metropolregion Rhein-Main. Am JFJ fanden die Messungen von Januar bis Februar 2017 statt und in FFM-Riedberg von September bis Oktober 2018. Am JFJ liegt die mediane (mittlere) INP-Konzentration inklusive LOD bei 2,1 (3,3)  $sL^{-1}$  und in FFM-Riedberg bei 2,2 (2,8)  $sL^{-1}$  (siehe Abb. 8.1). Die INP wurden unter ähnlichen Bedingungen beprobt und befinden sich in derselben Größenordnung.

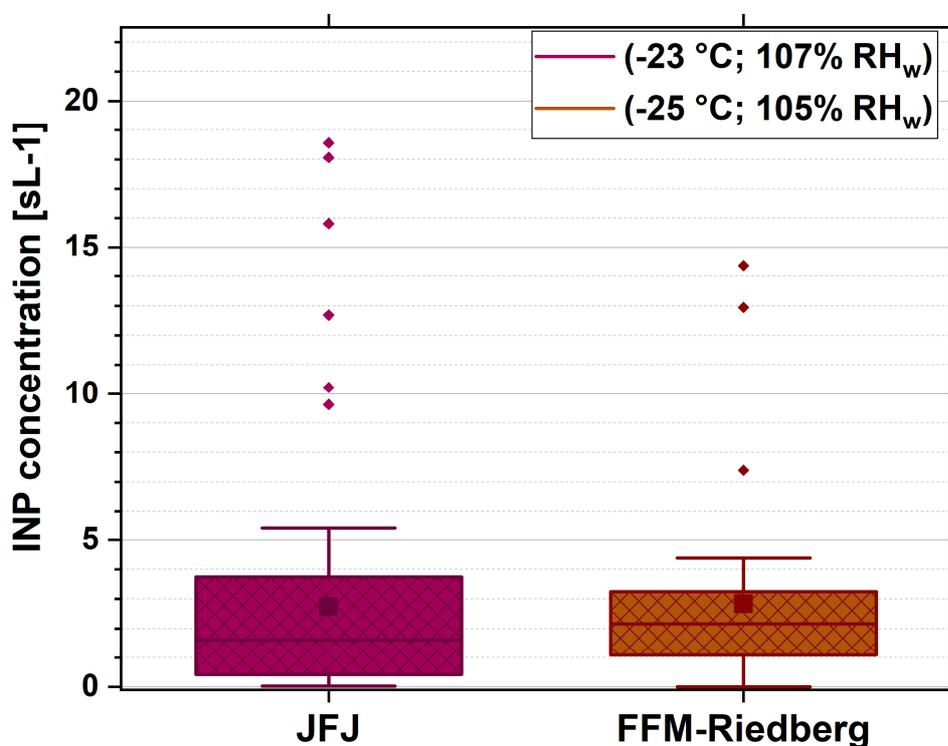


Abbildung 8.1: Durchschnittliche INP-Konzentrationen, die am JFJ und in FFM-Riedberg oberhalb der Wassersättigung gemessen wurden (siehe Legende für genaue Temperatur). Die Boxplots schließen INP-Konzentrationen < LOD mit ein. Median: mittlerer Balken, Mittelwert: ausgefülltes Quadrat, Box: Interquartiler Bereich (25. Perzentil bis 75. Perzentil), Whisker: 5. Perzentil und 95. Perzentil, Ausreißer: ausgefüllte Rauten.

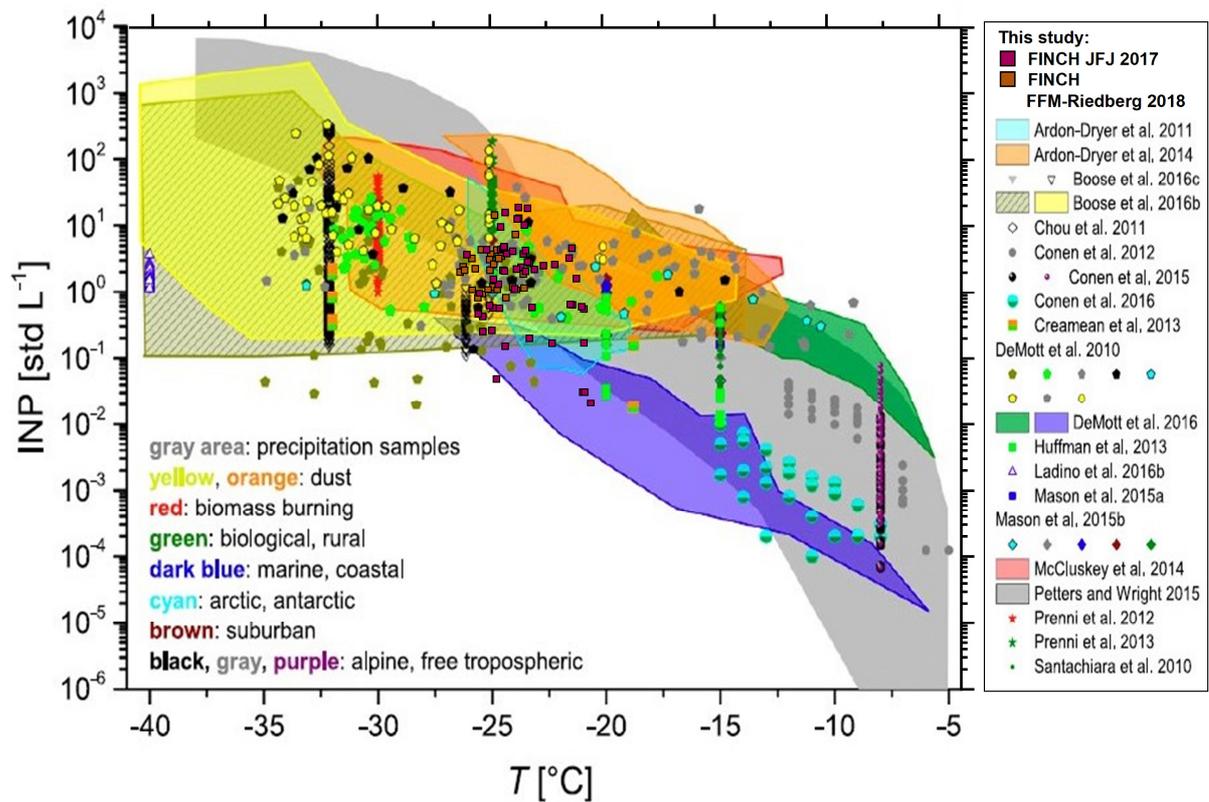


Abbildung 8.2: Zusammenfassende Darstellung von INP-Konzentrationen aus weltweit durchgeführten Feldmessungen inklusive Feldmessungen mit FINCH. Die Symbolfarbe und die entsprechende Schriftfarbe kennzeichnen die Herkunft der Luftmasse, den Aerosoltyp oder den Probeentnahmeort. Zweifarbigere Symbole stellen Messungen, die durch zwei verschiedene Luftmassen bzw. Aerosoltypen beeinflusst wurden, dar. Die schraffierten Flächen und offenen Symbole kennzeichnen INP Konzentrationen bei einer  $RH_w < 100\%$ . Alle anderen Messungen wurden bei einer  $RH_w \geq 100\%$  oder Tröpfchengefrieren durchgeführt. INP Konzentrationen sind für Standardbedingungen (1013 hPa und 273,15 K) angegeben, außer den Antarktisdaten von Ardon-Dryer et al. (2011). Es wurden verschiedene Symbolgrößen verwendet, um eine Datenmaskierung zu vermeiden. Angepasst nach (Kanji et al., 2017).

Die gemessenen INP-Konzentrationswerte fallen in den Bereich der INP-Konzentrationen, die in früheren, weltweit verteilten Feldstudien gemessen und in Kanji et al. (2017) zusammengefasst dargestellt wurden (siehe Abb. 8.2). Allerdings ist zu beachten, dass die Anzahl der gemessenen INP nicht nur von der Temperatur und Wassersättigung abhängen, sondern auch von anderen Faktoren. Zum einen setzt sich das atmosphärische Aerosol je nach Standort zum Großteil aus unterschiedlichen Partikelquellen zusammen. Die Station JFJ wird besonders durch großräumige Aerosolferntransporte in der freien Troposphäre beeinflusst und der Standort FFM-Riedberg eher durch regionale Aerosolquellen im Umfeld. Zu anderen spielt die Saisonalität mit einem Minimum im Winter und Maxima im Früh- und Spätsommer,



höchstwahrscheinlich durch die Häufigkeit von biogenem Aerosol, eine Rolle (Prenni et al., 2009; Conen et al., 2015; Schneider et al., 2021). Um die saisonale Variabilität der INP-Konzentration an einem Standort berücksichtigen zu können, sind kontinuierliche Langzeitmessungen bei wärmeren Aktivierungstemperaturen ( $> -15\text{ °C}$ ), wie beispielsweise in der Studie von Schneider et al. (2021), notwendig. Diese Studie präsentiert eine Langzeitaufzeichnung von INP-Messungen über mehr als einen kompletten Jahreszeitenzyklus an einem abgelegenen Standort im finnischen borealen Wald.

## 8.2 Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die im Labor erzielten Ergebnisse der heterogenen Aktivierungsexperimente mit definierten Testaerosolproben die Literaturwerte gut widerspiegeln (siehe Kap. 4.2). Bei den Feldstudien zeigte der Vergleich zwischen FINCH und anderen Eiskeimmessmethoden bei ähnlichen Messbedingungen ebenfalls eine gute Übereinstimmung (siehe Kap. 6 und Kap.7). Allerdings konnten im Rahmen der Arbeit die Feuchte- und Temperaturunsicherheiten in der FINCH-Kammer nicht abschließend geklärt werden. Mit Blick auf zukünftige Feldstudien mit FINCH, sollte als erster Schritt, wie schon in Kapitel 4.5.1 erwähnt, unter Anwendung einer Strömungssimulationssoftware das Temperatur- und Feuchteprofil für die gesamte Kammer modelliert und mit den Messwerten in der Kammer abgeglichen werden. Um den Einfluss biogener Aerosole mit FINCH besser untersuchen zu können, muss der Aktivierungsbereich, insbesondere für wärmere Temperaturen, erweitert werden. Dies kann durch den Austausch geeigneterer MFCs erfolgen (siehe Kap. 4.2.2). Sollten sich durch diese baulich-technischen Anpassungen Änderungen in der Durchflussrate einzelner Flüsse oder in der Gesamtdurchflussrate der Mischkammer ergeben, muss dies ebenfalls zur Prüfung simuliert werden. Auf lange Sicht und mit Ziel kontinuierliche Langzeitmessungen mit FINCH durchführen zu können, sollte die Bedienung von FINCH weitestgehend automatisiert werden. Hierfür wäre der Einbau eines elektronisch zeitlich gesteuerten 2-Wege-Kugelhahnventils am Einlass hilfreich, welches automatisch zur Überprüfung der Hintergrundkonzentration zwischen Aerosolprobenluft und gefilterter Luft wechseln kann. Darüber hinaus wäre es sinnvoll, die Softwareprogramme von FINCH und dem F-OPS miteinander zu verknüpfen und fortzuschreiben. Aktuell laufen die beiden Programme noch getrennt voneinander. Im Softwareprogramm des F-OPS wird bisher nur die Anzahl der detektierten Partikel und INP sowie die daraus ermittelten Konzentrationen parallel zur Messung abgebildet. Mit der Verknüpfung des FINCH-Regelungsprogrammes könnte



zusätzlich bei der Steuerung des elektrischen Ventils ein Signal zur Unterscheidung zwischen Proben- und Filtermessphase an das F-OPS-Programm übermittelt werden. Anhand dieser Information ließe sich wiederum aus den Kammerhintergrundmessungen das LOD von FINCH herleiten und zeitgleich abbilden. Ein automatisierter Messzyklus könnte dann wie folgt aussehen: Zunächst wird mit der Kühlphase begonnen. Während die Kammer auf die gewünschte Zieltemperatur heruntergekühlt, wird durch die Steuerung des elektronischen Ventils trockene gefilterte Luft in die Mischkammer geleitet, um Kontamination durch feuchte Raumluft an den Kammerwänden zu vermeiden. Wenn die Zieltemperatur erreicht ist, wird im nächsten Schritt das gewünschte Sättigungsverhältnis angesteuert. Sobald die gewünschten Aktivierungsbedingungen in der Kammer erreicht sind, wird eine 10-minütige Filtermessung zur Quantifizierung der Kammerhintergrundwerte durchgeführt. Danach schaltet das automatisierte Ventil auf die Aerosolprobenluft um und eine 20-minütige Beprobung von INP kann erfolgen. Vor und nach jeder Probenmessung wird durch eine Abfrage in der F-OPS-Software die Kammerhintergrundkonzentration aufgezeichnet und überprüft. Dieser Zyklus zwischen Hintergrund-Proben-Hintergrundmessung wiederholt sich so lange bis sich die gemessene INP-Konzentration nicht mehr von der Kammerhintergrundkonzentration abhebt bzw. unter das aus den Hintergrundmessungen ermittelte LOD fällt. Beim Eintreten dieses Falles wird durch eine programmierte Fehlerabfrage eine Meldung an das FINCH-Regelungsprogramm gesendet und der Kühlvorgang wird abgebrochen und die Heizphase aktiviert. Während der Heizphase wird die Kammer mit warm-trockener gefilterter Luft durchspült und erreicht wieder Raumtemperatur. Anschließend kann der Messzyklus automatisch wieder von vorne beginnen. Durch diese Automatisierung könnte die manuelle Bedienung im Feld abgelöst werden und mehr Messdaten mit geringerem Personalaufwand gesammelt werden.

## Anhang

### A.1 Feuchtemaße

#### Dampfdruck $e$

Für feuchte Luft dient oft der Dampfdruck  $e$  zur Bestimmung des Wasserdampfgehaltes in der Atmosphäre. Da sich Wasserdampf, also Wasser in gasförmiger Form, sich ebenfalls wie ein ideales Gas verhält und kann der Wasserdampfgehalt in der Atmosphäre nach der Gaszustandsgleichung folgend beschrieben werden:

$$e = R_v \cdot \rho_v \cdot T. \quad (\text{A.1})$$

Mit  $\rho$  der Dichte des Wasserdampfes in  $\text{kg m}^{-3}$ ,  $R_v$  der spezifischen Gaskonstante für Wasserdampf ( $R_v = 461,51 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) und  $T$  der Temperatur des Wasserdampfes in K. In der Meteorologie wird der Dampfdruck gewöhnlich in hPa angegeben. Die atmosphärische Luft lässt sich vereinfacht als eine Mischung aus zwei Gaskomponenten, der trockenen Luft und dem Wasserdampf, darstellen. Beide Gaskomponenten üben jede für sich einen Partialdruck aus und der Gesamtdruck eines idealen Gasgemisches entspricht der Summe der Einzeldrucke der Komponenten. Die Summe dieser Partialdrucke ist dann der herrschende Luftdruck  $p$ . Für feuchte Luft gilt also nach dem Dalton<sup>4</sup>- Gesetz:

$$p = \sum_i p_i = p_d + e, \quad (\text{A.2})$$

wobei  $p_d$  der Partialdruck der trockenen Luft und der Dampfdruck  $e$  der Partialdruck des Wasserdampfes ist.

#### Sättigungsdampfdruck $e_s$ und Sättigungsverhältnis $S$

Der maximal mögliche Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur, der sich in einem atmosphärischen Gasvolumen über einer reinen ebenen Wasseroberfläche einstellen kann und ohne, dass es Kondensation kommt, ist der Sättigungsdampfdruck  $e_s$ . In diesem Zustand ist die Luft mit Wasserdampf gesättigt, d.h. die Verdampfung der Flüssigkeit ist gleich der Kondensation des Gases. Da sich die gasförmige Phase und die flüssige Phase in einem

---

<sup>4</sup> Das Dalton-Gesetz wurde von 1805 von John Dalton (1766-1844), einem englischen Naturforscher und Lehrer, aufgestellt.



thermischen Gleichgewicht befinden, wird  $e_s$  auch als Gleichgewichtsdampfdruck bezeichnet. Das Sättigungsverhältnis  $S$  kann dann als Feuchtemaß über den Dampfdruck und den Sättigungsdampfdruck definiert werden:

$$S = \frac{e}{e_s} \quad (\text{A.3})$$

Der Sättigungsdampfdruck ist eine Größe, deren Verlauf in guter Näherung nur von der Temperatur abhängt. In der Literatur existiert daher eine ganze Reihe von empirischen Berechnungsformeln für  $e_s$  in Bezug auf Wasser und auf Eis (Kraus, 2004). So empfiehlt die Weltorganisation für Meteorologie (WMO) die Formel nach Goff und Gratch (1946) für den Sättigungsdampfdruckes  $e_{s,w}$  über flüssigem Wasser wie folgt zu berechnen (Murphy und Koop, 2005):

$$\begin{aligned} \log_{10}(e_{s,w}) = & -7,90298 \cdot \left(\frac{T_S}{T} - 1\right) + 5,02808 \cdot \log_{10}\left(\frac{T_S}{T}\right) \\ & - 1,3816 \cdot 10^{-7} \left(10^{11,344\left(1-\frac{T}{T_S}\right)} - 1\right) \\ & + 8,1328 \cdot 10^{-3} \left(10^{-3,49149\left(\frac{T_S-1}{T}\right)} - 1\right) + \log_{10}(p_0). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Wobei der Sättigungsdampfdruck  $e_{s,w}$  in hPa, die absolute Lufttemperatur  $T$  in K angegeben ist.  $T_S$  steht für die Siedepunkttemperatur von Wasser bei 373,16 K und  $p_0$  für den mittleren Luftdruck mit 1013,246 hPa. In ähnlicher Weise ist die Formel für den Sättigungsdampfdruck über einer Eisfläche folgend dargestellt (Murphy und Koop, 2005):

$$\begin{aligned} \log_{10}(e_{s,i}) = & -9,09718 \cdot \left(\frac{T_0}{T} - 1\right) - 3,56654 \cdot \log_{10}\left(\frac{T_0}{T}\right) \\ & + 0,876793\left(1 - \frac{T_0}{T} + \log_{10}(p_1)\right). \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Mit der Gefrierpunkttemperatur von Wasser, dem sogenannten Tripelpunkt  $T_0$  (= 273,16 K), und einem Sättigungsdampfdruck von Wasser bei 0 °C  $p_1$  (= 6,1071 hPa), lässt sich der Sättigungsdampfdruck bezogen auf Eis  $e_{s,i}$  berechnen. Die einzelnen Formeln unterscheiden sich dabei hauptsächlich im Hinblick auf den Temperaturbereich, in dem sie gültig sind. Die Gleichung A.3 gilt für den Temperaturbereich von 273,15 K bis 373,15 K für Wasser und die Gleichung A.4 ist für Eis in einer Temperaturspanne von 184 K bis 273,16 K. Der Dampfdruck  $e$  ist vom Aggregatzustand der Oberfläche unabhängig, wohingegen der



Sättigungsdampfdruck  $e_s$  je nach Temperaturbereich und Oberflächenart variiert. Demnach gilt für das Sättigungsverhältnis nach Bezug auf eine Wasser- und Eisoberfläche:

$$S_w = \frac{e}{e_{s,w}} \quad \text{und} \quad S_i = \frac{e}{e_{s,i}}. \quad (\text{A.6})$$

Wenn Sättigung vorliegt, nimmt das Sättigungsverhältnis  $S_w$  oder  $S_i$  einen Wert von 1 an. Im ungesättigten Zustand ist das Verhältnis  $< 1$ , sowie  $> 1$  wenn eine Übersättigung vorliegt.

### Relative Feuchtigkeit RH

Für die Berechnung des Mischdampfdruckes  $e_{Mix}$  in FINCH wird die Teilkomponente  $e_{AWM}$  über einen Messwert des HYT-Sensors bestimmt (siehe Kap. 3.2.2). Dieser digitale Feuchtigkeitssensor liefert als Feuchtemaß die relative Luftfeuchtigkeit  $RH$ . Die relative Feuchte ergibt sich wie folgt aus dem Sättigungsverhältnis in %:

$$RH = S \cdot 100 \% . \quad (\text{A.7})$$

Die Kombination von Gleichung A.3 und A.7 liefert die Umrechnung der relativen Feuchte in den Wasserdampfdruck  $e$ :

$$e = S \cdot e_s = \frac{RH}{100\%} \cdot e_s . \quad (\text{A.8})$$

### Taupunkts- $T_D$ und Frostpunktstemperatur $T_F$

Eine weitere Feuchtekenngroße ist die Taupunkts-  $T_D$  bzw. Frostpunktstemperatur  $T_F$ .  $T_D$  ist die Temperatur, bei der der vorhandene Dampfdruck gleich dem Sättigungsdampfdruck über Wasser ist und kann folgendermaßen definiert werden:

$$e = e_{s,w}(T_D). \quad (\text{A.9})$$

Wird die gesättigte Luft unter den Taupunkt abgekühlt, so tritt Kondensation in Form von Tau oder Nebel ein. Der Frostpunkt, auch Reifpunkt genannt, stellt die Analogie zum Taupunkt da, jedoch an der Phasengrenze fest-gasförmig im Bereich der Sublimation:

$$e = e_{s,i}(T_F). \quad (\text{A.10})$$

Wird der Feuchtigkeitsgehalt eines Luftstroms mit einem Taupunktspiegel, wie beispielsweise für den kalten Fluss (Kap. 3.2.2), bestimmt, dann wird die gemessene Taupunktstemperatur als Annahme in das Regelungsprogramm eingetragen und per Software in den Dampfdruck

umgerechnet. In diesem Fall wird als Grundlage für die Berechnung die sogenannte Magnus-Formel<sup>5</sup> für den Sättigungsdampfdruck  $e_s$  verwendet:

$$e_s = 6,1078 \cdot 10^{a \cdot T / (b+T)} \quad (\text{A.11})$$

mit der Temperatur  $T$  in °C. Die Koeffizienten  $a$  und  $b$  sind der Tabelle A.1 zu entnehmen. Die Kalkulation von  $T_D$  bzw.  $T_F$  zu  $e$  und umgekehrt würde über die Goff-Gratch Gleichung aufgrund ihrer hochkomplexen Form zu viel Rechenzeit und -leistung des Computers beanspruchen.

	$a$	$b$
<b>Bei Sättigung über Wasser</b>		
<b>Oberhalb des Gefrierpunkts</b>	7,5	235,0
<b>Unterhalb des Gefrierpunkts</b>	7,6	240,7
<b>Bei Sättigung über Eis</b>	9,5	265,5

Tabelle A.1: Koeffizienten der Magnus Formel.

Durch Auflösen der Magnusformel (Gl. A.11) in Kombination mit Gleichung A.8 und A.9 bzw. A.10 kann je nach Temperaturbereich und Sättigungsoberfläche der Taupunkt bzw. Frostpunkt aus dem Dampfdruck und andersherum berechnet werden:

$$T_Z = b \cdot \log_{10}\left(\frac{e}{p_1}\right) / (a - \log_{10}\left(\frac{e}{p_1}\right)). \quad (\text{A.12})$$

Wobei der Index  $Z$  für die Variablen  $D$  und  $F$  steht und  $p_1$  für 6,1078 hPa. Die Koeffizienten  $a$  und  $b$  werden aus der Tabelle A.1 entnommen.

<sup>5</sup> Die Magnus-Formel stammt von Heinrich Gustav Magnus (1802- 1870), dem deutschen Physiker und Chemiker, und erschien im Jahre 1844 unter dem Titel „Versuche über die Spannkräfte des Wasserdampfes“ im Band LXI von Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie.

## A.2 Herleitung des Polarisations-Verhältnisses

Nach Stokes (1901) kann die Charakterisierung des polarisierenden Lichtstrahls durch vier Parameter  $I$ ,  $Q$ ,  $U$  und  $V$  beschrieben und in einem vierdimensionalen Vektor, den sogenannten Stokes-Vektor, dargestellt werden (Berry et al., 1977; Mishchenko und Sassen, 1998):

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{0^\circ} + P_{90^\circ} \\ P_{0^\circ} - P_{90^\circ} \\ P_{45^\circ} - P_{135^\circ} \\ P_{RZ} - P_{LZ} \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

Der erste Parameter  $I$  stellt die totale Bestrahlungsstärke dar. Die Parameter  $Q$  und  $U$  stellen den Betrag und die Richtung des linear polarisierten Lichtes dar. Der Parameter  $V$  gibt die Information über die zirkulare Polarisation, ob es sich um eine links- oder rechtzirkular polarisierte Strahlung handelt. Die Indizes  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $135^\circ$  definieren die Orientierung der einzelnen Polarisierungsebenen. Der Index  $RZ$  steht für rechtzirkular polarisiertes Licht und der Index  $LZ$  für linkszirkulares polarisiertes Licht. Alle Komponenten des Stokes-Vektors tragen die Einheit der Bestrahlungsstärke  $\text{Wm}^{-2}$ . Die Änderung der Polarisationsrichtung und Intensität von Licht durch die Wechselwirkung mit Partikeln kann mathematisch durch die Multiplikation die sogenannte Mueller-Matrix  $M$  dargestellt werden.

$$M = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} \\ P_{41} & P_{42} & P_{43} & P_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

Die Mueller-Matrix  $M$  kann für die Lichtstreuung in der Streuebene unter der Annahme von Einfachstreuung wie folgt angegeben werden:

$$M = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{12} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ -P_{13} & -P_{23} & P_{33} & P_{34} \\ P_{14} & P_{24} & P_{34} & P_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

Ist für jedes Partikel eines Partikelensembles in gleicher Zahl ein Spiegelbild vorhanden, vereinfacht sich die Streumatrix zu (Hu et al., 2003; Yang, 2003; Wendisch und Yang, 2012):

$$M_{\text{LMS}} = \begin{pmatrix} P_{\text{LMS},11} & P_{\text{LMS},12} & 0 & 0 \\ P_{\text{LMS},12} & P_{\text{LMS},22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P_{\text{LMS},33} & P_{\text{LMS},34} \\ 0 & 0 & -P_{\text{LMS},34} & P_{\text{LMS},44} \end{pmatrix} \quad (\text{A.16})$$

Dieser Ausdruck mit nur sechs unabhängigen Elementen gilt insbesondere für zufällig orientierte Partikel, falls sich jeweils paarweise Spiegelbilder von Partikeln finden. Diese spezielle Form der Mueller-Matrix wird auch Lorenz-Mie Struktur genannt. Hier gelten folgenden Bedingungen (van Hulst, 2012)

$$P_{\text{LMS},21} = P_{\text{LMS},12} \quad (\text{A.17})$$

$$P_{\text{LMS},43} = -P_{\text{LMS},34} \quad (\text{A.18})$$

Multipliziert man diese Streumatrix nun mit dem Stokes-Vektor des einfallenden Lichtes  $\vec{S}_0 = (I_0, Q_0, U_0, V_0)$ , ergibt sich daraus der Stokes Vektor des zurückgestreuten Lichtes  $\vec{S}$ :

$$\begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{\text{LMS},11} & P_{\text{LMS},12} & 0 & 0 \\ P_{\text{LMS},12} & P_{\text{LMS},22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P_{\text{LMS},33} & P_{\text{LMS},34} \\ 0 & 0 & -P_{\text{LMS},34} & P_{\text{LMS},44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_0 \\ Q_0 \\ U_0 \\ V_0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.19})$$

Für den Fall, dass der einfallende Laserstrahl mit der Intensität  $I$  von 1 komplett zirkular polarisiert, ergibt sich ein Stokes-Vektor  $\vec{S}_0$  von  $(1, 0, 0, 1)$ . Der Zustand des gestreuten Lichtes lässt sich dann wie folgt berechnen (Hu et al., 2003):

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} P_{\text{LMS},11} & P_{\text{LMS},12} & 0 & 0 \\ P_{\text{LMS},12} & P_{\text{LMS},22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P_{\text{LMS},33} & P_{\text{LMS},34} \\ 0 & 0 & -P_{\text{LMS},34} & P_{\text{LMS},44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{\text{LMS},11} \\ P_{\text{LMS},12} \\ P_{\text{LMS},34} \\ P_{\text{LMS},44} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 \\ P_{\text{LMS},12}/P_{\text{LMS},11} \\ P_{\text{LMS},34}/P_{\text{LMS},11} \\ P_{\text{LMS},44}/P_{\text{LMS},11} \end{pmatrix} \cdot P_{\text{LMS},11} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ P_{\text{LMS},34}/P_{\text{LMS},11} \\ P_{\text{LMS},44}/P_{\text{LMS},11} \end{pmatrix} \cdot P_{\text{LMS},11} \quad (\text{A.20}) \end{aligned}$$

Bei direkter Rückwärtsstreuung unter dem Winkel  $180^\circ$  ist  $P_{\text{LMS},12}$  gleich null zu setzen. Das Polarisationsverhältnis  $P_{44}/P_{11}$  erhält man nun durch die Kombination von Gleichung A.13 und Gleichung A.20 (Bundke et al., 2008):



$$\frac{P_{44}}{P_{11}} = \frac{P_{RZ} - P_{LZ}}{P_{0^\circ} + P_{90^\circ}} \quad (\text{A.21})$$

### A.3 Fehleranalyse und -fortpflanzung

#### Standardabweichung

Um den Fehler einer einzelnen Messgröße  $x$  einschätzen zu können, führt man Mehrfachmessungen am selben Objekt durch und berechnet zunächst den arithmetischen Mittelwert  $\bar{x}$ :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (\text{A.22})$$

wobei  $x_i$  die Messwerte der Datenmenge sind und  $n$  die Anzahl der Messungen. Die Messunsicherheit lässt sich durch die Standardabweichung vom Messwert  $x_i$  folgendermaßen ermitteln:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (\text{A.23})$$

Das Ergebnis der Messung lautet dann:

$$x = \bar{x} \pm \Delta x. \quad (\text{A.24})$$

#### Fehlerfortpflanzung

Nur einige physikalische Größen lassen sich direkt messen, wie zum Beispiel die Temperatur. Andere Größen  $f(x; y; z; \dots)$  sind von zwei oder mehreren fehlerbehafteten Messgrößen abhängig und ihr Mittelwert berechnet sich wie folgt:

$$\bar{f} = f(\bar{x}; \bar{y}; \bar{z}; \dots). \quad (\text{A.25})$$

Jede Fehlerübertragungsrechnung basiert nun auf dem sogenannten Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß<sup>6</sup>. Zur Berechnung des Fehlers werden die ermittelten Mittelwerte und deren Fehler in die Ableitung eingesetzt. Für die Standardabweichung gilt dann:

---

<sup>6</sup> Benannt nach Johann Carl Friedrich Gauß (1777-1855), einem deutschen Mathematiker und Physiker.

