

**OPTISCHE UND MIKROPHYSIKALISCHE  
CHARAKTERISIERUNG VON URBANEM AEROSOL  
BEI (HOHER) UMGEBUNGSFEUCHTE**

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften  
der Universität Leipzig

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Dipl. Phys. Annett Skupin

geboren am 10. Januar 1971 in Leipzig

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Macke

Prof. Dr. Hartmut Graßl

Tag der Verleihung: 13. September 2013



### ***Bibliografische Beschreibung:***

Skupin, Annett

Optische und mikrophysikalische Charakterisierung von urbanem Aerosol bei (hoher) Umgebungsfeuchte

Universität Leipzig, Dissertation

176 S., 136 Lit., 76 Abb., 22 Tab.

---

### Referat:

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden spektrale Partikelextinktionskoeffizienten der bodennahen Aerosolschicht bei Umgebungsbedingungen gemessen. Dazu wurde das SÆEMS (Spectral Aerosol Extinction Monitoring System) am TROPOS (Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Leipzig) genutzt, welches kontinuierlich im Dauerbetrieb arbeitet. Das Messgerät wurde für diesen Zweck modifiziert und konnte erstmals über einen Zeitraum von zwei Jahren optische Daten liefern.

Die Messdaten des SÆEMS wurden sowohl mit Sonnenphotometer-, Lidar sowie In-situ-Messungen verglichen. Dabei wurde die Erkenntnis gewonnen, dass das SÆEMS im Fall einer gut durchmischten Grenzschicht ohne darüber liegenden Aerosolschichten mit dem Sonnenphotometer sehr gute Übereinstimmung der gemessenen optischen Daten zeigt. Eine gute Übereinstimmung der optischen Daten mit In-situ-Messungen wird vornehmlich bei geringer Umgebungsfeuchte festgestellt. Zusätzlich erfasst das SÆEMS Grob-Staub-Aerosol in der bodennahen Schicht.

Ein Ergebnis dieser Arbeit ist die Messung von Partikelextinktionskoeffizienten bei niedriger bis sehr hoher relativer Feuchte (95%). Daraus wurden Wachstumsfaktoren des Extinktionskoeffizienten erstmals für den Bereich 80% – 95% relative Feuchte von unbeeinflusstem Aerosol über einen längeren Zeitraum bestimmt. Des Weiteren wurde auf Basis der Messungen eine Parametrisierung erarbeitet, die den Einfluss der Umgebungsfeuchte auf die optischen Parameter in Abhängigkeit der Herkunft der Aerosolluftmasse erfasst. Mit dieser Parametrisierung können nun beispielsweise genauere Vorhersagen der optischen Eigenschaften für sehr hohe relative Feuchte getroffen werden. Aus diesen Berechnungen können damit auch Rückschlüsse auf die Sichtweite getroffen werden.



## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....</b>	<b>5</b>
2.1 Atmosphärisches Aerosol .....	5
2.2 Größenverteilung des atmosphärischen Aerosols.....	6
2.3 Wachstumsverhalten von Partikeln.....	10
2.3.2 Partikelwachstum bei Feuchten oberhalb des Deliqueszenzpunktes.....	14
2.3.3 Parameter zur Beschreibung hygroskopischer Eigenschaften.....	18
2.3.4 Thermodynamisches Gleichgewicht im Fall einer unvollständigen Wasserhülle.....	22
2.4 Optische Eigenschaften der Partikel.....	27
2.4.1 Partikel-Extinktionskoeffizient.....	27
2.4.2 Aerosoleigenschaften und spektraler Extinktionskoeffizient.....	31
2.4.3 Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der relativen Feuchte.....	33
2.4.4 Einfluss der Feuchte auf den spektralen Partikelextinktionskoeffizienten....	36
2.4.5 Ableitung der Partikelgrößenverteilung aus Extinktionskoeffizienten.....	41
<b>3. EXPERIMENTELLE METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG ATMOSPHÄRISCHER PARTIKEL.....</b>	<b>47</b>
3.1 Aufbau des SÆMS.....	47
3.2 Messprinzip.....	53
3.3 Beschreibung der Messroutine .....	56
3.4 Fehler bei der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten mit SÆMS.....	60
3.4.1 Annahme homogener Partikelextinktionskoeffizienten entlang der Wegstrecke.....	60
3.4.2 Annahme zeitlich konstanter Partikelextinktionskoeffizienten.....	60
3.4.3 Fehler durch atmosphärische Turbulenz.....	61

3.4.4 Annahme einer konstanten Lampenintensität.....	61
3.4.5 Signal/Rausch-Verhältnis.....	61
3.4.6 Fehler bei der Bestimmung der Gerätekonstanten.....	62
3.4.7 Justierfehler.....	62
3.4.8 Fehler durch Einfluss der Gasabsorption.....	62
3.4.9 Fehler in der Bestimmung der relativen Feuchte.....	63
3.5 Durchgeführte technische Verbesserungen.....	64
3.6 Sonnenphotometer-Daten.....	65
3.7 Lidar-Daten.....	66
3.8 In-situ-Daten.....	67
3.9 Meteorologische Daten.....	68
<b>4. QUALITÄTSSICHERUNG – VERGLEICH MIT SONNENPHOTOMETER, LIDAR UND IN-SITU-</b>	
<b>MESSUNGEN .....</b>	<b>69</b>
4.1 Fallstudie vom 3. Mai 2009.....	69
4.2 Fallstudie vom 23. September 2009.....	77
4.3 Zusammenfassung .....	87
<b>5. FALLSTUDIEN: SÆMS-MESSUNGEN AN TAGEN MIT STARKER FEUCHTEVARIATION.....</b>	<b>89</b>
5.1 Zeitraum der SÆMS- Messungen.....	90
5.2 Fallstudie vom 20. August 2009.....	91
5.3 Vergleich und Parametrisierung der feuchteabhängigen Wachstumskurven.....	102
<b>6. STATISTISCHE AUSWERTUNG .....</b>	<b>111</b>
6.1 Allgemeine Statistik der SÆMS-Messungen.....	111
6.2 Einfluss der relativen Feuchte auf SÆMS-Extinktionskoeffizienten.....	124
6.3 Zusammenfassung.....	131
<b>7. FEUCHTEWACHSTUMSVERHALTEN VERSCHIEDENER AEROSOLTYPEN.....</b>	<b>133</b>
7.1 Analyse der optischen Eigenschaften von Aerosolen.....	133
7.2 Analyse hygroskopischer Eigenschaften .....	139
7.3 Aerosolluftmassenabhängige Feuchteparametrisierung.....	142
<b>8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>149</b>

<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>153</b>
<b>SYMBOLVERZEICHNIS</b> .....	<b>169</b>
<b>ANHANG A</b>	
Häufigkeitsverteilung von Extinktionskoeffizienten und Ångström-Exponenten im Jahr 2011 .....	<b>175</b>



## 1. EINLEITUNG

Atmosphärische Aerosole spielen eine komplexe und wichtige Rolle im Klimasystem der Erde. Das atmosphärische Aerosol beeinflusst den Strahlungshaushalt der Erde direkt über Streu- und Absorptionsprozesse der Sonnenstrahlung (*direkter Aerosoleffekt*) und indirekt durch den Einfluss auf die Wolkenbildung (*indirekter Aerosoleffekt*) [Aitken 1888; Charlson und Heintzenberg 1995]. Eine wesentliche Ursache für die komplizierte Einflussnahme des Aerosols ist die Wechselwirkung der Partikel mit dem Wasserdampf der Atmosphäre. Die verschiedenen Aerosoltypen zeigen unterschiedliches Wachstumsverhalten in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit und variable Aktivierungseigenschaften bei der Bildung von Wolkentropfen [Wex et al. 2007; Henning et al. 2010; Heintzenberg und Charlson 2009]. Partikel zeigen bei sehr hoher Feuchte über 95% stark nichtlineares (annähernd exponentielles) Wachstumsverhalten und damit sind auch die in Klimarechnungen zu berücksichtigenden optischen Eigenschaften eine stark ansteigende, nichtlineare Funktion der Feuchte. Die Kenntnis der optischen Eigenschaften von Partikeln bei sehr hoher relativer Feuchte ist auch für die Untersuchung von Aerosol-Wolken-Wechselwirkungen von Bedeutung. Der sogenannte Twilight-Effekt [Koren et al. 2007; Charlson et al. 2007] behindert die Untersuchungen des indirekten Aerosoleffektes vom Weltraum aus, da die starke zunehmende Trübung in der Wolkenumgebung die Erkennung der Wolkenränder erschwert. Geeignete Feuchtwachstumsparametrisierungen fehlen, welche eine gute Quantifizierung der Effekte der Partikel und damit eine verbesserte Trennung der Aerosol- und Wolkenbereiche ermöglichen würden [Charlson et al. 2007; Koren et al. 2007; Koren et al. 2009; Bar-Or et al. 2011].

Trotz der großen Bedeutung des Partikelfeuchtwachstums für Wolken und Klima gibt es jedoch kaum Feldmessungen. Wegen der komplexen Abhängigkeit des Parti-

kelwachstums von der chemischen Zusammensetzung ist wenig bekannt über das Feuchtewachstumsverhalten realer Aerosolgemische. Feldbeobachtungen zum Partikelwachstum bei Feuchten weit oberhalb von 90% sind schwierig. Nur wenige Veröffentlichungen liegen zum Partikelwachstum im Hochfeuchtebereich bis hin zur Wolkentropfenaktivierung vor und diese wurden zum Teil im Labor gewonnen [Arnulf et al. 1957; Goes 1963; Elterman 1964; Goes 1964; Badayev et al. 1975; Curcio und Knestrick 1976; Stratmann et al. 2010]. Eine viel versprechende Methode zur Bestimmung von Partikelfeuchtewachstumseffekten besteht in der kontinuierlichen Messung der optischen Eigenschaften der Partikel bei sich stark ändernden Feuchtebedingungen, z. B. bei Nebelauflösung oder -bildung. Dieser Weg wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verfolgt. Als geeignetes Langzeitmessgerät wurde das Spectral Aerosol Extinction Monitoring System (SÆMS) [Skupin et al. 2010] des Leibniz-Instituts für Troposphärenforschung (TROPOS) apparativ verbessert und eingesetzt.

Die Aerosol-Extinktions-Spektroskopie ist ein innovatives Messverfahren für die spektral aufgelöste Bestimmung der Partikelextinktion unter Umgebungsfeuchtebedingungen im bodennahen Bereich [Müller et al. 2005; Müller et al. 2006]. Dieses aktive Messverfahren ermöglicht kontinuierliche Tag- und Nachtmessungen. Schließungsexperimente und Konsistenzanalysen sowohl mit Fernerkundungsverfahren als auch mit In-situ-Messverfahren zeigen sehr gute Übereinstimmung bei homogenen Aerosolbedingungen.

Die Methodik der Bestimmung von Spurengasen in der Atmosphäre am TROPOS mit Differentieller Optischer Absorptionsspektroskopie (DOAS) wurde in einer Vorgängerarbeit [Müller 2001; Müller et al. 2005; Müller et al. 2006] auf Partikelextinktionsmessungen ausgerichtet. Im Rahmen der Arbeiten von Müller wurde das Partikelextinktionsmessgerät mit einer Messstreckenlänge von etwa 560 m aufgebaut. Die Bauweise dieses Prototyps entspricht dem in dieser Arbeit benutzten SÆMS. Die optischen Eigenschaften des Aerosols wurden dabei entlang einer 3.14 km langen Messstrecke in etwa 30 m Höhe von Januar 2009 bis Dezember 2010 untersucht.

Eine Vielzahl von weiteren Messverfahren zur Untersuchung des Aerosols konnte im Rahmen von Qualitätssicherungsmaßnahmen genutzt werden. Vertikalprofile von

Aerosoleigenschaften werden am TROPOS seit 1997 mit Lidar-Geräten (engl.: Light Detecting and Ranging) regelmäßig gemessen [Wandinger et al. 2004; Mattis et al. 2004; Mattis et al. 2008]. Leipzig ist eine Station des Lidar-Netzwerkes EARLINET (European Aerosol Research LIDAR Network). Zudem fand im Mai 2009 eine große LIDAR-Vergleichskampagne (EARLI 09) statt, an dem auch das SÆMS teilnahm. Das Sonnenphotometer am TROPOS gehört dem globalen Beobachtungsnetz AERONET (Aerosol Robotik Network) an [Holben 1998 et al.]. Am Standort TROPOS werden Aerosolpartikel kontinuierlich mit In-situ-Methoden untersucht [Wehner et al. 2002; Wiedensohler et al. 2012].

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Langzeitmessung des spektralen Extinktionskoeffizienten, wobei Beobachtungen unter Hochfeuchtebedingungen im Mittelpunkt des Interesses standen. Schwerpunkt der Studie ist daher die Charakterisierung der optischen Eigenschaften bei sehr hoher relativer Luftfeuchte und die Erarbeitung einer Parametrisierung der Feuchteabhängigkeit der gemessenen optischen Eigenschaften des urbanen Aerosols von etwa 30% bis 100% relativer Luftfeuchte.

Das mit der Arbeit verbundene Projekt beinhaltet demnach die Aufgaben:

1. Inbetriebnahme und Verbesserung des vorhandenen Partikel-Extinktions-Messgerätes SÆMS sowie Messvergleiche mit anderen Methoden, um die Messungen mit dem SÆMS zu validieren.
2. Kontinuierliche Messungen des Partikelextinktionskoeffizienten.
3. Erarbeitung einer geeigneten Parametrisierung zur Quantifizierung der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der relativen Luftfeuchtigkeit.
4. Anwendung des Inversionsprogramms von Müller [1997, 1999a, 1999b] auf die gemessenen Parameter, um Rückschlüsse auf mikrophysikalische Eigenschaften zu schließen

Die Ergebnisse sind geeignet, um in künftigen Modellen eine bessere Feuchteparametrisierung zu erlangen.

Nach der Einleitung in Kapitel 1 werden in Kapitel 2 allgemeine Grundlagen zu Aerosolen und ihrer hygroskopischen Eigenschaften, sowie die theoretischen Grundlagen der Extinktionsmessung dargelegt. In Kapitel 3 wird der Aufbau des für die spektralen Extinktionsmessungen verwendeten Gerätes (SÆMS) erklärt und der

Messstandort vorgestellt. Die Berechnung der Partikelextinktionskoeffizienten wird in diesem Kapitel ebenfalls erklärt. Es folgen in Kapitel 4 die Ergebnisse von SÆMS-Messungen im Vergleich mit anderen Messsystemen. In Fallstudien wird das Potential von SÆMS im Vergleich zu anderen Messmethoden untersucht und die Qualität der Messungen diskutiert. In Kapitel 5 werden schließlich Messungen vorgestellt, welche verschiedene Aspekte aerosoloptischer Eigenschaften beleuchten und diese mit den in Kapitel 2 vorgestellten Grundlagen in Verbindung setzen. Insbesondere werden Messungen gezeigt, die bei starker Variation der relativen Luftfeuchte erfolgten. Mit Hilfe geeigneter Inversionsverfahren werden mikrophysikalische Eigenschaften der Partikel aus den spektralen Extinktionskoeffizienten abgeschätzt. Die Kapitel 6 und 7 befassen sich mit statistischen Analysen der in 2009 und 2010 erfolgten Langzeitmessung. In Kapitel 7 wird dabei auch die Anströmrichtung und die Herkunft der Aerosolluftmassen berücksichtigt. Im Mittelpunkt der statistischen Analyse stehen wiederum die Quantifizierung der Feuchteabhängigkeit der aerosoloptischen Eigenschaften und die Erarbeitung möglicher Unterschiede in der Feuchteabhängigkeit aufgrund der Herkunft. Abschließend werden in Kapitel 8 die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Es wird ein Ausblick auf mögliche Weiterentwicklungen des SÆMS gegeben und auf geplante Schwerpunkte der über diese Arbeit hinaus gehenden, weiteren Untersuchungen eingegangen.

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist das atmosphärische Aerosol und der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf dessen optische und mikrophysikalische Eigenschaften. Dazu wird in diesem Kapitel eine Einführung in die physikalischen Grundlagen gegeben. In Abschnitt 2.1 wird das atmosphärische Aerosol eingeführt. Die Größenverteilung des Aerosols wird in Abschnitt 2.2 erläutert. Das Wachstumsverhalten von Partikeln unter dem Einfluss sich ändernder relativer Feuchte wird in Abschnitt 2.3 behandelt. Optische Eigenschaften und die Änderung optischer Eigenschaften bei Änderung der mikrophysikalischen Eigenschaften werden in Abschnitt 2.4 ausgeführt.

### 2.1 Atmosphärisches Aerosol

Atmosphärisches Aerosol, dessen höchste Konzentration in der planetaren Grenzschicht vorkommt, besteht definitionsgemäß aus in der Luft suspendierten festen und flüssigen Teilchen (Ausnahme pures Wasser) [Junge 1963]. Aerosole können aus natürlichen oder anthropogenen Quellen stammen. Aerosole natürlicher Quellen sind beispielsweise Seesalz, Mineralstaub, Vulkanstaub, Pollen und Bakterien. Anthropogene atmosphärische Partikel entstehen durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe (Industrie und Haushalt), Verkehr oder landwirtschaftliche Arbeiten.

Grundsätzlich wird zwischen primären und sekundären Aerosolpartikeln unterschieden. Primäre Aerosolpartikel werden durch Feststoff- (oder Flüssigkeit-) zu-Partikel-Konversion direkt vom Erdboden oder der Wasseroberfläche in die Atmosphäre emittiert. Das Material gelangt durch Dispersion in die Atmosphäre - aus diesem Grund wird es oft auch als Dispersionsaerosol bezeichnet. Nukleation durch

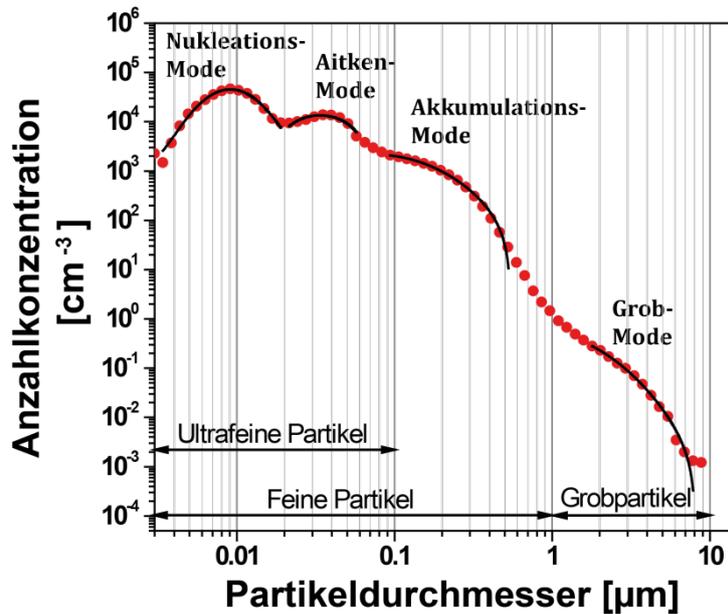
homogene Kondensation übersättigter Dämpfe aus der Gasphase, die Gas-zu-Partikel-Konversion, führt zur Bildung sekundärer Aerosolpartikel. Aus den entstandenen Partikeln entwickelt sich ein gealtertes Misch aerosol, z.B. durch Koagulation oder heterogene Nukleation (Kondensation).

Selten besteht Aerosol aus nur einer Komponente, vielmehr handelt es sich meist um ein Gemisch aus verschiedensten Quellen. Die Partikel können sich dann extern und intern mischen, was zu einer Veränderung ihrer optischen und hygroskopischen Eigenschaften führt.

### 2.2 Größenverteilung des atmosphärischen Aerosols

Größenverteilungen von atmosphärischen Aerosolen sind sowohl quellenabhängig als auch abhängig von den in der Atmosphäre ablaufenden Prozessen. Wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt wird das atmosphärische Aerosol in verschiedene Größenklassen unterteilt, die Radien von  $10^{-9}$  bis  $10^{-4}$  m umfassen, wobei die Konzentration der Partikel Werte zwischen  $1 \text{ cm}^{-3}$  für sehr reine Gebiete (Arktis) und  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  für hoch verschmutzte Gebiete aufweisen kann [Wiedensohler et al. 2000]. Durch homogene Nukleation entstehen zunächst Nanopartikel mit einem Durchmesser von ca. 1 nm. Diese neu gebildeten Partikel können durch weitere Kondensationsprozesse anwachsen zu ultrafeinen Partikeln mit Durchmessern  $d < 0.1 \mu\text{m}$ . Nach einigen Stunden haben sie den Durchmesser von  $0.1 \mu\text{m}$  erreicht und gehören dann der Akkumulationsklasse an. Partikel mit Durchmessern  $d < 1 \mu\text{m}$  werden als feine Partikel bezeichnet. Grobe Partikel haben Durchmesser  $d > 1 \mu\text{m}$ . Sie werden wie schon erwähnt durch direkte Emission von Partikeln in die Atmosphäre gebildet und gehören deswegen der Dispersionsklasse an. Die feinen Partikel können in drei Klassen (oder auch Moden) unterteilt werden, die Nukleationsklasse mit einer Größenverteilung der Partikeldurchmesser  $d < 15 \text{ nm}$ , die Aitkenklasse (oder Kondensationsklasse,  $20 - 100 \text{ nm}$  Partikeldurchmesser) und die Akkumulationsklasse (Partikeldurchmesser  $> 0.1 - 1 \mu\text{m}$ ) [Vianna 2003].

Die meisten Aerosolmodelle basieren auf mehrmodalen logarithmischen Normalverteilungen der atmosphärischen Größenverteilung [Whitby et al. 1972; Whitby 1978], wobei hier die Maxima der jeweiligen Größenklassen für die



**Abbildung 2.1:** Darstellung der Aerosolgrößenklassen anhand eines Beispiels in situ gemessener Daten vom 03.05.2009 (Leipzig).

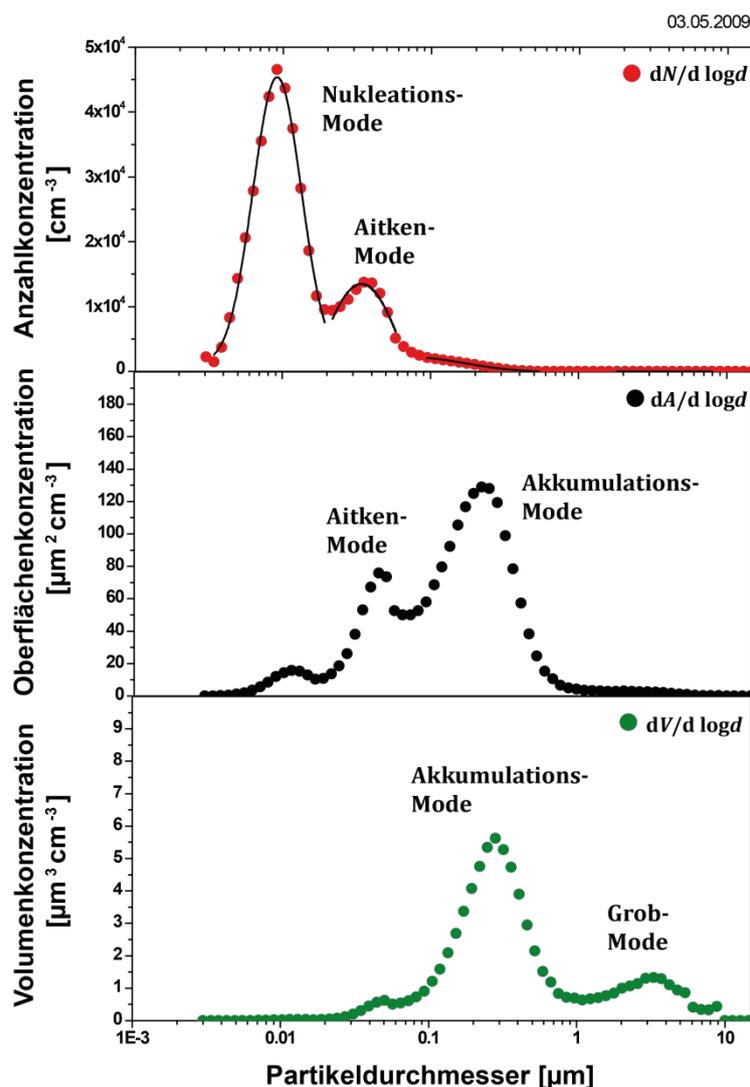
Einordnung entscheidend sind. In Gleichung (2.1) wird die Anzahldichteverteilung dargestellt [Aitchison und Brown 1957]:

$$\frac{dN(r)}{d \log r} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{\log \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(\log r - \log \bar{r}_i)^2}{2(\log \sigma_g)^2} \right\}. \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $N$  die Partikelanzahl,  $r$  der Partikelradius,  $n$  die Anzahl der Moden (typischerweise 3: Nukleationsmode, Akkumulationsmode und Grobmode),  $\sigma_g$  ist die geometrische Standardabweichung und  $\bar{r}_i$  der geometrische Mittelwert des Radius der jeweiligen Größenklasse. Eine vereinfachte Darstellung kann oberhalb von einem mittleren Partikelradius von  $0.1 \mu\text{m}$  angewendet werden. Hier kann die Anzahldichteverteilung, die sich aus mehreren Lognormalverteilungen zusammensetzt, näherungsweise mit einem Potenzgesetz der Form

$$\frac{dN}{d \log r} = r^{-\nu}, \quad (2.2)$$

mit  $3 \leq \nu \leq 4$ , beschrieben werden. Diese Größenverteilung wurde von Christian E. Junge aus atmosphärischen Messungen abgeleitet und wird auch als Junge-Verteilung bezeichnet [Junge 1955]. Die Konzentration von atmosphärischen Aerosolpartikeln pro Luftvolumeneinheit kann durch Massenkonzentration [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ], Anzahlkonzentration [ $\text{Teilchen}/\text{cm}^3$ ], Oberflächenkonzentration [ $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ ] oder Volumenkonzentration [ $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ ] ausgedrückt werden. In Abhängigkeit von der Darstellung dominieren einzelne Größenklassen die Verteilung. Wie in Abbildung 2.2 gezeigt, wird eine typische Anzahlgrößenverteilung von der ultrafeinen Klasse



**Abbildung 2.2:** Gegenüberstellung einer typischen Partikelanzahl-, Oberflächen- und Volumengrößenverteilung atmosphärischer Partikel. Die Werte wurden unter der Annahme sphärischer Partikel für In-situ-Messdaten des TROPOS Leipzig vom 03.05.2009 berechnet.

(Nukleationsmode und Aitkenmode) dominiert. Für gesundheitlichen Aspekte ist die Anzahlgrößenverteilung relevant, wohingegen Oberflächen- und Volumengrößenverteilung bei optischen Wechselwirkungen eine Rolle spielen, die vom Akkumulationsmode dominiert werden. Anhand dieser Darstellung kann auch abgelesen werden, dass die Akkumulationsklasse die wichtigste Klasse in der Beschreibung des Aerosols im Klimasystem ist [Schwartz 1996].

Die Volumengrößenverteilung  $dV(r)/d\log r$  in den jeweiligen Größenklassen kann analog zu Gleichung (2.1) mit der Funktion

$$\frac{dV(r)}{d\log r} = \frac{C_V}{\log \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(\log r - \log \bar{r}_V)^2}{2(\log \sigma_g)^2} \right\} \quad (2.3)$$

dargestellt werden. Hierbei ist  $\bar{r}_V$  der Radius des mittleren Partikelvolumens und  $C_V$  die Volumenkonzentration [ $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ ]. Der Zusammenhang zwischen Volumengrößenverteilung und Anzahlgrößenverteilung ist näherungsweise durch das Kugelvolumen gegeben:

$$\frac{dV}{dr} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{dN}{dr} \quad (2.4)$$

Der Zusammenhang zwischen Anzahlgrößenverteilung und Oberflächengrößenverteilung  $dA/dr$  ist durch die Kugeloberfläche gegeben:

$$\frac{dA}{dr} = 4\pi r^2 \frac{dN}{dr} \quad (2.5)$$

Der klimatische Einfluss von Aerosolen wird neben der Zusammensetzung in erster Linie durch ihre Oberflächen- und Volumengrößenverteilung bestimmt.

Durch trockene bzw. nasse Deposition werden atmosphärische Partikel (in Abhängigkeit ihrer Größe) aus der Luft entfernt und die Größenverteilung verschiebt sich. Trockene Deposition wird durch Kontakt mit Oberflächen bewirkt und ist effektiv für sehr kleine und sehr große Partikel (Sedimentation). Das Maximum des Größenspektrums verschiebt sich dadurch zu mittleren Partikeldurchmessern von 0.1 – 1  $\mu\text{m}$ . Die Partikel dieser Größe haben die größte Verweildauer in der Luft und

bilden gleichzeitig die streueffektivste Größenklasse für solare Strahlung [Seinfeld und Pandis 1998]. Als nasse Deposition wird das Auswaschen von Aerosolpartikeln durch Niederschlag oder auch durch Nebel an Oberflächen bezeichnet. Die Lebensdauer der Aerosole nimmt mit der Höhe aufgrund abnehmender Niederschlagswahrscheinlichkeit zu. Typische mittlere Lebensdauern in der Troposphäre liegen bei etwa einigen Tagen bis zwei Wochen in der Grenzschicht. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung werden hygroskopische und nichthygroskopische Aerosole unterschieden. Hygroskopische Aerosole verändern ihre Größe unter dem Einfluss sich ändernder relativer Luftfeuchte. Die optischen Eigenschaften werden einerseits durch das Wachstum, andererseits durch die Änderung der Streu- und Absorptionseigenschaften aufgrund des veränderten Wassergehaltes der Partikel beeinflusst.

### **2.3 Wachstumsverhalten von Partikeln**

Die Umgebungsfeuchte beeinflusst maßgeblich die mikrophysikalischen und damit die optischen Eigenschaften von atmosphärischen Partikeln und somit den direkten und den indirekten Aerosoleffekt [Winkler 1988]. Im Folgenden wird ein Überblick über das komplexe Wachstumsverhalten von Partikeln gegeben. In Abschnitt 2.3.1 wird zunächst das hygroskopische Wachstum löslicher Partikel beschrieben. Die thermodynamische Betrachtung löslicher Partikel, die eine vollständige wässrige Hülle besitzen, erfolgt in Abschnitt 2.3.2. Für die Auswertung der Messungen dieser Arbeit notwendige Parameter werden in Abschnitt 2.3.3 abgeleitet. Zur Ergänzung ist in Abschnitt 2.3.4 die theoretische Beschreibung des Wachstums von Partikeln im Falle einer unvollständigen Wasserhülle wiedergegeben.

#### ***2.3.1 Hygroskopisches Wachstum löslicher Partikel***

Die Eigenschaften trockener Partikel und Partikelgemische und die Adsorption einzelner Moleküle (z. B. Wasser oder Moleküle organischen Ursprungs) an Partikeloberflächen bis hin zur Bildung von Wolkentropfen wurden vielfach untersucht [Tang und Munkelwitz 1994; Brechtel und Kreidenweis 2000; Arsic 2004;

Stock et al. 2011]. Ein wichtiger Parameter ist der Wachstumsfaktor von Partikeln  $g(f)$ , der allgemein definiert wird als:

$$g(f) = \frac{r_f}{r_0}. \quad (2.6)$$

Er beschreibt den Anstieg des Partikelradius  $r_f$  ausgehend vom Partikelradius  $r_0 = r(f=0)$  als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit  $f$  (oft auch  $RH$  für engl.: relative humidity). Dabei wurde eine signifikante Abhängigkeit des Wachstumsfaktors vom trockenen Partikelradius festgestellt [Stock et al. 2011]. Die Abhängigkeit des Wachstumsfaktors von der relativen Feuchte kann durch Einführung des Parameters  $\gamma^*$  mit der Gleichung

$$g = (1 - f / 100)^{\gamma^*} \quad (2.7)$$

dargestellt werden [Kasten 1969; Hänel 1976; Weingartner et al. 2002; Bäumer et al. 2008]. Die Beschreibung des Partikelradius als Funktion der Wasseraufnahme pro Einheit des trockenen Partikels basiert auf der Annahme der Additivität der Volumina des trockenen Partikels  $V_T$  und des darauf kondensierten Wassers  $V_W$ ,

$$V = V_T + V_W. \quad (2.8)$$

Man erhält für das Verhältnis Partikelvolumen  $V$  zu Volumen des trockenen Partikels  $V_T$  die Beziehung

$$\frac{V}{V_T} = 1 + \frac{V_W}{V_T} = 1 + \frac{\rho_T}{\rho_W} \cdot \frac{m_W}{m_T}, \quad (2.9)$$

mit  $\rho_T$  sowie  $\rho_W$  der Dichte und  $m_T$  sowie  $m_W$  der Masse des trockenen Partikels bzw. der des Wassers. Der Äquivalentradius beschreibt den Radius einer Kugel, welche das gleiche Volumen wie unser betrachtetes Partikel hat. Der Äquivalentradius eines feuchten Partikels ist gegeben durch

$$r = \left( \frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.10)$$

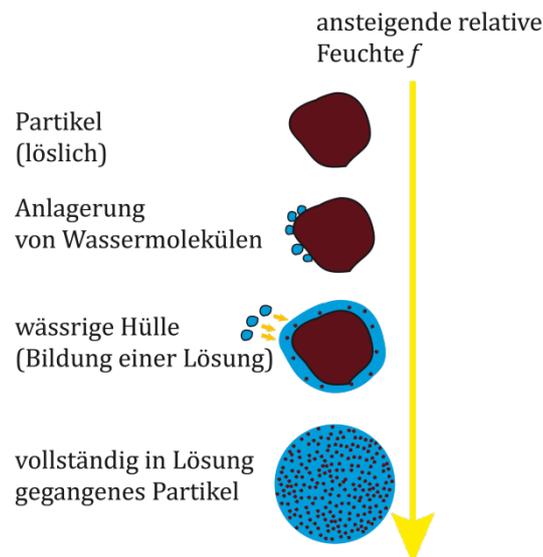
Damit erhält man

$$\frac{r}{r_T} = \left( 1 + \frac{\rho_T}{\rho_W} \cdot \frac{m_W}{m_T} \right)^{1/3} . \quad (2.11)$$

Analog können die Gleichungen für den Partikeldurchmesser formuliert werden.

Das hygroscopische Wachstum ergibt sich durch Anlagerung von Wasserdampf an der Oberfläche hydrophiler Aerosolpartikel bei steigender relativer Luftfeuchtigkeit. Dieser Vorgang ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Partikel. Ein wesentlicher Anteil der hygroscopischen Partikel der Atmosphäre ist anorganischen Ursprungs. Deren hygroscopische Eigenschaften sind ausführlich untersucht worden [Tang und Munkelwitz 1994; Brechtel und Kreidenweis 2000].

Partikel können aus löslichen und nichtlöslichen Anteilen bestehen. Schematisch ist das Wachstum löslicher Partikel in Grafik 2.3 dargestellt. Bei löslichen Salzpartikeln wird das Wachstum ausgehend vom trockenen Partikel (entspricht 0% relativer Luftfeuchtigkeit) betrachtet. Bei steigender relativer Luftfeuchtigkeit kondensieren zunächst einige Moleküle an die Oberfläche bis zur Bildung molekularer Schichten. Bei einer definierten relativen Luftfeuchte (dem Deliqueszenzpunkt, engl.: Deliquescence Relative Humidity, DRH) gehen die Salz-moleküle in Lösung bis zur Sättigung, was mit einem sprunghaften Anstieg der Partikelgröße verbunden ist. Als



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung des Wachstums eines trockenen löslichen Partikels (braun) bei steigender relativer Feuchte durch Kondensation von Wassermolekülen (blau), Bildung einer geschlossenen wässrigen Hülle bestehend aus mehreren Monolagen und vollständiger Lösung des Partikels.

Deliqueszenzpunkt bezeichnet man denjenigen Punkt bezüglich der relativen Luftfeuchtigkeit, bei dem partikelförmige Salze unter Wasseraufnahme aus der Umgebung spontan in Lösungströpfchen übergehen.

Für die Deliqueszenz des Aerosolpartikels bei einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit gilt, dass die freie Energie der kristallinen Form in feuchter Umgebungsatmosphäre und die freie Energie der wässrigen Phase äquivalent sind [Martin 2000]. Der Deliqueszenzpunkt ist abhängig von der Zusammensetzung des Salzteilchens und der Temperatur, aber auch von der Teilchengröße [Biskos et al. 2006]. Thermodynamische Modelle, die die Wasseraktivität  $a_w$  und die maximale Löslichkeit von Salzen in Wasser berücksichtigen, ermöglichen eine Berechnung des Deliqueszenzpunktes [Tang und Munkelwitz 1993]. Die Wasseraktivität  $a_w$  (siehe auch Gleichung 2.18) ist ein Maß für den Gehalt an ungebundenem Wasser in einem Partikel und kann damit maximal den Wert  $a_w = 1$  erreichen. Der Deliqueszenzpunkt von reinen Salzen liegt höher als der von Gemischen [Wexler und Seinfeld 1991; Wu et al. 2011]. In Tab. 2.1 sind die relativen Luftfeuchten für den Deliqueszenzpunkt für einige typische Aerosolkomponenten angegeben [Pilinis und Seinfeld 1987].

**Tabelle 2.1:** Deliqueszenzpunkt (DRH) für verschiedene Spezies bei 25°C [Pilinis und Seinfeld 1987].

Spezies	DRH [%]	Spezies	DRH [%]
NaCl	76	$(NH_4)_2SO_4$	80
$Na_2SO_4$	93	$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	69
NaHSO <sub>4</sub>	52	$(NH_4)HSO_4$	40
NaNO <sub>3</sub>	74	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	62

Oberhalb des Deliqueszenzpunktes wachsen die Partikel bei weiter zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit an und die Lösung wird wässriger [Green und Lane 1964]. Beim umgekehrten Prozess des langsamen Verdampfens von Wasser und kinetisch gehemmter Kristallisation der Partikel können diese auch unterhalb des DRH als wässrige Tröpfchen vorliegen [Harrison et al. 1990]. Der hygroscopische Wachstumsprozess löslicher Partikel folgt demnach einem Hysteresegesetz [Fenn et al. 1981; Pilinis et al. 1989].

Neben dem Wachstum der Partikel findet bei Tröpfchenbildung auch eine Änderung des Brechungsindex statt. Der komplexe Brechungsindex nähert sich zunehmend

dem Brechungsindex von Wasser [Chazette und Liousse 2001]. Es ändern sich damit die Streu- und Absorptionseigenschaften des Aerosols [Waggoner et al. 1981; Sloane 1983; Sloane 1984; Fenn und Oser 1965; Tang 1996]. Nach Trocknung und erneuter Befeuchtung wurde für Salzpartikel ein unterschiedlicher Wachstumsfaktor gefunden [Marcolli et al. 2004; Gysel et al. 2002].

### ***2.3.2 Partikelwachstum bei Feuchten oberhalb des Deliqueszenzpunktes***

Theoretisch beschrieben wird der Wachstumsprozess z.B. von Hänel [Hänel 1976]. Oberhalb des Deliqueszenzpunktes ist das Teilchen vollständig in Lösung gegangen. Im Gleichgewichtszustand ist das Verhältnis zwischen Dampfdruck über der Tropfenoberfläche und dem Sättigungsdampfdruck von Wasser  $p_W^\infty(T)$  über der ebenen Oberfläche als relative Luftfeuchtigkeit  $f(T)$  definiert [Orr et al. 1958]:

$$f(T) = \frac{p_T(r)}{p_W^\infty(T)}. \quad (2.12)$$

Anders formuliert bezeichnet die relative Feuchte das Verhältnis von der in einem Kubikmeter Luft tatsächlich enthaltene Wasserdampfmenge zur Sättigungsmenge – der bei einer bestimmten Temperatur in einem Kubikmeter Luft maximal möglichen Wasserdampfmenge.

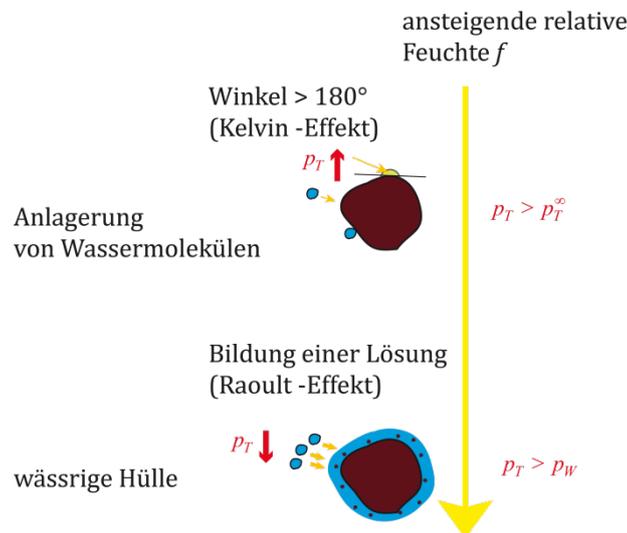
Der Gleichgewichtszustand eines solchen Tropfens gelöster Substanzen mit der ihm umgebenden Dampfphase wird mit der Köhlertheorie beschrieben [Köhler 1936; Pruppacher und Klett 1978]:

$$\frac{p_T(r)}{p_W^\infty(T)} = a_W K. \quad (2.13)$$

$K$  ist der Kelvin-Term,  $a_W$  die Wasseraktivität (oder Aktivität des Wassers in der Salzlösung). Der Kelvin-Term beschreibt die Erhöhung des Dampfdrucks über dem flüssigen Tropfen  $p_T(r)$  im Vergleich zur ebenen Oberfläche derselben Lösung  $p_T^\infty$  und wird formuliert als [Schenkel und Schaber 1995]:

$$K = \frac{p_T}{p_T^\infty} = \exp\left(\frac{2\sigma_L}{\rho_W r R_g T}\right). \quad (2.14)$$

Die Oberflächenspannung der Lösung wird mit  $\sigma_L$  bezeichnet.  $R_g$  ist die spezifische Gaskonstante von Wasserdampf ( $R_g = 462 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) und  $T$  ist die absolute Temperatur. Es ist zu sehen, dass eine Verkleinerung des Tropfendurchmessers eine Erhöhung des Dampfdrucks über der Tropfenoberfläche bewirkt, wie auch schematisch in Abbildung 2.4 skizziert. Unter Einbeziehung von Gleichung (2.14) und Berücksichtigung von



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der Dampfdruckerhöhung bei gekrümmten Oberflächen (Kelvineffekt) und der Dampfdruckerniedrigung durch dissoziierte Teilchen in der Lösung (Raoulteffekt).

$$V_W^L \approx V_W = \frac{M_W}{\rho_W} \quad (2.15)$$

und

$$R_g = \frac{R_0}{M_W} \quad (2.16)$$

erhält man

$$\frac{p_T}{p_T^\infty} = \exp\left(V_W^L \frac{2\sigma_L}{R_0 T r}\right). \quad (2.17)$$

$V_W^L$  ist das partielle molare Volumen des Wassers in der Mischung und  $R_0$  die allgemeine Gaskonstante. Generell sind  $V_W^L$  und  $\sigma_L$  Funktionen der Konzentration der Lösung. Für verdünnte wässrige Lösungen kann  $V_W^L$  näherungsweise durch das molare Volumen des Wassers  $V_W$  ersetzt werden (Gleichung (2.15)).  $M_W$  ist die molare Masse des Wassers ( $M_W = 18.01 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Für verdünnte Lösungen kann die Wasseraktivität durch den Raoult-Term ausgedrückt werden [Gysel et al. 2002]. Das Raoult'sches Gesetz besagt, dass Substanzen in Lösung den Dampfdruck verringern, siehe auch Abbildung 2.4. In dieser Abbildung wurde für die Schematisierung des Raoult-Effektes ( $p_T > p_W$ ) eine gekrümmte Partikeloberfläche herangezogen, es gilt allgemein für ebene Oberflächen  $p_T^\infty > p_W^\infty$ . Das Verhältnis des Wasserdampfdrucks über der ebenen Oberfläche  $p_W^\infty$  zum Dampfdruck einer Lösung  $p_T^\infty$  über der ebenen Oberfläche kann mit der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$a_W = \frac{p_T^\infty}{p_W^\infty} = \exp\left(-\frac{\varphi v n_T}{n_W}\right) = \exp\left(-\frac{\varphi v \rho_T V_T M_W}{\rho_W V_W M_T}\right) \quad (2.18)$$

oder äquivalent dazu

$$a_W = \frac{p_T^\infty}{p_W^\infty} = \left(1 + \frac{i n_T}{n_W}\right)^{-1}. \quad (2.19)$$

$M_T$  ist die molare Masse der Substanz im Tropfen,  $V_W$  das Volumen des Wassers im Tropfen und  $V_T$  das Volumen der Substanz. Die Zahl der während des Lösungsvorganges entstandenen Ionen ist  $\nu$ ,  $\varphi$  ist der osmotische Koeffizient und  $i$  der van't Hoff-Faktor [Hänel 1976]. Aus dem Raoult-Term, welcher in den Gleichungen (2.18) und (2.19) beschrieben ist, kann die folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$\frac{1}{a_W} = 1 + i \frac{n_T}{n_W} = \exp\left(\nu\varphi \frac{n_T}{n_W}\right). \quad (2.20)$$

Fügt man die Gleichungen (2.14) und (2.19) in (2.12) ein, ergibt sich [Gerber 1985]:

$$\frac{p_T}{p_W^\infty} = \exp\left(\frac{4\sigma_L M_W}{\rho_W R_0 T d}\right) \left(1 + \frac{i n_T}{n_W}\right)^{-1}. \quad (2.21)$$

Gleichung (2.21) gilt allerdings nur für reale Gasgemische mit einer relativen Feuchtigkeit nahe 100% [Schenkel und Schaber 1995]. Für Partikel mit großem Durchmesser kann angenommen werden, dass sich unter Vernachlässigung des Kelvineffekts (Krümmungseffektes) im Gleichgewicht zwischen Gas- und Aerosolphase die Wasseraktivität  $a_W$  gleich der relativen Feuchte  $f$  einstellt [Bassett und Seinfeld 1983]:

$$a_W = f. \quad (2.22)$$

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf eine Lösung einer Komponente. Erweitert man das auf eine Mischung löslicher und unlöslicher Komponenten, so erhält man die folgenden Gleichungen:

$$m_T = \sum_i m_{Ti} \quad (2.23)$$

und

$$n_T = \sum_i n_{Ti} = \sum_i \frac{m_{Ti}}{M_{Ti}}. \quad (2.24)$$

$M_{Ti}$ ,  $n_{Ti}$  und  $m_{Ti}$  verkörpern Molekulargewicht, Molanzahl und Masse der einzelnen Komponenten (im trockenen Stadium). Für einen Lösungstropfen verschiedener Komponenten erhält man für die Wasseraktivität:

$$a_W = \exp\left(-\frac{\bar{v} \bar{\varphi} \varepsilon \gamma_{korr} M_W}{\bar{M}_T} \cdot \frac{m_T}{m_W}\right), \quad (2.25)$$

wobei  $\bar{v}$  die mittlere molare Anzahl der Ionen und undissoziierten Moleküle der Salzlösung ist,  $\bar{\varphi}$  der beobachtete mittlere osmotische Koeffizient,  $\bar{M}_T$  das mittlere Molekulargewicht der Salzlösung und  $\gamma_{korr}$  ein Korrekturfaktor, der Adsorption von Ionen an die unlöslichen Teile des Partikels berücksichtigt [Hänel 1976].