---


$$\Delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \cdot \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \cdot \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \cdot \Delta z\right)^2 + \dots} \quad (\text{A.26})$$

Das Ergebnis der Messung ist entsprechend:

$$f = \bar{f} \pm \Delta f. \quad (\text{A.27})$$

Der statistische Fehler für die gemessene Partikelkonzentration von FINCH wird demnach mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung hergeleitet. Nach Vereinfachung der Gleichung 3.7 kürzt sich der Verdünnungsfaktor raus und statt des Gesamtdurchflusses  $Q_{total}$  bleibt der Aerosolsammelfluss  $Q_{sample}$  übrig.

$$\Delta N_{conc} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon \cdot \Delta N_{count}}{Q_{sample} \cdot t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon \cdot N_{count}}{Q_{sample} \cdot t}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon \cdot N_{count} \cdot \Delta Q_{sample}}{Q_{sample}^2 \cdot t}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon \cdot N_{count} \cdot \Delta t}{Q_{sample} \cdot t^2}\right)^2} \quad (\text{A.28})$$

Der Fehler der Flussrate  $\Delta Q_{sample}$  entspricht der Standardabweichung der Aerosolflussrate  $Q_{sample}$  während der Zeit  $t$ . Für den Fehler der Zeit  $\Delta t$  werden 3 s angenommen. Der relative Fehler des Korrekturfaktors  $\Delta \varepsilon$  beträgt 6,5 % des Korrekturwertes  $\varepsilon$  hergeleitet aus den experimentellen Charakterisierungsmessungen nach Frank (2017). Ergebnisse von Messungen, bei denen Ereignisse gezählt werden, die zufällig aber mit einer bestimmten mittleren Rate gezählt werden, gehorchen der Poisson-Statistik. Die Poisson-Statistik beschreibt Vorgänge, die in jedem Zeitintervall mit einer festen Wahrscheinlichkeit eintreten können. Für hohe mittlere Zählraten geht die Poisson-Statistik in die Gaußsche-Statistik über. Bei der Datenauswertung wird bei einer gemessenen Partikelanzahl  $N_{count} < 5$  nach der Poisson-Fehlerfortpflanzung für den Fehler der gezählten Partikel  $\Delta N_{count}$  die gemessene Partikelkonzentration  $N_{conc}$  angenommen:

$$\Delta N_{count} = N_{count}. \quad (\text{A.29})$$

Tritt der Fall ein, dass die Zählrate der gemessenen Partikel  $N_{count} \geq 5$  ist, dann wird nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung verfahren. Der Fehler der gezählten Partikel  $\Delta N_{count}$  lautet demnach:

$$\Delta N_{count} = \sqrt{N_{count} + 1}. \quad (\text{A.30})$$

Die Fehler für die fP-, INP-, fINP- und BG-Konzentration werden nach der gleichen Methode berechnet. Die Fehleranalysen der Differenz der INP-Sammelphase und der



Hintergrundmessung ( $N_{INP}-N_{BG}$ ), der AF, der INAS density, des Enrichment-Faktors EF und der Verhältnisse  $fP/Part$  und  $fINP/INP$  erfolgen ebenfalls nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung und sind nachfolgend aufgelistet (Taylor, 1988; Schönwiese, 2013; Krüger et al., 2014):

$$\Delta(N_{INP} - N_{BG}) = \sqrt{(\Delta N_{INP})^2 + (\Delta N_{BG})^2}, \quad (A.31)$$

wobei der Fehler der INP-Anzahlkonzentration  $\Delta N_{INP}$  sowie der Fehler der Hintergrundkonzentration  $\Delta N_{BG}$  nach der obengenannten Gleichung A.28 berechnet wird.

$$\Delta AF = \frac{\Delta N_{INP}}{\Delta N_{total}} = \sqrt{\left(-\frac{N_{INP}}{N_{total}^2} \cdot \Delta N_{total}\right)^2 + \left(\frac{1}{N_{total}} \cdot \Delta N_{INP}\right)^2}, \quad (A.32)$$

der Fehler der Gesamtpartikelkonzentration  $\Delta N_{total}$  ergibt sich aus der Messungenauigkeit der Referenzmessgeräte der Firma TSI Incorporated von 10 %.

$$\Delta n_{s,geo} = \frac{\Delta N_{INP}}{\Delta S_{total}} = \sqrt{\left(-\frac{N_{INP}}{S_{total}^2} \cdot \Delta S_{total}\right)^2 + \left(\frac{1}{S_{total}} \cdot \Delta N_{INP}\right)^2}, \quad (A.33)$$

hier resultiert der Fehler der Gesamtoberfläche der Aerosolpartikel  $\Delta S_{total}$  ebenfalls aus der Messungenauigkeit der Referenzmessgeräte der Firma TSI Incorporated und beträgt 10 %.

$$\Delta EF = \frac{\Delta INP_{PFPC}}{\Delta INP_{total}} = \sqrt{\left(-\frac{INP_{PFPC}}{INP_{total}^2} \cdot \Delta INP_{total}\right)^2 + \left(\frac{1}{INP_{total}} \cdot \Delta INP_{PFPC}\right)^2} \quad (A.34)$$

Der Fehler des Enrichment-Faktors  $\Delta EF$  setzt sich aus dem Verhältnis des Fehlers der INP-Anzahlkonzentration gemessen hinter dem PFPC  $\Delta INP_{PFPC}$  und dem Fehler der INP-Anzahlkonzentration gemessen am Total-Einlass  $\Delta INP_{total}$  zusammen. Abschließend nun die Berechnungen des Fehlers des fluoreszierenden Anteils an der Gesamtpartikelkonzentration  $\Delta fP/\Delta Part$  und des Fehlers des fluoreszierenden Anteils an der INP-Konzentration  $\Delta fINP/\Delta INP$ :

$$\frac{\Delta fP}{\Delta Part} = \sqrt{\left(-\frac{fP}{Part^2} \cdot \Delta Part\right)^2 + \left(\frac{1}{Part} \cdot \Delta fP\right)^2}, \quad (A.35)$$

$$\frac{\Delta fINP}{\Delta INP} = \sqrt{\left(-\frac{fINP}{INP^2} \cdot \Delta INP\right)^2 + \left(\frac{1}{INP} \cdot \Delta fINP\right)^2}. \quad (A.36)$$

## \* A.4 Statistische Übersicht zu den heterogenen Gefrierexperimenten im Labor

Aerosoltyp	D <sub>p</sub> [nm]	Cyclone_Cutoff [μm]	N <sub>conc_mean</sub> [cm <sup>-3</sup> ]	dN <sub>dlog</sub> D <sub>p_mean</sub> [μm]	dN <sub>dlog</sub> D <sub>p_mode</sub> [μm]	S <sub>conc_mean</sub> [μm <sup>2</sup> cm <sup>-3</sup> ]	dS <sub>dlog</sub> D <sub>p_mean</sub> [μm]	dS <sub>dlog</sub> D <sub>p_mode</sub> [μm]
Snomax	500	--	31.61	0.47	0.42	22.81	0.56	0.42
Snomax	500	--	95.68	0.47	0.42	75.09	0.61	0.42
Snomax	600	--	52.10	0.61	0.52	63.49	0.70	0.65
Snomax	poly	1.13	240.36	0.46	0.42	174.31	0.59	0.52
Snomax	poly	1.13	163.59	0.49	0.42	139.86	0.65	0.52
Snomax	poly	1.13	218.95	0.46	0.42	162.76	0.64	0.52
Snomax	poly	1.13	243.78	0.46	0.42	175.45	0.59	0.52
Snomax	poly	1.13	170.75	0.51	0.52	152.94	0.65	0.52
Snomax	poly	1.13	83.88	0.45	0.42	57.49	0.54	0.42
Snomax	poly	1.13	161.06	0.47	0.42	118.59	0.60	0.52
Snomax	poly	1.13	334.70	0.46	0.42	248.31	0.62	0.52
Snomax	poly	1.13	273.02	0.46	0.42	191.63	0.59	0.52
Snomax	poly	1.13	309.36	0.49	0.42	268.54	0.76	0.52
Illit NX	poly	1.13	52.03	0.42	0.34	31.47	0.55	0.34
Illit NX	poly	1.13	48.79	0.42	0.34	29.59	0.56	0.34
Illit NX	poly	1.13	50.89	0.42	0.34	31.42	0.58	0.34
Illit NX	poly	1.13	116.00	0.44	0.34	85.74	0.84	0.34
Illit NX	poly	1.13	192.30	0.42	0.34	118.08	0.61	0.34
Illit NX	poly	1.13	146.23	0.42	0.34	49.55	0.69	0.34
Illit NX	poly	1.13	183.93	0.42	0.34	70.41	0.64	0.34
K-feldspat	poly	1.13	76.02	0.44	0.34	50.24	0.68	0.34
K-feldspat	poly	1.13	115.14	0.42	0.34	70.31	0.56	0.34
K-feldspat	poly	1.13	157.30	0.42	0.34	96.99	0.58	0.34
K-feldspat	poly	1.13	207.11	0.42	0.34	128.86	0.56	0.34
K-feldspat	poly	1.13	187.69	0.42	0.34	84.62	0.58	0.34
MCC	poly	1.13	177.61	0.48	0.34	154.93	0.79	0.42
MCC	poly	1.13	97.90	0.49	0.34	89.57	0.82	0.42
MCC	poly	1.13	153.82	0.49	0.34	141.46	0.82	0.42
MCC	poly	1.13	133.48	0.48	0.34	121.47	0.82	0.42
MCC	poly	1.13	204.50	0.48	0.34	181.38	0.82	0.42
MCC	poly	1.13	133.87	0.51	0.34	139.82	0.90	0.42
ArgSD	poly	1.13	249.27	0.42	0.34	154.94	0.57	0.34
ArgSD	poly	1.13	284.23	0.42	0.34	206.12	0.65	0.42
ArgSD	poly	1.13	329.81	0.42	0.34	240.00	0.65	0.42
ArgSD	poly	1.13	404.81	0.42	0.34	288.35	0.64	0.42
NaCl	500	--	3.72	--	--	--	--	--
NaCl	500	--	2.80	--	--	--	--	--
NaCl	500	--	3.67	--	--	--	--	--
NaCl	500	--	4.16	--	--	--	--	--

*Tabelle A.2: Statistische Daten von den verwendeten Aerosoltypen aufgelistet nach den einzelnen Experimenttagen.*



Datum	Aerosoltyp	$T_{uc\_mean}$ [°C]	$n_{s,geo\_5\%}$ [m <sup>-2</sup> ]	$\Delta n_{s,geo\_5\%}$ [m <sup>-2</sup> ]	$n_{s,geo\_max}$ [m <sup>-2</sup> ]	$\Delta n_{s,geo\_max}$ [m <sup>-2</sup> ]
04.04.2018	Snomax	-20,28	4,12E+10	4,55E+09	6,25E+10	6,29E+09
05.04.2018	Snomax	-13,18	2,74E+10	2,27E+09	4,13E+10	3,69E+09
09.04.2018	Snomax	-14,47	7,30E+09	4,88E+08	2,08E+10	2,09E+09
09.04.2018	Snomax	-20,19	4,59E+10	3,97E+09	1,06E+11	1,06E+10
17.10.2018	Snomax	-23,55	3,42E+10	3,84E+09	7,15E+10	7,67E+09
18.10.2018	Snomax	-24,36	6,02E+10	6,13E+09	7,34E+10	7,87E+09
18.10.2018	Snomax	-24,18			1,46E+11	1,42E+10
22.10.2018	Snomax	-23,68	1,09E+10	9,81E+08	4,40E+10	4,60E+09
22.10.2018	Snomax	-25,45	7,78E+10	6,67E+09	8,23E+10	9,48E+09
23.10.2018	Snomax	-22,86	9,04E+10	7,99E+09	1,24E+11	1,21E+10
23.10.2018	Snomax	-24,1	3,62E+10	3,92E+09	4,54E+10	4,92E+09
19.11.2018	Snomax	-22,37	2,19E+10	2,54E+09	3,08E+10	3,18E+09
19.11.2018	Snomax	-23,04	4,42E+10	4,36E+09	7,21E+10	7,73E+09
19.11.2018	Snomax	-22,59	3,74E+10	4,90E+09	7,23E+10	7,26E+09
20.11.2018	Snomax	-22,59	2,94E+10	3,38E+09	6,64E+10	6,44E+09
21.11.2018	Snomax	-24,3	7,07E+10	7,19E+09	9,95E+10	9,81E+09
21.11.2018	Snomax	-28,84	1,88E+11	1,61E+10	2,25E+11	1,19E+10
22.11.2018	Snomax	-15,03	4,97E+10	6,17E+09	1,01E+11	3,62E+10
11.06.2018	Illit NX	-24,33	7,28E+10	8,18E+09	7,86E+10	8,88E+09
12.06.2018	Illit NX	-24,48	2,45E+10	2,52E+09	3,31E+10	4,15E+09
12.06.2018	Illit NX	-22,18	7,42E+08	5,21E+08	7,53E+08	9,85E+08
13.06.2018	Illit NX	-25,65	3,36E+10	2,65E+09	2,23E+10	3,21E+09
13.06.2018	Illit NX	-26,95	3,06E+10	2,92E+09	2,70E+10	3,27E+09
13.06.2018	Illit NX	-28,79	1,31E+11	1,16E+10	1,22E+11	1,22E+10
19.06.2018	Illit NX	-23,94	5,86E+09	1,19E+09	3,32E+09	2,87E+09
19.06.2018	Illit NX	-24,81	2,51E+10	2,69E+09	2,45E+10	2,69E+09
20.06.2018	Illit NX	-23,83	2,57E+10	2,34E+09	4,53E+10	4,08E+09
20.06.2018	Illit NX	-29,71	6,12E+10	5,37E+09	8,02E+10	7,83E+09
20.06.2018	Illit NX	-34,72	3,19E+10	2,81E+09	5,50E+10	6,99E+09
21.06.2018	Illit NX	-27,53	6,60E+10	5,33E+09	7,32E+10	5,86E+09
21.06.2018	Illit NX	-19,99	1,80E+08	9,43E+07	1,80E+08	1,29E+08
21.06.2018	Illit NX	-22,34	4,97E+09	3,30E+08	8,98E+09	1,09E+09
21.06.2018	Illit NX	-25,16	4,31E+10	5,38E+09	7,02E+10	6,99E+09
25.06.2018	Illit NX	-28,42	1,08E+11	1,14E+10	1,35E+11	1,97E+10
26.06.2018	K-Feldspat	-24,2	3,95E+10	4,54E+09	6,40E+10	5,86E+09
27.06.2018	K-Feldspat	-27,95	1,08E+11	1,03E+10	1,36E+11	1,39E+10
27.06.2018	K-Feldspat	-29,32	9,44E+11	9,79E+10	1,11E+12	1,06E+11
27.06.2018	K-Feldspat	-25,7	1,97E+10	1,39E+09	3,35E+10	1,17E+10
28.06.2018	K-Feldspat	-19,08	1,59E+09	1,04E+08	5,08E+09	4,77E+08
28.06.2018	K-Feldspat	-22,16	5,90E+10	6,57E+09	8,12E+10	8,19E+09
28.06.2018	K-Feldspat	-21,62	8,38E+10	6,75E+09	2,07E+11	4,34E+10
28.06.2018	K-Feldspat	-24,4	3,53E+11	3,18E+10	3,89E+11	3,82E+10
09.07.2018	K-Feldspat	-24,29	2,07E+11	1,98E+10	2,18E+11	2,20E+10
09.07.2018	K-Feldspat	-24,3	3,16E+11	1,99E+10	3,52E+11	3,76E+10
10.07.2019	K-Feldspat	-23,92	8,43E+10	8,13E+09	1,21E+11	1,27E+10
10.07.2019	K-Feldspat	-24,57	1,08E+11	9,95E+09	1,13E+11	1,13E+10
12.07.2018	MCC	-24,55	6,99E+09	7,18E+08	9,83E+09	1,07E+09
16.07.2018	MCC	-20,18	9,04E+08	1,59E+08	9,67E+08	1,22E+08
17.07.2018	MCC	-20,41			1,61E+08	1,00E+08
17.07.2018	MCC	-21,66			1,96E+08	9,77E+07
17.07.2018	MCC	-23,95			2,58E+08	1,42E+08
17.07.2018	MCC	-26,11	2,64E+09	2,76E+08	3,25E+09	3,38E+08
18.07.2017	MCC	-20,33			4,26E+08	1,45E+08
18.07.2018	MCC	-22,42			6,88E+08	1,23E+08
18.07.2019	MCC	-24,10			3,07E+08	5,76E+07
18.07.2020	MCC	-24,32			2,24E+09	2,43E+08
18.07.2021	MCC	-26,81	7,26E+08	8,09E+07	1,17E+09	1,34E+08
19.07.2018	MCC	-24,32	1,77E+08	3,16E+07	5,64E+09	5,85E+08
19.07.2018	MCC	-26,32	4,02E+09	4,16E+08	8,58E+09	8,71E+08
19.07.2018	MCC	-28,41	8,52E+09	8,64E+08	1,60E+10	1,61E+09
19.07.2018	MCC	-31,80	6,22E+10	6,25E+09	9,58E+10	9,62E+09
25.07.2018	MCC	-26,23	1,08E+09	1,27E+08	3,91E+09	4,05E+08
25.07.2018	MCC	-28,41	1,69E+09	9,76E+07	1,01E+10	1,03E+09
25.07.2018	MCC	-30,93	1,01E+11	1,01E+10	2,45E+11	2,46E+10
24.08.2018	ArgSD	-24,09	1,26E+09	1,52E+08	2,14E+09	2,32E+08
24.08.2018	ArgSD	-29,11	7,24E+09	7,45E+08	1,22E+10	1,24E+09
27.08.2018	ArgSD	-24,02	2,51E+09	2,86E+08	4,18E+09	4,19E+08
27.08.2018	ArgSD	-28,54	6,82E+09	6,86E+08	1,13E+10	1,41E+09
27.08.2018	ArgSD	-20,27	5,67E+08	9,18E+07	9,39E+08	1,11E+08
27.08.2018	ArgSD	-24,72	6,57E+09	6,04E+08	1,08E+10	1,09E+09
27.08.2018	ArgSD	-29,89	1,25E+10	9,43E+08	1,39E+10	1,63E+09
28.08.2018	ArgSD	-20,33	7,33E+08	8,53E+07	1,54E+09	1,65E+08
28.08.2018	ArgSD	-24,13	1,91E+09	2,04E+08	3,63E+09	3,76E+08
28.08.2018	ArgSD	-29,06	1,77E+10	1,78E+09	6,60E+10	6,62E+09
29.08.2018	ArgSD	-21,92	3,74E+08	4,58E+07	8,84E+08	9,91E+07
29.08.2018	ArgSD	-26,37	2,98E+09	3,08E+08	3,96E+09	4,06E+08

Tabelle A.3: Statistische Daten der von FINCH ermittelten mittleren INAS densities  $n_{s,geo}$  für die einzelnen heterogenen Gefrierexperimente. Die Messwerte sind für bestimmte wasserübersättigte Bedingungen entsprechend gekennzeichnet (bspw.  $n_{s,geo\_5\%}$  bedeutet 105 % RH<sub>w</sub>), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte RH<sub>w</sub> während eines Scans (102-110 %).