Mit der Definition von  $\eta$  als exponentiellen Massevergrößerungskoeffizienten durch

$$\eta \equiv \frac{\bar{v} \bar{\varphi} \varepsilon \gamma_{korr} M_W}{\bar{M}_T} \quad (2.26)$$

folgt vereinfacht für die Wasseraktivität

$$a_W = \exp\left(-\eta \cdot \frac{m_T}{m_W}\right). \quad (2.27)$$

Hierbei ist der Massevergrößerungskoeffizient  $\eta$  eine Funktion der Ionenkonzentration und von Temperatur und Druck abhängig.

### ***2.3.3 Parameter zur Beschreibung hygroskopischer Eigenschaften***

Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Durchmesser des trockenen Partikels und Aktivierung von Wolkenkondensationskernen (CCN, engl.: cloud condensation nuclei) wird häufig ein Hygroskopizitätsparameter  $\kappa$  genutzt. Er ist definiert durch [Petters und Kreidenweis 2007]:

$$\frac{1}{a_W} = 1 + \kappa \frac{V_T}{V_W}. \quad (2.28)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (2.6) und (2.8) erhält man:

$$a_W = \frac{[g(f)]^3 - 1}{[g(f)]^3 - (1 - \kappa)}. \quad (2.29)$$

Der Wachstumsfaktor  $g(f)$  wurde in Gleichung (2.6) definiert. Somit erhält man einen Ausdruck, der den Zusammenhang von relativer Feuchte und Wachstumsfaktor angibt:

$$\frac{p_T}{p_W^\infty} = f = \exp\left(\frac{A}{d}\right) \frac{[g(f)]^3 - 1}{[g(f)]^3 - (1 - \kappa)}, \quad (2.30)$$

wobei

$$A = \left( \frac{4 \sigma_L M_W}{\rho_W R_0 T} \right) \quad (2.31)$$

ist. Gleichung (2.30) kann mit  $d = d_0 g(f)$  auch wie folgt formuliert werden:

$$f = \exp\left(\frac{A}{d_0 g(f)}\right) \frac{[g(f)]^3 - 1}{[g(f)]^3 - (1 - \kappa)}. \quad (2.32)$$

Werte für  $\kappa$  werden hier unter Annahme einer Oberflächenspannung der Lösung  $\sigma_L$  von  $0.072 \text{ J m}^{-2}$  (entspricht der von Wasser bei  $T = 298.15 \text{ K}$ ) bestimmt. Eingesetzt in Gleichung (2.31) erhält man  $A = 2.097 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ . Damit ergeben sich für verschiedene Durchmesser des Partikels  $d$  die in Tabelle 2.2 aufgelisteten Werte für den Faktor

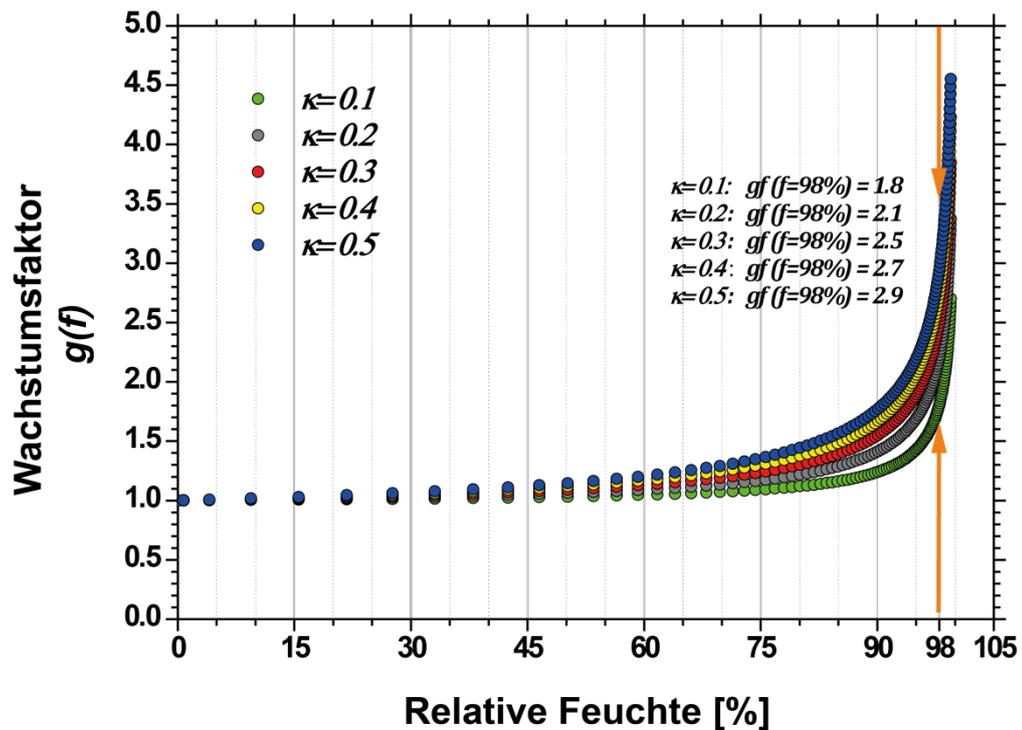
$$\exp\left(\frac{A}{d_0 g(f)}\right).$$

**Tabelle 2.2:** Mit den Gleichungen (2.30) und (2.31) berechnete Faktoren zur Bestimmung von feuchteabhängigen Wachstumsfaktoren.

$d = d_0 g(f)$	$\exp\left(\frac{A}{d_0 g(f)}\right)$
0.2 $\mu\text{m}$	1.0105
0.4 $\mu\text{m}$	1.0211
1.0 $\mu\text{m}$	1.0538

In Abbildung 2.5 sind typische Wachstumskurven  $g(f)$  unter Verwendung des Faktors von 1.0211 aus Tabelle 2.2 für mittlere Durchmesser von  $d = 0.4 \mu\text{m}$  für Aerosolgemische dargestellt. Die Berechnung der Kurven erfolgte mit Gleichung (2.32) für verschiedene Werte von  $\kappa$ . Für eine relative Feuchte von 98% (gekennzeichnet durch die orangenen Pfeile in der Abbildung) variieren in diesem Fall die Faktoren zwischen 1.8 ( $\kappa = 0.1$ ) und 2.9 ( $\kappa = 0.5$ ).

Für Salze wurde experimentell ein  $\kappa$  von 0.5 – 1.4 bestimmt. Für organische Spezies



**Abbildung 2.5:** Wachstumskurven für typische Aerosole. Dargestellt ist die Berechnung mit Gleichung (2.32) der feuchteabhängigen Partikeldurchmesser normiert mit dem Partikeldurchmesser bei  $f = 0\%$  für verschiedene  $\kappa$ .

wurde ein  $\kappa$  zwischen 0.01 für schwach hygroskopische Partikel und 0.5 für hygroskopische Partikel gefunden. Nichthygroskopische Komponenten haben ein  $\kappa$  von 0 ( $a_W = 1$ ). Atmosphärische Teilchen haben typische  $\kappa$ -Werte zwischen 0.1 und 0.9.

Untersuchungen haben ergeben, dass für hohe relative Feuchtigkeit (> 90%) die Konstanz von  $\kappa$  nicht angenommen werden kann. Für diesen Bereich sind andere Parametrisierungen notwendig [Wex et al. 2007, Dieckmann 2012]. Statt  $\kappa$  wird auch der Parameter  $\rho_{ion}$  zur Beschreibung des Wachstums hygroskopischer Partikel verwendet, der wie folgt abgeleitet wird. Ausgehend vom Raoultterm (Gleichung (2.18)), erhält man mit

$$V = \frac{\pi}{6} d^3 \quad (2.33)$$

und Gleichung (2.8) die Gleichung

$$a_W = \exp\left(-\frac{\varphi \nu \rho_T M_W}{M_T \rho_W} \frac{1}{g(f)^3 - 1}\right). \quad (2.34)$$

Da für die meisten Aerosolgemische weder  $\varphi$ ,  $\nu$ ,  $\rho_T$  noch  $M_T$  bekannt sind, definiert man einen Parameter  $\rho_{ion}$  der Form [Wex et al. 2007]:

$$\rho_{ion} = \left(\frac{\varphi \nu \rho_T}{M_T}\right). \quad (2.35)$$

Er ist ein Maß für die Anzahl der Ionen, die in Lösung gehen können im Verhältnis zum Volumen der trockenen Substanz. Angewendet auf Gleichung (2.34) erhält man nun

$$a_W = \exp\left(-\frac{\rho_{ion} M_W}{\rho_W} \frac{1}{g(f)^3 - 1}\right) \quad (2.36)$$

mit  $\rho_{ion}$  und  $a_W$  als einzigen unbekanntenen Variablen. Für große Partikel (gemeint sind solche mit  $d > 0.1 \mu\text{m}$ ) kann wie erwähnt  $a_W$  durch  $f$  ersetzt werden. Unter Einbeziehung des Kelvinterms erhält man die Abhängigkeit:

$$g(f) = \left( 1 - \frac{\rho_{ion} M_W}{\rho_W} \frac{1}{\ln a_W} \right)^{1/3} = \left( 1 - \frac{\rho_{ion} M_W}{\rho_W} \frac{d}{A \ln f} \right)^{1/3}. \quad (2.37)$$

Durch Messung von Wachstumskurven kann  $\rho_{ion}$  bestimmt werden. Es wurde bei solchen Messungen jedoch gefunden, dass der Parameter  $\rho_{ion}$  ebenfalls wie  $\kappa$  abhängig von der relativen Feuchte ist [Wex et al. 2007]. Für die Auswertung der Feuchteabhängigkeit der Messdaten der vorliegenden Arbeit wird dieser Parameter daher nicht angewendet.

Abschließend werden noch einige allgemeine Anmerkungen dargelegt, welche die Auswertung der Messungen im Rahmen dieser Arbeit betreffen. Das Wachstum natürlicher Aerosolpartikel, welche häufig aus einer Mischung löslicher und unlöslicher Partikel bestehen, mit anwachsender relativer Feuchte ist im Gegensatz zum charakteristischen Wachstum von reinen Salzpartikeln relativ stetig und kontinuierlich ohne Sprung im Durchmesser an einem kritischen Punkt (Deliqueszenzpunkt) [Winkler 1973]. Aus diesem Grund konnte in der Anwendung später für den gemessenen Feuchtebereich mit kontinuierlichem Verlauf des Partikelwachstums ein Wert für Kappa berechnet werden.

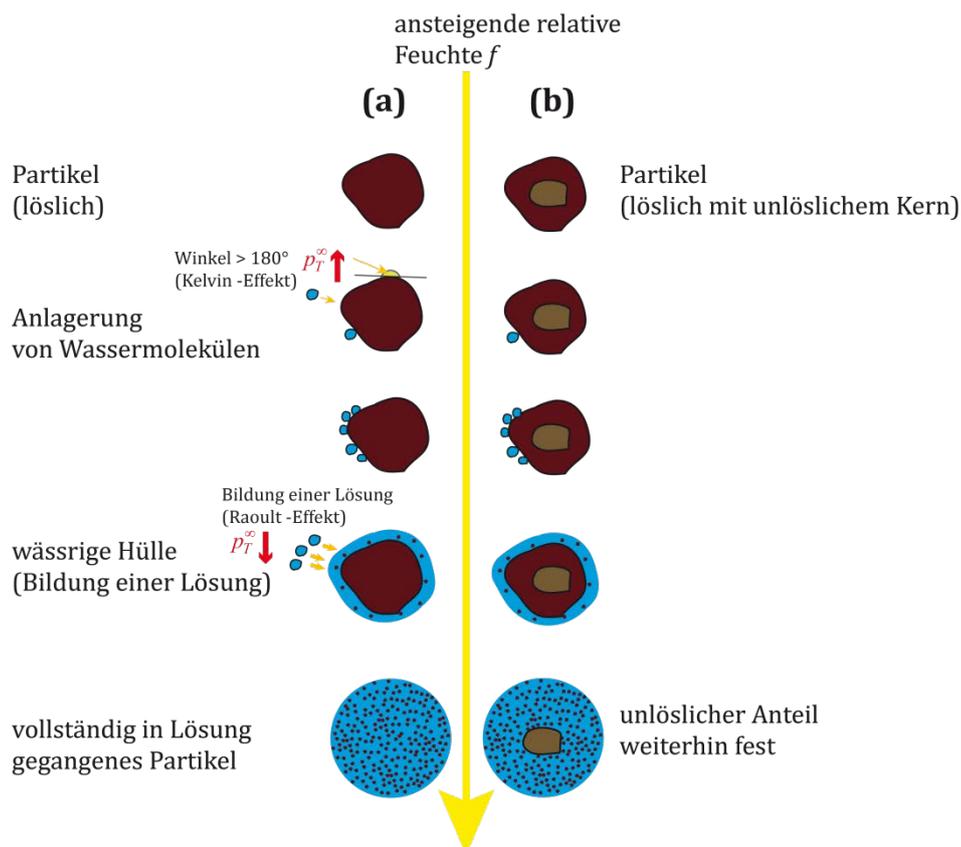
Kinetische Untersuchungen zeigen des Weiteren, dass die den Prozessen zugrunde liegenden Zeitskalen entscheidend von den meteorologischen Umgebungsbedingungen abhängen. Bei niedrigen Temperaturen, hoher Luftfeuchtigkeit sowie geringer Aerosolmassenkonzentration und größeren Partikeldurchmessern können die Zeitskalen über 30 h betragen, so dass das Aerosol den Gleichgewichtszustand nicht erreicht. Im Gegensatz dazu beträgt die Zeitskala unter heißen, trockenen Bedingungen nur einige Sekunden. Dieser Fakt trägt dazu bei, dass einige berechnete Wachstumskurven nicht parametrisierbar sind.

### ***2.3.4 Thermodynamisches Gleichgewicht im Fall einer unvollständigen Wasserhülle***

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich größtenteils auf hohe relative Luftfeuchtigkeit, bei welcher die Partikel in Lösung sind, also oberhalb des Deliqueszenzpunktes. Zur Vervollständigung der theoretischen Beschreibung wird in

diesem Abschnitt das Partikel betrachtet, welches nicht vollständig von einer wässrigen Hülle umgeben ist. Ausgehend vom trockenen Partikel (Abbildung 2.6) kondensieren bei steigender relativer Luftfeuchtigkeit Wassermoleküle auf die Partikeloberfläche, die bei weiterer Kondensation einen laminaren Film um die Partikeloberfläche bilden. Bei steigender Feuchte gehen die löslichen Anteile des Partikels, wie schon beschrieben, in Lösung (Abbildung 2.6 a). Die unlöslichen Anteile behalten ihre kristalline oder amorphe Struktur (Abbildung 2.6 b).

Wassermoleküle kondensieren durch Adsorptionseffekte, Kapillareffekte, Hydratation (Anlagerung von Wassermolekülen an gelöste Ionen) oder fraktionale Lösungen von löslichem Partikelmaterial sowie Wechselwirkung zwischen der Lösung und dem unlöslichen Material [Glasstone 1964] in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Form des trockenen Partikels [Orr et al. 1958; Hänel 1976]. Unter Umgebungsbedingungen bedeckt ein dünner Film von



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der Anlagerung von Wassermolekülen und des damit verbundenen Partikelwachstums bei steigender Umgebungsfeuchte für ein (a) lösliches Partikel und (b) ein Partikelgemisch aus löslichem und unlöslichem Anteil. Skizziert sind der Kelvin- und der Raoulteffekt.

Wassermolekülen die meisten Oberflächen [Arsic et al. 2004]. Diese Wasserfilme sind für chemische und physikalische Prozesse wichtig. In der Atmosphäre werden zum Beispiel chemische Reaktionen von an Salzpartikel adsorbiertem Wasser katalysiert [Allen et al. 1996; Davies und Cox 1998]. Es gibt einen Zusammenhang zwischen der Struktur der ersten Monolagen und der relativen Feuchte. Das Wasser hat eine begrenzte senkrechte und laterale Ordnung, die wiederum abhängig von der Trägersubstanz (dem Partikel) ist [Arsic et al. 2004]. Im Fall von NaCl-Partikeln bedeckt bei niedriger relativer Feuchte eine diffuse Wasser-Monolage die Oberfläche, die nur eine schwache laterale Ordnung – indiziert durch die NaCl-Oberfläche – aufweist [Arsic et al. 2004]. Ab etwa 45% relativer Feuchte erhöht sich die laterale Ordnung der ersten Monolage, bis hin zur Entwicklung einer bulk-ähnlichen Wasserschicht. Eine theoretische Beschreibung der Adsorption von Wasser erfolgt über Adsorptionsisothermen. Das einfachste Modell wurde von Langmuir entwickelt [Brunauer et al. 1940], welches jedoch nur die erste Monolage bis zur Sättigung dieser Schicht beschreibt. Laterale Wechselwirkung wird ignoriert und Multilagen-Adsorption wird ausgeschlossen. Dieses Modell ist daher für die Beschreibung des Wachstums von atmosphärischen Partikeln nicht ausreichend geeignet [Foster und Ewing 2000]. Im Modell der Adsorption muss sowohl die laterale Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen als auch die Bildung von Gitterstrukturen und isolierten Phasen berücksichtigt werden. Multischicht-Wechselwirkung wird im Modell von Brunauer, Emmett und Teller [Brunauer et al. 1938] zugelassen. Aber auch in diesem Modell werden laterale Wechselwirkungen der H<sub>2</sub>O-Moleküle ausgeschlossen, die jedoch von hoher Wichtigkeit sind [Foster und Ewing 2000]. Monte-Carlo-Simulationen [Engkvist und Stone 2000] vertiefen das Verständnis der molekularen Strukturen von gemessenen Adsorptionsisothermen [Foster und Ewing 2000]. Schematisch ist die Adsorption von Wasser für das Beispiel NaCl in Abb. 2.7 dargestellt. Die Anlagerung von Molekülen erfolgt zunächst linear, dann inselartig mit leicht konkavem Querschnitt (Hydrogenbindung). Bei höherem Bedeckungsgrad (oder Belegungsgrad)  $\mathcal{E}$  gehen Ionen teilweise in Lösung.  $\mathcal{E}$  wird definiert als Quotient aus Zahl der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle  $N_{ads}$  zur Zahl der Moleküle  $N_{ges}$ , die maximal in einer dicht gepackten monomolekularen Schicht adsorbiert werden können. Wie in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt ist die Wasserhülle bei

einem Bedeckungsgrad von 1 aufgrund der Inselbildungen nicht vollständig geschlossen [Foster und Ewing 2000].

Es wird eine Schwellwert-Wasser-Aktivität  $a_{WS}$  definiert, bei der gerade die vollständige Wasserhülle ausgebildet wird (im Beispiel aus Abbildung 2.7 wäre das bei  $1.5 < \mathcal{E} < 3$ ). Unterhalb dieses Schwellwerts ist die Hülle unvollständig. Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.8) gilt bei Erreichen des Schwellwerts:

$$\frac{V(a_{WS})}{V_T} = 1 + \varpi \quad (2.38)$$

oder

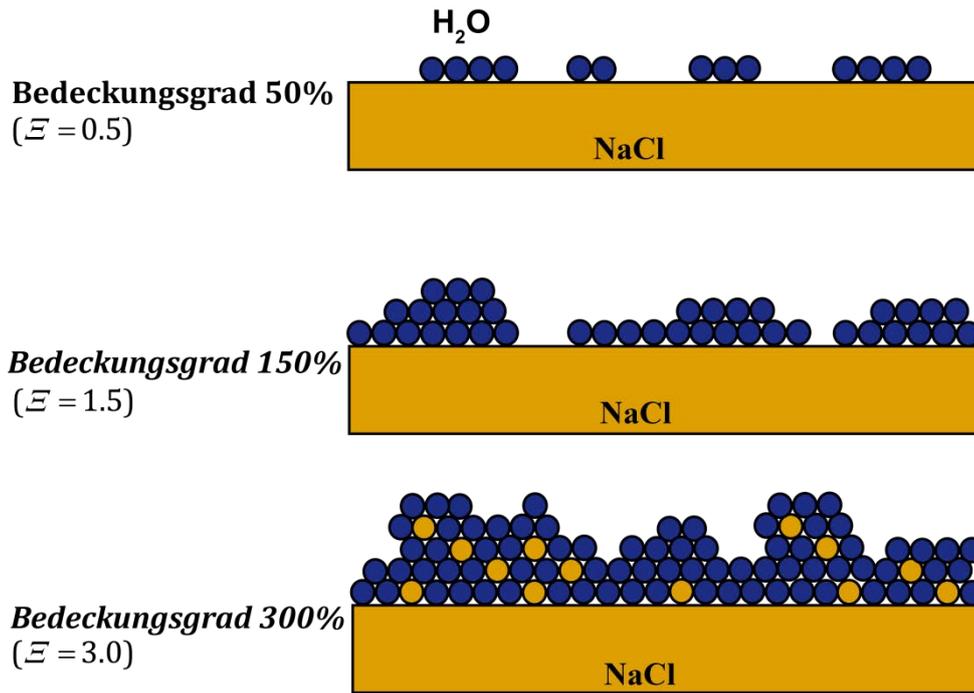
$$\frac{m_W(a_{WS})}{m_T} = \varpi \frac{\rho_W}{\rho_T}. \quad (2.39)$$

Die Variable  $\varpi$  ist ein Maß für die Volumenzunahme des Partikels. Für praktische Anwendungen wurde  $\varpi = 1$  als gute Abschätzung gefunden [Orr et al. 1958], was bedeutet, dass bis zur Ausbildung der vollständigen Wasserhülle eine Volumenänderung um Faktor 2 erfolgt.