Datum	Aerosoltyp	T <sub>air,max</sub> [°C]	FP/Part	ΔFP/Part	FP/INP_5	ΔFP/INP_5	FP/INP_max	ΔFP/INP_max	FP/INP_5	ΔFP/INP_5	FP/INP_max	ΔFP/INP_max
04.04.2018	Snomax	-20,28	7.37E-03	3.55E-05	1.66E-01	2.10E-02	1.51E-01	3.36E-02	5.48E-01	4.08E-02	4.48E-01	3.67E-02
05.04.2018	Snomax	-13,18	4.64E-03	1.29E-05	2.99E-01	2.52E-02	3.27E-01	2.22E-02	5.33E-01	1.94E-02	5.63E-01	2.06E-02
09.04.2018	Snomax	-14,47	2.42E-03	1.68E-05	2.22E-01	5.78E-02	2.00E-01	5.15E-02	5.71E-01	8.76E-02	5.12E-01	1.19E-01
09.04.2018	Snomax	-20,19	1.88E-02	4.62E-05	2.73E-01	2.18E-02	3.19E-01	1.99E-02	7.30E-01	1.35E-02	7.37E-01	3.42E-02
17.10.2018	Snomax	-23,55	2.56E-03	1.05E-04	1.78E-01	1.15E-02	1.66E-01	1.55E-02	7.57E-01	2.37E-02	7.56E-01	3.42E-02
18.10.2018	Snomax	-24,26	5.37E-03	1.04E-04	1.65E-01	1.05E-02	1.67E-01	1.10E-02	8.14E-01	2.11E-02	8.12E-01	2.40E-02
18.10.2018	Snomax	-24,18	1.19E-02	1.81E-04	1.81E-01	3.45E-01	8.69E-03	8.69E-03	3.45E-01	1.31E-02	8.38E-01	1.31E-02
22.10.2018	Snomax	-23,68	2.28E-03	6.86E-05	1.22E-01	2.07E-02	1.29E-01	1.70E-02	6.89E-01	4.89E-02	6.42E-01	4.40E-02
22.10.2018	Snomax	-25,45	5.37E-03	1.08E-04	2.77E-01	1.17E-02	2.51E-01	1.09E-02	6.72E-01	1.49E-02	6.57E-01	1.49E-02
23.10.2018	Snomax	-22,86	1.21E-02	1.64E-04	3.54E-01	1.04E-02	4.34E-01	1.11E-02	7.17E-01	1.31E-02	7.60E-01	1.41E-02
23.10.2018	Snomax	-24,1	5.08E-03	9.56E-05	2.35E-01	1.09E-02	2.31E-01	1.13E-02	6.91E-01	1.74E-02	6.92E-01	1.75E-02
19.11.2018	Snomax	-22,37	2.00E-03	7.39E-05	1.13E-01	1.30E-02	1.22E-01	1.62E-02	8.53E-01	2.59E-02	7.42E-01	3.92E-02
19.11.2018	Snomax	-23,04	3.15E-03	1.01E-04	1.76E-01	1.36E-02	1.48E-01	1.25E-02	7.70E-01	2.39E-02	7.51E-01	2.93E-02
19.11.2018	Snomax	-22,59	1.86E-03	6.62E-05	8.73E-02	1.08E-02	6.00E-02	1.36E-02	6.61E-01	5.34E-02	6.40E-01	4.54E-02
20.11.2018	Snomax	-22,59	2.03E-03	4.03E-05	1.13E-01	9.85E-03	1.10E-01	1.13E-02	6.07E-01	2.17E-02	6.69E-01	2.56E-02
21.11.2018	Snomax	-24,3	3.82E-03	7.56E-05	1.52E-01	8.94E-03	1.45E-01	9.07E-03	7.83E-01	1.61E-02	8.02E-01	1.76E-02
21.11.2018	Snomax	-28,84	9.97E-03	1.45E-04	2.60E-01	1.13E-02	2.60E-01	1.13E-02	7.97E-01	1.54E-02	7.97E-01	1.54E-02
22.11.2018	Snomax	-15,03	4.76E-03	8.84E-05	1.35E-01	7.21E-03	1.56E-01	4.71E-03	7.49E-01	1.18E-02	7.95E-01	6.34E-03
11.06.2018	Ille NX	-24,33	1.90E-02	5.28E-04	4.22E-01	1.58E-02	4.47E-01	1.94E-02	4.16E-01	1.23E-02	4.27E-01	1.42E-02
12.06.2018	Ille NX	-24,48	4.29E-03	2.28E-04	7.84E-01	1.57E-01	4.40E-01	4.83E-02	6.75E-01	6.95E-02	5.55E-01	3.60E-02
12.06.2018	Ille NX	-22,18	1.17E-03	9.91E-05	0.00E+00	0.00E+00	7.84E-01	1.32E-01	0.00E+00	0.00E+00	2.50E-01	1.14E-01
13.06.2018	Ille NX	-25,65	2.18E-03	1.11E-04	1.25E-01	2.42E-02	9.04E-02	2.08E-02	8.00E-01	1.05E-01	5.08E-01	4.20E-02
13.06.2018	Ille NX	-26,95	1.71E-03	1.57E-04	4.87E-02	2.61E-02	1.00E-01	2.61E-02	4.00E-01	4.08E-02	5.12E-01	4.08E-02
13.06.2018	Ille NX	-28,79	2.81E-03	1.41E-04	5.04E-02	1.44E-02	4.14E-02	1.48E-02	5.40E-01	3.77E-02	4.42E-01	3.73E-02
19.06.2018	Ille NX	-23,94	4.00E-04	5.89E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
19.06.2018	Ille NX	-24,81	2.25E-03	6.88E-05	1.49E-01	1.28E-02	1.01E-01	1.50E-02	6.87E-01	2.87E-02	5.17E-01	3.29E-02
20.06.2018	Ille NX	-29,73	8.03E-03	1.91E-04	4.83E-01	1.74E-02	3.16E-01	1.87E-02	7.81E-01	2.14E-02	7.72E-01	2.59E-02
20.06.2018	Ille NX	-29,71	2.87E-03	8.98E-05	7.45E-02	1.30E-02	2.45E-02	2.56E-02	4.54E-02	3.75E-02	5.39E-01	5.46E-02
20.06.2018	Ille NX	-34,72	3.68E-04	4.29E-05	9.09E-03	1.59E-02	1.01E-02	1.28E-02	5.00E-01	3.75E-02	5.83E-01	1.49E-01
21.06.2018	Ille NX	-27,53	1.56E-03	6.21E-05	5.54E-02	1.46E-02	5.47E-02	1.23E-02	5.73E-01	3.41E-02	6.16E-01	3.36E-02
21.06.2018	Ille NX	-19,99	6.15E-04	3.12E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
21.06.2018	Ille NX	-22,34	5.96E-04	4.69E-05	7.21E-02	1.86E-02	5.38E-02	2.84E-02	6.24E-01	5.28E-02	4.46E-01	8.71E-02
21.06.2018	Ille NX	-25,16	2.52E-03	8.59E-05	9.76E-02	1.02E-02	7.73E-02	3.17E-02	7.12E-01	2.90E-02	6.85E-01	6.75E-02
25.06.2018	Ille NX	-28,42	2.86E-03	1.03E-04	9.32E-02	9.32E-03	9.32E-02	9.32E-03	8.14E-01	2.39E-02	8.10E-01	2.39E-02
26.06.2018	K-Feldspat	-24,2	1.91E-03	4.03E-04	1.19E-01	1.10E-01	1.60E-02	1.10E-01	4.61E-01	1.27E-02	4.43E-01	2.54E-02
27.06.2018	K-Feldspat	-27,95	2.76E-03	9.88E-05	1.77E-02	7.59E-03	3.40E-02	7.71E-03	3.12E-01	2.77E-02	4.90E-01	3.13E-02
27.06.2018	K-Feldspat	-29,32	2.41E-02	8.11E-04	7.29E-02	5.61E-03	7.98E-02	1.09E-02	6.59E-01	1.05E-02	6.45E-01	1.05E-02
27.06.2018	K-Feldspat	-25,7	2.29E-03	1.16E-04	9.43E-02	5.98E-02	1.24E-01	2.19E-02	4.26E-01	3.57E-02	4.35E-01	4.55E-02
28.06.2018	K-Feldspat	-19,08	4.48E-04	3.58E-05	3.17E-01	2.09E-01	8.11E-01	2.26E-01	9.00E-01	2.35E-01	9.22E-01	1.79E-01
28.06.2018	K-Feldspat	-22,16	2.46E-03	7.86E-05	9.75E-02	1.04E-02	1.18E-01	1.51E-02	8.34E-01	3.02E-02	8.72E-01	5.24E-02
28.06.2018	K-Feldspat	-21,62	6.29E-03	1.50E-04	2.28E-01	1.41E-02	2.45E-01	1.23E-02	8.85E-01	2.45E-02	8.64E-01	2.41E-02
28.06.2018	K-Feldspat	-24,4	1.08E-02	1.63E-04	2.23E-01	9.36E-03	2.00E-01	1.06E-02	8.59E-01	1.55E-02	8.58E-01	1.80E-02
09.07.2018	K-Feldspat	-24,29	1.45E-02	2.16E-04	1.99E-01	9.31E-03	2.01E-01	4.00E-02	6.44E-01	1.08E-02	6.64E-01	6.70E-02
09.07.2018	K-Feldspat	-24,3	2.32E-02	3.95E-04	2.67E-01	2.40E-02	2.62E-01	1.34E-02	6.73E-01	7.87E-01	6.69E-01	4.67E-01
10.07.2019	K-Feldspat	-23,92	1.26E-02	2.40E-04	2.56E-01	3.78E-03	2.72E-01	4.13E-03	7.73E-01	3.04E-01	7.58E-01	1.06E-01
10.07.2019	K-Feldspat	-24,57	1.01E-02	1.65E-04	2.82E-01	4.98E-03	2.50E-01	3.57E-03	7.62E-01	2.06E-02	7.94E-01	1.75E-02
12.07.2018	MCC	-24,55	8.40E-04	5.72E-05	7.91E-02	2.48E-02	8.30E-02	2.56E-02	5.48E-01	8.03E-02	6.35E-01	1.17E-01
16.07.2018	MCC	-20,18	1.88E-03	1.10E-04	7.23E-02	2.44E-01	6.03E-02	1.79E-01	2.58E-02	4.72E-02	2.47E-02	4.33E-02
17.07.2018	MCC	-20,41	2.05E-04	1.54E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
17.07.2018	MCC	-21,66	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
17.07.2018	MCC	-23,95	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
17.07.2018	MCC	-26,11	2.58E-04	2.45E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
18.07.2017	MCC	-20,33	3.39E-04	3.87E-05	0.00E+00	0.00E+00	6.67E-01	2.75E+04	6.67E-01	2.75E+04	8.89E-01	1.84E-01
18.07.2018	MCC	-22,42	2.92E-04	2.56E-05	0.00E+00	0.00E+00	2.50E-01	1.50E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
18.07.2019	MCC	-24,10	1.86E-04	1.32E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
18.07.2020	MCC	-24,32	2.50E-04	2.21E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
18.07.2021	MCC	-26,81	2.18E-04	1.92E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
19.07.2018	MCC	-24,32	2.51E-03	4.32E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
19.07.2018	MCC	-26,32	1.70E-03	8.49E-05	1.74E-01	2.48E-02	2.55E-01	3.12E-02	7.78E-01	3.88E-02	6.31E-01	6.75E-02
19.07.2018	MCC	-28,41	1.36E-03	6.65E-04	1.00E-01	1.60E-02	8.17E-02	2.03E-02	6.00E-01	1.67E-02	5.89E-01	4.11E-02
19.07.2018	MCC	-31,80	7.55E-04	1.28E-05	5.93E-03	6.15E-03	1.00E-02	1.52E-02	4.44E-01	2.68E-03	3.64E-01	9.62E-03
25.07.2018	MCC	-26,23	5.37E-03	6.57E-05	1.73E-01	8.61E-02	1.44E-01	8.40E-02	5.69E-02	2.71E-03	5.13E-02	5.30E-03
25.07.2018	MCC	-28,41	3.53E-03	4.46E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
25.07.2018	MCC	-30,93	1.37E-03	1.23E-05	1.73E-03	7.25E-02	1.84E-02	3.96E-02	4.37E-02	2.16E-03	2.82E-02	2.06E-03
24.08.2018	ArgSD	-24,09	4.35E-04	4.18E-05	2.77E-01	5.00E-02	4.34E-01	8.61E-02	4.08E-01	3.13E-01	7.06E-01	1.35E-01
24.08.2018	ArgSD	-29,11	7.78E-04	4.38E-05	1.31E-01	1.83E-02	9.38E-02	2.08E-02	6.43E-01	1.08E-01	7.39E-01	7.55E-02
27.08.2018	ArgSD	-24,02	9.60E-04	4.78E-05	2.66E-01	3.45E-02	2.51E-01	3.23E-02	3.97E-01	3.85E-02	3.41E-01	3.55E-02
27.08.2018	ArgSD	-28,54	1.55E-03	6.36E-05	1.37E-01	1.77E-02	1.06E-01	1.80E-02	4.93E-01	2.81E-02	3.67E-01	2.82E-02
27.08.2018	ArgSD	-20,27	3.23E-04	3.92E-05	8.33E-02	2.50E-02	8.71E-02	3.78E-02	7.68E-02	4.58E-02	1.01E-01	4.73E-02
27.08.2018	ArgSD	-24,72	2.01E-03	6.16E-05	3.04E-01	1.58E-02	2.00E-01	2.19E-02	4.88E-01	1.97E-02	4.11E-01	2.73E-02
27.08.2018	ArgSD	-29,89	8.04E-03	6.13E-04	1.04E-01	1.87E-02	6.71E-02	1.87E-02	3.87E-02	3.67E-02	3.87E-02	3.67E-02
28.08.2018	ArgSD	-20,33	3.28E-04	4.95E-05	4.95E-01	5.59E-02	3.93E-01	7.97E-02	7.71E-01	1.07E-01	7.08E-01	1.34E-01
28.08.2018	ArgSD	-24,13	3.78E-04	3.07E-05	2.83E-01							



## A.5 Zusätzliche Abbildungen

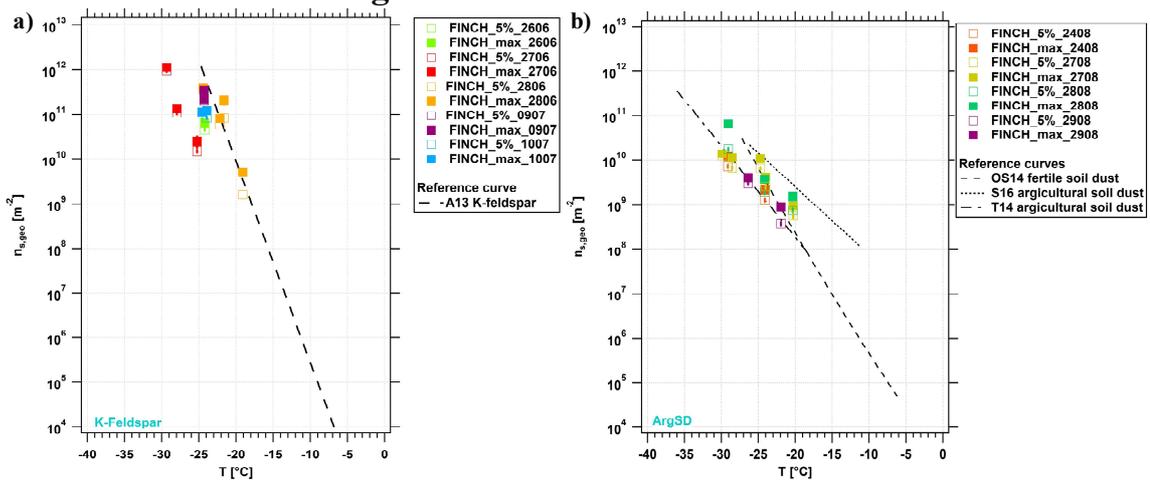


Abbildung A.1: INAS density  $n_{s,geo}$  in a) für K-Feldspat und in b) für argentinischen Bodenstaub abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH und farblich aufgeschlüsselt nach den einzelnen Experimenttagen. Die Messwerte sind für bestimmte wasserübersättigten Bedingungen entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Trendlinie für K-Feldspat basiert auf einer Studie von Atkinson et al. (2013) (gestrichelte Linie in). Die Trendlinien basieren auf vorangegangenen Studien mit Bodenstäuben von Tobo et al. (2014) („Wyoming agricultural soil dust“, lang gestrichelte Linie), O’Sullivan et al. (2014) („fertile soil dust“, kurz gestrichelte Linie) und Steinke et al. (2016) („agricultural soil dust“, gepunktete Linie). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  dar.

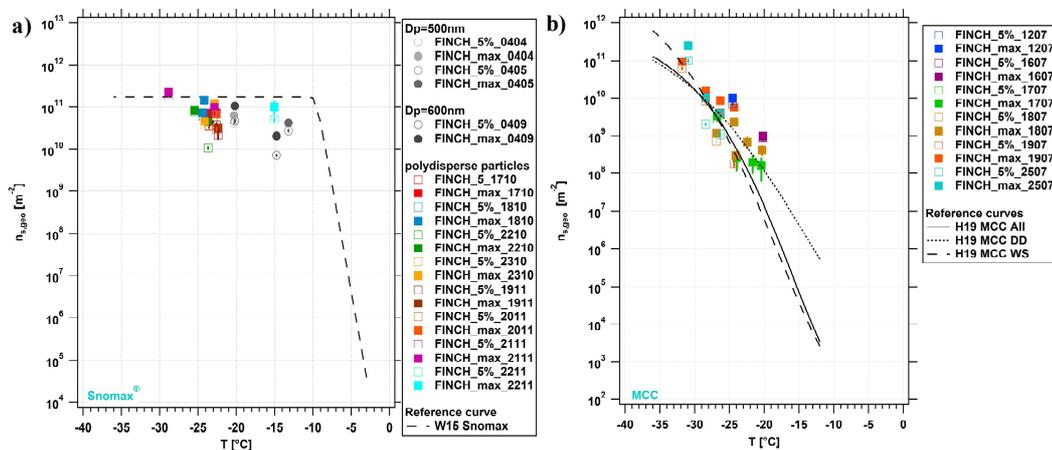


Abbildung A.2: INAS density  $n_{s,geo}$  für in a) polydisperse und gröbenselektierte Snomax®-Partikel und in b) für MCC abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH und farblich aufgeschlüsselt nach den einzelnen Experimenttagen. Die Messwerte sind für bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Trendlinie basiert auf einer Studie von Wex et al. (2015) (gestrichelte Linie). Die Fitkurven für trocken zerstäubte MCC (DD, kurz gestrichelte Linie), in Wasser suspendierter MCC (WS, lang gestrichelte Linie) und für den kombinierten Ensemble-Datensatz für in Wasser suspendierte und trocken dispergierte Cellulose MCC (All, schwarze durchgezogene Linie) basieren auf Untersuchungen von Hiranuma et al. (2019; vgl Tabelle 3). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für FINCH dar.



## Literaturverzeichnis

- Abbatt, J.P.D., Benz, S., Cziczo, D.J., Kanji, Z., Lohmann, U., Möhler, O.: Solid ammonium sulfate aerosols as ice nuclei: a pathway for cirrus cloud formation. *Science (New York, N.Y.)* 313 (5794), 1770–1773, doi:10.1126/science.1129726, 2006.
- Alpert, P.A., Aller, J.Y., Knopf, D. A.: Ice nucleation from aqueous NaCl droplets with and without marine diatoms. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (12), 5539–5555, doi:10.5194/acp-11-5539-2011, 2011.
- Andreae, M.O.: Climate effects of changing atmospheric aerosol levels.: In: Henderson-Sellers, A. (Ed.), *World Survey of Climatology, Future Climate of the World*, Vol. 16. Elsevier, New York, 1995.
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D.: Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews* 89 (1-2), 13–41, doi:10.1016/j.earscirev.2008.03.001, 2008.
- Ansmann, A., Tesche, M., Althausen, D., Müller, D., Seifert, P., Freudenthaler, V., Heese, B., Wiegner, M., Pisani, G., Knippertz, P., Dubovik, O.: Influence of Saharan dust on cloud glaciation in southern Morocco during the Saharan Mineral Dust Experiment. *J. Geophys. Res.* 113 (D4), doi:10.1029/2007JD008785, 2008.
- Appenzeller, C., Begert, M., Zenklusen, E., Scherrer, S. C.: Monitoring climate at Jungfraujoch in the high Swiss Alpine region. *Science of The Total Environment* 391 (2-3), 262–268, doi:10.1016/j.scitotenv.2007.10.005, 2008.
- Ardon-Dryer, K., Levin, Z., Lawson, R. P.: Characteristics of immersion freezing nuclei at the South Pole station in Antarctica. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (8), 4015–4024, doi:10.5194/acp-11-4015-2011, 2011.
- Ardon-Dryer, K., Levin, Z.: Ground-based measurements of immersion freezing in the eastern Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.* 14 (10), 5217–5231, doi:10.5194/acp-14-5217-2014, 2014.
- Atkinson, J.D., Murray, B.J., Woodhouse, M.T., Whale, T.F., Baustian, K.J., Carslaw, K.S., Dobbie, S., O'Sullivan, D., Malkin, T. L.: The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds. *Nature* 498 (7454), 355–358, doi:10.1038/nature12278, 2013.
- Augustin-Bauditz, S., Wex, H., Kanter, S., Ebert, M., Niedermeier, D., Stolz, F., Prager, A., Stratmann, F.: The immersion mode ice nucleation behavior of mineral dusts: A comparison of different pure and surface modified dusts. *Geophys. Res. Lett.* 41 (20), 7375–7382, doi:10.1002/2014GL061317, 2014.
- Augustin-Bauditz, S., Wex, H., Denjean, C., Hartmann, S., Schneider, J., Schmidt, S., Ebert, M., Stratmann, F.: Laboratory-generated mixtures of mineral dust particles with biological substances: characterization of the particle mixing state and immersion freezing behavior. *Atmos. Chem. Phys.* 16 (9), 5531–5543, doi:10.5194/acp-16-5531-2016, 2016.
- Augustin, S., Wex, H., Niedermeier, D., Pummer, B., Grothe, H., Hartmann, S., Tomsche, L., Clauss, T., Voigtländer, J., Ignatius, K., Stratmann, F.: Immersion freezing of birch pollen washing water. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (21), 10989–11003, doi:10.5194/acp-13-10989-2013, 2013.
- Bacon, N.J., Swanson, B.D., Baker, M.B., James Davis, E.: Breakup of levitated frost particles. *J. Geophys. Res.* Vol. 103, No. D12, 13763–13775, 1998.



Baltensperger, U., Gäggeler, H.W., Jost, D.T., Lugauer, M., Schwikowski, M., Weingartner, E., Seibert, P.: Aerosol climatology at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland. *J. Geophys. Res.* 102 (D16), 19.707-19.715, 1997.

Baron, P.A., Willeke, K.: *Aerosol measurement: Principles, techniques, and applications*, 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1131 pp., ISBN 0471784923, 2005.

Bellouin, N., Quaas, J., Gryspeerdt, E., Kinne, S., Stier, P., Watson-Parris, D., Boucher, O., Carslaw, K.S., Christensen, M., Daniau, A.-L., Dufresne, J.-L., Feingold, G., Fiedler, S., Forster, P., Gettelman, A., Haywood, J.M., Lohmann, U., Malavelle, F., Mauritsen, T., McCoy, D.T., Myhre, G., Mülmstädt, J., Neubauer, D., Possner, A., Rugenstein, M., Sato, Y., Schulz, M., Schwartz, S.E., Sourdeval, O., Storelvmo, T., Toll, V., Winker, D., Stevens, B.: Bounding Global Aerosol Radiative Forcing of Climate Change. *Rev. Geophys.* 58 (1), e2019RG000660, doi:10.1029/2019RG000660, 2020.

Bergeron, T.: On the physics of cloud and precipitation. *Proc. 5th Assembly U.G.G.I. Lisbon* (Vol. 2), 156, 1935.

Bernhardt, K.-H.: Johann Wolfgang von Goethes Beziehungen zu Luke Howard und sein Wirken auf dem Gebiet der Meteorologie. *Proceedings of the International Commission on History of Meteorology* Vol.1, No.1, 28–39, 2004.

Berry, H.G., Gabrielse, G., Livingston, A. E.: Measurement of the Stokes parameters of light. *Appl. Opt.* 16 (12), 3200, doi:10.1364/AO.16.003200, 1977.

Bigg, E.K. und Miles, G.T.: Stratospheric ice nucleus measurements from balloons. *Tellus* 15 (2), 162–166, doi:10.1111/j.2153-3490.1963.tb01375.x, 1963.

Bilfinger Noell GmbH: Bilfinger Noell: PINE. <https://www.noell.bilfinger.com/pine/#c167514>. Accessed 20 August 2021, 2021.

Blanchard, D.C., Woodcock, A. H.: Bubble Formation and Modification in the Sea and its Meteorological Significance. *Tellus* 9 (2), 145–158, doi:10.1111/j.2153-3490.1957.tb01867.x, 1957.

Blanchard, D.C., Syzdek, L. D.: Water-to-air transfer and enrichment of bacteria in drops from bursting bubbles. *Appl Environ Microbiol* (43(5)), 1001–1005, 1982.

Blanchard, D.C.: The Ejection of Drops from the Sea and Their Enrichment with Bacteria and Other Materials: A Review. *Estuaries* 12 (3), 127, doi:10.2307/1351816, 1989.

Boer, G. de, Morrison, H., Shupe, M.D., Hildner, R.: Evidence of liquid dependent ice nucleation in high-latitude stratiform clouds from surface remote sensors. *Geophys. Res. Lett.* 38 (1), doi:10.1029/2010GL046016, 2011.

Bohren, C.F., Huffman, D. R.: *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley-VCH, Weinheim, 530 pp., ISBN 9780471293408, doi:10.1002/9783527618156, 2004.

Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, T., DeAngelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P.K., Sarofim, M.C., Schultz, M.G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S.K., Hopke, P.K., Jacobson, M.Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J.P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S.G., Zender, C. S.: Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmos.* 118 (11), 5380–5552, doi:10.1002/jgrd.50171, 2013.

Boose, Y., Welti, A., Atkinson, J., Ramelli, F., Danielczok, A., Bingemer, H.G., Plötze, M., Sierau, B., Kanji, Z.A., Lohmann, U.: Heterogeneous ice nucleation on dust particles sourced



- from nine deserts worldwide – Part 1: Immersion freezing. *Atmos. Chem. Phys.* 16 (23), 15075–15095, doi:10.5194/acp-16-15075-2016, 2016a.
- Boose, Y., Kanji, Z.A., Kohn, M., Sierau, B., Zipori, A., Crawford, I., Lloyd, G., Bukowiecki, N., Herrmann, E., Kupiszewski, P., Steinbacher, M., Lohmann, U.: Ice Nucleating Particle Measurements at 241 K during Winter Months at 3580 m MSL in the Swiss Alps. *J. Atmos. Sci.* 73 (5), 2203–2228, doi:10.1175/JAS-D-15-0236.1, 2016b.
- Boose, Y., Sierau, B., García, M.I., Rodríguez, S., Alastuey, A., Linke, C., Schnaiter, M., Kupiszewski, P., Kanji, Z.A., Lohmann, U.: Ice nucleating particles in the Saharan Air Layer. *Atmos. Chem. Phys.* 16 (14), 9067–9087, doi:10.5194/acp-16-9067-2016, 2016c.
- Boose, Y., Baloh, P., Plötze, M., Ofner, J., Grothe, H., Sierau, B., Lohmann, U., Kanji, Z. A.: Heterogeneous ice nucleation on dust particles sourced from nine deserts worldwide – Part 2: Deposition nucleation and condensation freezing. *Atmos. Chem. Phys.* 19 (2), 1059–1076, doi:10.5194/acp-19-1059-2019, 2019.
- Borduas-Dedekind, N., Ossola, R., David, R.O., Boynton, L.S., Weichlinger, V., Kanji, Z.A., McNeill, K.: Photomineralization mechanism changes the ability of dissolved organic matter to activate cloud droplets and to nucleate ice crystals. *Atmos. Chem. Phys.* 19 (19), 12397–12412, doi:10.5194/acp-19-12397-2019, 2019.
- Brands, M., Kamphus, M., Böttger, T., Schneider, J., Drewnick, F., Roth, A., Curtius, J., Voigt, C., Borbon, A., Beekmann, M., Bourdon, A., Perrin, T., Borrmann, S.: Characterization of a Newly Developed Aircraft-Based Laser Ablation Aerosol Mass Spectrometer (ALABAMA) and First Field Deployment in Urban Pollution Plumes over Paris During MEGAPOLI 2009. *Aerosol Science and Technology* 45 (1), 46–64. [https://elib.dlr.de/67715/1/Brands\\_et\\_al\\_AST\\_2011.pdf](https://elib.dlr.de/67715/1/Brands_et_al_AST_2011.pdf), doi:10.1080/02786826.2010.517813, 2011.
- Broadley, S.L., Murray, B.J., Herbert, R.J., Atkinson, J.D., Dobbie, S., Malkin, T.L., Condliffe, E., Neve, L.: Immersion mode heterogeneous ice nucleation by an illite rich powder representative of atmospheric mineral dust. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (1), 287–307, doi:10.5194/acp-12-287-2012, 2012.
- Budke, C., Koop, T.: BINARY: an optical freezing array for assessing temperature and time dependence of heterogeneous ice nucleation. *Atmos. Meas. Tech.* 8 (2), 689–703, doi:10.5194/amt-8-689-2015, 2015.
- Bukowiecki, N., Weingartner, E., Gysel, M., Coen, M.C., Zieger, P., Herrmann, E., Steinbacher, M., Gäggeler, H.W., Baltensperger, U.: A Review of More than 20 Years of Aerosol Observation at the High Altitude Research Station Jungfrauoch, Switzerland (3580 m asl). *Aerosol Air Qual. Res.* 16 (3), 764–788, doi:10.4209/aaqr.2015.05.0305, 2016.
- Bundke, U., Nillius, B., Jaenicke, R., Wetter, T., Klein, H., Bingemer, H.: The fast Ice Nucleus chamber FINCH. *Atmospheric Research* 90 (2-4), 180–186, doi:10.1016/j.atmosres.2008.02.008, 2008.
- Bundke, U., Reimann, B., Nillius, B., Jaenicke, R., Bingemer, H.: Development of a Bioaerosol single particle detector (BIO IN) for the Fast Ice Nucleus CHamber FINCH. *Atmos. Meas. Tech.* 3 (1), 263–271, doi:10.5194/amt-3-263-2010, 2010.
- Burkert-Kohn, M., Wex, H., Welti, A., Hartmann, S., Grawe, S., Hellner, L., Herenz, P., Atkinson, J.D., Stratmann, F., Kanji, Z. A.: Leipzig Ice Nucleation chamber Comparison (LINC): intercomparison of four online ice nucleation counters. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (18), 11683–11705, doi:10.5194/acp-17-11683-2017, 2017.



- Burrows, S.M., Hoose, C., Pöschl, U., Lawrence, M. G.: Ice nuclei in marine air: biogenic particles or dust? *Atmos. Chem. Phys.* 13 (1), 245–267, doi:10.5194/acp-13-245-2013, 2013.
- Cantrell, W., Heymsfield, A.: Production of Ice in Tropospheric Clouds: A Review. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 86 (6), 795–808, doi:10.1175/BAMS-86-6-795, 2005.
- Chen, J., Wu, Z., Augustin-Bauditz, S., Grawe, S., Hartmann, M., Pei, X., Liu, Z., Ji, D., Wex, H.: Ice-nucleating particle concentrations unaffected by urban air pollution in Beijing, China. *Atmos. Chem. Phys.* 18 (5), 3523–3539, doi:10.5194/acp-18-3523-2018, 2018.
- Chou, C., Stetzer, O., Weingartner, E., Jurányi, Z., Kanji, Z.A., Lohmann, U.: Ice nuclei properties within a Saharan dust event at the Jungfraujoch in the Swiss Alps. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (10), 4725–4738, doi:10.5194/acp-11-4725-2011, 2011.
- Choulaton, T.W., Griggs, D.J., Humood, B.Y., Latham, J.: Laboratory studies of riming, and its relation to ice splinter production. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 106 (448), 367–374, doi:10.1002/qj.49710644809, 1980.
- Clauß, M.: Particle size distribution of airborne micro-organisms in the environment - a review. *Landbauforsch. Appl Agric Forestry Res*, 77–100, doi:10.3220/LBF1444216736000, 2015.
- Clemen, H.-C., Schneider, J., Klimach, T., Helleis, F., Köllner, F., Hünig, A., Rubach, F., Mertes, S., Wex, H., Stratmann, F., Welti, A., Kohl, R., Frank, F., Borrmann, S.: Optimizing the detection, ablation, and ion extraction efficiency of a single-particle laser ablation mass spectrometer for application in environments with low aerosol particle concentrations. *Atmos. Meas. Tech.* 13 (11), 5923–5953, doi:10.5194/amt-13-5923-2020, 2020.
- Collaud Coen, M., Weingartner, E., Nyeki, S., Cozic, J., Henning, S., Verheggen, B., Gehrig, R., Baltensperger, U.: Long-term trend analysis of aerosol variables at the high-alpine site Jungfraujoch. *J. Geophys. Res.* 112 (D13), doi:10.1029/2006JD007995, 2007.
- Collaud Coen, M., Weingartner, E., Furger, M., Nyeki, S., Prévôt, A.S.H., Steinbacher, M., Baltensperger, U.: Aerosol climatology and planetary boundary influence at the Jungfraujoch analyzed by synoptic weather types. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (12), 5931–5944, doi:10.5194/acp-11-5931-2011, 2011.
- Conen, F., Morris, C.E., Leifeld, J., Yakutin, M.V., Alewell, C.: Biological residues define the ice nucleation properties of soil dust. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (18), 9643–9648, doi:10.5194/acp-11-9643-2011, 2011.
- Conen, F., Henne, S., Morris, C.E., Alewell, C.: Atmospheric ice nucleators active  $\geq -12$  °C can be quantified on PM 10 filters. *Atmos. Meas. Tech.* 5 (2), 321–327, doi:10.5194/amt-5-321-2012, 2012.
- Conen, F., Rodríguez, S., Hülín, C., Henne, S., Herrmann, E., Bukowiecki, N., Alewell, C.: Atmospheric ice nuclei at the high-altitude observatory Jungfraujoch, Switzerland. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 67 (1), 25014, doi:10.3402/tellusb.v67.25014, 2015.
- Conen, F., Stopelli, E., Zimmermann, L.: Clues that decaying leaves enrich Arctic air with ice nucleating particles. *Atmospheric Environment* 129, 91–94, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.027, 2016.
- Conen, F., Eckhardt, S., Gundersen, H., Stohl, A., Yttri, K. E.: Rainfall drives atmospheric ice-nucleating particles in the coastal climate of southern Norway. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (18), 11065–11073, doi:10.5194/acp-17-11065-2017, 2017.
- Connolly, P.J., Emersic, C., Field, P. R.: A laboratory investigation into the aggregation efficiency of small ice crystals. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (4), 2055–2076, doi:10.5194/acp-12-2055-2012, 2012.