Adsorption, Kapillarkondensation oder Kondensation in Poren können demnach gut mit der sogenannten Adsorptionsisotherme beschrieben werden [Brunauer et al. 1938], die im Gegensatz zur Langmuir-Betrachtung (einlagig) auch mehrlagige Adsorptionsschichten einschließt. Die Wasseraufnahme pro Masseinheit der trockenen Masse wird ausgedrückt durch

$$\frac{m_W}{m_0} = \mu \frac{f}{(1-f)}. \quad (2.40)$$

Der lineare Massezuwachskoeffizient  $\mu$  ist ein empirischer Koeffizient, welcher die Wasserdampfkondensation an die Partikeloberfläche charakterisiert. Es kann davon ausgegangen werden, dass die umgebende relative Feuchte unbeeinflusst von der Wasseraufnahme der Partikel ist [Bassett und Seinfeld 1983]. Der Koeffizient kann somit für den gesamten Bereich der Wasseraktivierung definiert werden, wenn Gleichung (2.13) berücksichtigt wird. Für niedrige relative Feuchten und reale Aerosolpartikel folgt aus Gleichung (2.22):



**Abbildung 2.7:** Modell der Wasseradsorption (blau) auf NaCl (orange)(nach Foster und Ewing [2000]).

$$\frac{m_W}{m_0} = \mu \frac{a_W}{(1 - a_W)} . \quad (2.41)$$

Anschließend muss noch die Korrektur für die Krümmung der Oberfläche am Schwellpunkt betrachtet werden, die beim Übergang von einem Regime ins andere theoretisch zu einem Sprung in der relativen Feuchte führen würde. Dazu wird ein Übergangsregime

$$\Delta a_W = a_W - \frac{a_W}{\delta(a_W)} \quad (2.42)$$

mit dem Korrekturfaktor  $\delta(a_W)$  definiert.

## 2.4 Optische Eigenschaften der Partikel

In diesem Abschnitt werden die optischen Eigenschaften von Partikeln beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden. Es wird die Änderung von mikrophysikalischen Eigenschaften mit der Änderung der optischen Eigenschaften verknüpft. Nach einer allgemeinen Einführung zur Extinktion in Abschnitt 2.4.1 wird in Abschnitt 2.4.2 der Ångström-Exponent eingeführt, der für die Auswertung der Extinktionsmessungen benötigt wird. Schließlich werden in Abschnitt 2.4.3 die für die Auswertung der optischen Messung wichtigen Parametergleichungen angegeben, auf deren Grundlage eine Parametrisierung für den Messstandort erarbeitet werden soll. In Abschnitt 2.4.4 folgen Modellrechnungen von spektralen Extinktionskoeffizienten, die auf feuchtekorrigierten Größenverteilungen von Partikeln basieren. Die Ableitung des Zusammenhangs zwischen Größenverteilung und Extinktionskoeffizient und die Bestimmung der mikrophysikalischen Größen der Aerosole aus den optischen Messgrößen erfolgt in Abschnitt 2.4.5.

### 2.4.1 Partikel-Extinktionskoeffizient

Die Extinktion (lat.: Extinctio – Auslöschung) bezeichnet die Abschwächung der Intensität von Wellen, insbesondere von elektromagnetischer Strahlung, der Strahlungsintensität  $I_0$  und der Wellenlänge  $\lambda$  beim Durchgang durch Materie und wird durch das Lambert-Beer-Gesetz

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp[-b_{ges}(\lambda) L] \quad (2.43)$$

beschrieben.  $I$  ist die Intensität der Strahlung nach der im Medium zurückgelegten Distanz  $L$ . Der Extinktion liegen die physikalischen Prozesse Streuung und Absorption zugrunde. Bei der Absorption wird durch Wechselwirkung mit der Materie ein Teil der einfallenden Energie in eine andere Energieform umgewandelt. Bei der elastischen Streuung ändert sich lediglich die Ausbreitungsrichtung (Tyndall-Effekt), bei der inelastischen Streuung ist die Ablenkung zusätzlich mit einer Energieänderung der gestreuten Photonen verknüpft. Der Extinktionskoeffizient

$b_{ges}(\lambda)$  charakterisiert dabei die Stärke der Wechselwirkung der Strahlung mit dem Medium. Er ist eine von der Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden Strahlung abhängige Stoffkonstante. Der Extinktionskoeffizient  $b_{ges}(\lambda)$  der Atmosphäre setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen:

$$b_{ges}(\lambda) = b_R(\lambda) + b_{p,abs}(\lambda) + b_{p,s}(\lambda) + \sum_i b_{abs,i}(\lambda). \quad (2.44)$$

Hierbei beschreibt  $b_R$  die Rayleighstreuung an Teilchen mit einem Durchmesser der klein gegenüber der Wellenlänge ist ( $d \ll \lambda$ ). Der Term  $\sum_i b_{abs,i}(\lambda)$  kennzeichnet den Beitrag der Absorption durch  $i$  verschiedene Spurengase in der Atmosphäre zur Gesamtextinktion. Gasabsorptionsbanden sind spezifisch für jedes Gas. Der Extinktionskoeffizient der Partikel setzt sich aus Partikelabsorptionskoeffizient  $b_{p,abs}(\lambda)$  und Partikelstreuoeffizient  $b_{p,s}(\lambda)$  zusammen und wird im Weiteren mit der Variable  $b_{ext}(\lambda)$  zusammengefasst:

$$b_{ext}(\lambda) = b_{p,abs}(\lambda) + b_{p,s}(\lambda). \quad (2.45)$$

Der Extinktionskoeffizient ist von der Größenverteilung und dem komplexen Brechungsindex (bzw. der komplexen dielektrischen Funktion) der Partikel abhängig. Die Wechselwirkung atmosphärischer Partikel mit elektromagnetischer Strahlung wird klassisch mit der Mie-Theorie beschrieben [Mie 1908]. Basierend auf den Maxwell-Gleichungen behandelt die Mie-Theorie Streuung von elektromagnetischer Strahlung beliebiger Wellenlänge an einer Kugel mit variablem Radius  $r$  und komplexem Brechungsindex  $m$ . Der Brechungsindex  $m$  setzt sich aus einem Realteil  $m_R$  und einem Imaginärteil  $m_I$  zusammen. Der Realteil beschreibt die streuende, der Imaginärteil die absorbierende Wirkung des Partikels. Exakt lösbar ist das Streuproblem für sphärische, homogene, isotrope und nichtmagnetische Partikel [Bohren und Huffman 1983]. Die Mie-Theorie wird in erster Näherung auch für nichtsphärische Partikel angewendet, wenn der Radius der Partikel im Bereich der Wellenlänge der wechselwirkenden Strahlung liegt. Das atmosphärische Aerosol kann meist gut mit der Mie-Theorie beschrieben werden, insbesondere, wenn der Wert der relativen Feuchtigkeit oberhalb des Deliqueszenzpunktes liegt und die

hydrophilen Anteile des Partikels in Lösung gegangen sind. Für Mineralstaubaerosol mit einer nichtsphärischen Form im trockenen Zustand bringt die Mie-Theorie jedoch erhebliche Abweichungen bei der Berechnung des Streukoeffizienten [Gasteiger et al. 2011]. Eingeführt wird ein Größenparameter  $x$ ,

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda}, \quad (2.46)$$

der ein Maß für das Verhältnis zwischen Umfang des Partikels  $2\pi r$  mit Radius  $r$  zur optischen Wellenlänge  $\lambda$  ist. Größenparameter  $x$  und Brechungsindex  $m$  sind Eigenschaften der Lichtwelle und des Partikels, welche die räumliche Verteilung des gestreuten Lichtes bestimmen.

Atmosphärisches Aerosol besteht aus einer Vielzahl von Partikeln unterschiedlicher Größen, wobei Extinktionskoeffizienten sensitiv auf die Größe der streuenden Partikel reagieren. Besonders effektiv ist die Streuung, wenn der Größenparameter den Wert  $x \sim 1$  annimmt, der Umfang der Streuteilchen demnach im Größenbereich der elektromagnetischen Wellenlänge liegt. Die Extinktionseffizienz  $Q_{ext}$  beschreibt das Verhältnis von Extinktionswirkungsquerschnitt  $\sigma_{ext}$  zu geometrischem Querschnitt  $A_g$ :

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{A_g}. \quad (2.47)$$

Die Extinktionseffizienz ist die Summe aus Absorptionseffizienz und Streueffizienz.

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_s. \quad (2.48)$$

Die Extinktionseffizienz ist ein auf den Partikelquerschnitt normierter Extinktionsquerschnitt und eine Funktion des komplexen Brechungsindex und des dimensionslosen Größenparameters  $x$ . Für die Berechnung der Extinktionseffizienz wird folgende Gleichungen angewendet [Bohren und Huffman 1983]:

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n). \quad (2.49)$$

Die in dieser Gleichung auftretenden Koeffizienten des gestreuten Feldes  $a_n$  und  $b_n$  sind komplexe Funktionen vom Größenparameter  $x$  und dem relativen Brechungsindex (Brechungsindex von Partikel zu Medium) [van de Hulst 1957; Bohren und Huffman 1983; Hill und Brenner 1988]. Sie ergeben sich aus Reihenentwicklungen des gestreuten Feldes aus der Randbedingung des stetigen Überganges der Tangentialkomponenten von E- und H-Feld. Der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient ist über folgende Gleichung mit der Extinktionseffizienz und der differentiellen Volumengrößenverteilung  $dV/d \ln r$  (Gl. 2.3) verknüpft [Bohren und Huffman 1983; Qing et al. 1989]:

$$b_{ext}(\lambda) = \frac{3}{4} \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{1}{r} Q_{ext}(r, m, \lambda) \frac{dV(r)}{d \ln r} d \ln r. \quad (2.50)$$

Der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient  $b_{ext}(\lambda)$  ist diejenige Größe, die aus den Extinktionsmessungen in dieser Arbeit abgeleitet wird.

Für  $x \ll 1$ , z.B. für Moleküle (zweiatomige Moleküle liegen im Größenbereich von 1 Å) bei Wellenlängen im Spektralbereich von 200 – 1000 nm, kann das streuende Teilchen als einzelner Dipol betrachtet werden, der durch die einfallende elektromagnetische Welle zu Dipolschwingungen angeregt wird. Es handelt sich um den Bereich der sogenannten Rayleigh-Streuung, welcher durch die Energieflussdichte im Fernfeld eines Hertz'schen Dipols beschrieben wird. Der Rayleighstreuquerschnitt besitzt eine  $\lambda^{-4}$ -Abhängigkeit und kann berechnet werden mit [Ahern et al. 1991; Buchholtz 1995]:

$$\sigma_R = \frac{24 \pi^3 (m(\lambda)^2 - 1)^2}{\lambda^4 N_L^2 (m(\lambda)^2 + 2)^2} F_{Luft}. \quad (2.51)$$

Hierbei ist  $m$  der Brechungsindex von Luft und  $N_L$  die Dichte der Luft, d.h. die Anzahl der Moleküle pro  $m^3$  unter Standardbedingungen ( $N_L = 2.546899 \cdot 10^{21} m^{-3}$ ,  $p_0 = 1013.25$  hPa,  $T_0 = 288.15$  K).  $F_{Luft}$  ist der Depolarisationsfaktor oder auch King-Faktor, der von der Mischung der Gase abhängig ist [Buchholtz 1995; Bodhaine et al. 1999],

$$F_{Luft} = \frac{(6 + 3\delta)}{(6 - 7\delta)}. \quad (2.52)$$

Ein Maß für die Anisotropie der Moleküle ist die Depolarisation  $\delta$ . Der Rayleighstreuoeffizient ergibt sich schließlich aus:

$$b_R(\lambda) = N_L \sigma_R. \quad (2.53)$$

Die Umrechnung auf aktuelle atmosphärische Bedingungen ( $p, T$ ) erfolgt mit

$$b_R(\lambda)_{korr} = b_R(\lambda) \frac{T_0}{T} \cdot \frac{p}{p_0}. \quad (2.54)$$

### **2.4.2 Aerosoleigenschaften und spektraler Extinktionskoeffizient**

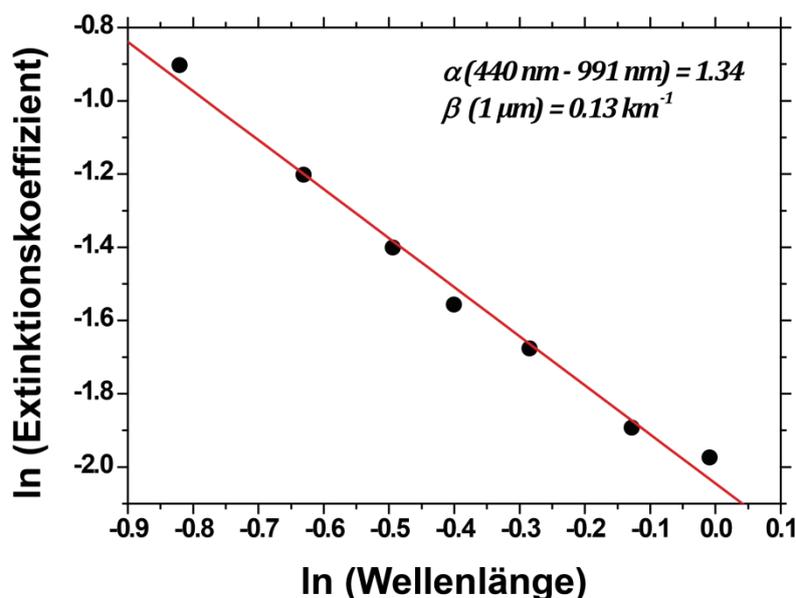
Die spektrale Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten wird im Allgemeinen mit Hilfe des Ångström-Exponenten beschrieben. Für die Beziehung des Extinktionskoeffizienten bei zwei Wellenlängen gilt [Ångström 1929, Ångström 1964]:

$$b_{ext}(\lambda) = b_{ext}(1\mu\text{m}) \lambda^{-\alpha} \quad (2.55)$$

mit dem Ångström-Exponenten  $\alpha$  und dem Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda = 1\mu\text{m}$  (auch als Trübung  $\beta$  bezeichnet). Der Ångström-Exponent  $\alpha$  zwischen zwei Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  ist definiert durch

$$\alpha = - \frac{\ln \left( \frac{b_{ext}(\lambda_1)}{b_{ext}(\lambda_2)} \right)}{\ln \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)}. \quad (2.56)$$

Der Exponent  $\alpha$  ist damit der negative Anstieg der spektralen Extinktionskurve auf einer doppelt-logarithmischen Skala. In Abbildung 2.8 sind gemessene Extinktionskoeffizienten im Spektralbereich 440 – 991 nm dargestellt. Der Ångström-Exponent  $\alpha$  (440 – 991 nm) für dieses Beispiel beträgt 1.34. Die Trübung  $\beta$  bei 1  $\mu\text{m}$  beträgt hier 0.13  $\text{km}^{-1}$ . Es ist bekannt, dass der Ångström-Exponent aufgrund der Anwesenheit eines Feinpartikel-Modes ( $r < 500 \text{ nm}$ ) und eines Grobpartikel-Modes ( $r > 500 \text{ nm}$ ) oft ein nicht-lineares Verhalten (bezogen auf die log-log-Darstellung) in einem breiten Spektralbereich zeigt. Deswegen werden einerseits Ångström-Exponenten für verschiedene Spektralbereiche angegeben (kurzwellig, langwellig). Andererseits gibt es die Möglichkeit der Auswertung der Krümmung der Kurve auf der doppelt-logarithmischen Skala [O'Neill und Royer 1993; O'Neill et al. 2001], was jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Anwendung fand, da der Vergleich mit anderen Fernmessverfahren nicht auf dieser Basis geführt wurde.



**Abbildung 2.8:** Berechnung des Ångström-Exponenten  $\alpha$  aus spektralen Extinktionskoeffizienten und dem Extinktionskoeffizienten bei 1  $\mu\text{m}$  (Trübung  $\beta$ ).

### 2.4.3 Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der relativen Feuchte

Die Änderung der optischen Eigenschaften der atmosphärischen Partikel ist eng an die Änderung der relativen Luftfeuchtigkeit gekoppelt [Hänel 1981]. Extinktionskoeffizienten können demnach als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit dargestellt werden. Im einfachsten Fall wird das Verhältnis  $b_{f_1, f_0}^*(\lambda)$  des Extinktionskoeffizienten (oder auch Streukoeffizienten) bei einer Feuchte oberhalb des Deliqueszenzpunktes  $b_{ext}(f_1, \lambda)$  zu dem Extinktionskoeffizienten trockener Partikel  $b_{ext}(f_0, \lambda)$  berechnet, wobei der trockene Extinktions- (oder auch Streu-) koeffizient meist für eine relative Feuchte von 20% – 40% bestimmt wird:

$$b_{f_1, f_0}^*(\lambda) = \frac{b_{ext}(f_1, \lambda)}{b_{ext}(f_0, \lambda)}. \quad (2.57)$$

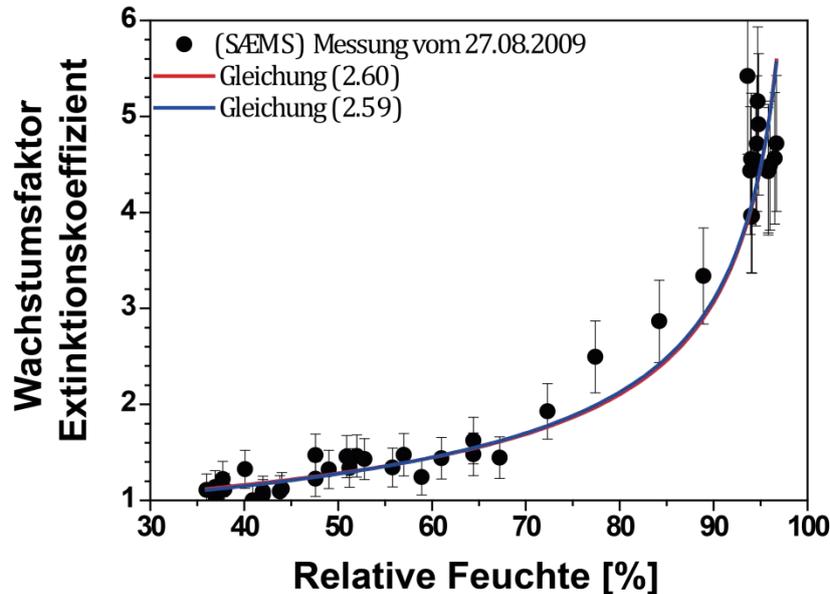
Verschiedene Literaturquellen geben für dieses Verhältnis  $b_{f_1, f_0}^*(\lambda)$ , welches als Wachstumsfaktor des Extinktions- (oder Streu-) koeffizienten bezeichnet wird, die in Tabelle 2.3 aufgelisteten Werte an. Sie beziehen sich auf unterschiedliche Intervalle der relativen Feuchte und wurden in unterschiedlichen Quellregionen gemessen. Die niedrigsten Werte wurden für Partikel aus Biomasseverbrennungen gemessen (Minimum 1.1), die höchsten für Seesalz (3.24) und einen ländlichen Aerosoltyp (Maximum 3.3).

**Tabelle 2.3:** Verschiedene in der Literatur angegebene Wachstumsfaktoren des Extinktions- (Streu-) koeffizienten  $b_{f_1, f_0}^*(\lambda)$ .

Region	Aerosol	Quelle	$\frac{f_1 [\%]}{f_0 [\%]}$	$b_{f_1, f_0}^*(\lambda)$
Brasilien	Biomasse- Verbrennungsaerosol	Kotchenruther und Hobbs 1998	80/30	1.01– 1.51
USA (Ostküste)	Städtisch/industriell	Kotchenruther et al. 1999	80/30	1.81–2.3
Portugal	anthropogen	Carrico et al. 2000	82/27	1.46
Afrika (Süden)	Biomasse- Verbrennungsaerosol	Magi und Hobbs 2003	80/30	1.42– 2.07
Indien (subkontinental)	Verbrennungsaerosol aus Landwirtschaft oder Staub	Sheridan et al. 2002	85/40	1.58
Gosan, Korea	Staub Verschmutzung (China) Verschmutzung (China) Biomasse- Verbrennungsaerosol	Kim et al. 2006	85/20	2.00 2.75 1.91 1.6
Jungfrauojoch, Schweiz	ländlich	Fierz- Schmidhauser et al. 2010	85/20	1.2 –3.3
Ny-Alesund, Norwegen	Seesalz	Zieger et al. 2010	85/20	3.24
Ispra, Italien	ländlich	Adam et al. 2011	90/0	2.1

Bei mehreren Messpunkten können die von der Luftfeuchtigkeit abhängigen Extinktionskoeffizienten in Bezug zu einem Extinktionskoeffizienten für trockene Partikel gesetzt werden. Eine solche Darstellung wird auch als Humidogramm bezeichnet. Ein Beispiel einer Messung (SÆMS) dazu ist in Abbildung 2.9 gezeigt (hier im Beispiel für  $f_0 \approx 41\%$ ). Dargestellt ist der Wachstumsfaktor des Extinktionskoeffizienten  $b_f^*$  als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit:

$$b_f^*(\lambda) = \frac{b_{ext}(f, \lambda)}{b_{ext}(f_0 \approx 41\%, \lambda)}. \quad (2.58)$$



**Abbildung 2.9:** Typisches Humidogramm mit Fehlerbalken (schwarz). Es zeigt das Verhältnis der Extinktion bei Messungen unter Umgebungsbedingungen zur Extinktion bei einer vorgegebenen Feuchte (hier  $\approx 41\%$ ). Die rote Kurve zeigt die Anpassung der Messwerte mit Gleichung (2.60), die blaue die Anpassung mit Gleichung (2.59).

Allgemein kann die Abhängigkeit des Wachstumsfaktors des Extinktionskoeffizienten von der relativen Feuchte mit der folgenden Gleichung beschrieben werden [Hänel 1976; Gasso et al. 2000; Randriamiarisoa et al. 2006]:

$$b_f^*(\lambda) = \frac{\left( \frac{1 - \frac{f}{100}}{1 - \frac{f_0}{100}} \right)^{-\gamma_f(\lambda)}}{\left( \frac{1 - \frac{f_0}{100}}{1 - \frac{f}{100}} \right)^{-\gamma_f(\lambda)}} \quad (2.59)$$

Der Parameter  $\gamma_f(\lambda)$  beschreibt den Anstieg der Kurve auf einer doppelt-logarithmischen Skala. Im gezeigten Beispiel (Abb. 2.9, blaue Kurve) beträgt  $\gamma_f(\lambda) = 0.511$ .