- Corbin, J.C., Rehbein, P., Evans, G.J., Abbatt, J.: Combustion particles as ice nuclei in an urban environment: Evidence from single-particle mass spectrometry. *Atmospheric Environment* 51, 286–292, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.007, 2012.
- Creamean, J.M., Suski, K.J., Rosenfeld, D., Cazorla, A., Demott, P.J., Sullivan, R.C., White, A.B., Ralph, F.M., Minnis, P., Comstock, J.M., Tomlinson, J.M., Prather, K. A.: Dust and biological aerosols from the Sahara and Asia influence precipitation in the western U.S. *Science (New York, N.Y.)* 339 (6127), 1572–1578, doi:10.1126/science.1227279, 2013.
- Crosier, J., Bower, K.N., Choulaton, T.W., Westbrook, C.D., Connolly, P.J., Cui, Z.Q., Crawford, I.P., Capes, G.L., Coe, H., Dorsey, J.R., Williams, P.I., Illingworth, A.J., Gallagher, M.W., Blyth, A. M.: Observations of ice multiplication in a weakly convective cell embedded in supercooled mid-level stratus. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (1), 257–273, doi:10.5194/acp-11-257-2011, 2011.
- Cziczo, D.J., DeMott, P.J., Brock, C., Hudson, P.K., Jesse, B., Kreidenweis, S.M., Prenni, A.J., Schreiner, J., Thomson, D.S., Murphy, D. M.: A Method for Single Particle Mass Spectrometry of Ice Nuclei. *Aerosol Science and Technology* 37 (5), 460–470, doi:10.1080/02786820300976, 2003.
- Cziczo, D.J., Froyd, K.D., Hoose, C., Jensen, E.J., Diao, M., Zondlo, M.A., Smith, J.B., Twohy, C.H., Murphy, D. M.: Clarifying the dominant sources and mechanisms of cirrus cloud formation. *Science (New York, N.Y.)* 340 (6138), 1320–1324, doi:10.1126/science.1234145, 2013.
- Cziczo, D.J., Ladino, L., Boose, Y., Kanji, Z.A., Kupiszewski, P., Lance, S., Mertes, S., Wex, H.: Measurements of Ice Nucleating Particles and Ice Residuals. *Meteorological Monographs* 58, 8.1-8.13, doi:10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-16-0008.1, 2017.
- Danielczok, A.: Reevaluierung und Erweiterung des Messverfahrens FRIDGE zur Bestimmung von Depositions-, Kondensations- und Immersionsgefrierkernen: Dissertation. Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2015.
- DeMott, P.J.: An Exploratory Study Ice Nucleation by Soot Aerosols. *Journal of Applied Meteorology (Vol. 29)*, 1072–1079, 1990.
- DeMott, P.J., Sassen, K., Poellot, M.R., Baumgardner, D., Rogers, D.C., Brooks, S.D., Prenni, A.J., Kreidenweis, S. M.: African dust aerosols as atmospheric ice nuclei. *Geophys. Res. Lett.* 30 (14), doi:10.1029/2003GL017410, 2003.
- 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. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107 (25), 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., Saunders, C.: Resurgence in Ice Nuclei Measurement Research. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 92 (12), 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., Kreidenweis, S. M.: Integrating laboratory and field data to quantify the immersion freezing ice nucleation activity of mineral dust particles. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (1), 393–409, doi:10.5194/acp-15-393-2015, 2015.



DeMott, P.J., Hill, T.C.J., McCluskey, C.S., Prather, K.A., Collins, D.B., Sullivan, R.C., Ruppel, M.J., Mason, R.H., Irish, V.E., Lee, T., Hwang, C.Y., Rhee, T.S., Snider, J.R., McMeeking, G.R., Dhaniyala, S., Lewis, E.R., Wentzell, J.J.B., Abbatt, J., Lee, C., Sultana, C.M., Ault, A.P., Axson, J.L., Diaz Martinez, M., Venero, I., Santos-Figueroa, G., Stokes, M.D., Deane, G.B., Mayol-Bracero, O.L., Grassian, V.H., Bertram, T.H., Bertram, A.K., Moffett, B.F., Franc, G. D.: Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 113 (21), 5797–5803, doi:10.1073/pnas.1514034112, 2016.

DeMott, P.J., Hill, T.C.J., Petters, M.D., Bertram, A.K., Tobo, Y., Mason, R.H., Suski, K.J., McCluskey, C.S., Levin, E.J.T., Schill, G.P., Boose, Y., Rauker, A.M., Miller, A.J., Zaragoza, J., Rocci, K., Rothfuss, N.E., Taylor, H.P., Hader, J.D., Chou, C., Huffman, J.A., Pöschl, U., Prenni, A.J., Kreidenweis, S. M.: Comparative measurements of ambient atmospheric concentrations of ice nucleating particles using multiple immersion freezing methods and a continuous flow diffusion chamber. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (18), 11227–11245, doi:10.5194/acp-17-11227-2017, 2017.

DeMott, P.J., Möhler, O., Cziczo, D.J., Hiranuma, N., Petters, M.D., Petters, S.S., Belosi, F., Bingemer, H.G., Brooks, S.D., Budke, C., Burkert-Kohn, M., Collier, K.N., Danielczok, A., Eppers, O., Felgitsch, L., Garimella, S., Grothe, H., Herenz, P., Hill, T.C.J., Höhler, K., Kanji, Z.A., Kiselev, A., Koop, T., Kristensen, T.B., Krüger, K., Kulkarni, G., Levin, E.J.T., Murray, B.J., Nicosia, A., O'Sullivan, D., Peckhaus, A., Polen, M.J., Price, H.C., Reicher, N., Rothenberg, D.A., Rudich, Y., Santachiara, G., Schiebel, T., Schrod, J., Seifried, T.M., Stratmann, F., Sullivan, R.C., Suski, K.J., Szakáll, M., Taylor, H.P., Ullrich, R., Vergara-Temprado, J., Wagner, R., Whale, T.F., Weber, D., Welti, A., Wilson, T.W., Wolf, M.J., Zenker, J.: The Fifth International Workshop on Ice Nucleation phase 2 (FIN-02): laboratory intercomparison of ice nucleation measurements. *Atmos. Meas. Tech.* 11 (11), 6231–6257, doi:10.5194/amt-11-6231-2018, 2018.

Després, V., Huffman, J., Burrows, S.M., Hoose, C., Safatov, A., Buryak, G., Fröhlich-Nowoisky, J., Elbert, W., Andreae, M., Pöschl, U., Jaenicke, R.: Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 64 (1), 15598, doi:10.3402/tellusb.v64i0.15598, 2012.

Diehl, K., Quick, C., Matthias-Maser, S., Mitra, S.K., Jaenicke, R.: The ice nucleating ability of pollen. *Atmospheric Research* 58 (2), 75–87, doi:10.1016/S0169-8095(01)00091-6, 2001.

Diehl, K., Matthias-Maser, S., Jaenicke, R., Mitra, S.: The ice nucleating ability of pollen. *Atmospheric Research* 61 (2), 125–133, doi:10.1016/S0169-8095(01)00132-6, 2002.

Drewnick, F., Hings, S.S., DeCarlo, P., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L., Demerjian, K.L., Borrmann, S., Worsnop, D. R.: A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument Description and First Field Deployment. *Aerosol Science and Technology* 39 (7), 637–658, doi:10.1080/02786820500182040, 2005.

Ebert, M., Weigel, R., Kandler, K., Günther, G., Molleker, S., Groß, J.-U., Vogel, B., Weinbruch, S., Borrmann, S.: Chemical analysis of refractory stratospheric aerosol particles collected within the arctic vortex and inside polar stratospheric clouds. *Atmos. Chem. Phys.* 16 (13), 8405–8421, doi:10.5194/acp-16-8405-2016, 2016.

Eriksen Hammer, S., Mertes, S., Schneider, J., Ebert, M., Kandler, K., Weinbruch, S.: Composition of ice particle residuals in mixed-phase clouds at Jungfraujoch (Switzerland): enrichment and depletion of particle groups relative to total aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 18 (19), 13987–14003, doi:10.5194/acp-18-13987-2018, 2018.



- Field, P.R., Heymsfield, A. J.: Importance of snow to global precipitation. *Geophys. Res. Lett.* 42 (21), 9512–9520, doi:10.1002/2015GL065497, 2015.
- Field, P.R., Lawson, R.P., Brown, P.R.A., Lloyd, G., Westbrook, C., Moisseev, D., Miltenberger, A., Nenes, A., Blyth, A., Choulaton, T., Connolly, P., Buehl, J., Crosier, J., Cui, Z., Dearden, C., DeMott, P., Flossmann, A., Heymsfield, A., Huang, Y., Kalesse, H., Kanji, Z.A., Korolev, A., Kirchgassner, A., Lasher-Trapp, S., Leisner, T., McFarquhar, G., Phillips, V., Stith, J., Sullivan, S.: Secondary Ice Production - current state of the science and recommendations for the future. *Meteorological Monographs* 58, 1, 7.1 - 7.20, doi:10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-16-0014.1, 2017.
- Findeisen, W.: Die kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung (Colloidal meteorological processes in the formation. *Met. Z.* (55), 121, 1938.
- Fornea, A.P., Brooks, S.D., Dooley, J.B., Saha, A.: Heterogeneous freezing of ice on atmospheric aerosols containing ash, soot, and soil. *J. Geophys. Res.* 114 (D13), doi:10.1029/2009JD011958, 2009.
- Forster, P., T. Storelv, K. Armour, W. Collins: J.-L. Dufresne, D. Frame, D.J. Lunt, T. Mauritsen, M.D. Palmer: The Earth's Energy Budget, Climate Feedbacks, and Climate Sensitivity. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)], pp. 923–1054, doi:10.1017/9781009157896.009., 2021.
- Frank, F.: Charakterisierung des Eiskeimzählers FINCH: Dissertation. Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2017.
- Fridlind, A.M., Ackerman, A.S., McFarquhar, G., Zhang, G., Poellot, M.R., DeMott, P.J., Prenni, A.J., Heymsfield, A. J.: Ice properties of single-layer stratocumulus during the Mixed-Phase Arctic Cloud Experiment: 2. Model results. *J. Geophys. Res.* 112 (D24), doi:10.1029/2007JD008646, 2007.
- Friedman, B., Kulkarni, G., Beránek, J., Zelenyuk, A., Thornton, J.A., Cziczo, D. J.: Ice nucleation and droplet formation by bare and coated soot particles. *J. Geophys. Res.* 116 (D17), doi:10.1029/2011jd015999, 2011.
- Fröhlich-Nowoisky, J., Hill, T.C.J., Pummer, B.G., Yordanova, P., Franc, G.D., Pöschl, U.: Ice nucleation activity in the widespread soil fungus *Mortierella alpina*. *Biogeosciences* 12 (4), 1057–1071, doi:10.5194/bg-12-1057-2015, 2015.
- Gantt, B., Meskhidze, N.: The physical and chemical characteristics of marine primary organic aerosol: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (8), 3979–3996, doi:10.5194/acp-13-3979-2013, 2013.
- Garimella, S., Kristensen, T.B., Ignatius, K., Welti, A., Voigtländer, J., Kulkarni, G.R., Sagan, F., Kok, G.L., Dorsey, J., Nichman, L., Rothenberg, D.A., Rösch, M., Kirchgäßner, A.C.R., Ladkin, R., Wex, H., Wilson, T.W., Ladino, L.A., Abbatt, J.P.D., Stetzer, O., Lohmann, U., Stratmann, F., Cziczo, D. J.: The SPectrometer for Ice Nuclei (SPIN): an instrument to investigate ice nucleation. *Atmos. Meas. Tech.* 9 (7), 2781–2795, doi:10.5194/amt-9-2781-2016, 2016.
- Garimella, S., Rothenberg, D.A., Wolf, M.J., David, R.O., Kanji, Z.A., Wang, C., Rösch, M., Cziczo, D. J.: Uncertainty in counting ice nucleating particles with continuous flow diffusion chambers. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (17), 10855–10864, doi:10.5194/acp-17-10855-2017, 2017.



- Giere, R., Querol, X.: Solid Particulate Matter in the Atmosphere. *Elements* 6 (4), 215–222, doi:10.2113/gselements.6.4.215, 2010.
- Goethe, J.W.: *Schriften zur Naturwissenschaft: Atmosphäre*. Reclam, Philipp, jun. GmbH, Stuttgart, ISBN 978-3150098660, 1977.
- Gong, X., Wex, H., van Pinxteren, M., Triesch, N., Fomba, K.W., Lubitz, J., Stolle, C., Robinson, T.-B., Müller, T., Herrmann, H., Stratmann, F.: Characterization of aerosol particles at Cabo Verde close to sea level and at the cloud level – Part 2: Ice-nucleating particles in air, cloud and seawater. *Atmos. Chem. Phys.* 20 (3), 1451–1468, doi:10.5194/acp-20-1451-2020, 2020.
- Goudie, A.S., Middleton, N. J.: Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews* 56 (1-4), 179–204, doi:10.1016/S0012-8252(01)00067-8, 2001.
- Grawe, S., Augustin-Bauditz, S., Hartmann, S., Hellner, L., Pettersson, J.B.C., Prager, A., Stratmann, F., Wex, H.: The immersion freezing behavior of ash particles from wood and brown coal burning. *Atmos. Chem. Phys.* 16 (21), 13911–13928, doi:10.5194/acp-16-13911-2016, 2016.
- Griffiths, A.D., Conen, F., Weingartner, E., Zimmermann, L., Chambers, S.D., Williams, A.G., Steinbacher, M.: Surface-to-mountaintop transport characterised by radon observations at the Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys.* 14 (23), 12763–12779, doi:10.5194/acp-14-12763-2014, 2014.
- Gute, E., Lacher, L., Kanji, Z.A., Kohl, R., Curtius, J., Weber, D., Bingemer, H., Clemen, H.-C., Schneider, J., Gysel-Beer, M., Ferguson, S.T., Abbatt, J. P. D.: Field evaluation of a Portable Fine Particle Concentrator (PFPC) for ice nucleating particle measurements. *Aerosol Science and Technology* 53 (9), 1067–1078, doi:10.1080/02786826.2019.1626346, 2019.
- Hallett, J., Mossop, S. C.: Production of secondary ice particles during the riming process. *Nature* 249 (5452), 26–28, doi:10.1038/249026a0, 1974.
- Hande, L.B., Engler, C., Hoose, C., Tegen, I.: Seasonal variability of Saharan desert dust and ice nucleating particles over Europe. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (8), 4389–4397, doi:10.5194/acp-15-4389-2015, 2015.
- Hartmann, S., Niedermeier, D., Voigtländer, J., Clauss, T., Shaw, R.A., Wex, H., Kiselev, A., Stratmann, F.: Homogeneous and heterogeneous ice nucleation at LACIS: operating principle and theoretical studies. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (4), 1753–1767, doi:10.5194/acp-11-1753-2011, 2011.
- Hartmann, S., Augustin, S., Clauss, T., Wex, H., Šantl-Temkiv, T., Voigtländer, J., Niedermeier, D., Stratmann, F.: Immersion freezing of ice nucleation active protein complexes. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (11), 5751–5766, doi:10.5194/acp-13-5751-2013, 2013.
- Hartmann, S., Wex, H., Clauss, T., Augustin-Bauditz, S., Niedermeier, D., Rösch, M., Stratmann, F.: Immersion Freezing of Kaolinite: Scaling with Particle Surface Area. *J. Atmos. Sci.* 73 (1), 263–278, doi:10.1175/JAS-D-15-0057.1, 2016.
- Henneberger, J., Fugal, J.P., Stetzer, O., Lohmann, U.: HOLIMO II: a digital holographic instrument for ground-based in situ observations of microphysical properties of mixed-phase clouds. *Atmos. Meas. Tech.* 6 (11), 2975–2987, doi:10.5194/amt-6-2975-2013, 2013.
- Henne, S., Furger, M., Nyeki, S., Steinbacher, M., Neininger, B., Wekker, S.F.J. de, Dommen, J., Spichtinger, N., Stohl, A., Prévôt, A. S. H.: Quantification of topographic venting of boundary layer air to the free troposphere. *Atmos. Chem. Phys.* 4 (2), 497–509, doi:10.5194/acp-4-497-2004, 2004.



Henne, S., Furger, M., Prévôt, A. H.: Climatology of Mountain Venting–Induced Elevated Moisture Layers in the Lee of the Alps. *J. Appl. Meteor.* 44 (5), 620–633, doi:10.1175/JAM2217.1, 2005.

Herrmann, E., Weingartner, E., Henne, S., Vuilleumier, L., Bukowiecki, N., Steinbacher, M., Conen, F., Collaud Coen, M., Hammer, E., Jurányi, Z., Baltensperger, U., Gysel, M.: Analysis of long-term aerosol size distribution data from Jungfraujoch with emphasis on free tropospheric conditions, cloud influence, and air mass transport. *J. Geophys. Res. Atmos.* 120 (18), 9459–9480, doi:10.1002/2015JD023660, 2015.

Heymsfield, A.J., Mossop, S. C.: Temperature dependence of secondary ice crystal production during soft hail growth by riming. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 110 (465), 765–770, doi:10.1002/qj.49711046512, 1984.

Heymsfield, A.J., Miloshevich, L. M.: Homogeneous Ice Nucleation and Supercooled Liquid Water in Orographic Wave Clouds. *J. Atmos. Sci.* 50 (15), 2335–2353, doi:10.1175/1520-0469(1993)050<2335:HINASL>2.0.CO;2, 1993.

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

Hinds, W.C.: *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2. Aufl. Wiley-Interscience, s.l., 464 pp., ISBN 0471194107, 2012.

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., 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. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (5), 2489–2518, doi:10.5194/acp-15-2489-2015, 2015.

Hiranuma, N., Möhler, O., Kulkarni, G., Schnaiter, M., Vogt, S., Vochezer, P., Järvinen, E., Wagner, R., Bell, D.M., Wilson, J., Zelenyuk, A., Cziczo, D. J.: Development and characterization of an ice-selecting pumped counterflow virtual impactor (IS-PCVI) to study ice crystal residuals. *Atmos. Meas. Tech.* 9 (8), 3817–3836, doi:10.5194/amt-9-3817-2016, 2016.

Hiranuma, N., Adachi, K., Bell, D.M., Belosi, F., Beydoun, H., Bhaduri, B., Bingemer, H., Budke, C., Clemen, H.-C., Conen, F., Cory, K.M., Curtius, J., Demott, P.J., Eppers, O., Grawe, S., Hartmann, S., Hoffmann, N., Höhler, K., Jantsch, E., Kiselev, A., Koop, T., Kulkarni, G., Mayer, A., Murakami, M., Murray, B.J., Nicosia, A., Petters, M.D., Piazza, M., Polen, M., Reicher, N., Rudich, Y., Saito, A., Santachiara, G., Schiebel, T., Schill, G.P., Schneider, J., Segev, L., Stopelli, E., Sullivan, R.C., Suski, K., Szakáll, M., Tajiri, T., Taylor, H., Tobo, Y., Ullrich, R., Weber, D., Wex, H., Whale, T.F., Whiteside, C.L., Yamashita, K., Zelenyuk, A., Möhler, O.: A comprehensive characterization of ice nucleation by three different types of cellulose particles immersed in water. *Atmos. Chem. Phys.* 19 (7), 4823–4849, doi:10.5194/acp-19-4823-2019, 2019.

Hobbs, P.V., Rangno, A. L.: *Ice Particle Concentrations in Clouds*. American Meteorological Society Vol.42, No.23, 1985.



Hoose, C., Kristjánsson, J.E., Burrows, S. M.: How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale? *Environ. Res. Lett.* 5 (2), 24009, doi:10.1088/1748-9326/5/2/024009, 2010.

Hoose, C., Möhler, O.: Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (20), 9817–9854, doi:10.5194/acp-12-9817-2012, 2012.

Hoyle, C.R., Pinti, V., Welti, A., Zobrist, B., Marcolli, C., Luo, B., Höskuldsson, Á., Mattsson, H.B., Stetzer, O., Thorsteinsson, T., Larsen, G., Peter, T.: Ice nucleation properties of volcanic ash from Eyjafjallajökull. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (18), 9911–9926, doi:10.5194/acp-11-9911-2011, 2011.

Huffman, J.A., Prenni, A.J., DeMott, P.J., Pöhlker, C., Mason, R.H., Robinson, N.H., Fröhlich-Nowoisky, J., Tobo, Y., Després, V.R., Garcia, E., Gochis, D.J., Harris, E., Müller-Germann, I., Ruzene, C., Schmer, B., Sinha, B., Day, D.A., Andreae, M.O., Jimenez, J.L., Gallagher, M., Kreidenweis, S.M., Bertram, A.K., Pöschl, U.: High concentrations of biological aerosol particles and ice nuclei during and after rain. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (13), 6151–6164, doi:10.5194/acp-13-6151-2013, 2013.

Hultin, K.A.H., Nilsson, E.D., Krejci, R., Mårtensson, E.M., Ehn, M., Hagström, Å., Leeuw, G. de: In situ laboratory sea spray production during the Marine Aerosol Production 2006 cruise on the northeastern Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* 115 (D6), doi:10.1029/2009JD012522, 2010.

Hussein, T., Dal Maso, M., Petäjä, T., Koponen, I.K., Paatero, P., Aalto, P.P., Hämeri, K., Kulmala, M.: Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions. *Boreal environ. res.* (10), 337–355, 2005.

Hu, Y.-X., Yang, P., Lin, B., Gibson, G., Hostetler, C.: Discriminating between spherical and non-spherical scatterers with lidar using circular polarization: a theoretical study. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 79-80, 757–764, doi:10.1016/S0022-4073(02)00320-5, 2003.

Ickes, L., Welti, A., Hoose, C., Lohmann, U.: Classical nucleation theory of homogeneous freezing of water: thermodynamic and kinetic parameters. *Physical chemistry chemical physics* : PCCP 17 (8), 5514–5537, doi:10.1039/C4CP04184D, 2015.

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, 2013.

Jiang, H., Yin, Y., Su, H., Shan, Y., 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. *Atmospheric Research* 153, 200–208, doi:10.1016/j.atmosres.2014.08.015, 2015.

Jiang, H., Yin, Y., Chen, K., Chen, Q., He, C., Sun, L.: The measurement of ice nucleating particles at Tai'an city in East China. *Atmospheric Research* 232, 104684, doi:10.1016/j.atmosres.2019.104684, 2020.

Kanji, Z.A., Abbatt, J. P. D.: The University of Toronto Continuous Flow Diffusion Chamber (UT-CFDC): A Simple Design for Ice Nucleation Studies. *Aerosol Science and Technology* 43 (7), 730–738, doi:10.1080/02786820902889861, 2009.



- Kanji, Z.A., Welti, A., Chou, C., Stetzer, O., Lohmann, U.: Laboratory studies of immersion and deposition mode ice nucleation of ozone aged mineral dust particles. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (17), 9097–9118, doi:10.5194/acp-13-9097-2013, 2013.
- Kanji, Z.A., Ladino, L.A., Wex, H., Boose, Y., Burkert-Kohn, M., Cziczo, D.J., Krämer, M.: Overview of Ice Nucleating Particles. *Meteorological Monographs* 58, 1.1-1.33, doi:10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-16-0006.1, 2017.
- Kärcher, B.: A parameterization of cirrus cloud formation: Homogeneous freezing of supercooled aerosols. *J. Geophys. Res.* 107 (D2), doi:10.1029/2001JD000470, 2002.
- Ketterer, C., Zieger, P., Bukowiecki, N., Collaud Coen, M., Maier, O., Ruffieux, D., Weingartner, E.: Investigation of the Planetary Boundary Layer in the Swiss Alps Using Remote Sensing and In Situ Measurements. *Boundary-Layer Meteorol* 151 (2), 317–334, doi:10.1007/s10546-013-9897-8, 2014.
- Kiselev, A., Bachmann, F., Pedevilla, P., Cox, S.J., Michaelides, A., Gerthsen, D., Leisner, T.: Active sites in heterogeneous ice nucleation—the example of K-rich feldspars. *Science (New York, N.Y.)* 355 (6323), 367–371, doi:10.1126/science.aai8034, 2017.
- Knippertz, P., Stuut, J.-B. W.: *Mineral Dust: A key player in the earth system*. Springer Netherlands, Dordrecht, s.l., 509 pp., doi:10.1007/978-94-017-8978-3, ISBN 9401789770, 2014.
- Knopf, D.A., Alpert, P.A., Wang, B., Aller, J. Y.: Stimulation of ice nucleation by marine diatoms. *Nature Geosci* 4 (2), 88–90, doi:10.1038/NGEO1037, 2011.
- Köhler, H.: The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Trans. Faraday Soc.* 32 (0), 1152–1161, doi:10.1039/TF9363201152, 1936.
- Kohn, M., Lohmann, U., Welti, A., Kanji, Z. A.: Immersion mode ice nucleation measurements with the new Portable Immersion Mode Cooling chamber (PIMCA). *J. Geophys. Res. Atmos.* 121 (9), 4713–4733, doi:10.1002/2016JD024761, 2016.
- Koop, T., Kapilashrami, A., Molina, L.T., Molina, M. J.: Phase transitions of sea-salt/water mixtures at low temperatures: Implications for ozone chemistry in the polar marine boundary layer. *J. Geophys. Res.* 105 (D21), 26393–26402, doi:10.1029/2000JD900413, 2000a.
- Koop, T., Luo, B., Tsias, A., Peter, T.: Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature* 406 (6796), 611–614, doi:10.1038/35020537, 2000b.
- Korolev, A., Isaac, G. A.: Relative Humidity in Liquid, Mixed-Phase, and Ice Clouds 63 (11), 2865–2880, doi:10.5194/acp-15-12953-2015, 2006.
- Korolev, A., Heckman, I., Wolde, M., Ackerman, A.S., Fridlind, A.M., Ladino, L.A., Lawson, R.P., Milbrandt, J., Williams, E.: A new look at the environmental conditions favorable to secondary ice production. *Atmos. Chem. Phys.* 20 (3), 1391–1429, doi:10.5194/acp-20-1391-2020, 2020.
- Korolev, A.V., Emery, E.F., Strapp, J.W., Cober, S.G., Isaac, G.A., Wasey, M., Marcotte, D.: Small Ice Particles in Tropospheric Clouds: Fact or Artifact? Airborne Icing Instrumentation Evaluation Experiment. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 92 (8), 967–973, doi:10.1175/2010BAMS3141.1, 2011.
- Krämer, M., Rolf, C., Luebke, A., Afchine, A., Spelten, N., Costa, A., Meyer, J., Zöger, M., Smith, J., Herman, R.L., Buchholz, B., Ebert, V., Baumgardner, D., Borrmann, S., Klingebiel, M., Avallone, L.: A microphysics guide to cirrus clouds – Part 1: Cirrus types. *Atmos. Chem. Phys.* 16 (5), 3463–3483, doi:10.5194/acp-16-3463-2016, 2016.



- Kraus, H.: Die Atmosphäre der Erde. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-540-20656-9, doi:10.1007/3-540-35017-9, 2004.
- Krüger, M.L., Mertes, S., Klimach, T., Cheng, Y.F., Su, H., Schneider, J., Andreae, M.O., Pöschl, U., Rose, D.: Assessment of cloud supersaturation by size-resolved aerosol particle and cloud condensation nuclei (CCN) measurements. *Atmos. Meas. Tech.* 7 (8), 2615–2629, doi:10.5194/amt-7-2615-2014, 2014.
- Kulkarni, G., Pekour, M., Afchine, A., Murphy, D. M., Cziczo, D. J.: Comparison of Experimental and Numerical Studies of the Performance Characteristics of a Pumped Counterflow Virtual Impactor. *Aerosol Science and Technology* 45 (3), 382–392, doi:10.1080/02786826.2010.539291, 2011.
- Kulkarni, P., Baron, P. A., Willeke, K.: Aerosol measurement: Principles, techniques, and applications, Third edition. Wiley, Hoboken, New Jersey, 883 pp., doi:10.1002/9781118001684, ISBN 0470387416, 2011.
- Lacher, L., Lohmann, U., Boose, Y., Zipori, A., Herrmann, E., Bukowiecki, N., Steinbacher, M., Kanji, Z. A.: The Horizontal Ice Nucleation Chamber (HINC): INP measurements at conditions relevant for mixed-phase clouds at the High Altitude Research Station Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (24), 15199–15224, doi:10.5194/acp-17-15199-2017, 2017.
- Lacher, L., DeMott, P.J., Levin, E.J.T., Suski, K.J., Boose, Y., Zipori, A., Herrmann, E., Bukowiecki, N., Steinbacher, M., Gute, E., Abbatt, J.P.D., Lohmann, U., Kanji, Z. A.: Background Free-Tropospheric Ice Nucleating Particle Concentrations at Mixed-Phase Cloud Conditions. *J. Geophys. Res. Atmos.* 123 (18), doi:10.1029/2018JD028338, 2018a.
- Lacher, L., Steinbacher, M., Bukowiecki, N., Herrmann, E., Zipori, A., Kanji, Z.: Impact of Air Mass Conditions and Aerosol Properties on Ice Nucleating Particle Concentrations at the High Altitude Research Station Jungfraujoch. *Atmosphere* 9 (9), 363, doi:10.3390/atmos9090363, 2018b.
- Lacher, L., Clemen, H.-C., Shen, X., Mertes, S., Gysel-Beer, M., Moallemi, A., Steinbacher, M., Henne, S., Saathoff, H., Möhler, O., Höhler, K., Schiebel, T., Weber, D., Schrod, J., Schneider, J., Kanji, Z. A.: Sources and nature of ice-nucleating particles in the free troposphere at Jungfraujoch in winter 2017. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* [preprint] 21 (22), 16925–16953, doi:10.5194/acp-21-16925-2021, 2021.
- Ladino Moreno, L.A., Stetzer, O., Lohmann, U.: Contact freezing: a review of experimental studies. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (19), 9745–9769, doi:10.5194/acp-13-9745-2013, 2013.
- Lamb, D., Verlinde, J.: Physics and chemistry of clouds. Cambridge University Press, Cambridge, 584 pp., ISBN 0521899109, doi:10.1017/CBO9780511976377, 2011.
- Lauber, A., Kiselev, A., Pander, T., Handmann, P., Leisner, T.: Secondary Ice Formation during Freezing of Levitated Droplets. *J. Atmos. Sci.* 75 (8), 2815–2826, doi:10.1175/JAS-D-18-0052.1, 2018.
- Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., Mei, F.: Modeling mineral dust emissions from Chinese and Mongolian deserts. *Global and Planetary Change* 52 (1-4), 121–141, doi:10.1016/j.gloplacha.2006.02.012, 2006.
- Laurent, B., Marticorena, B., Bergametti, G., Léon, J.F., Mahowald, N. M.: Modeling mineral dust emissions from the Sahara desert using new surface properties and soil database. *J. Geophys. Res.* 113 (D14), doi:10.1029/2007JD009484, 2008.



- Leisner et al. Leisner, T; Pander, T; Handmann, P; Kiselev, A., 2014: Secondary ice processes upon heterogeneous freezing of cloud droplets. *Amer. Meteor. Soc.*, 2.3. 14th Conf. on Cloud Physics and Atmospheric Radiation, 2014, Boston, MA.
- 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. *J. Geophys. Res. Atmos.* 121 (10), 5888–5903, doi:10.1002/2016JD024879, 2016.
- Lloyd, G., Choulaton, T.W., Bower, K.N., Gallagher, M.W., Connolly, P.J., Flynn, M., Farrington, R., Crosier, J., Schlenczek, O., Fugal, J., Henneberger, J.: The origins of ice crystals measured in mixed-phase clouds at the high-alpine site Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (22), 12953–12969, doi:10.5194/acp-15-12953-2015, 2015.
- Lohmann, U.: A glaciation indirect aerosol effect caused by soot aerosols. *Geophys. Res. Lett.* 29 (4), doi:10.1029/2001GL014357, 2002.
- Lohmann, U., Kärcher, B.: First interactive simulations of cirrus clouds formed by homogeneous freezing in the ECHAM general circulation model. *J. Geophys. Res.* 107 (D10), AAC 8-1-AAC 8-13, doi:10.1029/2001JD000767, 2002.
- Lohmann, U., Feichter, J.: Global indirect aerosol effects: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 5 (3), 715–737, doi:10.5194/acp-5-715-2005, 2005.
- Lohmann, U., Lüönd, F., Mahrt, F.: An introduction to clouds: From the microscale to climate. Cambridge University Press, Cambridge, ISBN 9781107018228, doi:10.1017/CBO9781139087513.002, 2016.
- Lugauer, M., Baltensperger, U., Furger, M., Gäggeler, H.W., Jost, D.T., Schwikowski, M., Wanner, H.: Aerosol transport to the high Alpine sites Jungfraujoch (3454 m asl) and Colle Gnifetti (4452 m asl). *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 50 (1), 76–92, doi:10.3402/tellusb.v50i1.16026, 1998.
- Lüönd, F., Stetzer, O., Welti, A., Lohmann, U.: Experimental study on the ice nucleation ability of size-selected kaolinite particles in the immersion mode. *J. Geophys. Res.* 115 (D14), doi:10.1029/2009JD012959, 2010.
- Mahrt, F., Marcolli, C., David, R.O., Grönquist, P., Barthazy Meier, E.J., Lohmann, U., Kanji, Z. A.: Ice nucleation abilities of soot particles determined with the Horizontal Ice Nucleation Chamber. *Atmos. Chem. Phys.* 18 (18), 13363–13392, doi:10.5194/acp-18-13363-2018, 2018.
- Maki, L.R., Galyan, E.L., Chang-Chien, M.-M., Caldwell, D. R.: Ice Nucleation Induced by *Pseudomonas syringae* 1. *Applied Microbiology* 28 (3), 456–459, 1974.
- Mallet, P.-É., Pujol, O., Brioude, J., Evan, S., Jensen, A.: Marine aerosol distribution and variability over the pristine Southern Indian Ocean. *Atmospheric Environment* 182, 17–30, doi:10.1016/j.atmosenv.2018.03.016, 2018.
- Marcolli, C.: Deposition nucleation viewed as homogeneous or immersion freezing in pores and cavities. *Atmos. Chem. Phys.* 14 (4), 2071–2104, doi:10.5194/acp-14-2071-2014, 2014.
- Mason, R.H., Si, M., Li, J., Chou, C., Dickie, R., Toom-Saunty, D., Pöhlker, C., Yakobi-Hancock, J.D., Ladino, L.A., Jones, K., Leaitch, W.R., Schiller, C.L., Abbatt, J.P.D., Huffman, J.A., Bertram, A. K.: Ice nucleating particles at a coastal marine boundary layer site: correlations with aerosol type and meteorological conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (21), 12547–12566, doi:10.5194/acp-15-12547-2015, 2015a.
- Mason, R.H., Chou, C., McCluskey, C.S., Levin, E.J.T., Schiller, C.L., Hill, T.C.J., Huffman, J.A., DeMott, P.J., Bertram, A. K.: The micro-orifice uniform deposit impactor–droplet freezing technique (MOUDI-DFT) for measuring concentrations of ice nucleating particles as



a function of size: improvements and initial validation. *Atmos. Meas. Tech.* 8 (6), 2449–2462, doi:10.5194/amt-8-2449-2015, 2015b.

McCluskey, C.S., Demott, P.J., Prenni, A.J., Levin, E.J.T., McMeeking, G.R., Sullivan, A.P., Hill, T.C.J., Nakao, S., Carrico, C.M., Kreidenweis, S. M.: Characteristics of atmospheric ice nucleating particles associated with biomass burning in the US: Prescribed burns and wildfires. *J. Geophys. Res. Atmos.* 119 (17), 10458–10470, doi:10.1002/2014JD021980, 2014.

McIlveen, R.: *Fundamentals of weather and climate*, 2. ed. Oxford Univ. Press, ISBN 9780199215423, 2010.

Mertes, S., Verheggen, B., Walter, S., Connolly, P., Ebert, M., Schneider, J., Bower, K.N., Cozic, J., Weinbruch, S., Baltensperger, U., Weingartner, E.: Counterflow Virtual Impactor Based Collection of Small Ice Particles in Mixed-Phase Clouds for the Physico-Chemical Characterization of Tropospheric Ice Nuclei: Sampler Description and First Case Study. *Aerosol Science and Technology* 41 (9), 848–864, doi:10.1080/02786820701501881, 2007.

MeteoSchweiz: *Klimareport 2020: Bundesamt für Meteorologie und Klimatologie*, MeteoSchweiz, 2021.

Mishchenko, M.I., Sassen, K.: Depolarization of lidar returns by small ice crystals: An application to contrails. *Geophys. Res. Lett.* 25 (3), 309–312, doi:10.1029/97GL03764, 1998.

Möhler, O., Stetzer, O., Schaefers, S., Linke, C., Schnaiter, M., Tiede, R., Saathoff, H., Krämer, M., Mangold, A., Budz, P., Zink, P., Schreiner, J., Mauersberger, K., Haag, W., Kärcher, B., Schurath, U.: Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (1), 211–223, doi:10.5194/acp-3-211-2003, 2003.

Möhler, O., Büttner, S., Linke, C., Schnaiter, M., Saathoff, H., Stetzer, O., Wagner, R.: Effect of sulfuric acid coating on heterogeneous ice nucleation by soot aerosol particles. *J. Geophys. Res.* 110 (D11), doi:10.1029/2004JD005169, 2005a.

Möhler, O., Linke, C., Saathoff, H., Schnaiter, M., Wagner, R., Mangold, A., Krämer, M., Schurath, U.: Ice nucleation on flame soot aerosol of different organic carbon content. *metz* 14 (4), 477–484, doi:10.1127/0941-2948/2005/0055, 2005b.

Möhler, O., Field, P.R., Connolly, P., Benz, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., Wagner, R., Cotton, R., Krämer, M., Mangold, A., Heymsfield, A. J.: Efficiency of the deposition mode ice nucleation on mineral dust particles. *Atmos. Chem. Phys.* 6 (10), 3007–3021, doi:10.5194/acp-6-3007-2006, 2006.

Möhler, O., Adams, M., Lacher, L., Vogel, F., Nadolny, J., Ullrich, R., Boffo, C., Pfeuffer, T., Hobl, A., Weiß, M., Vepuri, H.S.K., Hiranuma, N., Murray, B. J.: The Portable Ice Nucleation Experiment (PINE): a new online instrument for laboratory studies and automated long-term field observations of ice-nucleating particles. *Atmos. Meas. Tech.* 14 (2), 1143–1166, doi:10.5194/amt-14-1143-2021, 2021.

Morris, C.E., Conen, F., Alex Huffman, J., Phillips, V., Pöschl, U., Sands, D. C.: Bioprecipitation: a feedback cycle linking earth history, ecosystem dynamics and land use through biological ice nucleators in the atmosphere. *Global change biology* 20 (2), 341–351, doi:10.1111/gcb.12447, 2014.

Mossop, S.C.: Production of secondary ice particles during the growth of graupel by riming. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 102 (431), 45–57, doi:10.1002/qj.49710243104, 1976.



- Mülmenstädt, J., Sourdeval, O., Delanoë, J., Quaas, J.: Frequency of occurrence of rain from liquid-, mixed-, and ice-phase clouds derived from A-Train satellite retrievals. *Geophys. Res. Lett.* 42 (15), 6502–6509, doi:10.1002/2015GL064604, 2015.
- Murphy, D.M., Koop, T.: Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 131 (608), 1539–1565, doi:10.1256/qj.04.94, 2005.
- Murray, B.J., O'Sullivan, D., Atkinson, J.D., Webb, M. E.: Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chemical Society reviews* 41 (19), 6519–6554, doi:10.1039/C2CS35200A, 2012.
- Niedermeier, D., Hartmann, S., Shaw, R.A., Covert, D., Mentel, T.F., Schneider, J., Poulain, L., Reitz, P., Spindler, C., Clauss, T., Kiselev, A., Hallbauer, E., Wex, H., Mildenerger, K., Stratmann, F.: Heterogeneous freezing of droplets with immersed mineral dust particles – measurements and parameterization. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (8), 3601–3614, doi:10.5194/acp-10-3601-2010, 2010.
- Nillius, B.: Entwicklung, Aufbau und Messungen eines schnellen Eiskeimzählers: Dissertation. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, doi:10.25358/OPENSOURCE-3212, 2008.
- Oraltay, R.G., Hallett, J.: The Melting Layer: A Laboratory Investigation of Ice Particle Melt and Evaporation near 0°C. *J. Appl. Meteor.* 44 (2), 206–220, doi:10.1175/JAM2194.1, 2005.
- O'Sullivan, D., Murray, B.J., Malkin, T.L., Whale, T.F., Umo, N.S., Atkinson, J.D., Price, H.C., Baustian, K.J., Browse, J., Webb, M. E.: Ice nucleation by fertile soil dusts: relative importance of mineral and biogenic components. *Atmos. Chem. Phys.* 14 (4), 1853–1867, doi:10.5194/acp-14-1853-2014, 2014.
- Peckhaus, A., Kiselev, A., Hiron, T., Ebert, M., Leisner, T.: A comparative study of K-rich and Na/Ca-rich feldspar ice-nucleating particles in a nanoliter droplet freezing assay. *Atmos. Chem. Phys.* 16 (18), 11477–11496, doi:10.5194/acp-16-11477-2016, 2016.
- Pedgley, D.E.: Luke Howard and his clouds. *wea* 58 (2), 51–55, doi:10.1256/wea.157.02, 2003.
- Pereira, J.D.: Wind tunnels: Aerodynamics, models, and experiments. Nova Science Publisher's, New York, 227 pp., ISBN 978-1-61209-204-1, 2011.
- Petzold, A., Ogren, J.A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., Zhang, X.-Y.: Recommendations for reporting "black carbon" measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (16), 8365–8379, doi:10.5194/acp-13-8365-2013, 2013.
- Pisso, I., Sollum, E., Grythe, H., Kristiansen, N.I., Cassiani, M., Eckhardt, S., Arnold, D., Morton, D., Thompson, R.L., Groot Zwaaftink, C.D., Evangeliou, N., Sodemann, H., Haimberger, L., Henne, S., Brunner, D., Burkhardt, J.F., Fouilloux, A., Brioude, J., Philipp, A., Seibert, P., Stohl, A.: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 10.4. *Geosci. Model Dev.* 12 (12), 4955–4997, doi:10.5194/gmd-12-4955-2019, 2019.
- Pöhlker, C., Huffman, J.A., Pöschl, U.: Autofluorescence of atmospheric bioaerosols – fluorescent biomolecules and potential interferences. *Atmos. Meas. Tech.* 5 (1), 37–71, doi:10.5194/amt-5-37-2012, 2012.
- Pratt, K.A., Demott, P.J., French, J.R., Wang, Z., Westphal, D.L., Heymsfield, A.J., Twohy, C.H., Prenni, A.J., Prather, K. A.: In situ detection of biological particles in cloud ice-crystals. *Nature Geosci* 2 (6), 398–401, doi:10.1038/NGEO521, 2009.
- Prenni, A.J., Petters, M.D., Kreidenweis, S.M., Heald, C.L., Martin, S.T., Artaxo, P., Garland, R.M., Wollny, A.G., Pöschl, U.: Relative roles of biogenic emissions and Saharan dust as ice nuclei in the Amazon basin. *Nature Geosci* 2 (6), 402–405, doi:10.1038/NGEO517, 2009.



- Prezzi, A.J., Demott, P.J., Sullivan, A.P., Sullivan, R.C., Kreidenweis, S.M., Rogers, D. C.: Biomass burning as a potential source for atmospheric ice nuclei: Western wildfires and prescribed burns. *Geophys. Res. Lett.* 39 (11), n/a-n/a, doi:10.1029/2012GL051915, 2012.
- Prezzi, A.J., Tobo, Y., Garcia, E., DeMott, P.J., Huffman, J.A., McCluskey, C.S., Kreidenweis, S.M., Prezzi, J.E., Pöhlker, C., Pöschl, U.: The impact of rain on ice nuclei populations at a forested site in Colorado. *Geophys. Res. Lett.* 40 (1), 227–231, doi:10.1029/2012GL053953, 2013.
- Prospero, J.M.: Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.* 40 (1), doi:10.1029/2000RG000095, 2002.
- Pruppacher, H.R., Klett, J. D.: *Microphysics of Clouds and Precipitation*, 1sted. Springer Science+Business Media B.V, Dordrecht, ISBN 978-0-306-48100-0, doi:10.1007/978-0-306-48100-0, 2010.
- Pummer, B.G., Bauer, H., Bernardi, J., Bleicher, S., Grothe, H.: Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (5), 2541–2550, doi:10.5194/acp-12-2541-2012, 2012.
- Quass, U., John, A., Kuhlbusch, T.: *Quellenzuordnung für Feinstaub in Hessen: Frankfurt/Main und Kleiner Feldberg. Bericht-Nr. LP 41/2007.* [https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/luft/sonstige\\_berichte/QuellenzuordnungHessen\\_Endbericht.pdf](https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/luft/sonstige_berichte/QuellenzuordnungHessen_Endbericht.pdf), 2009.
- Reicher, N., Segev, L., Rudich, Y.: The Weizmann Supercooled Droplets Observation on a Microarray (WISDOM) and application for ambient dust. *Atmos. Meas. Tech.* 11 (1), 233–248, doi:10.5194/amt-11-233-2018, 2018.
- Richardson, M.S.: *Making real time measurements of ice nuclei concentrations at upper tropospheric temperatures: Extending the capabilities of the continuous flow diffusion chamber: Dissertation.* Colorado State University, Fort Collins Colorado, 2009.
- Rogers, D.C.: Development of a continuous flow thermal gradient diffusion chamber for ice nucleation studies. *Atmospheric Research* (22), 149–181, 1988.
- Rogers, D.C., Demott, P.J., Kreidenweis, S.M., Chen, Y.: Measurements of ice nucleating aerosols during SUCCESS. *Geophys. Res. Lett.* 25 (9), 1383–1386, doi:10.1029/97GL03478, 1998.
- Rogers, D.C., Demott, P.J., Kreidenweis, S.M., Chen, Y.: A Continuous-Flow Diffusion Chamber for Airborne Measurements of Ice Nuclei. *J. Atmos. Oceanic Technol.* 18 (5), 725–741, doi:10.1175/1520-0426(2001)018<0725:ACFDCF>2.0.CO;2, 2001.
- Rolph, G., Stein, A., Stunder, B.: *Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. Environmental Modelling & Software* 95, 210–228, doi:10.1016/j.envsoft.2017.06.025, 2017.
- Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., Gelencser, A., Legrand, M., Pio, C.: Concentration of atmospheric cellulose: A proxy for plant debris across a west-east transect over Europe. *J. Geophys. Res.* 112 (D23), doi:10.1029/2006JD008180, 2007.
- Schenk, L.P., Mertes, S., Kästner, U., Frank, F., Nillius, B., Bundke, U., Rose, D., Schmidt, S., Schneider, J., Worringer, A., Kandler, K., Bukowiecki, N., Ebert, M., Curtius, J., Stratmann, F.: Characterization and first results of an ice nucleating particle measurement system based on counterflow virtual impactor technique. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 7, 10585–10617, doi:10.5194/amtd-7-10585-2014, 2014.



- Schiebel, T.: Ice Nucleation Activity of Soil Dust Aerosols: Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2017.
- Schill, G.P., Jathar, S.H., Kodros, J.K., Levin, E.J.T., Galang, A.M., Friedman, B., Link, M.F., Farmer, D.K., Pierce, J.R., Kreidenweis, S.M., DeMott, P. J.: Ice-nucleating particle emissions from photochemically aged diesel and biodiesel exhaust. *Geophys. Res. Lett.* 43 (10), 5524–5531, doi:10.1002/2016GL069529, 2016.
- Schmidt, S., Schneider, J., Klimach, T., Mertes, S., Schenk, L.P., Kupiszewski, P., Curtius, J., Borrmann, S.: Online single particle analysis of ice particle residuals from mountain-top mixed-phase clouds using laboratory derived particle type assignment. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (1), 575–594. <https://acp.copernicus.org/articles/17/575/2017/acp-17-575-2017.pdf>, doi:10.5194/acp-17-575-2017, 2017.
- Schneider, J., Mertes, S., van Pinxteren, D., Herrmann, H., Borrmann, S.: Uptake of nitric acid, ammonia, and organics in orographic clouds: mass spectrometric analyses of droplet residual and interstitial aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (2), 1571–1593, doi:10.5194/acp-17-1571-2017, 2017.
- Schneider, J., Höhler, K., Heikkilä, P., Keskinen, J., Bertozzi, B., Bogert, P., Schorr, T., Umo, N.S., Vogel, F., Brasseur, Z., Wu, Y., Hakala, S., Duplissy, J., Moiseev, D., Kulmala, M., Adams, M.P., Murray, B.J., Korhonen, K., Hao, L., Thomson, E.S., Castarède, D., Leisner, T., Petäjä, T., Möhler, O.: The seasonal cycle of ice-nucleating particles linked to the abundance of biogenic aerosol in boreal forests. *Atmos. Chem. Phys.* 21 (5), 3899–3918, doi:10.5194/acp-21-16925-2021, 2021.
- Schönwiese, C.-D.: *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*, 5., vollst. überarb. und erw. Aufl. Borntraeger, Stuttgart, 319 pp., ISBN 978-3-443-01069-0, 2013.
- 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. *Atmos. Meas. Tech.* 9 (3), 1313–1324, doi:10.5194/amt-9-1313-2016, 2016.
- Schulz, C., Schneider, J., Amorim Holanda, B., Appel, O., Costa, A., Sá, S.S. de, Dreiling, V., Fütterer, D., Jurkat-Witschas, T., Klimach, T., Knote, C., Krämer, M., Martin, S.T., Mertes, S., Pöhlker, M.L., Sauer, D., Voigt, C., Walser, A., Weinzierl, B., Ziereis, H., Zöger, M., Andreae, M.O., Artaxo, P., Machado, L.A.T., Pöschl, U., Wendisch, M., Borrmann, S.: Aircraft-based observations of isoprene-epoxydiol-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) in the tropical upper troposphere over the Amazon region. *Atmos. Chem. Phys.* 18 (20), 14979–15001, doi:10.5194/acp-18-14979-2018, 2018.
- Schwarz, J.P., Spackman, J.R., Gao, R.S., Perring, A.E., Cross, E., Onasch, T.B., Ahern, A., Wrobel, W., Davidovits, P., Olfert, J., Dubey, M.K., Mazzoleni, C., Fahey, D. W.: The Detection Efficiency of the Single Particle Soot Photometer. *Aerosol Science and Technology* 44 (8), 612–628, doi:10.1080/02786826.2010.481298, 2010.
- Seifert, P., Ansmann, A., Groß, S., Freudenthaler, V., Heinold, B., Hiebsch, A., Mattis, I., Schmidt, J., Schnell, F., Tesche, M., Wandinger, U., Wiegner, M.: Ice formation in ash-influenced clouds after the eruption of the Eyjafjallajökull volcano in April 2010. *J. Geophys. Res.* 116, doi:10.1029/2011JD015702, 2011.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 3rd ed. Wiley, s.l., 2185 pp., ISBN 978-1-118-94740-1, 2016.
- Shen, X., Ramisetty, R., Mohr, C., Huang, W., Leisner, T., Saathoff, H.: Laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spectrometer (LAAPTOF): performance, reference spectra and classification of atmospheric samples. *Atmos. Meas. Tech.* 11 (4), 2325–2343, doi:10.5194/amt-11-2325-2018, 2018.



Sioutas, C., Koutrakis, P., Burton, R. M.: A Technique to Expose Animals to Concentrated Fine Ambient Aerosols. *Environ. Health Perspect.* 103, 172–177, 1995.

Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 96 (12), 2059–2077, doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1, 2015.

Steinbacher, M., Zellweger, C., Schwarzenbach, B., Bugmann, S., Buchmann, B., Ordóñez, C., Prevot, A.S.H., Hueglin, C.: Nitrogen oxide measurements at rural sites in Switzerland: Bias of conventional measurement techniques. *J. Geophys. Res.* 112 (D11), doi:10.1029/2006JD007971, 2007.

Steinke, I., Möhler, O., Kiselev, A., Niemand, M., Saathoff, H., Schnaiter, M., Skrotzki, J., Hoose, C., Leisner, T.: Ice nucleation properties of fine ash particles from the Eyjafjallajökull eruption in April 2010. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (24), 12945–12958, doi:10.5194/acp-11-12945-2011, 2011.

Steinke, I., Funk, R., Busse, J., Iturri, A., Kirchen, S., Leue, M., Möhler, O., Schwartz, T., Schnaiter, M., Sierau, B., Toprak, E., Ullrich, R., Ulrich, A., Hoose, C., Leisner, T.: Ice nucleation activity of agricultural soil dust aerosols from Mongolia, Argentina, and Germany. *J. Geophys. Res. Atmos.* 121 (22), 13,559–13,576, doi:10.1002/2016JD025160, 2016.

Stetzer, O., Baschek, B., Lüönd, F., Lohmann, U.: The Zurich Ice Nucleation Chamber (ZINC)-A New Instrument to Investigate Atmospheric Ice Formation. *Aerosol Science and Technology* 42 (1), 64–74, doi:10.1080/02786820701787944, 2008.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., Wotawa, G.: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmos. Chem. Phys.* 5 (9), 2461–2474, doi:10.5194/acp-5-2461-2005, 2005.

Stratmann, F., Kiselev, A., Wurzler, S., Wendisch, M., Heintzenberg, J., Charlson, R.J., Diehl, K., Wex, H., Schmidt, S.: Laboratory Studies and Numerical Simulations of Cloud Droplet Formation under Realistic Supersaturation Conditions. *J. Atmos. Oceanic Technol.* 21 (6), 876–887, doi:10.1175/1520-0426(2004)021<0876:LSANSO>2.0.CO;2, 2004.

Stubenrauch, C.J., Rossow, W.B., Kinne, S., Ackerman, S., Cesana, G., Chepfer, H., Di Girolamo, L., Getzewich, B., Guignard, A., Heidinger, A., Maddux, B.C., Menzel, W.P., Minnis, P., Pearl, C., Platnick, S., Poulsen, C., Riedi, J., Sun-Mack, S., Walther, A., Winker, D., Zeng, S., Zhao, G.: Assessment of Global Cloud Datasets from Satellites: Project and Database Initiated by the GEWEX Radiation Panel. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 94 (7), 1031–1049, doi:10.1175/BAMS-D-12-00117.1, 2013.

Sullivan, R.C., Miñambres, L., Demott, P.J., Prenni, A.J., Carrico, C.M., Levin, E.J.T., Kreidenweis, S. M.: Chemical processing does not always impair heterogeneous ice nucleation of mineral dust particles. *Geophys. Res. Lett.* 37 (24), doi:10.1029/2010GL045540, 2010.

Sullivan, S.C., Hoose, C., Kiselev, A., Leisner, T., Nenes, A.: Initiation of secondary ice production in clouds. *Atmos. Chem. Phys.* 18 (3), 1593–1610, doi:10.5194/acp-18-1593-2018, 2018a.

Sullivan, S.C., Barthlott, C., Crosier, J., Zhukov, I., Nenes, A., Hoose, C.: The effect of secondary ice production parameterization on the simulation of a cold frontal rainband. *Atmos. Chem. Phys.* 18 (22), 16461–16480, doi:10.5194/acp-18-16461-2018, 2018b.

Szakáll, M., Diehl, K., Mitra, S.K., Borrmann, S.: A Wind Tunnel Study on the Shape, Oscillation, and Internal Circulation of Large Raindrops with Sizes between 2.5 and 7.5 mm. *J. Atmos. Sci.* 66 (3), 755–765, doi:10.1175/2008JAS2777.1, 2009.