Eine modifizierte Darstellung der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der relativen Feuchtigkeit für Gleichgewichtszustände mit Gleichung (2.59) ist bei Hänel aufgeführt [Hänel 1976; Hänel 1981; Hänel 1984]:

$$\frac{b_{\text{ext}}(f, \lambda)}{b_{\text{ext}}(f_0 = 0\%)} = \begin{cases} \left(1 - \frac{f}{100}\right)^{-\gamma} & 0\% \leq f \leq 70\% \\ c_1 \left(1 - \frac{f}{100}\right)^{-c_2} & 70\% \leq f \leq 99.9\% \end{cases} \quad (2.60)$$

Für ein typisches urbanes Aerosolgemisch sowie Hintergrundaerosol gilt nach Hänel [1984] für die Variablen  $c_1$ ,  $c_2$  und  $\gamma$ :

$$\gamma = c_2 - \frac{\ln c_1}{\ln 0.3}, \quad (2.61)$$

mit  $c_{1,\text{urban}} = 0.7008$ ,  $c_{2,\text{urban}} = 0.7317 \rightarrow \gamma_{\text{urban}} = 0.4364$  für 550 nm. Für das Beispiel in Abbildung 2.9 ergibt die Anpassung mit Gleichung (2.60) (rote Kurve) und Berechnung von  $\gamma$  aus den Parametern  $c_1$  und  $c_2$  mit Gleichung (2.61) den Wert  $\gamma = 0.502$ . Die Beziehung (2.59) wurde beispielsweise genutzt, um Extinktionskoeffizienten aus Transmissiometermessungen in Extinktionskoeffizienten für das trockene Aerosol umzurechnen [Stettler und von Hoynigen-Huene 1996; Uhlig et al. 1994]. Im Rahmen dieser Arbeit soll für den Messstandort Leipzig eine Parametrisierung unter Verwendung der Gleichungen (2.60) und (2.61) erarbeitet werden.

In Kapitel 2.3 wurde der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf Partikelgröße und Brechungsindex beschrieben, indem ein Gleichgewichtszustand vorausgesetzt wurde. Allerdings kann sich bei schnellen Änderungen der relativen Feuchtigkeit ein solcher Gleichgewichtszustand nicht immer ausbilden [Hänel 1984]. Resultierend daraus sind die tatsächlichen Partikeldurchmesser oft kleiner als die theoretisch bestimmten. Dies kann bei der Auswertung der feuchteabhängigen Extinktionskoeffizienten zu Abweichungen führen.

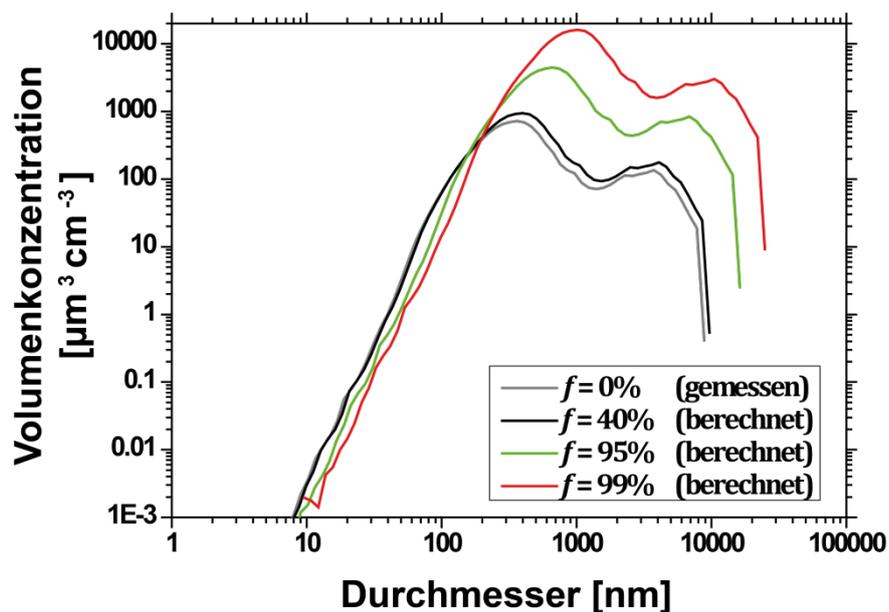
#### **2.4.4 Einfluss der Feuchte auf den spektralen Partikelextinktionskoeffizienten**

Partikelgrößenverteilungen ändern ihre Form mit ansteigender relativer Feuchtigkeit ähnlich der in Abbildung 2.5 gezeigten Wachstumskurve. Unter Verwendung der

OPAC-Datenbank (*Optical Properties of Aerosols and Clouds* [Hess et al. 1998]) werden in diesem Abschnitt für Partikelgrößenverteilungen unter Einfluss der relativen Feuchtigkeit die optischen Eigenschaften berechnet, um den Einfluss des hygroskopischen Wachstums an konkreten Beispielen zu illustrieren.

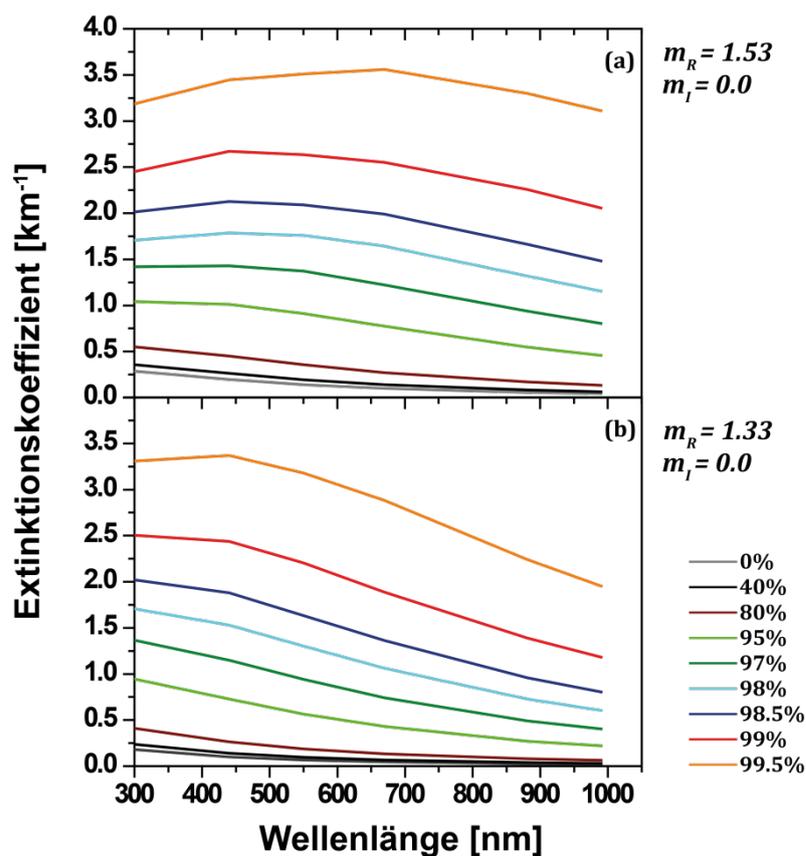
Abbildung 2.10 zeigt ein Beispiel einer am 16.09.2009 am TROPOS Leipzig in situ gemessenen Volumengrößenverteilung (graue Kurve). Bei Anwendung der Wachstumskurve (Abbildung 2.5 für  $\kappa = 0.3$ ) wurde ein homogenes Wachstum aller Partikel angenommen und daraus die entsprechenden Volumengrößenverteilungen für zunächst drei vorgegebene unterschiedliche relative Feuchten bestimmt. Erwartungsgemäß ist bei niedriger relativer Feuchte (40%) wenig Änderung zu verzeichnen (schwarze Kurve). Für hohe relative Feuchtigkeit verschiebt sich die berechnete Volumengrößenverteilung hin zu größeren Radien, wie in der Abbildung 2.10 zu sehen (grüne und rote Kurve) und das Gesamtvolumen der streuenden Teilchen nimmt um mehr als zwei Größenordnungen zu.

Für verschiedene Größenverteilungen wurden nun die spektralen Extinktionskoeffizienten berechnet, wie in Abbildung 2.11 für die Realteile des

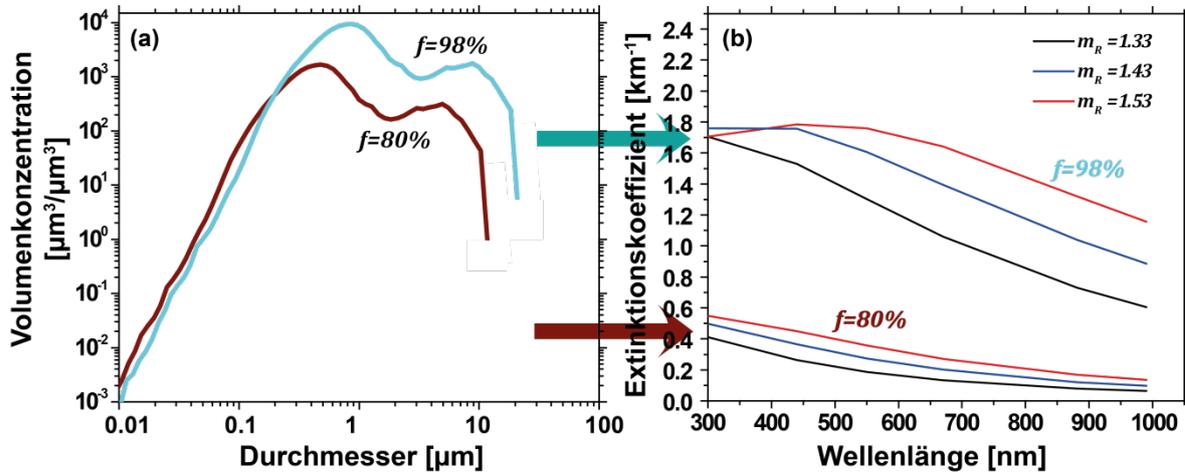


**Abbildung 2.10:** In situ gemessene Volumengrößenverteilung vom 16.09.2009 (graue Kurve) unter angenommenen trockenen Bedingungen und berechnete Volumengrößenverteilungen unter Annahme verschiedener relativer Feuchten auf Basis der Wachstumskurve in Abbildung 2.5.

Brechungsindexen 1.53 (Abb. 2.11 a) und 1.33 (Abb. 2.11 b) gezeigt. Bei trockenen Partikelgrößenverteilungen zeigt sich jeweils der typische Verlauf mit kleineren Extinktionskoeffizienten bei größerer Wellenlänge. Bis zu einer relativen Feuchte von 90% bleibt der spektrale Gang praktisch erhalten. Bei hoher relativer Feuchte ( $\geq 95\%$ ) ändert sich der spektrale Gang signifikant. Der Extinktionskoeffizient zeigt dann innerhalb des Spektrums ein Maximum, welches sich zu größeren Wellenlängen verschiebt je größer die relative Feuchte und die damit verbundene Partikelgröße ist. Hierbei muss jedoch auch die Änderung des Brechungsindexes beachtet werden. Für einen Realteil des Brechungsindexes von 1.33 (Wasser) kann bis zu einer Feuchte von 99% ein Absinken des Extinktionskoeffizienten zu höheren Wellenlängen beobachtet werden (siehe Abb. 2.11 b).



**Abbildung 2.11:** Partikelextinktionskoeffizienten aus Mie-Streurechnungen für feuchteabhängige Partikelgrößenverteilungen. Die Wachstumskurve aus Abb. 2.5 wurde auf eine real gemessene Partikelgrößenverteilung für unterschiedliche relative Feuchten und Brechungsindexen von **(a)**  $m_R = 1.53$  und **(b)**  $m_R = 1.33$  mit jeweils  $m_I = 0.0$  angewendet.



**Abbildung 2.12:** (a) Volumengrößenverteilungen für 80% und 98% relative Feuchte basierend auf einer theoretischen feuchteabhängigen Wachstumskurve (Abb. 2.5). (b) Spektraler Extinktionskoeffizienten aus Mie-Streurechnungen für drei unterschiedliche Realteile des Brechungsindex.

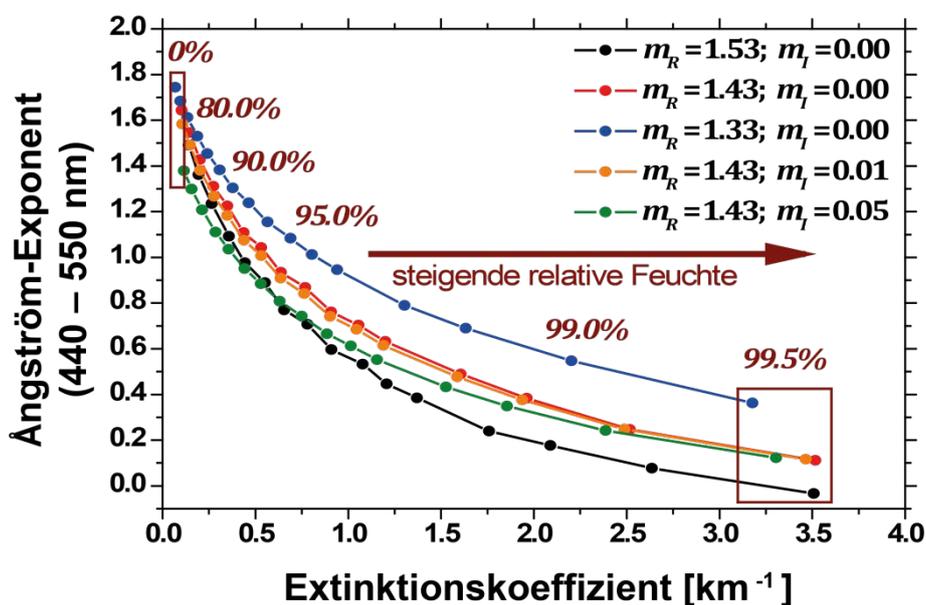
In Abbildung 2.12 b sind die berechneten spektralen Extinktionskoeffizienten für zwei feuchteabhängige Größenverteilungen (Abb. 2.12 a) dargestellt, wobei der Realteil des Brechungsindex zwischen 1.33 und 1.53 variiert wurde. In Tabelle 2.4 sind die aus dieser Grafik abgeleiteten Ångström-Exponenten (Gleichung (2.56)) im Bereich 390 – 881 nm für dieses Modellbeispiel zusammengefasst. Man erkennt in der Tabelle, dass ein kleineres  $m_R$  in diesem Spektralbereich (bei gleicher Größenverteilung) einen höheren Ångström-Exponenten hervorruft und ein kleineres  $m_I$  ebenfalls einen höheren Ångström-Exponenten zur Folge hat. Zur weiteren Analyse der Abhängigkeit des spektralen Verlaufes des Extinktionskoeffizienten von der Größenverteilung (bei unterschiedlicher relativer Feuchte) wurden mittels Mie-Rechnung die Ångström-Exponenten für die Wellenlängenintervalle von 440 bis 550 nm (kurzwelliger Bereich), von 550 bis 881 nm (langwelliger Bereich) sowie von 390 bis 881 nm (Gesamtspektrum) berechnet.

**Tabelle 2.4:** Berechnete Ångström-Exponenten (390 – 881 nm) für unterschiedliche Feuchten und komplexe Brechungsindizes.

$f$ [%]	$m_R = 1.33;$ $m_I = 0.00$	$m_R = 1.43;$ $m_I = 0.00$	$m_R = 1.53;$ $m_I = 0.00$	$m_R = 1.43;$ $m_I = 0.01$	$m_R = 1.43;$ $m_I = 0.05$
80	1.53	1.31	1.09	1.27	1.11
98	0.79	0.49	0.24	0.48	0.43

Bei als konstant angenommenem Brechungsindex ist der berechnete Ångström-Exponent umso größer je kleiner der Partikeldurchmesser ist. Die Berechnungen ergaben, dass der Ångström-Exponent größer wird, je kleiner der Realteil des Brechungsindex ist. Das ist bei ansteigender relativer Feuchte der Fall, da sich mit zunehmendem Wachstum der Brechungsindex des trockenen Aerosols dem von Wasser nähert. Ein Anstieg des Ångström-Exponenten ergibt sich ebenfalls, wenn der Imaginärteil des Brechungsindex kleiner wird (wiederum zu erwarten bei steigender relativer Feuchte). Größenwachstum und Veränderung des Brechungsindex bewirken einen gegenläufigen Einfluss auf das spektrale Verhalten des Extinktionskoeffizienten und somit auf den Ångström-Exponenten.

Abbildung 2.13 verdeutlicht diese komplexe Feuchteabhängigkeit. Dargestellt ist die Abhängigkeit des Ångström-Exponenten (440 – 550 nm) vom Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda = 550$  nm für verschiedene Brechungsindizes (implizieren verschiedene Aerosolmodelle). Bei konstantem Brechungsindex, also bei konstanter Partikelzusammensetzung, wird der Ångström-Exponent jeweils kleiner bei wachsendem Extinktionskoeffizienten (Punkte gleicher Farbe in Abbildung 2.13),



**Abbildung 2.13:** Abhängigkeit des Ångström-Exponenten (440 – 550 nm) von der relativen Feuchte (gezeigt für 16 verschiedene relative Feuchten). Aufgetragen ist der Ångström-Exponent als Funktion des Extinktionskoeffizienten bei 550 nm für fünf unterschiedliche nicht oder moderat absorbierende Aerosoltypen.

was in diesem Fall das reine Partikelgrößenwachstum widerspiegelt. Ein Vergleich der Kurven verschiedener Brechungsindizes zeigt, dass bei einem gegebenen Extinktionskoeffizienten von z.B.  $1 \text{ km}^{-1}$  Ångström-Exponenten von 0.6 bis 1.1 aufgrund realistischer Brechungsindexänderung auftreten können. Bei der Diskussion der SÆMS-Messungen ist dieser Sachverhalt zu beachten. Mit zunehmender Feuchte ändert sich sowohl die Partikelgrößenverteilung als auch der Brechungsindex. Beide Änderungen wirken sich in komplizierter Weise auf die Änderung der optischen Eigenschaften der Partikel aus. Das spielt eine Rolle, wenn man das hygroskopische Wachstum realer Partikel untersucht, denn es ändert sich dabei nicht nur die Partikelgrößenverteilung, sondern auch der komplexe Brechungsindex, wie in Abschnitt 2.2 dargelegt.

#### ***2.4.5 Ableitung der Partikelgrößenverteilung aus Extinktionskoeffizienten***

Ausgangsgleichung zur Ermittlung mikrophysikalischer Partikeleigenschaften aus den gemessenen optischen Daten ist Gleichung (2.50). Eine typische Kenngröße einer Partikelgrößenverteilung ist der oberflächengewichtete mittlere Radius, der als effektiver Radius  $r_{eff}$  bezeichnet wird [Parol et al. 1991]:

$$r_{eff} = \frac{\int_0^{\infty} r^3 n(r) dr}{\int_0^{\infty} r^2 n(r) dr}. \quad (2.62)$$

Ein Algorithmus zur Berechnung der mikrophysikalischen Eigenschaften des Aerosols aus den optischen Informationen basiert auf der Inversion mit Hilfe von Regularisierung. Dieser Algorithmus wurde am TROPOS zur Auswertung von Lidarmessungen entwickelt [Müller 1997; Müller et al. 1999a; Müller et al. 1999b; Veselovskii et al. 2002] und ist inzwischen Standardmethode zur Bestimmung mikrophysikalischer Parameter [z.B. Tesche 2011]. Er wurde in dieser Arbeit erstmals für die Datenauswertung der SÆMS-Messungen verwendet. Im Gegensatz zur Lidarmessung, für die Rückstreuoeffizienten und Extinktionskoeffizienten bei wenigen Wellenlängen vorliegen, stehen im Falle der SÆMS-Messungen

ausschließlich Extinktionskoeffizienten im Spektralbereich von 300 – 1000 nm zur Verfügung. Gleichung (2.50), welche ein System von Fredholm-Integralen erster Ordnung repräsentiert, verknüpft Extinktionskoeffizienten mit den mikrophysikalischen Eigenschaften. Diese Gleichung muss numerisch gelöst werden. Die Extinktionseffizienz ist, wie schon erwähnt, eine Funktion des komplexen Brechungsindex, der Wellenlänge und des Radius [Mie 1908; van de Hulst 1957; Bohren und Huffman 1983]. Die Extinktionseffizienz in Abhängigkeit vom Partikelradius zeigt typischerweise ein oszillierendes Verhalten mit einem absoluten Maximum für Radien, welche im Bereich der Wellenlänge des wechselwirkenden Lichts liegen.

Gemäß Müller et al. [1999a] kann die Vorgehensweise zur Ermittlung mikrophysikalischer Größen folgendermaßen zusammengefasst werden. Abbildung 2.14 gibt einen Überblick über diesen Teil der Datenauswertung. Als Eingabeparameter liefert die Messung die spektral abhängigen Extinktionskoeffizienten bei definierten (i.A. 5 – 8) Wellenlängen (Abb. 2.14, roter Kasten). Daraus werden die Parameter  $V(r)$ ,  $r_{eff}$  und  $m$  abgeleitet (Abb. 2.14, grüner Kasten). Die Bestimmung der Volumengrößenverteilung mit einer begrenzten Anzahl von Messwerten ist ein nichtlineares, inverses, schlecht gestelltes Problem, mit anderen Worten, die Lösungen sind uneindeutig und stark oszillierend. Mathematisch akzeptable Lösungen sind nicht zwangsläufig physikalisch sinnvoll. Ebenso können kleine Änderungen der Eingangsparameter zu großen Änderungen der Lösung führen. Allgemein kann Gleichung (2.50) dargestellt werden durch:

$$g_{ext}(\lambda) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} K_{ext}(r, m, \lambda) n(r) d(\ln r) + E_{ext}^{exp}. \quad (2.63)$$

$E_{ext}^{exp}$  ist der experimentelle Fehler der optischen Daten,  $g_{ext}(\lambda)$  sind die optischen Daten und  $K_{ext}(r, m, \lambda)$  ist die Kernfunktion (oder Kerneffizienz), welche die Extinktionseffizienz  $Q_{ext}(r, m, \lambda)$  und den geometrischen Querschnitt  $\pi r^2$  zusammenfasst zu

$$K_{ext}(r, m, \lambda) = \pi r^2 Q_{ext}(r, m, \lambda). \quad (2.64)$$

Die Verteilung  $n(r)$  wird durch eine Linearkombination von Basisfunktionen  $B_j(r)$  (Abb. 2.14) und Wichtungsfaktoren  $w_j$  approximiert:

$$n(r) = \sum_j w_j B_j(r) + E_{ext}^{math}. \quad (2.65)$$

$E_{ext}^{math}$  ist der mathematisch erzeugte Residuenfehler. Zur Darstellung der Partikelgrößenverteilung werden Basisfunktionen in Dreiecksform genutzt, mit logarithmisch äquidistantem Abstand der Stützstellen (Abb. 2.14), da Partikelgrößen mehrere Größenordnungen überstreichen. Für den zu invertierenden Bereich erhält man mit Einführung von  $A_{ext,j}$  (Abb. 2.14),

$$A_{ext,j} = \int_{r_{min}}^{r_{max}} K_{ext}(r, m, \lambda) B_j(r) dr, \quad (2.66)$$

und unter Zusammenfassung der mathematischen und experimentellen Fehler,

$$E_{ext}^{ges} = E_{ext}^{math} + E_{ext}^{exp}, \quad (2.67)$$

folgende Gleichung (Abb. 2.14):

$$g_{ext}(\lambda) = \sum_j w_j A_{ext,j}(m) + E_{ext}^{ges}. \quad (2.68)$$

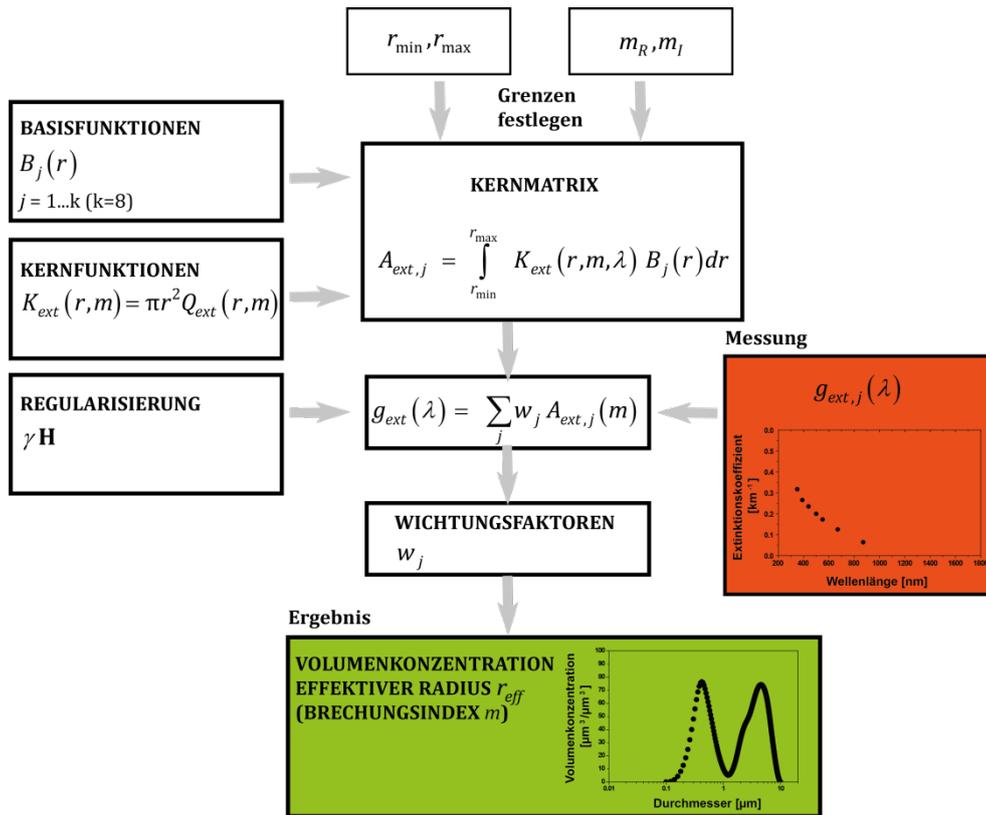
Optische Daten und Wichtungsfaktoren werden zu Vektoren zusammengefasst:

$$\mathbf{g} = \mathbf{A}\mathbf{w} + \mathbf{E}. \quad (2.69)$$

Durch die Regularisierung entfallen stark oszillierende Lösungen. Dazu wird zwischen optischen Daten und Vektor  $\mathbf{A}\mathbf{w}$  ein minimaler Abstand definiert:

$$e^2 \geq \|\mathbf{E}^2\| = \|\mathbf{A}\mathbf{w} - \mathbf{g}\|^2 = (\mathbf{A}\mathbf{w} - \mathbf{g})^T (\mathbf{A}\mathbf{w} - \mathbf{g}). \quad (2.70)$$

Der Term  $e^2$  in Gleichung (2.70) ist der maximale Wert der Abweichung. Er wird auch als Strafterm bezeichnet. Ist die Abweichung geringer als ein vorgegebener Wert, kann man aus dem Lösungsraum  $n(r)$  wählen.



**Abbildung 2.14:** Berechnung der mikrophysikalischen Daten mittels Inversionsalgorithmus [Müller 1997].

Zusätzlich wird als Randbedingung die Forderung nach Glattheit der Lösung formuliert und über einen weiteren Term  $\Gamma(n)$  in Gleichung (2.70) implementiert [Müller 1997]. Daraus resultiert die folgende Gleichung:

$$e^2 \geq \|\mathbf{E}^2\| = \|\mathbf{A}\mathbf{w} - \mathbf{g}\|^2 + \xi \Gamma(n). \quad (2.71)$$

$\Gamma(n)$  ist ein weiterer Strafterm,  $\xi$  ist der Lagrange-Multiplikator (Abb. 2.14), der die Stärke der Glattheitsforderung definiert und Werte zwischen 0 und  $\infty$  annehmen kann. Der Bestrafungsterm kann folgendermaßen formuliert werden:

$$\Gamma(n) = \mathbf{w}^T \mathbf{H} \mathbf{w}, \quad (2.72)$$

wobei  $\mathbf{w}^T$  die Transponierte des Vektors  $\mathbf{w}$  ist.  $\mathbf{H}$  ist eine Bandmatrix mit Bandbreite eins, welche die geforderte Randbedingung nach Glattheit beinhaltet (Abb. 2.14). Aus dem Lösungsraum entfallen weitere Lösungen. Gleichung (2.71) wird unter Einsetzen

von (2.72) und Verwendung der transponierten Vektoren für den Ausdruck  $\|\mathbf{A}\mathbf{w} - \mathbf{g}\|^2 = (\mathbf{A}\mathbf{w} - \mathbf{g})^T (\mathbf{A}\mathbf{w} - \mathbf{g})$  zu:

$$e^2 \geq (\mathbf{A}\mathbf{w} - \mathbf{g})^T (\mathbf{A}\mathbf{w} - \mathbf{g}) + \gamma \mathbf{w}^T \mathbf{H} \mathbf{w}. \quad (2.73)$$

Die Bestimmung des absoluten Minimums dieses Ausdrucks führt schlussendlich zum Ergebnis für den Wichtungsvektor, der die Wichtungsfaktoren  $w_j$  in Gleichung (2.68) liefert [Müller 1997]:

$$\mathbf{w} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \gamma \mathbf{H})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{g}. \quad (2.74)$$

Gleichung (2.74) ist Grundlage des SÆMS-Inversions-Computeralgorithmus. Der Vergleich der Lösung mit den Eingabeparametern erfolgt dann über Rückrechnung der optischen Daten, in diesem Fall der Extinktionskoeffizienten  $b_{ext}(\lambda)$ .

Der komplexe Brechungsindex kann im Algorithmus genau vorgegeben werden (wenn er aus In-situ-Daten vorliegt). Man kann jedoch auch ein Intervall wählen, in dem der komplexe Brechungsindex liegen soll. Als Endprodukt der Inversionsrechnung werden Größenverteilungen für Radien von 0.01 bis 5  $\mu\text{m}$  ausgegeben, sowie der mittlere und der effektive Radius und die Volumenkonzentration. Des Weiteren wird der Brechungsindex ausgegeben und die aus den Extinktionskoeffizienten berechnete Volumengrößenverteilung, welche mit Größenverteilungen aus anderen Messverfahren (z.B. In-situ-Messung) verglichen werden kann.

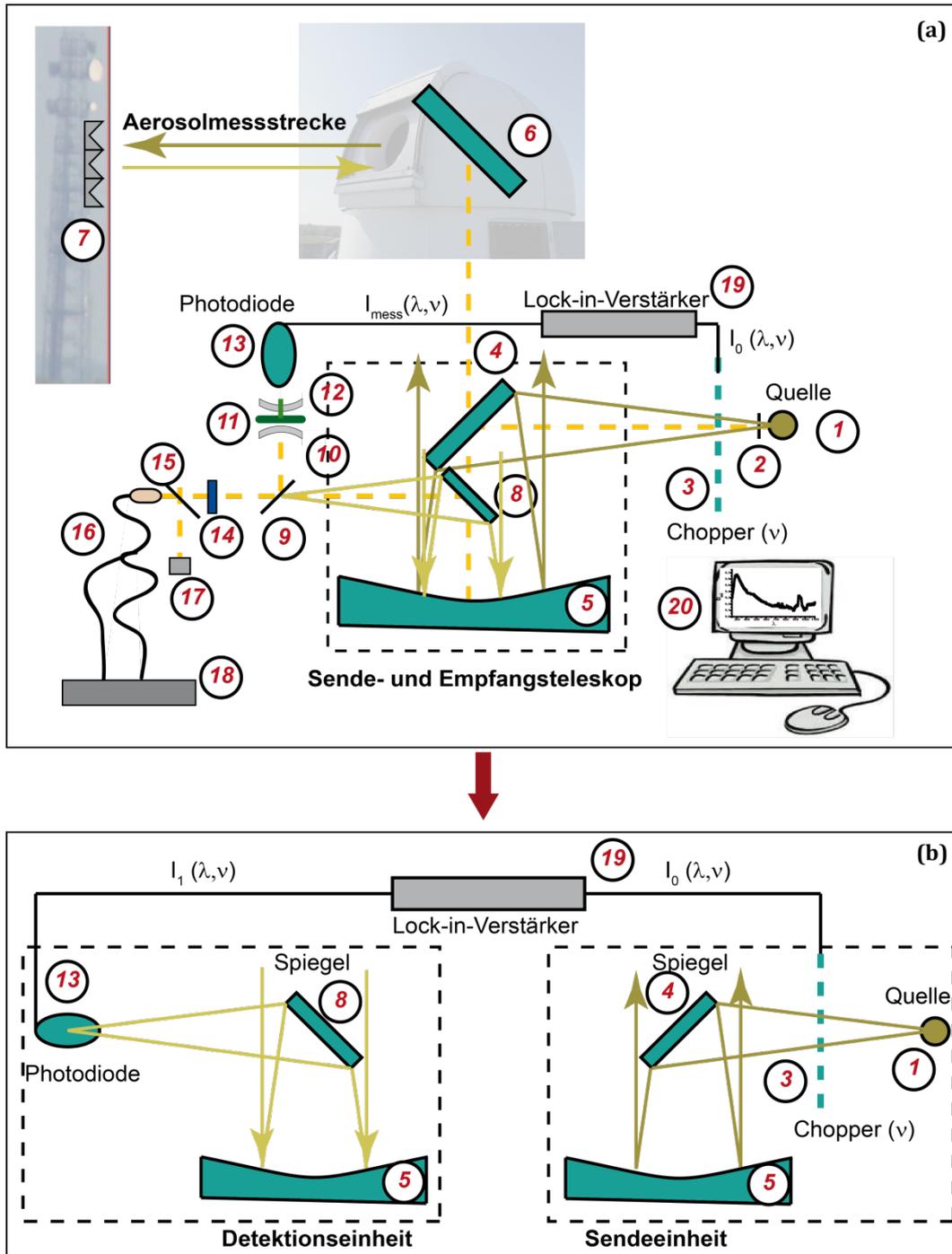


### **3. EXPERIMENTELLE METHODEN ZUR UNTERSUCHUNG ATMOSPHERISCHER PARTIKEL**

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der optischen Eigenschaften atmosphärischer Partikel unter Umgebungsbedingungen. Dazu wurden Messungen mit dem SÆMS durchgeführt, die mit Lidar- und Sonnenphotometermessungen sowie In-situ-Ergebnissen verglichen wurden. In Kapitel 3.1 wird der Aufbau des SÆMS erläutert und in den Kapiteln 3.2 und 3.3 werden die Grundlagen der Untersuchungsmethodik erklärt. Eine SÆMS-Fehlerbetrachtung erfolgt in Kapitel 3.4. Systemverbesserungen, die im Rahmen der Arbeit durchgeführt wurden, sind in Kapitel 3.5 zusammengestellt. Die Gewinnung von Vergleichsdaten aus Sonnenphotometer- und Lidarverfahren wird in den Kapiteln 3.6 und 3.7 knapp dargelegt, und in Kapitel 3.8 wird die Vorgehensweise des Vergleichs mit In-situ-Ergebnissen erörtert. Abschließend werden einige Punkte zur Erhebung meteorologischer Daten erwähnt.

#### **3.1 Aufbau des SÆMS**

Die Messung des Partikelextinktionskoeffizienten unter Umgebungsbedingungen erfolgte mit dem SÆMS, welches sich im Dachlabor des Leibniz-Instituts für Troposphärenforschung (TROPOS) in Leipzig (51.35° N, 12.43° O) befindet. Der Aufbau des SÆMS ist prinzipiell mit dem eines DOAS (Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie) [Platt und Perner 1983; Platt und Perner 1984; Platt 1994] vergleichbar, allerdings auf die Messung von Aerosol spezialisiert.



**Abbildung 3.1:** (a) Schematische Darstellung des SÆMS-Aufbaus, bestehend aus den Einzelkomponenten 1: Xe-Hochdrucklampe (Fa. Ushio, 450 W), 2: Lochblende, 3: Chopper (Frequenz  $\nu$ ), 4 und 8: planarer Spiegel mit elliptischer Grundform, 5: Parabolspiegel, 6: planarer Hauptspiegel, 7: Retroreflektoreinheiten, 9 und 15: Strahlteiler, 10 und 12: Linse, 11: Filter (550nm), 13: Photodiode, 14: breitbandiger Filter, 16: bifokale optische Faser, 17: CCD-Kamera, 18: Spektrometer (SD2000, Fa. Ocean Optics), 19: Lock-in-Verstärker sowie 20: Rechner zur Datenaufnahme und Datenverarbeitung. (b) Komponenten aufgeteilt nach Sendeeinheit und Detektionseinheit für die phasensensitive Messung mittels Lock-in-Verstärker.

Der prinzipielle Aufbau des SÆMS ist in Abbildung 3.1 schematisch gezeigt. Das Extinktionsmessverfahren ist als eine aktive Messung eingerichtet, was bedeutet, dass unabhängig von den äußeren Lichtverhältnissen gearbeitet werden kann. Die Sende- und Empfangsanlage des SÆMS befindet sich im Dachlabor des TROPOS. Die benötigte Strahlung wird von einer 450W-Xe-Bogenlampe (1) erzeugt, die sich im Fokus des Sendeteleskops (5) befindet. Lampengehäuse und Stromversorgung der Firma *Müller Elektronik-Optik* (Moosinning) ermöglichen eine stufenlos regelbare Stromstärke. Der Lichtstrahl wird durch eine Lochblende (2) mit einem planaren Spiegel (4) auf den Parabolspiegel (5, Durchmesser 0.4 m, Brennweite 2.0 m) umgelenkt. Die Geometrie der planaren Umlenkspiegel (elliptische Grundform von 4 und 8) bewirkt, dass die ausgesendete parallele Strahlung einen ringförmigen Querschnitt besitzt. Der Strahlengang verläuft ca. 7 m senkrecht und wird mit einem beweglichen planparallelen Umlenkspiegel (6, Durchmesser 0.63 m) horizontal auf den äußeren Lichtweg gelenkt. Der Umlenkspiegel befindet sich in einer astronomischen Kuppel, die eine horizontale 360°-Beobachtung ermöglicht. Abbildung 3.2 zeigt eine Fotografie dieses 360°-drehbaren und 20°-kippbaren Umlenkspiegels. Gemeinsam mit der ebenfalls 360°-drehbaren astronomischen Kuppel ist der Spiegel der Kern des Monitoring-Systems des SÆMS. Der Lichtstrahl



**Abbildung 3.2:** 360°-drehbarer und 20°-kippbarer, in der astronomischen Kuppel befindlicher Umlenkspiegel vom Durchmesser 63 cm. Foto: A. Skupin.



**Abbildung 3.3:** Retroreflektoreinheiten. Links: Retroreflektoreinheiten der Referenzstrecke am DB-Mast, Rechts: Retroreflektoreinheiten der Messstrecke am E-Plus-Mast. Fotos: R. Dubois, U. Geburtig.

wird in die Atmosphäre ausgesendet und nach Durchlaufen der Atmosphäre wieder empfangen.

Außerhalb des Laboratoriums befindet sich die Aerosolmessstrecke, die in Abbildung 3.4 b als Google-Luftbild gezeigt ist (Google-Earth-Image). In der aktuellen Anordnung beträgt die optische Weglänge  $\Delta L = 5.68$  km (vergleiche auch Abbildung 3.4 a und Gl. (3.4)). Am Endpunkt der jeweiligen Pfade sind Retroreflektoreinheiten (7 in Abbildung 3.1, siehe auch Abbildung 3.3) montiert, die das Licht reflektieren. Mit dem Umlenkspiegel (6) wird das reflektierte Licht wieder auf den Parabolspiegel (5) gelenkt und dann mit einem weiteren planparallelen Spiegel (8) auf die Detektoreinheiten geleitet. Der Querschnitt der detektierten Strahlung ist ebenfalls ringförmig, wobei der Durchmesser kleiner als der des Sendestrahls ist. Für Sendung und Empfang werden demnach unterschiedliche Abschnitte desselben Teleskops genutzt. Als Kontrolle wird ein Teil des reflektierten Lichtes über einen Strahlteiler (15) mit einer CCD<sup>1</sup>-Kamera (17) abgebildet. Ein weiterer Strahlteiler (9) lenkt Licht auf eine Photodiode (13). Die großflächige Photodiode, die als Intensitätsreferenz für die spektralabhängige Detektion dient, wird in Verbindung mit einem Filter (550 nm, 11) und einem Linsensystem (10, 12) für die Vorjustierung des Systems genutzt. Der

---

<sup>1</sup> CCD ist die Abkürzung von Charge-coupled Device. Eine CCD-Kamera ist eine elektronische Kamera mit CCD-Sensoren.

Lock-in-Verstärker (19) und der am Ausgang der Lichtquelle in den Strahlengang montierte Chopper (3) sind Teil des Systems, welches das Licht bei der Wellenlänge 550 nm phasensensitiv detektiert. Ein weiterer Filter (14) schwächt die starken Banden des Xe-Spektrums ab. Über eine bifokale optische Faser (16) wird das Licht in das Spektrometer (18, Ocean Optics) eingekoppelt. Das Spektrometer hat zwei Kanäle und misst die Intensität im Wellenlängenbereich 200 – 1200 nm mit etwa 10 nm Auflösung.

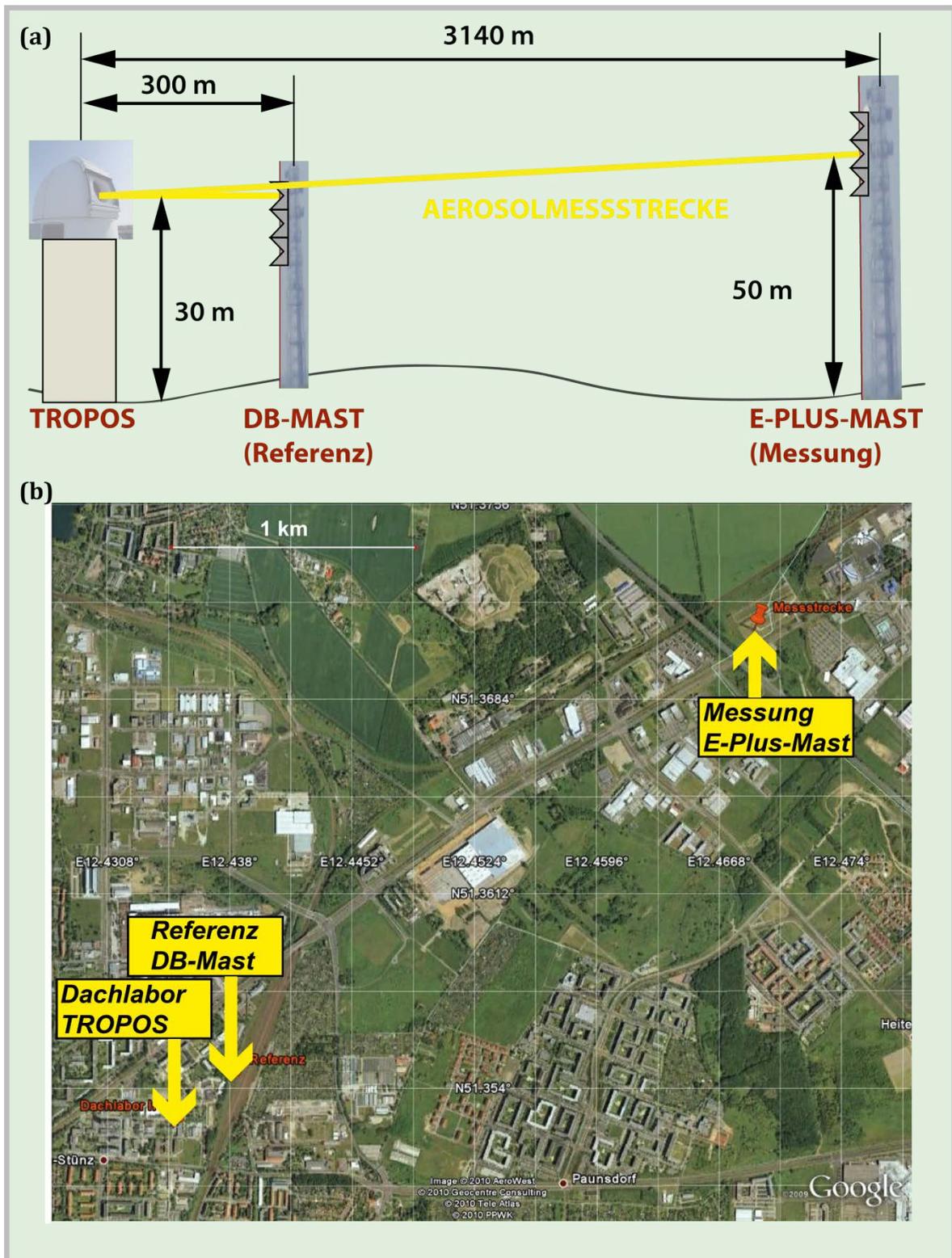
Der Extinktionskoeffizient wird durch eine Relativmessung bestimmt, indem die Strahlungsflüsse auf zwei unterschiedlich langen Strecken gemessen werden – einer längeren Messstrecke (Retroreflektoreinheiten am E-Plus-Mast<sup>2</sup> montiert) und einer verkürzten Referenzstrecke (Retroreflektoreinheiten am DB-Mast<sup>3</sup> montiert), wie schematisch in Abbildung 3.4 a zu sehen. Der systemabhängige Spektralgang wird durch die Division beider gemessener Strahlungsflüsse eliminiert. Die Messstrecke verläuft vom Labor aus in nordöstliche Richtung und befindet sich zwischen DB- und E-Plus-Mast. Die Reflektoreinheiten sind in ca. 30 m bzw. 50 m Höhe an den Sendemasten angebracht (Fotos in Abbildung 3.3). Da die Referenzstrecke in ungefähr dieselbe Richtung verläuft wie die Messstrecke, können lange Verfahrswege des Umlenkspiegels vermieden werden.

In etwa 80 m Luftlinie vom Institut entfernt befinden sich stark befahrene Straßen (Permoser Straße und Torgauer Straße). Die Aerosolmessstrecke ist 3.14 km lang und verläuft parallel zur stark frequentierten Torgauer Straße. Am Ende kreuzt die Messstrecke die Autobahn A14 an der Auffahrt Taucha. Die unmittelbare Umgebung ist teilweise besiedelt und auch landwirtschaftliche Nutzfläche. Lokale Aerosolquellen sind voraussichtlich demnach vor allen Dingen verkehrsbedingt. Die Messstation am TROPOS wird als städtischer Hintergrund betrachtet [Birmili 2006], da bei Windrichtung Südwest eine über die Leipziger Innenstadt gezogene, bereits homogenisierte städtische Atmosphäre bestimmt werden kann. Seit Juni 2009 erfolgt der Ausbau der A14 von vier auf sechs Spuren im Bereich der Messstrecke, was aufgrund massiver Erdbewegungsarbeiten zu einem zusätzlichen Einfluss auf das bodennahe Aerosol führen kann.