- Szyrmer, W., Zawadzki, I.: Biogenic and Anthropogenic Sources of Ice-Forming Nuclei: A Review. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 78 (2), 209–228, doi:10.1175/1520-0477(1997)078<0209:BAASOI>2.0.CO;2, 1997.
- Takahashi, T., Nagao, Y., Kushiya, Y.: Possible high ice particle production during Graupel-Graupel Collisions. *J. Atmos. Sci.* Vol. 52, No. 24, 4523–4527, 1995.
- Taylor, J.R.: Fehleranalyse: Eine Einführung in die Untersuchung von Unsicherheiten in physikalischen Messungen, 1. Aufl. VCH, Weinheim, 243 pp., ISBN 9783527268788, 1988.
- 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. *Atmos. Chem. Phys.* 14 (16), 8521–8531, doi:10.5194/acp-14-8521-2014, 2014.
- Toprak, E.: Real Time Detection of Primary Biological Aerosol Particles (PBAP) in the context of atmospheric ice formation.: Dissertation. Karlsruher Instiut für Technologie (KIT), 2014.
- U.S. Standard Atmosphere: U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1976.
- 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. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (9), 5195–5210, doi:10.5194/acp-15-5195-2015, 2015.
- Vali, G.: Quantitative Evaluation of Experimental Results an the Heterogeneous Freezing Nucleation of Supercooled Liquids. *J. Atmos. Sci.* 28 (3), 402–409, doi:10.1175/1520-0469(1971)028<0402:QEOERA>2.0.CO;2, 1971.
- Vali, G., DeMott, P.J., Möhler, O., Whale, T. F.: Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (18), 10263–10270, doi:10.5194/acp-15-10263-2015, 2015.
- van Hulst, H.C. de: Light Scattering by Small Particles. Dover Publications, Newburyport, 899 pp., ISBN 9780486642284, 2012.
- Vardiman, L.: The generation of secondary ice particles in clouds by Crystal-Crystal Collision. *J. Atmos. Sci.* Vol. 35, 2168–2180, 1978.
- 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., Dowd, C.D., Rinaldi, M., Carslaw, K. S.: Contribution of feldspar and marine organic aerosols to global ice nucleating particle concentrations. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (5), 3637–3658, doi:10.5194/acp-17-3637-2017, 2017.
- Vester, B.: Feinstaubexposition im urbanen Hintergrundaerosol des Rhein-Main-Gebietes: Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2006.
- Voigt, C., Schumann, U., Minikin, A., Abdelmonem, A., Afchine, A., Borrmann, S., Boettcher, M., Buchholz, B., Bugliaro, L., Costa, A., Curtius, J., Dollner, M., Dörnbrack, A., Dreiling, V., Ebert, V., Ehrlich, A., Fix, A., Forster, L., Frank, F., Fütterer, D., Giez, A., Graf, K., Grooß, J.-U., Grooß, S., Heimerl, K., Heinold, B., Hüneke, T., Järvinen, E., Jurkat, T., Kaufmann, S., Kenntner, M., Klingebiel, M., Klimach, T., Kohl, R., Krämer, M., Krisna, T.C., Luebke, A., Mayer, B., Mertes, S., Molleker, S., Petzold, A., Pfeilsticker, K., Port, M., Rapp, M., Reutter, P., Rolf, C., Rose, D., Sauer, D., Schäfler, A., Schlage, R., Schnaiter, M., Schneider, J., Spelten, N., Spichtinger, P., Stock, P., Walser, A., Weigel, R., Weinzierl, B., Wendisch, M., Werner, F., Wernli, H., Wirth, M., Zahn, A., Ziereis, H., Zöger, M.: ML-CIRRUS: The Airborne Experiment on Natural Cirrus and Contrail Cirrus with the High-Altitude Long-Range Research Aircraft HALO. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 98 (2), 271–288, doi:10.1175/BAMS-D-15-00213.1, 2017.



von Blohn, N., Mitra, S.K., Diehl, K., Borrmann, S.: The ice nucleating ability of pollen. *Atmospheric Research* 78 (3-4), 182–189, doi:10.1016/j.atmosres.2005.03.008, 2005.

von der Weiden, S.-L., Drewnick, F., Borrmann, S.: Particle Loss Calculator – a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems. *Atmos. Meas. Tech.* 2 (2), 479–494, doi:10.5194/amt-2-479-2009, 2009.

Weber, D.: Eisnukleation von Aerosolen: Laborexperimente und Messung im Feld: Dissertation, 2019.

Wegener, A.: *Thermodynamik der Atmosphäre*. Barth, Leipzig, Deutschland, 1911.

Weingartner, E., Nyeki, S., Baltensperger, U.: Seasonal and diurnal variation of aerosol size distributions ( $10 < D < 750$  nm) at a high-alpine site (Jungfraujoch 3580 m asl). *J. Geophys. Res.* 104 (D21), 26809–26820, doi:10.1029/1999JD900170, 1999.

Welti, A., Lüönd, F., Stetzer, O., Lohmann, U.: Influence of particle size on the ice nucleating ability of mineral dusts. *Atmos. Chem. Phys.* 9 (18), 6705–6715, doi:10.5194/acp-9-6705-2009, 2009.

Wendisch, M., Yang, P.: *Theory of atmospheric radiative transfer: A comprehensive introduction*. Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 321 pp., ISBN 978-3-527-40836-8, 2012.

Wendisch, M., Pöschl, U., Andreae, M.O., Machado, L.A.T., Albrecht, R., Schlager, H., Rosenfeld, D., Martin, S.T., Abdelmonem, A., Afchine, A., Araùjo, A.C., Artaxo, P., Aufmhoff, H., Barbosa, H.M.J., Borrmann, S., Braga, R., Buchholz, B., Cecchini, M.A., Costa, A., Curtius, J., Dollner, M., Dorf, M., Dreiling, V., Ebert, V., Ehrlich, A., Ewald, F., Fisch, G., Fix, A., Frank, F., Fütterer, D., Heckl, C., Heidelberg, F., Hüneke, T., Jäkel, E., Järvinen, E., Jurkat, T., Kanter, S., Kästner, U., Kenntner, M., Kesselmeier, J., Klimach, T., Knecht, M., Kohl, R., Kölling, T., Krämer, M., Krüger, M., Krisna, T.C., Lavric, J.V., Longo, K., Mahnke, C., Manzi, A.O., Mayer, B., Mertes, S., Minikin, A., Molleker, S., Münch, S., Nillius, B., Pfeilsticker, K., Pöhlker, C., Roiger, A., Rose, D., Rosenow, D., Sauer, D., Schnaiter, M., Schneider, J., Schulz, C., Souza, R.A.F. de, Spanu, A., Stock, P., Vila, D., Voigt, C., Walser, A., Walter, D., Weigel, R., Weinzierl, B., Werner, F., Yamasoe, M.A., Ziereis, H., Zinner, T., Zöger, M.: ACRIDICON-CHUVA Campaign: Studying Tropical Deep Convective Clouds and Precipitation over Amazonia Using the New German Research Aircraft HALO. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 97 (10), 1885–1908. [https://pure.mpg.de/rest/items/item\\_2247957/component/file\\_2368778/content](https://pure.mpg.de/rest/items/item_2247957/component/file_2368778/content), doi:10.1175/BAMS-D-14-00255.1, 2016.

Westbrook, C.D., Illingworth, A. J.: Evidence that ice forms primarily in supercooled liquid clouds at temperatures  $> -27^{\circ}\text{C}$ . *Geophys. Res. Lett.* 38 (14), n/a-n/a, doi:10.1029/2011GL048021, 2011.

Wex, H., Augustin-Bauditz, S., Boose, Y., Budke, C., Curtius, J., Diehl, K., Dreyer, A., Frank, F., Hartmann, S., Hiranuma, N., Jantsch, E., Kanji, Z.A., Kiselev, A., Koop, T., Möhler, O., Niedermeier, D., Nillius, B., Rösch, M., Rose, D., Schmidt, C., Steinke, I., Stratmann, F.: Intercomparing different devices for the investigation of ice nucleating particles using Snomax® as test substance. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (3), 1463–1485, doi:10.5194/acp-15-1463-2015, 2015.

Whale, T.F., Murray, B.J., Sullivan, D., Wilson, T.W., Umo, N.S., Baustian, K.J., Atkinson, J.D., Workneh, D.A., Morris, G. J.: A technique for quantifying heterogeneous ice nucleation in microlitre supercooled water droplets. *Atmos. Meas. Tech.* 8 (6), 2437–2447, doi:10.5194/amt-8-2437-2015, 2015.



Wilbourn, E.K., Thornton, D.C.O., Ott, C., Graff, J., Quinn, P.K., Bates, T.S., Betha, R., Russell, L.M., Behrenfeld, M.J., Brooks, S. D.: Ice Nucleation by Marine Aerosols Over the North Atlantic Ocean in Late Spring. *J. Geophys. Res. Atmos.* 125 (4), doi:10.1029/2019JD030913, 2020.

Wildeman, S., Sterl, S., Sun, C., Lohse, D.: Fast dynamics of water droplets freezing from the outside-in. *Phys. Rev. Lett.* 118 (8), 369. <http://arxiv.org/pdf/1701.06818v1>, doi:10.1103/PhysRevLett.118.084101, 2017.

Willemse, S., Furger, M.: From weather observations to atmospheric and climate sciences in Switzerland: Celebrating 100 years of the Swiss Society for Meteorology: a book of the Swiss Society for Meteorology. vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, Zürich, 456 pp., ISBN 978-3-7281-3746-3, 2016.

Wilson, T.W., Ladino, L.A., Alpert, P.A., Breckels, M.N., Brooks, I.M., Browse, J., Burrows, S.M., Carslaw, K.S., Huffman, J.A., Judd, C., Kilhau, W.P., Mason, R.H., McFiggans, G., Miller, L.A., Nájera, J.J., Polishchuk, E., Rae, S., Schiller, C.L., Si, M., Temprado, J.V., Whale, T.F., Wong, J.P.S., Wurl, O., Yakobi-Hancock, J.D., Abbatt, J.P.D., Aller, J.Y., Bertram, A.K., Knopf, D.A., Murray, B. J.: A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. *Nature* 525 (7568), 234–238, doi:10.1038/nature14986, 2015.

Wise, M.E., Baustian, K.J., Koop, T., Freedman, M.A., Jensen, E.J., Tolbert, M. A.: Depositional ice nucleation onto crystalline hydrated NaCl particles: a new mechanism for ice formation in the troposphere. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2), 1121–1134. <https://acp.copernicus.org/articles/12/1121/2012/acp-12-1121-2012.pdf>, doi:10.5194/acp-12-1121-2012, 2012.

WMO: International Cloud Atlas: Manual on the Observation of Clouds and other Meteors, Genf - Schweiz, ISBN 92-63-10407-7, 1975.

Worringen, A., Kandler, K., Benker, N., Dirsch, T., Mertes, S., Schenk, L., Kästner, U., Frank, F., Nillius, B., Bundke, U., Rose, D., Curtius, J., Kupiszewski, P., Weingartner, E., Vochezer, P., Schneider, J., Schmidt, S., Weinbruch, S., Ebert, M.: Single-particle characterization of ice-nucleating particles and ice particle residuals sampled by three different techniques. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (8), 4161–4178. <https://acp.copernicus.org/articles/15/4161/2015/acp-15-4161-2015.pdf>, doi:10.5194/acp-15-4161-2015, 2015.

Yakobi-Hancock, J.D., Ladino, L.A., Abbatt, J. P. D.: Feldspar minerals as efficient deposition ice nuclei. *Atmos. Chem. Phys.* 13 (22), 11175–11185, doi:10.5194/acp-13-11175-2013, 2013.

Yang, P.: Spectral signature of ice clouds in the far-infrared region: Single-scattering calculations and radiative sensitivity study. *J. Geophys. Res.* 108 (D18), doi:10.1029/2002JD003291, 2003.

Zellweger, C., Forrer, J., Hofer, P., Nyeki, S., Schwarzenbach, B., Weingartner, E., Ammann, M., Baltensperger, U.: Partitioning of reactive nitrogen (NO<sub>y</sub>) and dependence on meteorological conditions in the lower free troposphere. *Atmos. Chem. Phys.* (3), 779–796, 2003.

Zenker, J., Collier, K.N., Xu, G., Yang, P., Levin, E.J.T., Suski, K.J., Demott, P.J., Brooks, S. D.: Using depolarization to quantify ice nucleating particle concentrations: a new method. *Atmos. Meas. Tech.* 10 (12), 4639–4657, doi:10.5194/amt-10-4639-2017, 2017.



## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1.1: Schätzwerte des globalen durchschnittlichen effektiven Strahlungsantriebes (engl. effective radiative forcing ERF) im Jahr 2019 relativ zu 1750 für alle relevanten anthropogenen und natürlichen Antriebsparameter (Balken). Die Fehlerbalken kennzeichnen jeweils das 90 %-Konfidenzintervall. Dahinter sind die dazugehörigen numerischen Werte des Nettostrahlungsantriebes aufgeführt (Forster et al., 2021). Die grünen Markierungen heben die Beiträge aus Aerosol-Wolken-Wechselwirkungen hervor. .... 2
- Abbildung 1.2: Vertikales Temperaturprofil bis zu einer Höhe von 25 km (verwendete Temperaturdaten nach (U.S. Standard Atmosphere, 1976)) und die dazugehörige Wolkeneinteilung entsprechend ihrer Phase: Warme Wolken ( $T > 0\text{ °C}$ , Cumulus); Mischphasenwolken ( $0\text{ °C} < T < -35\text{ °C}$ , Altostratus); Eiswolken ( $T > -35\text{ °C}$ , Cirrus unicus und Cirrus fribatus). .... 4
- Abbildung 2.1: a) Schematische Darstellung der Gibbschen freien Energie  $\Delta G$  bei  $-20\text{ °C}$  als Funktion des Eisembryoradius für verschiedene Kontaktwinkel und für die homogene Eisnukleation ( $\theta = 180\text{ °}$ ) und heterogene Eisnukleation ( $\theta = 90\text{ °}$ ,  $45\text{ °}$  und  $0\text{ °}$ ). Die gepunkteten Linien stellen die Barriere der Gibbschen freien Energie  $\Delta G^*$  und den dazugehörigen kritischen Clusterradius  $r_c$  dar. b) Schematische Veranschaulichung der Verbindung zwischen Eisembryo (hellgrau) und INP (dunkelgrau) für die jeweiligen Kontaktwinkel wie in a) gezeigt (Lohmann et al., 2016). .... 9
- Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Eisnukleationsprozesse in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und dem Eissättigungsverhältnis  $S_i$  ( $= RH_i/100$ ). Die durchgezogene Linie stellt das Sättigungsverhältnis bezüglich Wasser  $S_w$  ( $RH_w = 100\%$ ) dar und die gestrichelte Linie bezüglich Eis. Die gestrichelte Linie, die von  $S_i = 1.52$  ausgeht und an die Wassersättigungslinie bei  $-38\text{ °C}$  angrenzt, zeigt die homogene Gefrierlinie von Lösungsströpfchen nach Koop et al. (2000b). Die blauen Kreise kennzeichnen die Wasser- bzw. Lösungsströpfchen, die hellblauen Hexagone die Eiskristalle und die orangefarbigen Würfel die INPs (Hoose und Möhler, 2012). .... 11
- Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der vier Mechanismen der sekundären Eisbildungsprozesse: a) Tröpfchen-Eispartikel-Kollision (z.B. Hallett-Mossop Prozess); b) Eispartikel-Eispartikel-Kollision; c) Zersplittern gefrierender Tropfen; d) Fragmentierung von Eispartikeln durch Sublimation (Field et al., 2017). .... 12
- Abbildung 2.4: Zusammenfassende Darstellung von INP-Konzentrationen aus weltweit durchgeführten Feldmessungen. Die Symbolfarbe und die entsprechende Schriftfarbe kennzeichnen die Herkunft der Luftmasse, den Aerosoltyp oder den Probeentnahmeort. Zweifarbige Symbole stellen Messungen, die durch zwei verschiedene Luftmassen bzw. Aerosoltypen beeinflusst wurden, dar. Die schraffierten Flächen und offenen Symbole kennzeichnen INP Konzentrationen bei einer  $RH_w < 100\%$ . Alle anderen Messungen wurden bei einer  $RH_w \geq 100\%$  oder Tröpfchengefrieren durchgeführt. INP Konzentrationen sind für Standardbedingungen (1013 hPa und 273,15 K) angegeben, außer den Antarktisdaten von Ardon-Dryer et al. (2011). Es wurden verschiedene Symbolgrößen verwendet um eine Datenmaskierung zu vermeiden (Kanji et al., 2017). .... 17



- Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer idealisierten CFDC. Ein Aerosolsammelfluss wird zwischen den eisbedeckten Wänden, welche auf unterschiedliche Temperaturen unter 0 °C gehalten werden, durchgeleitet. Durch die nicht lineare Beziehung des Wassersättigungsdampfdruckes bezüglich der Temperatur bildet sich eine Übersättigung mit einem Maximum nahe dem Zentrum der Kammer. Ein Schleierluftstrom fließt an jeder Wand entlang um die Partikel durch einen zentralen laminaren Fluss in einem begrenzten Temperatur- und Sättigungsbereich nahe dem Übersättigungsmaximum durch die Kammer zu führen (Garimella et al., 2017)..... 24
- Abbildung 3.1: 3D-Ansicht des Eiskeimzählers FINCH in einem Rack für atmosphärische Messungen auf dem deutschen Forschungsflugzeug HALO (Frank, 2017). ..... 28
- Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau von FINCH mit Anordnung der verbauten Sensorik (dunkelgrau: Pt100-Tempersensor; violett: HYT-Feuchtigkeitssensor; braun: Drucksensor) und den einzelnen Luftströmen (Orange: Aerosolluftstrom  $Q_A$ ; türkis: kalter Luftstrom  $Q_C$ ; rot: feuchter Luftstrom  $Q_m$ ; dunkelgrün: warmer Luftstrom  $Q_w$ ;) nach a) im Druckluft- und nach b) im „closed loop“-Betrieb. Nicht maßstabsgetreu und modifiziert nach Frank (2017). ..... 30
- Abbildung 3.3: Technische Zeichnungen des Kammerdeckels in a) als Zusammenbauzeichnung mit einem Vollschnitt und in b) 3-dimensionale schematische Darstellung mit den Einlassöffnungen für  $Q_{AWM}$  und  $Q_C$  und zusätzlichen Anschlüssen. Der Anschluss für  $Q_{WM}$  ist als schwarze Kreisumrandung in a) gekennzeichnet und würde aus der Zeichnungsebene herausragen. Angepasst nach (Frank, 2017). ..... 32
- Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Entstehung von Mischungsnebel unter isobaren Bedingungen. Die gepunktete Linie kennzeichnet den Sättigungsdampfdruck in Bezug auf Wasser  $e_{s,w}$  in hPa als Funktion der Temperatur in K. Die durchgezogene Linie beschreibt die Änderung des Wasserdampfgehaltes und der Temperatur bei der Mischung eines kalt-trockenen Luftpaketes mit einem warm-feuchten Luftpaket gleicher Masse. Die dazugehörigen schwarzen Punkte zeigen die kalt-trockene Luftmasse bei einer Temperatur  $T_1$  von 4,5 °C und einem Wasserdampfdruck  $e_1$  von 7,5 hPa, die warm-feuchte Luftmasse mit  $T_2$  von 20,5 °C und  $e_2$  von 23,5 hPa und die gemischte Luftmasse mit  $T_{mix}$  von 12,5 °C und  $e_{mix}$  von 15,5 hPa. Liegt das Luftpaket mit seinem Wasserdampfdruck oberhalb der Sättigungsdampfdrucklinie, ist es wasserübersättigt und Kondensation tritt ein. Während der Wasserdampf kondensiert nimmt die Temperatur  $T'_{mix}$  des gemischten Luftpaketes zu (Lohmann et al., 2016). ..... 34
- Abbildung 3.5: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen in FINCH bei einem Messexperiment mit einer Zieltemperatur  $T_{target}$  von -25 °C während der INUIT-Jungfrauoch-Messkampagne am 13.02.2017. Gezeigt sind die gemessenen Wandtemperaturen  $T_{upper\ wall}$  und  $T_{lower\ wall}$ , sowie die gemessenen Kammertemperaturen im oberen und unteren Bereich  $T_{upper\ chamber}$  und  $T_{lower\ chamber}$  und die berechnete Mischzieltemperatur  $T_{Mix}$ . ..... 37
- Abbildung 3.6: Zeitlicher Verlauf der berechneten Sättigungsverhältnisse bezüglich Wasser  $S_{upper\ chamber\ w}$  ( $S_{uc\ w}$ ),  $S_{lower\ chamber\ w}$  ( $S_{lc\ w}$ ) und  $S_{Mix\ w}$ , in FINCH bei einem Messexperiment mit einem Zielsättigungsverhältnis  $S_{target}$  von 1,05 während der INUIT-Jungfrauoch-Messkampagne am 13.02.2017. .... 40



- Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des optischen Partikelzählers mit seinen optischen, mechanischen und elektrischen Bauelementen in der Draufsicht. Der Luftstrom tritt aus der Mischkammer und strömt somit in den F-OPS bzw. die Blattebene hinein. Nicht maßstabsgetreu und angepasst nach (Frank, 2017)..... 42
- Abbildung 3.8: Der Fluoreszenzbereich von Riboflavin in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge in nm Pöhlker et al., 2012..... 47
- Abbildung 3.9: Polarisationsverhältnis P44/P11 als Funktion des Streuwinkels für Wassertropfen (Sphäroide) und verschiedene Eiskristallformen („Bullets“, Aggregate und Säulen; Hu et al., 2003). ..... 49
- Abbildung 4.1: SEM-Aufnahmen von den im Labor verwendeten Aerosolproben (Aufnahmen: Prof. Dr. Martin Ebert, TU Darmstadt). ..... 52
- Abbildung 4.2: Schematischer Versuchsaufbau der Laborexperimente mit dem Proben aerosol bestehend aus drei Teilbereichen: Partikelerzeugung und -größenselektion, Zählen der generierten Partikelanzahl und Messen der Partikelgrößenverteilung und anschließendem Eiskondensationsexperiment mit dem Eiskeimzähler FINCH. Die Generierung der Aerosolpartikel erfolgte über eine trockene oder nasse Dispergierung. Für die Größenselektion passieren die Partikel optional einen TSI-DMA 3080 oder einen größenselektiven Zyklonabschneider, der für einen Durchmesser 1,13  $\mu\text{m}$  eine Abscheidewirksamkeit von 50% aufweist. Die Anzahl und Größe der selektierten Partikel wurde von einem TSI-UCPC 3776 und einem TSI-OPS 3330 erfasst. Zur Untersuchung der Gefrierfähigkeit der Partikel wurde die Mischkammer FINCH in Verbindung mit einem Taupunktspiegel MBW 373 verwendet. Pfeile geben die Richtung des Aerosolflusses an. Zeichnung ist nicht maßstabgetreu. .... 54
- Abbildung 4.3: Auf optischen Partikeldurchmesser basierende mittlere Anzahlgrößenverteilungen für in a) polydisperse ArgSD-Partikel, in b) polydisperse MCC-Partikel, in c) polydisperse Illite NX-Partikel, in d) polydisperse K-Feldspat-Partikel, in e) monodisperse 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikel, in f) monodisperse 600 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikel und in g) polydisperse Snomax<sup>®</sup>-Partikel, gemessen mit einem TSI-OPS 3330. Die entsprechenden mittleren Durchmesser sind a) 0,42  $\mu\text{m}$ , b) 0,49  $\mu\text{m}$ , c) 0,42  $\mu\text{m}$ , d) 0,42  $\mu\text{m}$ , e) 0,48  $\mu\text{m}$ , f) 0,61  $\mu\text{m}$  und g) 0,47  $\mu\text{m}$ . Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen dar. .... 56
- Abbildung 4.4: Auf optischen Partikeldurchmesser basierende mittlere Oberflächengrößenverteilungen für in a) polydisperse ArgSD-Partikel, in b) polydisperse MCC-Partikel, in c) polydisperse Illite NX-Partikel, in d) polydisperse K-Feldspat-Partikel, in e) monodisperse 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikel, in f) monodisperse 600 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikel und in g) polydisperse Snomax<sup>®</sup>-Partikel, gemessen mit einem TSI-OPS 3330. Die entsprechenden mittleren Durchmesser sind a) 0,63  $\mu\text{m}$ , b) 0,83  $\mu\text{m}$ , c) 0,64  $\mu\text{m}$ , d) 0,59  $\mu\text{m}$ , e) 0,60  $\mu\text{m}$ , f) 0,70  $\mu\text{m}$  und g) 0,62  $\mu\text{m}$ . Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen dar. .... 57
- Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf des Kammerdrucks  $p_{\text{chamber}}$  (blaue Linie) und des Vordrucks  $p_{\text{pre}}$  (rote Linie) während eines Evakuierungsvorgangs der Mischkammer FINCH zur Überprüfung auf Leckagen. Markierung 1 kennzeichnet das Schließen des Einlassventils zu Kammer (Beginn der



- Evakuierung), Markierung 2 das Ausschalten der Pumpe und Markierung 3 das Öffnen des Ventils (Ende der Evakuierung). ..... 59
- Abbildung 4.6: Darstellung einer Nullfiltermessung mit FINCH bei untergekühlten und teilweise wasserübersättigten Bedingungen am 23.08.2018. Zeitlicher Verlauf der durch den F-OPS gemessenen Anzahlgrößenverteilung in a), der Gesamtpartikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie) und die INP-Anzahl pro Minute (rote Punkte) in b), des Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{uc}$  in Bezug auf Eis und Wasser in c), der Temperaturen im oberen Kammerbereich  $T_{uc}$  und  $T_{uw}$  und der durch den Taupunktspiegel gemessenen Frosttemperatur  $T_{Frost}$  in  $^{\circ}\text{C}$  in d). Die schwarze gestrichelte Linie hebt den „Eis-Schwellenwert“, ab dem Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  als INP gezählt werden, hervor. Die schwarz gepunktete Linie entspricht einem Sättigungsverhältnis von 1,0. Die Markierungen 1 bis 4 kennzeichnen die Zeitpunkte des An- bzw. Abschaltens von  $Q_M$ . ..... 60
- Abbildung 4.7: Überprüfung des Reinstwassers auf Verunreinigungen und der hinzugefügten Snomax<sup>®</sup>-Partikel auf ihre Größe. Zeitlicher Verlauf der durch den F-OPS gemessenen Anzahlgrößenverteilung in a), der Gesamtpartikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie: gemessen durch F-OPS; braune Linie: gemessen durch TSI-OPS 3330) und die INP-Anzahl pro Minute (rote Punkte) in b), des Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{uc}$  in Bezug auf Eis und Wasser in c), der Temperaturen im oberen Kammerbereich  $T_{uc}$  und  $T_{uw}$  in  $^{\circ}\text{C}$  in d). Die schwarze gestrichelte Linie hebt den „Eis-Schwellenwert“, ab dem Partikel  $> 2,6 \mu\text{m}$  als INP gezählt werden, hervor. Die schwarz gepunktete Linie entspricht einem Sättigungsverhältnis von 1,0. Die Markierung 1 kennzeichnet den Zeitpunkt der Snomax<sup>®</sup>-Zugabe, Markierung 2 das Starten des Kühlvorgangs und Markierung 3 das Anschalten der Feuchterege lung. .... 61
- Abbildung 4.8: Darstellung eines FINCH-Gefrierexperimentes mit Argentinischen Bodenstaub am 24.08.2018. Zeitlicher Verlauf der durch den F-OPS gemessenen Anzahlgrößenverteilung in a), der Gesamtpartikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie: gemessen durch F-OPS; braune Linie: gemessen durch TSI-OPS 3330) und die INP-Anzahl pro Minute (rote Punkte) in b), des Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{uc}$  in Bezug auf Eis und Wasser in c), der Temperaturen im oberen Kammerbereich  $T_{uc}$  und  $T_{uw}$  in  $^{\circ}\text{C}$  in d). Die schwarze gestrichelte Linie hebt den „Eis-Schwellenwert“, ab dem Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  als INP gezählt werden, hervor. Die schwarz gepunktete Linie entspricht einem Sättigungsverhältnis von 1,0. Die Markierungen 1 und 2 kennzeichnen den Zeitpunkt des An- bzw. Abschaltens von  $Q_M$ . Die gezeigten INP-Konzentrationen sind bereits korrigiert. .... 63
- Abbildung 4.9: INAS density  $n_{s,geo}$  für Illit NX abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote Datenpunkte) und verschiedenen Eiskeimmesstechniken, welche am FIN-02 Workshop teilgenommen haben (schwarze Datenpunkte). Die Messwerte der einzelnen Instrumente unter bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Referenzkurven für Experimente mit trocken zerstäubtem (DD von engl. dry dispersion, kurz gestrichelte Linie), in Wasser suspendierten (WS von engl. wet suspension, lang gestrichelte Linie) Illit NX und für einen kombinierten Ensemble-Datensatz für



suspendiertem und trocken-dispergierten Illit NX (All, durchgezogene Linie) basieren auf einer Studie von Hiranuma et al. (2015; vgl. Tabelle 3). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für jedes Messgerät dar. Angepasst nach DeMott et al. (2018). ..... 65

Abbildung 4.10: INAS density  $n_{s,geo}$  für K-Feldspat abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote Datenpunkte) und verschiedenen Eiskeimmesstechniken, welche am FIN-02 Workshop teilgenommen haben (schwarze Datenpunkte). Die Messwerte der einzelnen Instrumente unter bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 % RH<sub>w</sub>), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte RH<sub>w</sub> während eines Scans (102–110 %). Die Trendlinie für K-Feldspat basiert auf einer Studie von Atkinson et al. (2013) (gestrichelte Linie). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für jedes Messgerät dar. Angepasst nach DeMott et al. (2018). ..... 66

Abbildung 4.11: INAS density  $n_{s,geo}$  für argentinischen Bodenstaub abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote Datenpunkte) und verschiedenen Eiskeimmesstechniken, welche am FIN-02 Workshop teilgenommen haben (schwarze Datenpunkte). Die Messwerte der einzelnen Instrumente unter bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 % RH<sub>w</sub>), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte RH<sub>w</sub> während eines Scans (102-110 %). Die Trendlinien basieren auf vorangegangenen Studien mit Bodenstäuben von Tobo et al. (2014) („Wyoming agricultural soil dust“, lang gestrichelte Linie), O’Sullivan et al. (2014) („fertile soil dust“, kurz gestrichelte Linie) und Steinke et al. (2016) („agricultural soil dust“, gepunktete Linie). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für jedes Messgerät dar. Angepasst nach DeMott et al. (2018). ..... 67

Abbildung 4.12: INAS density  $n_{s,geo}$  für polydisperse und gröÙenselektierte Snomax<sup>®</sup>-Partikel abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote, blaue und grüne Datenpunkte) und verschiedenen Eiskeimmesstechniken, welche am FIN-02 Workshop teilgenommen haben (schwarze Datenpunkte). Die Messwerte der einzelnen Instrumente unter bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 % RH<sub>w</sub>), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte RH<sub>w</sub> während eines Scans (102-110 %). Die Trendlinie basiert auf einer Studie von Wex et al. (2015) (gestrichelte Linie). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für jedes Messgerät dar. Angepasst nach DeMott et al. (2018). ..... 68

Abbildung 4.13: INAS density  $n_{s,geo}$  (T) Spektren für trocken dispergierte Cellulose MCC abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote Datenpunkte). Die Messwerte unter bestimmten wasserübersättigten Bedingungen sind entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 % RH<sub>w</sub>), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte RH<sub>w</sub> während eines Scans (102-110 %). Die Fitkurven für trocken zerstäubte MCC (DD, kurz gestrichelte Linie), in Wasser suspendierter MCC (WS, lang gestrichelte Linie) und für den kombinierten Ensemble-Datensatz für in Wasser suspendierte und trocken dispergierte Cellulose MCC (All, schwarze durchgezogene Linie) basieren auf Untersuchungen von Hiranuma et al. (2019; vgl. Tabelle 3). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  für jedes Messgerät dar. .... 70



- Abbildung 4.14: Gemittelte INAS density-Werte für Argentinischen Bodestaub, K-feldspat, Illit NX, mikrokristalline Cellulose und Snomax® bei  $-25 \pm 1^\circ\text{C}$  und 5 % iger Übersättigung (a) oder maximaler Übersättigung (b). Median: mittlerer Balken, Mittelwert: offenes Quadrat; Box: Interquartilsabstand (von 25. bis 75 Perzentil); Whiskers: von 5. bis 95. Perzentil. .... 70
- Abbildung 4.15: INAS density  $n_{s,geo}$  für Illit NX abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH und farblich aufgeschlüsselt nach den einzelnen Experimenttagen. Die Messwerte sind für bestimmte wasserübersättigte Bedingungen entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Referenzkurven für Experimente mit trocken zerstäubtem (DD von engl. dry dispersion, kurz gestrichelte Linie), in Wasser suspendierten (WS von engl. wet suspension, lang gestrichelte Linie) Illit NX und für einen kombinierten Ensemble-Datensatz für suspendiertem und trocken-dispergierten Illit NX (All, durchgezogene Linie) basieren auf einer Studie von Hiranuma et al. (2015; vgl. Tabelle 3). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  dar. .... 73
- Abbildung 4.16: In a) INAS density  $n_{s,geo}$  für K-Feldspat abgeleitet aus Gefrierexperimenten mit FINCH (rote Datenpunkte mit „Silica 1“ und blaue Datenpunkte mit „Silica 2“). Die Messwerte sind für bestimmte wasserübersättigte Bedingungen entsprechend gekennzeichnet (bspw. FINCH\_5%, bedeutet 105 %  $RH_w$ ), der Begriff „max“ bezeichnet die höchste erreichte  $RH_w$  während eines Scans (102-110 %). Die Trendlinie für K-Feldspat basiert auf einer Studie von Atkinson et al. (2013) (gestrichelte Linie). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von  $n_{s,geo}$  dar. Der Diffusionstrockner für synthetische Druckluft ist in b) mit frischem trockenem Silicagel („Silica 1“, Indikatorfarbe Orange) und in c) mit Silicagel, welches zu zwei Drittel mit Feuchtigkeit beladen ist, gezeigt („Silica 2“ Indikatorfarbe Weiß). .... 74
- Abbildung 4.17: Aktivierte Fraktionen für Snomax® als Funktion von  $RH_{uc,w}$  für verschiedene Gefriertemperaturen. Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von AF dar. Die hellgrüne Linie kennzeichnet die Eissättigungslinie ( $RH_i = 100\%$ ) für den Feuchtescan bei  $-22,86^\circ\text{C}$  und die blaue Linie für den Feuchtescan bei  $-25,45^\circ\text{C}$ . Die schwarze Linie markiert die Wassersättigungslinie ( $RH_w = 100\%$ ). .... 75
- Abbildung 4.18: Mittlerer fluoreszierender Anteil der Partikel in a) und mittlere eisnukleierende Fraktion der fluoreszierenden Partikel bei  $-25 \pm 1^\circ\text{C}$  und 5 % iger Übersättigung in b) für Argentinischen Bodestaub, K- feldspat, Illit NX, mikrokristalline Cellulose und Snomax®. Median: mittlerer Balken, Mittelwert: offenes Quadrat; Box: Interquartilsabstand (von 25. bis 75 Perzentil); Whiskers: von 5. bis 95. Perzentil. .... 77
- Abbildung 4.19: Aktivierte Fraktion für Saharastaub als Funktion von  $RH_w$  bei  $-23^\circ\text{C}$  während eines Experimentes mit der CSU-CFDC von DeMott et al (2015). Die Kontamination durch Wassertropfen ist durch einen scharfen Anstieg in der AF bei über 108,5 %  $RH_w$  gekennzeichnet. .... 78
- Abbildung 4.20: Darstellung eines FINCH-Gefrierexperimentes mit Snomax® am 21.11.2018. Zeitlicher Verlauf der durch den F-OPS gemessenen Anzahlgrößenverteilung in a), der Gesamtpartikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie) und die INP-Anzahl pro Minute



(rote Punkte) gemessen durch F-OPS in b), des Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{uc}$  in Bezug auf Eis und Wasser in c), der Temperaturen in der Kammer und der durch den Taupunktspiegel gemessenen Frosttemperatur  $T_{Frost}$  in °C in d). Die schwarze gestrichelte Linie hebt den „Eis-Schwellenwert“, ab dem Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  als INP gezählt werden, hervor. Die schwarz gepunktete Linie entspricht einem Sättigungsverhältnis von 1,0. Die gezeigten INP-Konzentrationen sind bereits korrigiert. Aktivierte Fraktion als Funktion von  $RH_{uc\_w}$  in e). Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von AF dar. Die rote Linie kennzeichnet die Eissättigungslinie ( $RH_i = 100 \%$ ) und die schwarze Linie die Wassersättigungslinie ( $RH_w = 100 \%$ ). ..... 80

Abbildung 4.21: Minutenmittel der  $P_{44}/P_{11}$ -Verteilungen während der Snomax-Messung am 21.11.2018. Relative Häufigkeit des  $P_{44}/P_{11}$  Verhältnisses für die Gesamtanzahl der detektierten Partikel (in blau) und für die INP in a) bei ausgeschalteter Feuchteregelung, in b) bei eisübersättigten Bedingungen, in c) bei wasserübersättigten Bedingungen und in d) bei hoher  $SS_w > 20\%$ . ..... 81

Abbildung 4.22: Aktivierte Fraktionen für K-Feldspat, ArgSD, Snomax®, Illit NX und MCC als Funktion von  $RH_{uc\_w}$  mit FINCH. Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheiten von AF dar. Die hellblaue Linie kennzeichnet die Eissättigungslinie ( $RH_i = 100 \%$ ) für alle Feuchtescans und die schwarze Linie die Wassersättigungslinie ( $RH_w = 100 \%$ ). ..... 82

Abbildung 4.23: Darstellung eines Deliqueszenz-Experimentes mit NaCl-Partikeln am 13.12.2018. Zeitlicher Verlauf der durch den F-OPS gemessenen Anzahlgrößenverteilung in a), der Gesamtpartikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie: gemessen durch F-OPS; braune Linie gemessen durch den TSI-UCPC 3776) in b), des Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{uc}$  in Bezug auf Eis und Wasser in c), der Temperatur im oberen Kammerbereich  $T_{uc}$  in °C in d). Die schwarze gestrichelte Linie hebt den „Eis-Schwellenwert“, ab dem Partikel  $\geq 2,6 \mu\text{m}$  als INP gezählt werden, hervor. Die schwarz gepunktete Linie entspricht einem Sättigungsverhältnis von 1,0. Die Markierung 1 kennzeichnet das Anschalten von  $Q_M$ . . 84

Abbildung 4.24: Darstellung des hygroskopischen Wachstums von 500 nm NaCl-Partikeln anhand von Partikelfraktionen als Funktion von  $RH_{uc\_w}$  bei einer mittleren Temperatur  $T_{uc}$  von  $-22,43 \pm 0,41 \text{ °C}$ . ..... 86

Abbildung 5.1: PCVI gekoppelt mit FINCH während der Labormesskampagne am TROPOS in a). Schematische Darstellung des PCVI nach Kulkarni G. et al. (2011) und den dazugehörigen Flusstströmen in b). ..... 91

Abbildung 5.2: Schematischer Versuchsaufbau des gekoppelten FINCH-PCVI-ALABAMA Systems bestehend aus fünf Teilbereichen: Partikelerzeugung und -größenselektion, Zählen der generierten Partikel, Eiskernexperiment mit dem Eiskeimzähler FINCH, Eisseparierung durch den PCVI und Analyse der Residuen mit den nachfolgenden Aerosolmessinstrumenten. Die Generierung der Aerosolpartikel erfolgte über eine nasse Dispergierung. Für die Größenselektion passierten die Partikel einen DMA und einen größenselektiven Zyklonabschneider, der für einen Durchmesser von  $1 \mu\text{m}$  eine Abscheidewirksamkeit von 50 % aufweist. Die Anzahl der selektierten Partikel wurde optional von einem TSI-CPC 3010 oder einem TSI-CPC 3772 erfasst. Für die



- Untersuchung der Gefrierfähigkeit der Partikel wurde die Mischkammer FINCH verwendet. FINCH aktivierte die INP und zählte die angewachsenen Eiskristalle. Der PCVI trennte diese Eispartikel von den nichtaktivierten Aerosolpartikeln und kleineren unterkühlten Wassertropfen ab. Die übriggebliebenen Residuen wurden für die physikalische und chemische Analyse dann zu den Aerosolsensoren weitergeleitet. Zeichnung ist nicht maßstabgetreu. .... 92
- Abbildung 5.3: Zeitlicher Verlauf der aktivierten Fraktion gemessen durch den F-OPS und der aktivierten Fraktionen hinter dem PCVI gemessen durch den CPC, den OPS und das UHSAS in a), des theoretisch berechneten Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{theo\_uc}$  in Bezug auf Eis und auf Wasser in b), der oberen Kammertemperatur  $T_{uc}$  in c) während eines Experimentes mit gröbselektierten 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikeln am 22.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS)..... 96
- Abbildung 5.4: Normalisierte Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung (schwarze Linie), des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer (grüne und blaue Linie) und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und  $F_{CF}$  an; rote und orangene Linie) gemessen mit UHSAS in a) und OPS in b) während zweier Experimente mit gröbselektierten 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikeln am 18.01. und 22.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS). .... 97
- Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf der aktivierten Fraktion gemessen durch den F-OPS und der aktivierten Fraktionen hinter dem PCVI gemessen durch den CPC, den OPS und das UHSAS in a), des theoretisch berechneten Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{theo\_uc}$  in Bezug auf Eis und auf Wasser in b), der oberen Kammertemperatur  $T_{uc}$  in c) während eines Experimentes mit 500 nm gröbselektierten Birkenpollen am 19.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS). .... 100
- Abbildung 5.6: Normalisierte Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung (schwarze Linie), des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer (grüne und blaue Linie) und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und  $F_{CF}$  an; rote Linie) gemessen mit UHSAS in a) und OPS in b) während eines Experimentes mit gröbselektierten 500 nm Birkenpollen am 19.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS). .... 101
- Abbildung 5.7: Relativen Anteile der auftretenden Partikeltypen bei der Verwendung von Birkenpollenproben unter verschiedenen Messeinstellungen: FINCH gekoppelt mit PCVI im Eisaktivierungsmodus (beschriftet mit „FINCH ice“): mit vorherigem Eisaktivierungs- und Trennungsprozess; FINCH gekoppelt mit PCVI ohne Eisaktivierungsmodus (beschriftet mit „FINCH no ice“): ohne vorherigem Eisaktivierungs- und Trennungsprozess, dennoch mit dem Partikelfluss durch FINCH und PCVI. Der Anteil der nicht identifizierten Partikel enthält alle Partikel, welche nicht den drei anderen Partikeltypen zugeordnet werden können. Die Anzahl der erzeugten Massenspektren ist für jedes Experiment oberhalb des Graphs angegeben. Angepasst nach Clemen et al. (2020). 102
- Abbildung 5.8: Zeitlicher Verlauf der aktivierten Fraktion gemessen durch den F-OPS und der aktivierten Fraktionen hinter dem PCVI gemessen durch den CPC, den OPS und das UHSAS in a), des



theoretisch berechneten Sättigungsverhältnisses im oberen Bereich der Mischungskammer  $S_{theo\_uc}$  in Bezug auf Eis und auf Wasser in b), der oberen Kammertemperatur  $T_{uc}$  in c) mit 300 nm NaCl- und 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikeln am 24.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS). In der oberen Abbildung (I) mit F-OPS und in der unteren Abbildung (II) ohne F-OPS im gekoppelten FINCH-PCVI System. .... 104

Abbildung 5.9: Normalisierte Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung (schwarze Linie), des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer (grüne und blaue Linie) und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und  $F_{CF}$  an; rote und orangene Linie) gemessen mit UHSAS in a) und OPS in b) während zweier Experimente mit 300 nm NaCl- und 500 nm Snomax<sup>®</sup>-Partikeln am 24.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS) ..... 105

Abbildung 5.10: Relativen Anteile der auftretenden Partikeltypen bei der Verwendung einer NaCl-Snomax-Mischung unter verschiedenen Messeinstellungen: FINCH gekoppelt mit PCVI im Eisaktivierungsmodus (beschriftet mit „FINCH ice“): mit vorherigem Eisaktivierungs- und Trennungsprozess; FINCH gekoppelt mit PCVI ohne Eisaktivierungsmodus (beschriftet mit „FINCH no ice“): ohne vorherigem Eisaktivierungs- und Trennungsprozess, dennoch mit dem Partikelfluss durch FINCH und PCVI. Der Anteil der nicht identifizierten Partikel enthält alle Partikel, welche nicht den drei anderen Partikeltypen zugeordnet werden können. Die Anzahl der erzeugten Massenspektren ist für jedes Experiment oberhalb des Graphs angegeben (ALABAMA-Daten: Hans-Christian Clemen, MPI)..... 106

Abbildung 6.1: Blick auf das Sphinx-Observatorium, das Stationsgebäude mit Restaurants und Geschäften (links) sowie auf das Jungfraufirn und den Aletschgletscher (rechts). ..... 108

Abbildung 6.2: Synoptische Daten für den Messzeitraum vom 22.01.2017 bis zum 21.02.2017: a) Luftdruck auf Stationshöhe in hPa, b) Lufttemperatur 2 m über Boden und aus der langwelligen Einstrahlung hergeleitete „Sky-Temperatur“ (Herrmann et al., 2015) in °C, c) relative Luftfeuchtigkeit 2 m über Boden in %, d) 10-minütige mittlere Windgeschwindigkeit und jeweiliger Maximalwert der Windgeschwindigkeit in dem betrachteten Zeitraum von 10 Minuten in m/s, e) Windrichtung in ° und f) Tagessumme der Sonnenscheindauer und der absolut möglichen Sonnenscheindauer in Stunden (Daten: MeteoSchweiz). Grau schattierte Bereiche entsprechen den Zeiträumen der INP-Messungen. .... 111

Abbildung 6.3: Lokale Windverhältnisse am Jungfraujoch für den Messzeitraum vom 22.01.2017 bis zum 21.02.2017. Die Karte stellt die Region rund um das Jungfraujoch dar und der Mittelpunkt der Windrose markiert den Standort der hochalpinen Forschungsstation. Gezeigt ist die Häufigkeitsverteilung der 10-minütigen mittleren Windgeschwindigkeiten in m/s (Farbskala) abhängig von der Windrichtung (Daten: MeteoSchweiz; Karte: Google Maps). .... 113

Abbildung 6.4: Zeitserie der gemessenen Radonkonzentration am Jungfraujoch. Grün gestrichelte Linie markiert nach Griffith et al. (2014) den Einfluss der bodennahen Grenzschicht am Jungfraujoch ab dem „<sup>222</sup>Rn-Schwellenwert“  $\geq 2 \text{ Bq m}^{-3}$  (Radon-Daten: Franz Conen, Uni Basel; <http://www.radon.unibas.ch/>). ..... 115



- Abbildung 6.5: Schematischer Messaufbau an der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch während der INUIT/CLACE Kampagne im Winter 2017. Gezeigt sind die beiden beheizten Einlasssysteme, der GAW-Gesamtaerosoleinlass (Flussrichtung schwarze Linie) und der Gesamtaerosoleinlass in Kombination mit dem PFPC (Flussrichtung grüne Linie), an denen für atmosphärische Messungen verschiedene INP- und Partikel-Messinstrumente nachgeschaltet sind. Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu. .... 116
- Abbildung 6.6: Hintergrundmessung des atmosphärischen Aerosols am GAW-Gesamtaerosoleinlass durch den F-OPS bei ungekühlten und ungesättigten Bedingungen in der FINCH-Kammer vom 28.01.2017 22:30 Uhr bis 29.01.2017 07:30 Uhr und vom 29.01.2017 22:00 Uhr bis 30.01.2017 07:00 Uhr. In a) und c) die Anzahlgrößenverteilung in logarithmischer Darstellung, b) und d) die Gesamtpartikelanzahlkonzentration  $\geq 300$  nm in  $\text{cm}^{-3}$  (schwarze Linie) sowie die Partikelzahl mit einem  $D_p \geq 2,6\mu\text{m}$  (dunkelrote Punkte). .... 117
- Abbildung 6.7:  $EF_{\text{INP}}$  als Funktion der Partikelkonzentration mit  $D_p < 0,5\mu\text{m}$ . Schwarze Datenpunkte stellen  $EF_{\text{INP}}$  dar, welche sich je auf eine INP-Sammelphase mit HINC über 40 Minuten (20-Minuten jeweils am Gesamtaerosoleinlass und am PFPC-Einlass) beziehen. Blau gestrichelte Linie kennzeichnet den Grenzwert ( $0,1 \text{ cm}^{-3}$  für eine Partikelkonzentration mit  $D_p < 0,5\mu\text{m}$ ), der zur Herleitung der betreffenden  $EF_{\text{INP}}$  verwendet wird. Rote Linie stellt den logarithmischen Fit zu den HINC-Daten dar und hellrote Linien das entsprechende  $1\sigma$ -Konfidenzintervall. Grüne Datenpunkte zeigen die ermittelten  $EF_{\text{INP}}$  mit FINCH. Angepasst nach Lacher et al. (2018a). .... 119
- Abbildung 6.8: a) Anzahlgrößenverteilung in logarithmischer Darstellung, b) Tagesmittelwerte der Gesamtpartikelanzahlkonzentration für den Größenbereich von 20 nm bis 10  $\mu\text{m}$  (schwarze Linie) und Tagesmittelwerte der Anzahlkonzentration für Partikel  $\geq 0,465 \mu\text{m}$  in  $\text{cm}^{-3}$  (graue Linie) am Jungfraujoch für den Messzeitraum vom 22. Januar bis zum 21. Februar 2017 (Daten: Martin Bukowiecki, PSI). .... 121
- Abbildung 6.9: FLEXPART-Berechnung der potentiellen Herkunftsgebiete der am JFJ ankommenden Luftpakete während der INUIT-CLACE Kampagne 2017 (FLEXPART-Daten: Stephan Henne, EMPA). 123
- Abbildung 6.10: Zeitserie der gemessenen INP-Konzentrationen von FINCH bei einer mittleren Aktivierungstemperatur von  $-23,29 \pm 1,57 \text{ }^\circ\text{C}$  und wasserübersättigten Bedingungen am Jungfraujoch. Rote Datenpunkte zeigen INP-Messungen  $> \text{LOD}$  an und beige Datenpunkte stellen INP-Messungen dar, die unter den LOD fallen. Schwarzumrandete Datenpunkte wurden hinter dem PFPC gemessen und wurden bereits von konzentrierten auf atmosphärische INP-Konzentrationen umgerechnet. In den blauen Abschnitten lag die Forschungsstation in Wolken. Fehlerbalken entsprechen der berechneten Fehlerfortpflanzung aus der INP-Sammelphase und der Hintergrundmessung wie in Anhang A.3 beschrieben. .... 126
- Abbildung 6.11: Gemittelte INP-Konzentrationen, die mit FINCH bei einer mittleren Temperatur von  $-23,29 \pm 1,57 \text{ }^\circ\text{C}$  und Wasserübersättigung im Winter 2017 am Jungfraujoch gemessen wurden. Der rote Boxplot stellt nur INP-Konzentrationen  $> \text{LOD}$  dar und der blaue Boxplot schließt INP-Konzentrationen  $< \text{LOD}$  mit ein. Median: mittlerer Balken, Mittelwert: ausgefülltes Quadrat, Box:



- Interquartiler Bereich (25. Perzentil bis 75. Perzentil), Whisker: 5. Perzentil und 95. Perzentil, Ausreißer: ausgefüllte Rauten..... 127
- Abbildung 6.12: Gemessene INP-Konzentrationen in Abhängigkeit der Radon-Konzentration. Grün gestrichelte Linie markiert nach Griffith et al. (2014) den Einfluss der bodennahen Grenzschicht am Jungfraujoch ab dem  $^{222}\text{Rn}$ -Schwellenwert  $\geq 2 \text{ Bq m}^{-3}$  (Radon-Daten: Franz Conen, Uni Basel; <http://www.radon.unibas.ch/>). ..... 128
- Abbildung 6.13: Gemessene INP-Konzentrationen von den Instrumenten FINCH (rote Kreise, INP inkl. LOD,  $T_{uc} = -23,29 \pm 1,57 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{RH}_w = 107 \pm 6 \%$ ) und FRIDGE (als Diffusionskammer FRIDGE-STD, grüne Quadrate,  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $101 \%$   $\text{RH}_w$  und als FRIDGE droplet freezing device FRIDGE-IMM, blaue Dreiecke,  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) hinter dem GAW-Gesamtaerosoleinlass am Jungfraujoch. Schwarzumrandete Datenpunkte stellen die gemessenen INP-Konzentrationen mit FINCH hinter dem PFPC dar, die bereits auf atmosphärische INP-Konzentrationen umgerechnet sind. Die Fehlerbalken entsprechen den individuellen Unsicherheiten der verschiedenen INP-Messtechniken (FRIDGE-Daten: Daniel Weber, Uni Frankfurt). ..... 130
- Abbildung 6.14: Angereicherte mittlere INP-Konzentrationen hinter dem PFPC gemessen durch die Eiskeimzähler FINCH (rot) und HINC (lila) am Jungfraujoch. Die horizontale Linie der Kreuze stellt den gesamten zeitlichen Rahmen der einzelnen Sammelperioden dar und die vertikale Linie die Schwankungsbreite der INP-Konzentrationen aus den einzelnen Messperioden. Die Analysebedingungen ( $T_{\text{mean}}$  und  $S_{\text{mean}}$ ) von FINCH und HINC stehen oberhalb der Graphik und sind in der jeweiligen Farbe gekennzeichnet (HINC-Daten: Larissa Lacher, ETH Zürich). ..... 131
- Abbildung 6.15: Zeitserie von Einzelpartikel-Massenspektrometer-Markerionen für Mineralstaubpartikel, welche durch die Messinstrumente ALBAMA und LAAPTOF gemessen wurden. Angepasst nach Lacher et al. (2021). ..... 132
- Abbildung 6.16: Gemessene INP-Konzentrationen in Abhängigkeit des Luftdrucks in hPa a), der Lufttemperatur in  $^\circ\text{C}$  b), der relativen Luftfeuchtigkeit in % c), der Windgeschwindigkeit in m/s d), der Windrichtung in Grad e), der Partikelkonzentration  $< 0,1 \text{ } \mu\text{m}$  in  $\text{cm}^{-3}$  f), der Partikelkonzentration von  $0,1$  bis  $0,5 \text{ } \mu\text{m}$  in  $\text{cm}^{-3}$  g) und der Partikelkonzentration  $> 0,5 \mu\text{m}$  in  $\text{cm}^{-3}$  h). Graue Linien stellen die linearen Fits dar. .... 135
- Abbildung 6.17: Beobachtete INP-Konzentrationen bei  $T_{uc} = -23 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{RH}_{uc_w} = 107 \%$  als Funktion der prognostizierten INP-Konzentrationen nach der Parametrisierung von DeMott et al. (2010) in a) und (2015) in b). Die durchgezogene Linie stellt die 1:1-Linie dar. Die gestrichelten Linien entsprechen jeweils dem  $1\sigma$ -Konfidenzintervall und die gepunkteten Linien jeweils dem  $2\sigma$ -Konfidenzintervall. Die Sterne kennzeichnen die beobachteten INP-Konzentrationen während erhöhtem Anteil von Mineralstaubpartikeln sowie Coarse-Modepartikeln. .... 137
- Abbildung 7.1: Lage der Messstationen „Uni Campus Riedberg“, „Frankfurt-Ost“ und „Frankfurt Flughafen“ (Karte: Google Maps, 2021). ..... 140
- Abbildung 7.2: Schematischer Messaufbau der Außenluftmessungen am Institut für Atmosphäre und Umwelt, Campus Riedberg an der Goethe Universität Frankfurt im Herbst 2018. Gezeigt ist der



- Gesamtaerosoleinlass, an dem für atmosphärische Messungen verschiedene Messinstrumente nachgeschaltet sind. Die Anzahlkonzentration und Größenverteilung für Partikel  $> 0,3 \mu\text{m}$  wurden von zwei TSI-OPS 3330 erfasst. Zur Untersuchung der Gefrierfähigkeit der Partikel wurden die Eiskeimmesstechniken FINCH und FRIDGE verwendet. .... 142
- Abbildung 7.3: Bodennahe Rückwärtstrajektorien vom Messstandort Campus Riedberg der Goethe-Universität Frankfurt am Main für 8 Messtage im Herbst 2018 (Modelldaten: HYSPLIT, Stein et al. (2015), Rolph et al. (2017); Hintergrundkarte: Google Earth). .... 143
- Abbildung 7.4: Windverhältnisse an der DWD-Station 1420 Frankfurt am Main für den Messzeitraum vom 18.09.2018 bis zum 04.10.2018 (Daten: DWD Climate-Data-Center). .... 145
- Abbildung 7.5: Synoptische Daten am Standort Frankfurt am Main (DWD-Station 1420) für den Messzeitraum vom 18.09.2018 bis zum 04.10.2018: a) Luftdruck auf Stationshöhe in hPa, b) Lufttemperatur 2 m über Boden in °C, c) relative Luftfeuchtigkeit 2 m über Boden in %, d) 10-minütige mittlere Windgeschwindigkeit in m/s, e) 10-minütige mittlere Windrichtung in °, f) 10-minütige Niederschlagshöhe in mm und stündliche Sonnenscheindauer in Minuten (Daten: DWD Climate Data Center). Graue schattierte Bereiche entsprechen den Zeiträumen der INP-Messungen. .... 146
- Abbildung 7.6: Zeitreihe der gemessenen INP-Konzentrationen von FINCH bei einer mittleren Aktivierungstemperatur von  $-25 \text{ °C}$  und wasserübersättigten Bedingungen bei 105 % im Herbst 2018 am Uni Campus Riedberg der Goethe-Universität Frankfurt am Main. Rote Datenpunkte zeigen INP-Messungen  $> \text{LOD}$  und beige Datenpunkte stellen INP-Messungen dar, die unter den LOD fallen. Das rote Dreieck kennzeichnet eine Sammelperiode bei  $-30 \text{ °C}$  und die beigefarbene Linie bei 0,01 stellt eine INP-Nullmessung dar. Die mittlere Sammelzeit beträgt 20 Minuten. Hellgrau schraffierte Abschnitte kennzeichnen längere Sammelphasen von 50 bzw. 90 Minuten. Die Fehlerbalken entsprechen der berechneten Fehlerfortpflanzung aus der INP-Sammelphase und der Hintergrundmessung wie in Anhang A.3 berechnet. .... 148
- Abbildung 7.7: Gemittelte INP-Konzentrationen, die mit FINCH bei einer mittleren Gefriertemperatur von  $-25 \text{ °C}$  und Wasserübersättigung im Herbst 2018 am Uni Campus Riedberg der Goethe-Universität Frankfurt am Main. Der rote Boxplot stellt nur INP-Konzentrationen  $> \text{LOD}$  dar und der blaue Boxplot schließt INP-Konzentrationen  $< \text{LOD}$  mit ein. Median: mittlerer Balken, Mittelwert: offenes Quadrat, Box: Interquartiler Bereich (25. Perzentil bis 75. Perzentil), Whisker: 5. Perzentil und 95. Perzentil, Ausreiser: ausgefüllte Rauten. .... 149
- Abbildung 7.8: Gemessene INP-Konzentrationen von den Instrumenten FINCH (rote Kreise, INP incl. LOD,  $-25 \text{ °C}$  und 105 %  $\text{RH}_w$ ) und FRIDGE (als Diffusionskammer FRIDGE-STD, grüne Quadrate,  $-25 \text{ °C}$  und 101 %  $\text{RH}_w$ ) am Uni Campus Riedberg der Goethe-Universität Frankfurt am Main. Die Fehlerbalken entsprechen den individuellen Unsicherheiten der verschiedenen INP-Messtechniken. Die rote Linie bei 0,01 stellt eine INP-Nullmessung von FINCH dar. .... 151
- Abbildung 7.9: Gemessene INP-Konzentrationen in Abhängigkeit des Luftdrucks in hPa a), der Lufttemperatur in °C b), der relativen Luftfeuchtigkeit in % c), der Windgeschwindigkeit in m/s d), der Windrichtung in Grad (Daten: DWD Climate Data Center) e), der PM10-Konzentration in Frankfurt-Ost in  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Daten: HLNUG) f) und der Partikelkonzentration  $\geq 0,5 \mu\text{m}$  in  $\text{cm}^{-3}$  g).