---

<sup>2</sup> Dieser Mast wird von der Gesellschaft E-Plus betrieben.

<sup>3</sup> Dieser Mast wird von der Deutschen Bahn AG betrieben.



**Abbildung 3.4:** (a) Schematische Darstellung der Messpfade des SÆMS. (b) Luftbild vom Dachlabor (TROPOS, SÆMS-Aufbau), Referenzpunkt (DB-Mast) und Messpunkt (E-Plus-Mast). Die oben links angegebene Strecke (weiße Linie) ist 1 km lang. Quelle: Google 2010, Google-Earth-Image.

### 3.2 Messprinzip

Die Extinktionsmessung basiert auf einem einfachen Prinzip. Es wird Licht einer bestimmten Intensität und Wellenlänge emittiert und nach einer definierten Laufstrecke in der Atmosphäre detektiert. Der Extinktionskoeffizient des SÆMS wird aus der Differenz der spektralen Messung zweier Pfade bestimmt. Man betrachtet die Intensitäten der Messtrecke  $I_{mess}(\lambda)$  (mit Reflektoren am E-Plus-Mast) und der Referenzstrecke  $I_{ref}(\lambda)$  (mit Reflektoren am DB-Mast) unter Voraussetzung eines räumlich homogenen Extinktionskoeffizienten:

$$I_{mess}(\lambda) = I_0(\lambda) z_1 \exp[-b_{ges}(\lambda) 2L_{mess}], \quad (3.1)$$

$$I_{ref}(\lambda) = I_0(\lambda) z_2 \exp[-b_{ges}(\lambda) 2L_{ref}]. \quad (3.2)$$

Dabei ist die einfallende Lichtintensität  $I_0(\lambda)$  für beide Strecken der Längen  $L_{mess}$  und  $L_{ref}$  als konstant angenommen worden. Unbekannt sind die streckenabhängigen Gerätekonstanten  $z_1$  und  $z_2$  (insbesondere durch geometrische Lichtverluste zustande kommend), die zu einer Konstante  $z = z_1/z_2$  zusammengefasst werden können. Division der Gleichungen (3.1) und (3.2) ergibt:

$$\frac{I_{mess}(\lambda)}{I_{ref}(\lambda)} = z \exp[b_{ges}(\lambda) 2L_{ref} - b_{ges}(\lambda) 2L_{mess}] = z \exp[b_{ges}(\lambda) 2(L_{ref} - L_{mess})]. \quad (3.3)$$

Mit

$$\Delta L = 2 \cdot (L_{ref} - L_{mess}) \quad (3.4)$$

folgt für die Berechnung des Extinktionskoeffizienten:

$$b_{ges} = \frac{\ln\left(\frac{I_{mess}}{I_{ref}} \cdot \frac{1}{z}\right)}{\Delta L}. \quad (3.5)$$

Die Bestimmung der Gerätekonstanten  $z$  ist in der Literatur beschrieben [Müller 2001, Lee et al. 2005]. Die Gerätekonstante wird mittels der empirischen Koschmieder-Formel, welche einen Zusammenhang zwischen dem

Extinktionskoeffizienten  $b_{ges}(\lambda)$  und der Sichtweite  $V^4$  formuliert, vorgenommen. Speziell für die Wellenlänge 550 nm lautet die entsprechende Formel [Koschmieder 1924]:

$$V = \frac{3.91}{b_{ges}}. \quad (3.6)$$

Die Sichtweite ist von der Aerosolkonzentration abhängig [Horvath 1981]. Die Gerätekonstante wird idealerweise an Tagen mit möglichst großer Sichtweite, also geringer Aerosolkonzentration, bestimmt. Im Rahmen der Arbeit betrug die maximale Sichtweite zur Bestimmung der Gerätekonstanten 70 km. Mit der Koschmiederformel Gl. (3.6) wird nun der Extinktionskoeffizient berechnet, der in diesem Fall  $0.0559 \text{ km}^{-1}$  beträgt. Durch Umstellung der Gleichung 3.5 erhält man die Gerätekonstante

$$z = \frac{I_{mess}}{I_{ref}} \exp(-b_{ges} \Delta L) = \frac{I_{mess}}{I_{ref}} \exp\left(-\frac{3.91}{V} \Delta L\right). \quad (3.7)$$

Fehler bei der Sichtweitenbestimmung von  $\pm 10 \text{ km}$  führen bei der angenommenen Sichtweite zu Änderungen des Gesamtextinktionskoeffizienten von  $0.0093 \text{ km}^{-1}$  ( $V = 60 \text{ km}$ ) bzw.  $0.007 \text{ km}^{-1}$  ( $V = 80 \text{ km}$ ), woraus sich ein Fehler für  $z$  berechnen lässt. In Abbildung 3.5 sind Fotos der Aerosolmessstrecke bei unterschiedlichen Sichtweiten gezeigt. Im oberen Foto erkennt man klar die Türme, an denen die Reflektoreinheiten montiert sind. Bei hoher Feuchtigkeit ist eine verminderte Sichtweite die Folge (mittleres Foto). Hingegen ist bei Nebel die Sichtweite so stark reduziert, dass mit bloßem Auge die Türme nicht mehr zu sehen sind (unteres Foto).

---

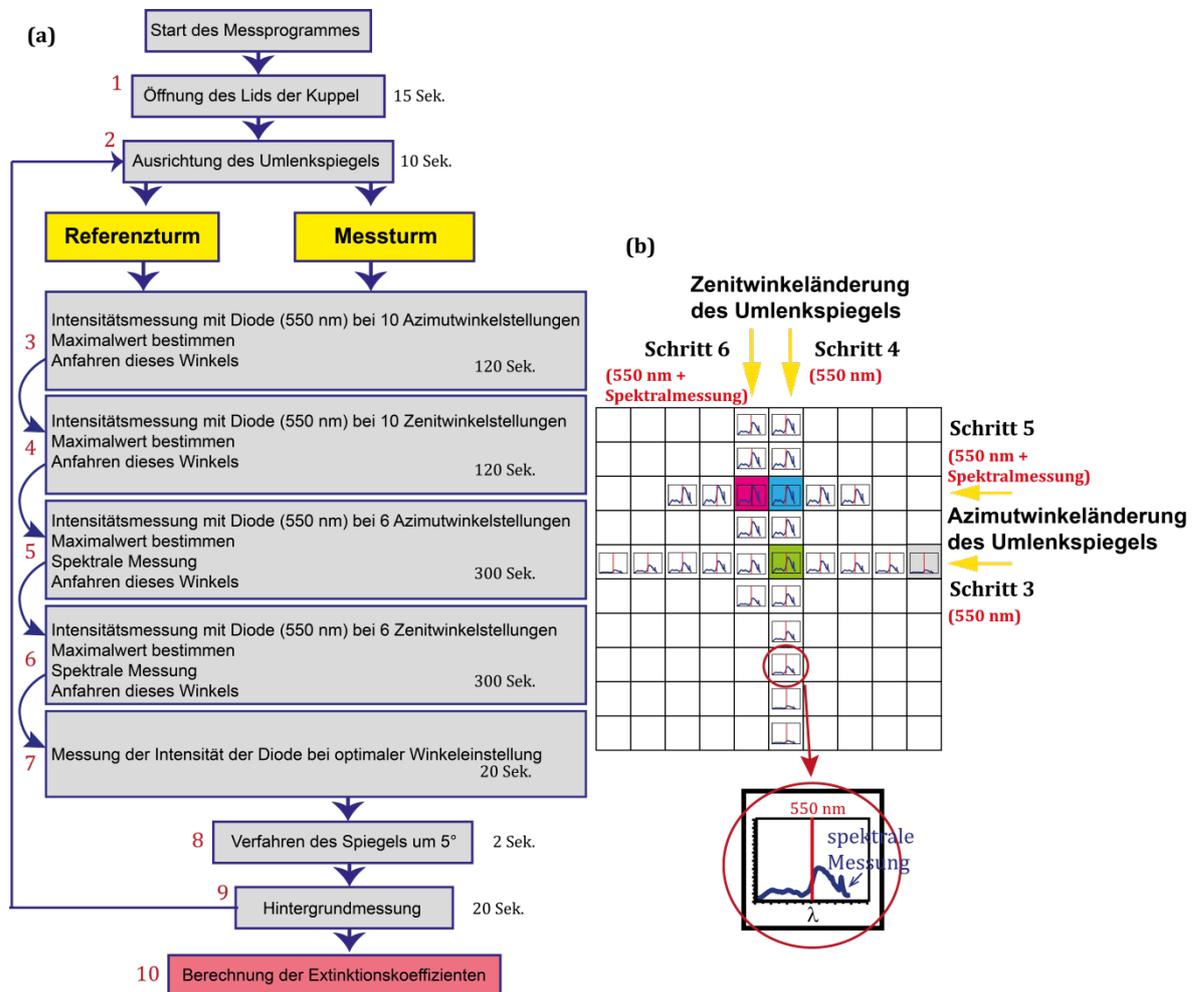
<sup>4</sup> Unter der Sichtweite versteht man die größte Distanz, über die ein Beobachter ein großes schwarzes Objekt am Horizont noch gegen den Himmel sehen kann (Kontrastunterschied von 2%). Bei klaren Verhältnissen begrenzt lediglich die Krümmung der Erde und die Höhe des Betrachters zu dem zu betrachtenden Objekt die maximale Sichtweite. Man berechnet beispielsweise für die zwischen 50 km und 300 km liegende maximale Sichtweite  $V_{max}$  Extinktionskoeffizienten  $b_{ges}$  von  $0.0782 - 0.0133 \text{ km}^{-1}$ .



**Abbildung 3.5:** Fotografien der Messstrecke bei unterschiedlichen Sichtverhältnissen. **(Oben)** Höhere Sichtweite, Referenzmast (DB-Mast) und Messmast (E-Plus-Mast) sind deklariert. **(Mitte)** Niedrige Sichtweite. **(Unten)** Sehr niedrige Sichtweite (< 300 m), sowohl Mess- als auch Referenzstrecke sind mit bloßem Auge nicht zu erkennen. Quelle Fotos: A. Skupin.

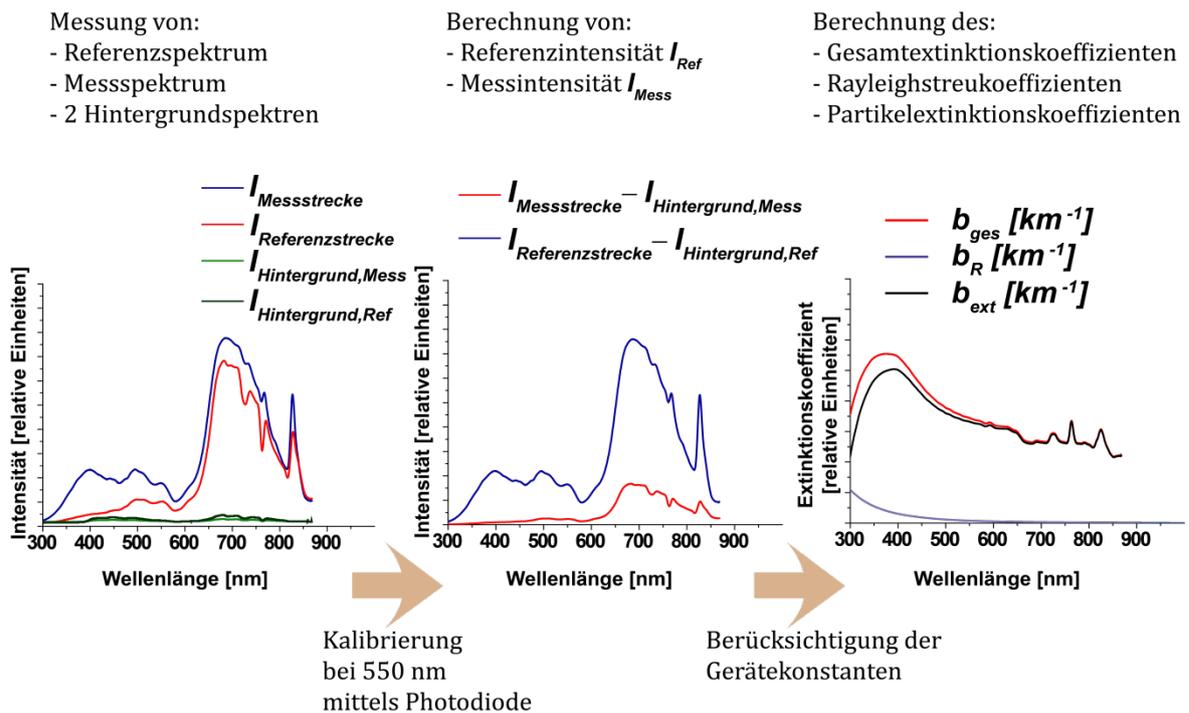
## 3.3 Beschreibung der Messroutine

Mit dem SÆMS werden kontinuierliche Messungen vorgenommen. Ein vereinfachtes Schema des Messablaufs ist in Abbildung 3.6 a dargestellt. Zunächst wird nach Öffnung des Lids der astronomischen Kuppel mit der phasensensitiven Messung das Maximum des Intensitätssignals bei 550 nm bestimmt (Abb. 3.6 a und 3.6 b, Schritte 3 und 4). Dazu wird der Umlenkspiegel auf den Referenzturm ausgerichtet und bei variierten Motorstellungen das Signal mit der Diode vermessen, beginnend mit der grau gekennzeichneten Position in Abbildung 3.6 b. Nach der groben Bestimmung des Intensitätsmaximums (für Azimut- und Zenitwinkelposition, gekennzeichnet durch das grüne und das blaue Kästchen in 3.6 b) wird zur Feinabstimmung ein kleineres Sichtfeld abgetastet und neben der Diodenmessung zusätzlich die spektrale Messung vollzogen (Schritte 5 und 6). Die spektrale Messung erfolgt dabei mit automatischen Integrationszeiten, die Spiegelpositionen werden hier aus einer Neutralstellung angefahren. Das jeweilige Hintergrundspektrum wird dann mit der vorher ermittelten Integrationszeit gemessen und vom Messspektrum abgezogen. Eine zusätzliche Diodenmessung erfolgt bei optimaler Spiegelposition (Schritt 7, rotes Kästchen in Abbildung 3.6 b). Danach wird der Umlenkspiegel auf den Messturm ausgerichtet und die Routine wiederholt. Die Dauer der einzelnen Abschnitte ist in Abbildung 3.6 a aufgeführt. Schritte 2 – 9 werden für beide Türme ausgeführt, sodass sich eine Dauer von etwa 30 Minuten für einen Messzyklus ergibt. Eine Verkürzung dieser Zeit ist möglich, indem man den Justierzyklus begrenzt, was bei stabilen äußeren Bedingungen möglich ist.

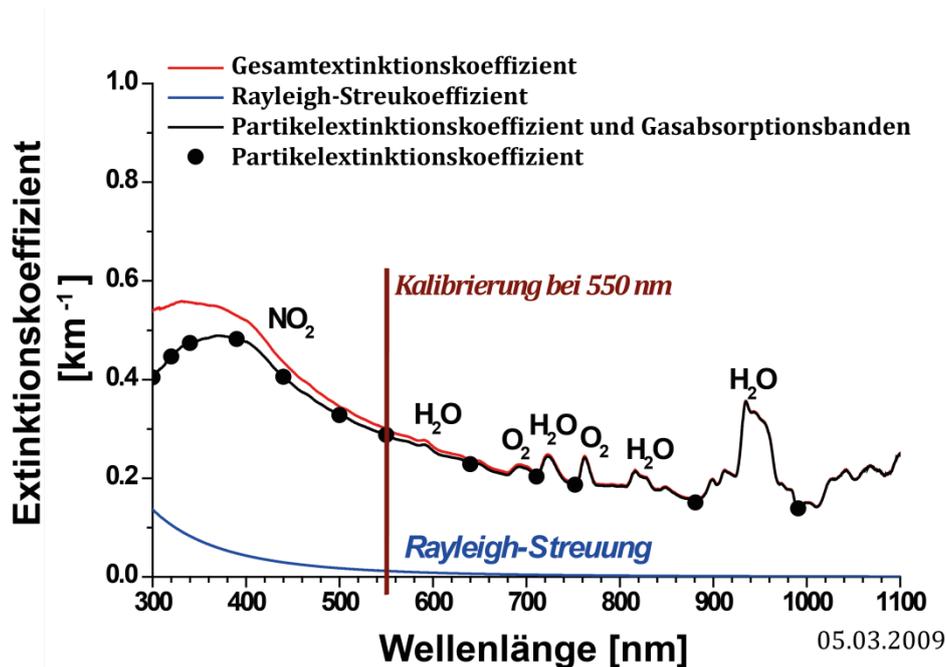


**Abbildung 3.6:** (a) Vereinfachtes Schema des Messablaufes (10 Schritte) und ungefähre Dauer der Schritte. Schritte 3–9 werden jeweils für beide Türme ausgeführt. In (b) ist schematisch die Intensitätsbestimmung durch Anfahren der Spiegelpositionen (Schritte 3–6) dargestellt, beginnend mit der Änderung des Azimutwinkels (graues Kästchen). Das Maximum ist bei diesem Durchgang grün hervorgehoben. Bei der Zenitwinkeländerung ist der maximale Wert blau hervorgehoben. Danach erfolgen bei der Feinabstimmung neben der Diodenmessung auch die spektrale Messung (Schritte 5 und 6). Die optimale Winkeleinstellung ist rot hervorgehoben.

Beispiele für gemessene Intensitätsspektren sind in Abbildung 3.7 (links) gezeigt. Die spektrale Messung wird nach Abzug der jeweiligen Hintergrundintensität bei 550 nm auf Basis der Photodiodenwerte kalibriert. Die Berechnung des Extinktionskoeffizienten  $b_{ges}(\lambda)$  erfolgt mit Gleichung (3.5) unter Berücksichtigung der Gerätekonstanten  $z$ . In Abbildung 3.8 ist der auf Grundlage der Einzelmessungen berechnete Gesamttextinktionskoeffizient  $b_{ges}(\lambda)$  nochmals dargestellt (rote Kurve). Nach Abzug des Rayleighstreckkoeffizienten  $b_R(\lambda)$  (blaue Kurve) auf Grundlage der Gleichungen (2.51) und (2.54) unter Berücksichtigung der aktuellen meteorologischen Daten (Druck und Temperatur, TROPOS-Messstation) erhält man den Partikelextinktionskoeffizienten  $b_{ext}(\lambda)$  und die mit der Apparatfunktion gefalteten Spurenstoffabsorptionsbanden  $\sum_i b_{abs,i}(\lambda)$  (schwarze Kurve) auf Grundlage von Gleichung (2.44):



**Abbildung 3.7:** Schrittweise Darstellung der Berechnung des Partikelextinktionskoeffizienten. Nach Messung der Einzelspektren und Abzug der Hintergrundspektrn werden die Resultate mittels Photodiode (phasensensitive Messung bei 550 nm) kalibriert. Das Gesamttextinktionsspektrum wird mit Gleichung (3.5) berechnet. Partikelextinktionskoeffizienten werden nach Abzug des Rayleighstreckkoeffizienten bestimmt (vgl. Abb. 3.8 und Gleichung (3.8)).



**Abbildung 3.8:** Berechneter spektraler Gesamtextinktionskoeffizient (rot) auf Grundlage der gemessenen Signale. Gezeigt sind beispielhaft der berechnete Rayleighstreukoeffizient und der spektrale Extinktionskoeffizient mit Spurenstoffabsorptionsbanden. (schwarz) nach Abzug des Rayleighstreukoeffizienten (blau) unter Verwendung der Gleichungen (2.51) und (2.54)).

$$b_{\text{ext}}(\lambda) + \sum_i b_{\text{abs},i}(\lambda) = b_{\text{ges}}(\lambda) - b_R(\lambda). \quad (3.8)$$

Die stärksten Gasabsorptionsbanden sind die Wasserdampfabsorptionsbanden im Wellenlängenbereich 900 – 1000 nm. Die Partikelextinktionskoeffizienten werden bei sogenannten Stützstellen, d.h. Wellenlängen, bei denen keine Spurenstoffabsorption atmosphärischer Moleküle vorhanden ist, bestimmt (schwarze Punkte in Abb. 3.8).

### **3.4 Fehler bei der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten mit SÆMS**

#### ***3.4.1 Annahme homogener Partikelextinktionskoeffizienten entlang der Wegstrecke***

Bei der Messung wird der Partikelextinktionskoeffizient auf einer Strecke der Gesamtlänge von 5.68 km bestimmt. Dabei wird von einem homogenen Partikelextinktionskoeffizienten auf dieser Streckenlänge ausgegangen, was aufgrund der Verkehrsverhältnisse besonders im Bereich des Retroreflektors in Taucha nicht sicher gegeben ist. Lokale Quellen, beispielsweise durch Staubaufwirbelungen im Rahmen der Bauarbeiten (Ausbau der Autobahn A14) können einen Beitrag zur Extinktion leisten. Dies führt zu Differenzen beim Vergleich mit anderen Messverfahren.

#### ***3.4.2 Annahme zeitlich konstanter Partikelextinktionskoeffizienten***

Eine weitere Unsicherheit liegt in der Dauer einer Messung begründet (ca. 30 Minuten). Während eines Messzyklus (Aufnahme des Mess- und des Referenzspektrums) wird angenommen, dass die Umgebungsbedingungen konstant bleiben, was aber z.B. bei Wechsel der meteorologischen Verhältnisse/unterschiedlichem Bewölkungsgrad nicht zutrifft. Eine unterschiedliche Bedeckung während der Messung tagsüber kann beispielsweise zu einer fehlerhaften Bestimmung der Hintergrundstrahlung führen, was in einem Fehler in der Charakterisierung des Spektralverlaufs des Partikelextinktionskoeffizienten resultiert. Dieser auftretende grobe Fehler sollte durch sorgfältige Betrachtung der Messergebnisse reduziert werden.

### 3.4.3 Fehler durch atmosphärische Turbulenz

Fehler durch atmosphärische Turbulenz während der Messungen wurden ausführlich betrachtet von Müller [2001]. Diese zufälligen Fehler können durch Mittelung über mehrere Messungen verringert werden, was innerhalb des Messzyklus realisiert wird.

### 3.4.4 Annahme einer konstanten Lampenintensität

Der Fehler durch Schwankungen der Lampenintensität wird durch die Mittelung über mehrere Messungen reduziert. Eine Verringerung der Schwankungen wurde erreicht, indem die Stromstärke der Lampenversorgung optimal angepasst wurde, nachdem eine Messung mit verschiedenen Stromstärken durchgeführt wurde.