Graue Linien stellen die linearen Fits mit allen Datenpunkten dar und die grau-gestrichelten Linien die linearen Fits ohne Ausreißer. ....	153
Abbildung 7.10: Beobachtete INP-Konzentrationen bei $T_{uc} = -25^{\circ}\text{C}$ und $RH_{uc\_w} = 105\%$ als Funktion der prognostizierten INP-Konzentrationen nach der Parametrisierung von DeMott et al. (2010) in a) und (2015) in b). Die durchgezogene Linie stellt die 1:1-Linie dar. Die gestrichelten Linien entsprechen jeweils dem $1\sigma$ -Konfidenzintervall und die gepunkteten Linien jeweils dem $2\sigma$ -Konfidenzintervall. ....	155
Abbildung 8.1: Durchschnittliche INP-Konzentrationen, die am JFJ und in FFM-Riedberg oberhalb der Wassersättigung gemessen wurden (siehe Legende für genaue Temperatur). Die Boxplots schließen INP-Konzentrationen $< LOD$ mit ein. Median: mittlerer Balken, Mittelwert: ausgefülltes Quadrat, Box: Interquartiler Bereich (25. Perzentil bis 75. Perzentil), Whisker: 5. Perzentil und 95. Perzentil, Ausreißer: ausgefüllte Rauten. ....	157
Abbildung 8.2: Zusammenfassende Darstellung von INP-Konzentrationen aus weltweit durchgeführten Feldmessungen inklusive Feldmessungen mit FINCH. Die Symbolfarbe und die entsprechende Schriftfarbe kennzeichnen die Herkunft der Luftmasse, den Aerosoltyp oder den Probeentnahmeort. Zweifarbigere Symbole stellen Messungen, die durch zwei verschiedene Luftmassen bzw. Aerosoltypen beeinflusst wurden, dar. Die schraffierten Flächen und offenen Symbole kennzeichnen INP Konzentrationen bei einer $RH_w < 100\%$ . Alle anderen Messungen wurden bei einer $RH_w \geq 100\%$ oder Tröpfchengefrieren durchgeführt. INP Konzentrationen sind für Standardbedingungen (1013 hPa und 273,15 K) angegeben, außer den Antarktisdaten von Ardon-Dryer et al. (2011). Es wurden verschiedene Symbolgrößen verwendet, um eine Datenmaskierung zu vermeiden. Angepasst nach (Kanji et al., 2017). ....	158



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Liste der verwendeten Aerosoltypen, Art der Partikelgenerierung, Dichte des Aerosols und der dazugehörigen Referenzliteratur.....	51
Tabelle 5.1: Statistische Daten zur Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung, des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und $F_{CF}$ an) gemessen mit UHSAS und OPS während zweier Experimente mit gröbselektierten 500 nm Snomax®-Partikeln am 18.01. und 22.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS). .....	97
Tabelle 5.2: Statistische Daten zur Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung, des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und $F_{CF}$ an) gemessen mit UHSAS und OPS während eines Experimentes mit gröbselektierten 500 nm Birkenpollen am 19.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS). .....	101
Tabelle 5.3: Statistische Daten zur Anzahlgrößenverteilung des Quellaerosols direkt an der Partikelgenerierung, des Quellaerosols nach der FINCH-Kammer und der erhaltenen Residuen hinter dem nachgeschalteten PCVI stromabwärts von FINCH (heterogener Gefriermodus und $F_{CF}$ an; rote und orangene Linie) gemessen mit UHSAS und OPS während zweier Experimente mit 300 nm NaCl- und 500 nm Snomax®-Partikeln am 24.01.2018 (PCVI-Daten: Stephan Mertes, TROPOS). .....	105
Tabelle 6.1: Bestimmtheitsmaß $R^2$ und Maß für die statistische Signifikanz der Annahme einer linearen Korrelation $p$ für den Vergleich der gemessenen INP-Konzentrationen mit verschiedenen Parametern, wie in Abbildung 6.16 gezeigt. Für alle Parameter ist die Stichprobengröße $N = 52$ . .....	136
Tabelle 7.1: Bestimmtheitsmaß $R^2$ und Maß für die statistische Signifikanz der Annahme einer linearen Korrelation $p$ für den Vergleich der gemessenen INP-Konzentrationen mit verschiedenen Parametern, wie in Abbildung 7.9 gezeigt. Für alle Parameter ist die Stichprobengröße $N=33$ bzw. ohne Ausreißer $N=31$ . Die berechneten Regressionskoeffizienten ohne Ausreißer sind in Klammern abgebildet. ....	154



## Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
ACRIDICON-CHUVA		Aerosol, Cloud, Precipitation, and Radiation Interaction and Dynamics of CONvective Clou Systems – Cloud Processes of the Main Precipitation Systems in Brazil: A Contribution to Cloud Resolving Modeling and to the GPM (Global Precipitation Measurement) – Messkampagne, welche im September 2014 mit dem deutschen Forschungsflugzeug HALO in Brasilien durchgeführt wurde.
AF		Aktivierte Fraktion: Verhältnis INP-Anzahl zur Gesamtpartikelanzahl
AIDA		Aerosol-Interaktion und Dynamik in der Atmosphäre – adiabatische Expansionskammer des Karlsruher Instituts für Technologie
Al		Aluminium
ALABAMA		online Einzelpartikel-Massenspektrometer – von engl. Aircraft-based Laser Ablation Mass Spectrometer
AlO		Aluminium(II)-oxid
ArgSD		Argentinischer Mineralstaub – von engl. Argentinian soildust.
ATD		Mineralstaub “Arizona Test Dust”
BC		Schwarzer Kohlenstoff
BG		Kammerhintergrund von FINCH - von engl. Background
BINARY		Bielefeld Ice Nucleation AraY – optischer Gefrier Aufbau der Universität Bielefeld zur Untersuchung der Eisnukleation im Immersionsmodus.
C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>		Riboflavin (Vitamin B <sub>2</sub> )
Ca		Calcium
CASPOL		„Cloud and aerosol spectrometer with polarization” – kommerzieller Detektor von Droplet Measurement Technologies, der anhand des Polarisationsverhältnisses zwischen Aerosolen, Wasser und Eispartikeln unterscheidet.
CCN		Wolkenkondensationskeim – von engl. cloud condensation nuclei
CDP		Wolkenpartikel-Spektrometer – von engl. Cloud Droplet Probe
CFDC		Kontinuierliche Diffusionskammer (bestimmte Bauform von Eiskeimzählern) – von engl. Continous Flow Diffusion Chamber



CFDC-TAMU		CFDC der Texas A&M Universität
CIP		Optisches Spektrometer, das die Größe und Form von Wolkentröpfchen erfasst - von engl. cloud imaging probe
CLACE		Cloud and Aerosol Characterization Experiments
CNT		Klassische Nukleationstheorie - von engl. Classical Nucleation Theory
CO		Kohlenstoffmonoxid
CPC		Kondensationspartikelzähler - von engl. Condensation Particle Counter
$C_{prefac}$	$m^{-2} s^{-1}$	Kinetischer Vorfaktor
Cr		Chrom
cRIO		Compact reconfigurable input output - Datenverarbeitungssystem von FINCH
Cs		Cäsium
CSU-CFDC		CFDC der Colorado-State-Universität
CSU IS		Eisspektrometer der Colorado-State-Universität – von engl. Ice Spectrometer
C-ToF-AMS		Compact Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer - Massenspektrometer des MP
Cu		Kupfer
CWL	nm	Zentralwellenlänge - von engl. central wave length
D10, D15		Parametrisierung nach DeMott et al. (2010) und DeMott et al. (2015)
$D_{50}$		50%-Abscheidedurchmesser - von engl. cutpoint diameter
DD		Trockendispersion - von engl. dry dispersion
DIE		Zeitverzögerte Ionenextraktion - von engl. delayed ion extraction
DFG		Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFPC-ISAC		“Dynamic filter processing chamber- Institute of Atmospheric Sciences and Climate” - Diffusionskammer zur Untersuchung von Kondensations- und Immersionsgefrieren.
DLR		Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMA		Differentialmobilitätsanalysator - von engl. differential mobility analyzer
DMT-UHSAS		Ultrahochoauflösendes Aerosolspektrometer der Firma Droplet Measurement Technologies – von engl. ultra-high sensitivity aerosol spectrometer
$D_p$		Partikeldurchmesser
DWD		Deutscher Wetterdienst
$e$	hPa	Wasserdampfdruck



$e_A$	hPa	Dampfdruck des Aerosolflusses
$e_{AWM}$	hPa	Dampfdruck des AWM-Flusses
$e_C$	hPa	Dampfdruck des kalten Flusses
$e_M$	hPa	Dampfdruck des feuchten Flusses
$e_{mix}$	hPa	Dampfdruck bei der Mischung eines kalt-trockenen Luftpaketes mit einem warm-feuchten Luftpaket
$e_{Mix}$	hPa	Mischungsdampfdruck aus den vier Flüssen in FINCH
$e_{s,w}, e_{s,i}$	hPa	Sättigungsdampfdrücke in Bezug auf Wasser und Eis
EC		Elementarer Kohlenstoff
ECMWF		Modell des Europäischen Zentrums für mittelfristige Wettervorhersage - von engl. European Center for Medium Range Weather Forecast System wind fields
EF <sub>aero</sub> , EF <sub>INP</sub>		Anreicherungsfaktor für Aerosolpartikel und Eiskeime - von engl. enrichment factor
ESEM		Environmental Scanning Electron Microscope der Technischen Universität Darmstadt
EPDM		Ethylen-Propylen-Dien-Monomer – Isoliermaterial an FINCH
$f(\theta)$		Kompatibilitätsfaktor
fP		Fluoreszierende Partikel
fINP		Fluoreszierender Eiskeim
$F_{AF}$	1 min <sup>-1</sup>	Zugabefluss - von engl. Add flow
$F_{CF}$	1 min <sup>-1</sup>	Gegenstromfluss - von engl. Counterflow
Fe		Eisen
$F_{IF}$	1 min <sup>-1</sup>	Eingangsfluss - von engl. input flow
FINCH		Fast Ice Nucleus Chamber – Mischkammer der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main
FLEXPART		Lagrange'schen Partikeldispersionsmodells – von engl. FLEXible PARTicle Dispersion Model
$F_{Mix}$	1 min <sup>-1</sup>	Summe der Flussraten aller Messgeräte, welche hinter dem PCVI angeschlossen sind.
F-OPS		FINCH-OPS oder FINCH-Optik - Optisches Messgerät, das am Ausgang der FINCH-Kammer angeschlossen ist.
$F_{PF}$	1 min <sup>-1</sup>	Pumpfluss - von engl pump flow.
FP	°C	Frostpunkt
FRIDGE-IMM		Isotherme Vakuumdiffusionskammer zu Untersuchung von INP im Immersionsmodus. – „FRIDGE droplet freezing device“
FRIDGE-STD		Isotherme Vakuumdiffusionskammer zur Untersuchung von INP im Depositions- und Kondensationsgefriermodus. - “FRankfurt Ice Deposition Freezing Experiment”
$F_{SF}$	1 min <sup>-1</sup>	Sammelfluss – von engl. Sample flow
FS		Feldspat



FT		Freie Troposphäre – von engl. Free troposphere
GAW		Programm der WMO, das zur globalen Überwachung klimarelevanter Stoffe in der Atmosphäre dient – von engl. Global Atmosphere Watch.
HALO		High Altitude and Long Range Research Aircraft – Name eines deutschen Forschungsflugzeuges
HINC		Horizontal Ice Nucleation Chamber
HLNUG		Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie
HSiO <sub>3</sub>		Hydrosilikat
HYSPLIT		Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory-Modell
$I_0$	W m <sup>-2</sup>	Intensität des einfallenden Laserstrahls
Ice-CVI		Bodengebundener Gegenstrom-Impaktor, der IPR sammelt - von engl. Ice Counterflow Virtual Impactor
IMCA-ZINC		Immersion Mode Cooling Chamber ZINC
INKA		Ice Nucleation instrument of the Karlsruhe Institute of Technology
INP		Eiskeim – von engl. Ice nucleating particle
INUIT		Forschergruppe “Ice Nuclei Research Unit”
IPCC		Weltklimarat der Vereinten Nationen – von engl. Intergovernmental Panel on Climate Change
IPR		Eispartikelresiduen – von engl. Ice Particle Residues
JFJ		Hochalpine Forschungsstation Jungfrauoch in den Schweizer Alpen
$J_{het}$	m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Heterogene Nukleationsrate
$J_{hom}$	m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	Homogene Nukleationsrate
$k_B$	J K <sup>-1</sup>	= 1,381*10 <sup>-23</sup> , Boltzmann-Konstante
LAAPTOF		Aerosol-Massenspektrometer des Karlsruher Instituts für Technologie – von engl. Laser Ablation Aerosol Particle Time-of-Flight Mass Spectrometer
LACIS		Multifunktionsgerät am TROPOS zur Untersuchung atmosphärenrelevanter Wechselwirkungen zwischen Aerosolpartikeln und Wolkentropfen unter definierten Laborbedingungen. – von engl. Leipzig Aerosol and Cloud Interaction Simulator
Li		Lithium
LOD		Nachweisgrenze eines Messinstrumentes – von engl. limit of detection
LW	W m <sup>-2</sup>	Langwellige Strahlung
MBW		Taupunktspiegel
MCC		Mikrokristalline Cellulose
MFC		Massendurchflussregler - von engl. Mass flow controller
MICC		Manchester Ice Cloud Chamber



ML-CIRRUS		Formation, Lifetime, Properties and Radiative Impact of Mid-Latitude Cirrus Clouds – Messkampagne, welche im März und April 2014 mit dem deutschen Forschungsflugzeug HALO durchgeführt wurde.
MOUDI-DFT		Micro-Ocifice Uniform Deposit Impactor-Droplet Freezing Technique
MPC		Mischphasenwolke – von engl. mixed-phase cloud
MPI		Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz
Multi-MINI		Multi Micro Inertial Impactor – Kaskadenimpaktor für offline Partikelanalyse unter einem Rasterelektronenmikroskop.
NABEL		Schweizer Nationales Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe
NaCl		Natriumchlorid
$N_{conc}$	$cm^{-3}$	Anzahlkonzentration gemessen durch den F-OPS
$N_{count}$		Anzahl der detektierten Signale im F-OPS
$N_{INP}$	$cm^{-3}$	Anzahlkonzentration der aktivierten INP
NOAA		National Oceanic and Atmospheric Administration ist die Wetter- und Ozeanografiebehörde der Vereinigten Staaten
NOy		Reaktiver Stickstoff
$n_{s,geo}$	$m^{-2}$	INAS density – von engl. ice nucleation active surface site density
$N_{total}$	$cm^{-3}$	Gesamtanzahlkonzentration der Aerosolpartikel
O <sub>3</sub>		Ozon
OPC		Optischer Partikelzähler von engl. optical particle counter
OPS		Optisches Partikelgrößenmessgerät - von engl. optical particle sizer
$P_{44}/P_{11}$		Polarisationsverhältnis
$p_{air}$	hPa	Luftdruck auf Stationshöhe
PBAP		Primär biologische Aerosolpartikel – von engl. primary biological aerosol
PBL		Planetare Grenzschicht - von engl. planetary boundary layer
$p_{chamber}$	bar	Kammerdruck
PCVI		Gepumpter Gegenstrom-Impaktor - von engl. pumped counterflow virtual impactor
PEAC7		Programmierbarer Mehrfachsammler - von engl. Programmable electrostatic aerosol collector
PF		Partikelfraktion
PFC		Pore condensation and freezing
PFPC		Zweistufiger Aerosolkonzentrator der Universität Toronto - von engl. Portable Fine Particle Concentrator
PID		Proportional-integral-derivative controller



PIMCA-PINC		Portable Immersion Mode Cooling chamber PINC
PINC		Portable Ice Nucleation Chamber
PINE		Portable Ice Nucleation Experiment
$P_{LZ}$		Anteil des linkszirkular polarisierten Streulichts
PM		Photomultiplier – Elektronenröhre zur Detektion schwacher Lichtsignale
PM <sub>2,5</sub>	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von kleiner als 2,5 $\mu\text{m}$
PM <sub>10</sub>	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von kleiner als 10 $\mu\text{m}$
PNNL-CIC		Pacific Northwest National Laboratory-Compact Ice Chamber
POM		Polyoxymethylen - thermoplastischer Kunststoff für Bauteile in FINCH
$p_{pre}$	bar	Vordruck
$P_{RZ}$		Anteil des rechtszirkular polarisierten Streulichts
PSI		Paul-Scherrer-Institut
$Q_A$	$1 \text{ min}^{-1}$	Rate des Aerosolprobenflusses
$Q_{AWM}$	$1 \text{ min}^{-1}$	Rate des feuchtwarmen Aerosolflusses
$Q_C$	$1 \text{ min}^{-1}$	Rate des “kalten” Flusses
$Q_M$	$1 \text{ min}^{-1}$	Rate des “feuchten” Flusses
$Q_{Max}$	$1 \text{ min}^{-1}$	Maximale Durchflussmenge des Massendurchflussreglers
$Q_{particle-free}$	$1 \text{ min}^{-1}$	Partikelfreie Durchflussmenge
$Q_{total}$	$1 \text{ min}^{-1}$	Gesamtdurchflussrate
$Q_S$		Dimensionsloser Streukoeffizient
$Q_W$	$1 \text{ min}^{-1}$	Rate des “warmen” Flusses
$Q_{WM}$	$1 \text{ min}^{-1}$	Rate des warm-feuchten Flusses
$r_c$	m	Kritischer Clusterradius des Eisembryos
$rH_A$	%	Relative Feuchte des Aerosolflusses
R		Pearson Korrelationskoeffizienten
R <sup>2</sup>		Bestimmtheitsmaß
$RH_{2m}$	%	Relative Luftfeuchtigkeit 2m über Boden
$RH_i, RH_w$	%	Relative Feuchte in Bezug auf Eis und Wasser
$RH_{uc\_w}$	%	Relative Feuchte bzgl. Wasser in der oberen Kammermitte von FINCH
Rn		Radon
$R_v$	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	= 461,52; Spezifische Gaskonstante für Wasserdampf
<i>Slower chamber (S<sub>lc</sub>)</i>		Sättigungsverhältnis in der unteren Kammermitte von FINCH



$S_{Mix}$		Mischsättigung als Zielvariable
$S_{target}$		Zielsättigungsverhältnis bezüglich Eis
$S_{theo\_lc}$		Theoretisches Sättigungsverhältnis in der unteren Kammermitte, welches durch Annahmen vollständig berechnet wird.
$S_{theo\_uc}$		Theoretisches Sättigungsverhältnis in der oberen Kammermitte, welches durch Annahmen vollständig berechnet wird.
$S_{total}$	$m^2\ cm^{-3}$	Oberflächenkonzentration der gesamten Aerosolpartikel
$S_{upper\ chamber} (S_{uc})$		Sättigungsverhältnis in der oberen Kammermitte von FINCH
SEM		Rasterelektronenmikroskop - von engl. scanning electron microscope
SiO <sub>2</sub>		Siliciumdioxid
SiO <sub>3</sub>		Silikat
SIP		Sekundäre Eisbildungsprozesse - von engl. secondary ice production
SM		Snomax <sup>®</sup>
SMPS		Scanning Mobility Particle Sizer – Nanopartikelmessgerät, das hochauflösend Größe und Anzahlkonzentration von Aerosolpartikeln erfasst.
SPIN		CFDC des Massachusetts-Institut für Technologie – von engl. Spectrometer for Ice Nuclei
$SS_i, SS_w$		Übersättigung in Bezug auf Wasser und Eis - von engl. Supersaturation
SSA		Marines Aerosol Sea spray aerosol
SwissMetNet		Automatisiertes Monitoring-Netzwerk der MeteoSchweiz
$t$	s	Messperiode
$t_{sum}$	h	Tagessumme der Sonnenscheindauer
$t_{sum\_pot}$	h	Tagessumme der absolut möglichen Sonnenscheindauer
T	°C /K	allgemein für Temperatur, je nach Form in [K] oder [°C]
T <sub>2m</sub>	°C	Lufttemperatur 2m über Boden
$T_A$	°C	Temperatur des Aerosolflusses
$T_{aero\ setpoint}$	°C	Sollwert für die Zieltemperatur $T_{AWM}$ im Regelungsprogramm von FINCH
$T_{AWM}$	°C	Temperatur des feuchtwarmen Aerosolflusses
$T_C$	°C	Temperatur kalt-trockenen Flusses
$T_{CD\ Aerosol}$	°C	Temperatur des Aerosolkühlkopfes
$T_{cold\ flow}$	°C	Temperatur des kalten Flusses
$T_{Frost}$	°C	Frosttemperatur
$T_{humidifier}$	°C	Temperatur innerhalb des Wasserbades in FINCH
$T_{lower\ chamber} (T_{lc})$	°C	Temperatur in der unteren Kammermitte von FINCH



$T_{lower\ wall} (T_{lw})$	°C	Temperatur in der unteren Kammerwand von FINCH
$T_{MFC}$	°C	Temperatur des Massendurchflussreglers
$T_M$	°C	Temperatur des feuchten Flusses
$T_{mix}$	°C	Temperatur einer gemischten Luftmasse
$T'_{mix}$	°C	Temperatur eines gemischten Luftpaketes während Wasserdampf kondensiert.
$T_{Mix}$	°C	Soll-Wert der Mischtemperatur in der FINCH-Kammer
$T_{sky}$	°C	„Sky-Temperatur“ hergeleitet aus der langwelligen Einstrahlung.
$T_{target}$		Gewünschte Zieltemperatur in der FINCH-Kammer
$T_{upper\ chamber} (T_{uc})$		Temperatur in der oberen Kammermitte von FINCH
$T_{upper\ wall} (T_{uw})$		Temperatur an der oberen Kammerwand von FINCH
$T_W$	°C	Temperatur des warmen Flusses
$TD$	°C	Taupunkt
<i>TROPOS</i>		Leibniz-Institut für Troposphärenforschung in Leipzig
$U_c$	V	Verstärkungsspannung der Photomultiplier
UT-CFDC		CFDC der Universität Toronto
UV-APS		Aerodynamisches Ultraviolett-Partikelgrößenmessgerät, das Bioaerosole misst.- von engl. ultraviolet aerodynamic particle sizer
$v_{dir}$	°	Windrichtung
$v_i$	m <sup>3</sup>	Volumen von Wassermolekülen in Eis.
$v_{max}$	m s <sup>-1</sup>	Windgeschwindigkeit
$v_{speed}$	m s <sup>-1</sup>	Maximale Windgeschwindigkeit
WBF		Wegener-Bergeron-Findeisen Prozess
WDBT		„Wassertropfendurchbruch“ - von engl. water droplet breakthrough
WIBS		“Wideband Integrated Bioaerosol Sensor” – Laserpartikelspektrometer, das Bioaerosole misst.
WISDOM		“Weizmann Supercooled Droplets Observation on Microarray” – Messgerät zur Untersuchung der heterogenen Eisnukleation im Immersionsmodus.
WMO		Weltorganisation für Meteorologie – von engl. World Meteorological Organization
WS		Wassersuspension - von engl. wet suspension
ZINC		Zurich Ice Nucleation Chamber
$\alpha_i$	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	Spezifisches Volumen von Eis
$\Delta g^{act}$	J	Aktivierungsenergie
$\Delta G^*$	J	Maximum der Gibbschen freien Energie
$\Delta G_{het}$	J	Gibbsche freie Energie für heterogene Eisnukleation



$\Delta G_{i,w}$	J	Gibbsche freie Energie für homogene Eiskernung
$\theta$	°	Kontaktwinkel
$\mu\text{L-NIPI}$		Cold stage mit „Microliter-Technik“, welche zur Untersuchung von Eiskernung im Immersionsmodus. – von engl. microlitre Nucleation by Immersed Particle Instrument
$\sigma_{i,w}$	$\text{J m}^{-2}$	Grenzflächenspannung zwischen Eis und Wasser
$\sigma_{LW}$	$\text{W m}^{-2}\text{K}^{-4}$	$= 5,67 \cdot 10^{-8}$ ; Stefan-Boltzmann-Konstante