### 3.4.5 Signal/Rausch-Verhältnis

Bei hohen Extinktionskoeffizienten (geringen Sichtweiten) – was insbesondere bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit der Fall ist – sinkt die gemessene Intensität des Signals und damit das Signal/Rausch-Verhältnis. Ein Beispiel einer solchen Messung ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Bei einer Sichtweite von 5 km (in diesem Beispiel 95% relative Luftfeuchte) ist eine Extinktionsmessung möglich. Sinkt die Sichtweite auf

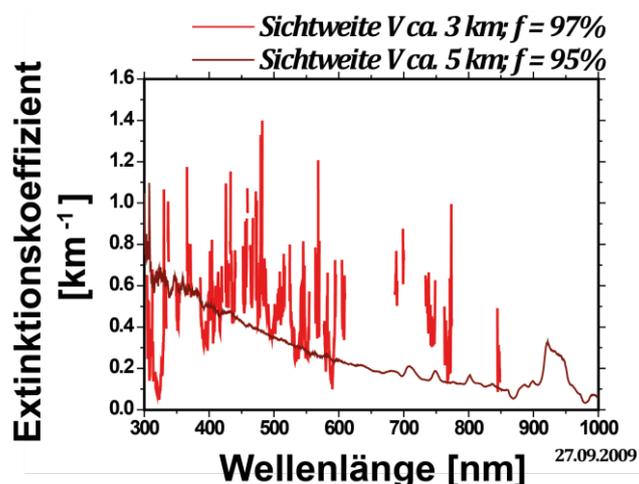


Abbildung 3.9: SÆMS-Messung vom 27.09.2009 bei niedriger Sichtweite.

3 km (97% relative Luftfeuchte), dann ist keine Messung realisierbar.

### ***3.4.6 Fehler bei der Bestimmung der Gerätekonstanten***

Kalibrationsfehler treten auf, wenn die zur Bestimmung der Gerätekonstanten  $z$  (siehe Abschnitt 3.2) genutzte Sichtweite ungenau ist. Die Daten der Sichtweite wurden von [www.wetteronline.de](http://www.wetteronline.de) gewonnen. Hohe Sichtweiten (70 – 100 km), die für die Kalibration benötigt werden, sind selten. Werden Gerätekonstanten bei vergleichsweise niedrigen Sichtweiten bestimmt, so kann die Ungenauigkeit der Sichtweite zu Fehlinterpretation der Partikelextinktionskoeffizienten führen.

Möglicher Niederschlag auf dem Retroreflektorspiegel bei hohen Feuchten/niedrigen Temperaturen kann nicht ausgeschlossen werden. Bei Messungen unter diesen Bedingungen sind Messfehler möglich, da eine verminderte Reflektivität die Gerätekonstante beeinflusst und damit die Berechnung des Extinktionskoeffizienten. Der Änderung der Gerätekonstanten durch Verschmutzung hingegen wird durch regelmäßige Bestimmung Rechnung getragen.

### ***3.4.7 Justierfehler***

Bei der automatischen Justierung kann es bei Einkopplung des Signals in die optischen Fasern zu Fehljustierung kommen. Solche Spektren werden aufgrund ihres niedrigen Signal/Rausch-Verhältnisses nicht ausgewertet. Durch Fehlerfortpflanzung wurde für den Extinktionskoeffizienten bei 550 nm ein Fehler von 15% bestimmt. Dieser setzt sich zusammen aus den Fehlern, die bei der Intensitätsmessung beider Lichtwege auftreten, sowie der Unsicherheit bei der Bestimmung der Kalibrationskonstante.

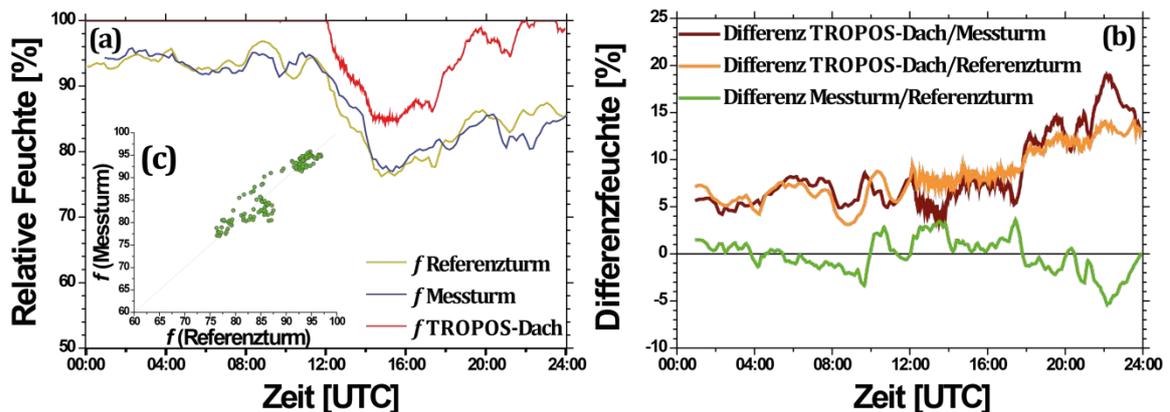
### ***3.4.8 Fehler durch Einfluss der Gasabsorption***

Das spektral hochauflösende Spektrometer, welches für die Messung der Absorption durch die Spurenstoffe eingesetzt werden sollte, war vor Projektbeginn nicht mehr funktionsfähig. Die Aerosolextinktion wird von der schmalbandigen Absorption von

Spurengasen überlagert. Spurenstoffabsorption kann mit der Methodik der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) [Platt und Perner 1983; Platt und Perner 1984; Platt 1994] bestimmt werden. Die Auswertungen der Extinktionsmessungen zeigt eine höhere Beeinflussung der Spektren durch Absorption von Spurengasen auf der Messtrecke mit dem 3.14 km entfernten Retroreflektor im Vergleich zur Referenzstrecke. Der Retroreflektor der Messstrecke befindet sich unmittelbar neben der Autobahn A14 und dem ampelregulierten Kreuz der entsprechenden Autobahnzubringer (mit oft stehendem Verkehr). Daneben liegt ein stark frequentiertes Gewerbegebiet. Aufeinanderfolgende Messungen können daher starke Schwankungen in den der Spurenstoffabsorption zugeordneten Banden aufweisen. Eine Spurenstoffkorrektur ist notwendig, wenn die für die Inversionsrechnung gewählten Wellenlängen – die sogenannten Stützstellen – der Partikelextinktion von Spurenstoffabsorption beeinflusst werden. Aus dem gegebenen Absorptionsspektrum (Datenbank: *MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules*) der Spurenstoffe werden mit variabler Konzentration die Spurenstoffsignale unter Berücksichtigung der Apparatefunktion angepasst und vom Gesamtextinktionsspektrum abgezogen. Diese Korrektur ist für den Wellenlängenbereich der Wasserdampfabsorption nur ungenau, da Sättigungseffekte auftreten.

#### ***3.4.9 Fehler in der Bestimmung der relativen Feuchte***

Eine weitere Fehlerquelle ist die Bestimmung der relativen Feuchte. Bis Juli 2009 wurde die relative Feuchte von der Messstation TROPOS-Dach geliefert. Ab Juli 2009 stand ein Feuchtesensor in Höhe des Retroreflektors am Referenzturm zur Verfügung, ab September 2009 ein weiterer am Messturm. In Bild 3.10 a ist für einen Tag (2. Dezember 2009) der Verlauf der Feuchte aller dreier Messpunkte dargestellt. Ebenfalls dargestellt ist die Feuchtedifferenz der Messungen (3.10 b). Dabei wurde für diesen Messtag eine Feuchteabweichung von durchschnittlich 8.5 bzw. 8.3% zwischen dem TROPOS-Dach und dem Messturm bzw. Referenzturm beobachtet. Die durchschnittliche Abweichung zwischen Mess- und Referenzturm lag im Dezember 2009 bei 0.2%. Es muss bei der Auswertung berücksichtigt werden, welcher



**Abbildung 3.10:** (a) Verlauf der relativen Feuchte vom 02.12.2009. Rot dargestellt ist die Messung vom TROPOS-Dach, blau ist die Messung am Messturm, gelb die Messung am Referenzturm. (b) Differenz der jeweiligen Messungen der relativen Feuchte. Orange dargestellt ist die Differenz zwischen TROPOS-Dach (rot) und Referenzturm (gelb), braun die Differenz zwischen TROPOS-Dach (rot) und Messturm (blau) und grün die Differenz zwischen Messturm (blau) und Referenzturm (gelb). (c) Werte Referenzturm/Messturm mit Korrelationskoeffizient von 0.94.

Feuchtemesspunkt verwendet wird. Größtenteils wurde für diese Arbeit auf die Verwendung der Daten vom TROPOS-Dach verzichtet, da eine Fehlfunktion dieses Sensors nicht ausgeschlossen werden konnte.

### 3.5 Durchgeführte technische Verbesserungen

Zu Beginn des Projekts wurden die alten Xe-Hochdrucklampen des Typs Hanovia 301 durch Lampen der Marke Osram 450 W ersetzt. Für die Xe-Hochdrucklampen wird eine durchschnittliche Brenndauer von 2000 h angegeben, und sie sind deshalb besser für den Dauerbetrieb geeignet als die im vorangegangenen Projekt verwendeten alten Lampen der Marke Hanovia 301 mit einer Brenndauer von nur 500 h. Im Betrieb musste jedoch festgestellt werden, dass die Lampen die Brenndauer von 2000 h bei weitem nicht erreichen, sondern vielmehr schon nach weniger als 1000 h gewechselt werden müssen. Deshalb wurde später für den Dauerbetrieb die Lampe der Marke Ushio 450 W verwendet, die mit ihrer Brenndauer sogar über 2000 h liegt.

Die Ansteuerung sowie die motorisierte Bewegung des Umlenkspiegels wurden im Rahmen dieser Arbeit neu konzipiert, da das bei Projektbeginn vorhandene System nicht stabil genug war, um die notwendige reproduzierbare Genauigkeit bei kontinuierlichen Messungen zu erreichen. Ursache war ein eingebautes Keilriemengetriebe, welches durch undefinierte Schrittverluste keine definierte Bewegung ausführte. Das nun verwendete Getriebe (Fa. ISEL) führt Schritte mit einer Schrittweite von  $0.001^\circ/\text{Schritt}$  für Azimutwinkeländerungen und  $0.0035^\circ/\text{Schritt}$  für Zenitwinkeländerungen aus. Die Lagerung des Umlenkspiegels war ebenfalls nicht schwingungsfrei, sodass er in Schwingungen versetzt wurde, was zu ständigen Signaländerungen während der Messung führte. Es wurde eine stabilere Aufhängung des Spiegels eingebaut.

Als zusätzliches Beobachtungsinstrument wurde eine CCD-Kamera in Betrieb genommen. Mit ihr können die Masten und Reflektoren betrachtet und das Messgerät damit grob justiert werden.

Die Steuersoftware wurde für den vollautomatischen Messbetrieb weiterentwickelt. Die für den Automatikbetrieb des Umlenkspiegels im April 2009 neu aufgesetzten Antriebseinheiten ermöglichen eine automatische Justierung. Das Lid der Kuppel ist mit einem Regensensor gekoppelt, sodass bei Niederschlag die Messung unterbrochen wird und die Kuppel schließt.

### 3.6 Sonnenphotometer-Daten

Das TROPOS-Sonnenphotometer (Typ Cimel CE 318N, Cimel Electronique) ist Teil des weltweiten Netzwerks AERONET (AErosol RObotic NETwork) und liefert die optische Dicke  $\tau$  bei diskreten Wellenlängen (340, 380, 440, 500, 670, 870, 1020, 1640 nm). Die optische Dicke des Aerosols  $\tau$  ist als das vertikale Integral über den Extinktionskoeffizienten definiert:

$$\tau(\lambda) \equiv \int_0^{h_A} b_{ext}(\lambda, h) dh, \quad (3.9)$$

mit  $h_A$ , der Säulenhöhe der Aerosolschicht.

AERONET-Daten liegen bei wolkenlosen Bedingungen zwischen Sonnenaufgang und Sonnenuntergang mit einer Auflösung von 10 Minuten vor. Ermittelt werden auch Angström-Exponenten verschiedener Wellenlängenbereiche sowie Größenverteilungen der Aerosole. Die Daten der Sonnenphotometermessung können bei <http://aeronet.gsfc.nasa.gov/> abgerufen werden.

Zum Vergleich von SÆMS- und AERONET-Messungen wurden Grenzschichthöhen<sup>5</sup> aus GDAS-Daten (engl. Global Data Assimilation System) (3-Stunden-Mittelung) bzw. aus Lidar- oder Ceilometermessungen genutzt – insofern diese Messungen zur Verfügung standen. Mit bekannter Grenzschichthöhe kann der mittlere Extinktionskoeffizient der Grenzschicht aus den AERONET-Säulenmessungen abgeschätzt werden. Dieser mittlere Extinktionskoeffizient kann unter bestimmten Voraussetzungen mit dem in Bodennähe gemessenen Extinktionskoeffizienten verglichen werden. Bedingung sind dabei eine vom Boden bis zur Obergrenze gut durchmischte Grenzschicht und ein vernachlässigbarer Beitrag des Aerosols in der freien Troposphäre und Stratosphäre zur optischen Dicke.

### 3.7 Lidar-Daten

Lidarmessungen werden im Allgemeinen durchgeführt, um Profile atmosphärischer Bestandteile und Zustandsparameter der Atmosphäre mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung zu gewinnen. Neben Temperatur, Druck und relativer Feuchte können mit Hilfe dieser Technik Spurenstoffe, Aerosole und Wolken charakterisiert werden. Das Prinzip des Lidars (Light Detecting and Ranging) basiert auf der Aussendung von kurzen Laserpulsen bestimmter Wellenlängen (hier 355, 532 und 1064 nm) parallel zur Sichtachse eines Empfangsteleskops. Das Licht wird in der Atmosphäre gestreut und ein Teil des zurückgestreuten Lichts vom Empfänger detektiert. Aus der Laufzeit des Laserpulses kann die Entfernung des streuenden Objekts bestimmt werden.

Die Bestimmung von Partikel-Rückstreuprofilen aus den Rohsignalen erfolgt nach den Methoden von Klett [Klett 1981; Klett 1985] und Fernald [Fernald 1984] für den

---

<sup>5</sup> Die atmosphärische Grenzschicht ist der Bereich der Atmosphäre, der sich von der Erdoberfläche (Land oder Wasser) in 1 – 2 km Höhe erstreckt. Die Luftströmung in dieser Schicht ist als turbulent anzusehen [Etling 2008].

einfachen Fall des elastischen Rückstreulidars. Im Fall der hier in Leipzig verwendeten Raman-Lidarsysteme kann jedoch die Raman-Methode nach Ansmann et al. [1992] angewendet werden. Diese Methode erlaubt die Bestimmung von Profilen des Extinktionskoeffizienten und des Rückstreukoeffizienten.

Die Grenzschichthöhe kann ebenfalls zeitlich aufgelöst mittels Lidar bestimmt werden. Sie ist im Allgemeinen mit einem starken Gradienten im Partikelrückstreukoeffizienten zwischen Grenzschicht und freier Troposphäre verbunden. Genutzt wurden Ergebnisse der Raman-Lidarsysteme MARTHA (Multiwavelength Atmospheric Raman Lidar for Temperature, Humidity and Aerosol profiling) [Mattis et al. 2002] und PollyXT (Portable Raman Lidar for Automated Profiling of Aerosol Backscatter, Extinction, and Depolarization) [Althausen et al. 2004] mit einem Wavelet-Auswerteverfahren für die Grenzschichthöhe nach Baars et al. [2008].

Ein für die Grenzschichthöhenbestimmung genutztes Ceilometer arbeitet nach demselben Prinzip (Lidar) bei einer Laserwellenlänge von 1064 nm und misst bis zu einer Höhe von 15 km. Es wurden Daten der Station Holzhausen des DWD<sup>6</sup> verwendet.

### 3.8 In-situ-Daten

Für den Messzeitraum stehen in situ gemessene Partikelgrößenverteilungen zur Verfügung. Die physikalische Charakterisierung der Aerosole erfolgt kontinuierlich durch Messung der trockenen Größenverteilung am Standort des TROPOS. Kontinuierlich werden die In-situ-Partikelgrößenverteilungen mit Hilfe des TDMPS (Twin Differential Mobility Particle Sizer) und APS (Aerodynamic Particle Sizer) gemessen. Die Partikelgröße im TDMPS wird unter Ausnutzung der elektrischen Mobilität der Partikel bestimmt. Die Partikel werden durch einen elektrischen Auflader mit einer elektrostatischen Ladung versehen. In einem folgenden DMA (Differential Mobility Analyzer) werden Partikel einer definierten elektrischen Mobilität durch ein elektrisches Feld selektiert. Diese werden mit einem CPC (Condensation Particle Counter) bzw. UCPC (Ultrafine CPC) nachgewiesen. Mit dem

---

<sup>6</sup> DWD: Deutscher Wetterdienst

APS wird die aerodynamische Partikelgrößenverteilung bestimmt. Der Aerosolstrom wird durch eine Düse beschleunigt – aufgrund der verschiedenen aerodynamischen Durchmesser und der Trägheit der Partikel werden sie unterschiedlich stark beschleunigt. Der Partikeldurchmesser wird mit einem Laser-Anemometer gemessen. Außerdem werden Absorptionskoeffizienten des Aerosols mit dem MAAP (Multi Angle Absorption Photometer) bestimmt.

Zum Vergleich mit den SÆMS-Messungen kann der Extinktionskoeffizient aus den Partikelgrößenverteilungen berechnet werden. Um die berechneten Extinktionskoeffizienten mit den gemessenen vergleichen zu können, wird mit der von Hänel vorgeschlagenen Parametrisierung [Hänel 1984] der berechnete Extinktionskoeffizient für trockene Verhältnisse unter Kenntnis der relativen Feuchte auf den Umgebungswert umgerechnet (siehe Kapitel 2.43).

Eine weitere Möglichkeit des Vergleichs bietet die Annahme eines Partikelwachstums unter Einfluss der relativen Feuchte. Dazu wird die in Kapitel 2.3.3 Abbildung 2.5 dargestellte Wachstumskurve genutzt. Danach wird der Extinktionskoeffizient der Partikelpopulation für Umgebungsfeuchtebedingungen berechnet.

Unterschiede in den Ergebnissen sind aufgrund der verschiedenen Zeitskalen der Messungen zu erwarten. TDMPS/APS-Partikelgrößenverteilungen sind gemittelt pro Stunde angegeben, SÆMS-Messungen beziehen sich auf das Messintervall von etwa 25 Minuten.

### **3.9 Meteorologische Daten**

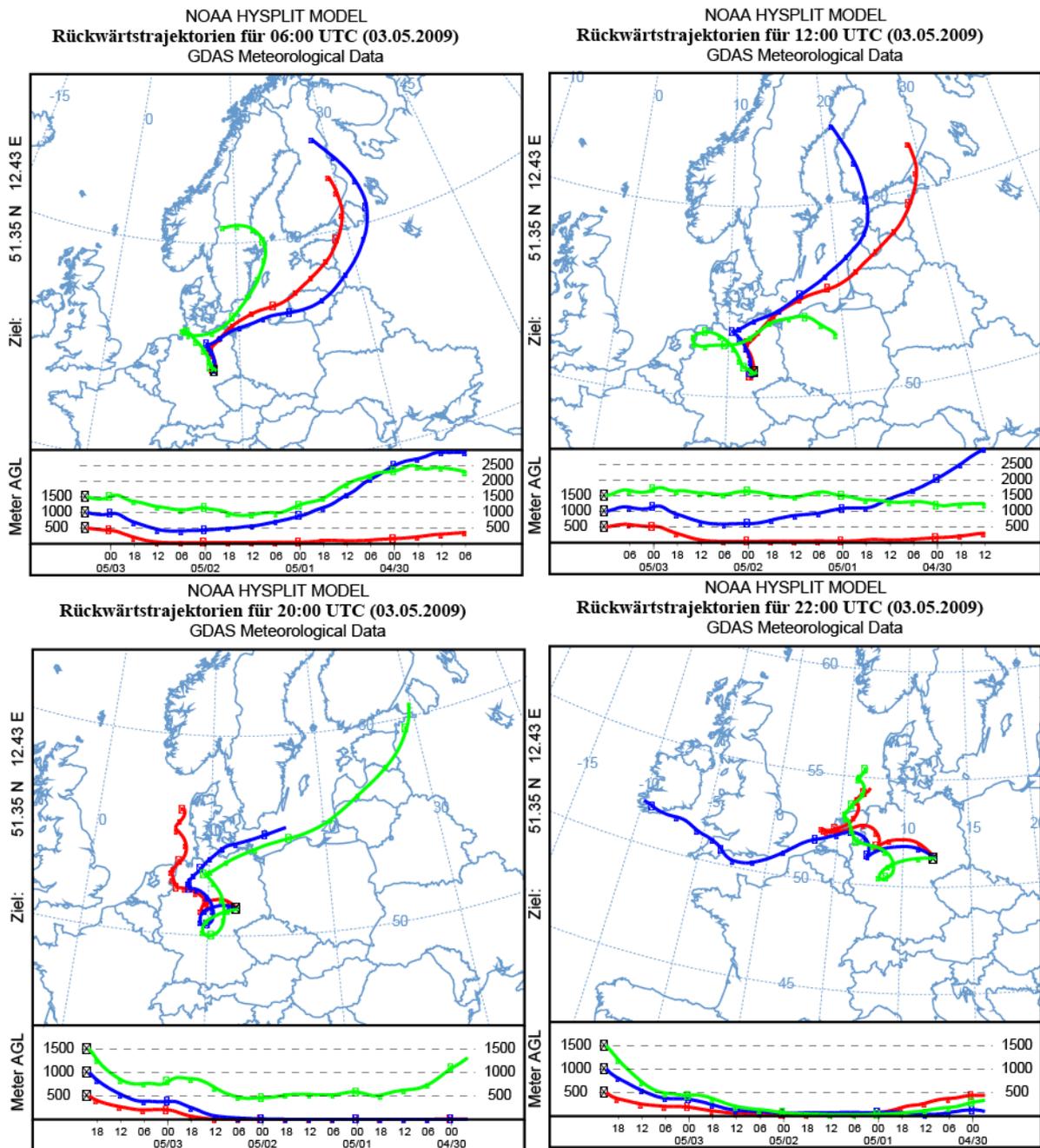
Die meteorologischen Daten, die unter anderem für die Berechnung der Rayleighstreuoeffizienten genutzt werden, werden von der Wetterstation vom TROPOS-Dach gewonnen (relative Feuchte, Luftdruck und Temperatur, sowie Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Niederschlag). Zusätzlich stehen ab Mitte Juli 2009 bzw. Oktober 2009 Feuchtedaten von den jeweiligen Messtürmen (DB-Turm und E-Plus-Turm) zur Verfügung, die eine genauere Aussage über die Feuchte auf der Messstrecke liefern.

## **4. QUALITÄTSSICHERUNG – VERGLEICH MIT SONNEN- PHOTOMETER, LIDAR UND IN-SITU-MESSUNGEN**

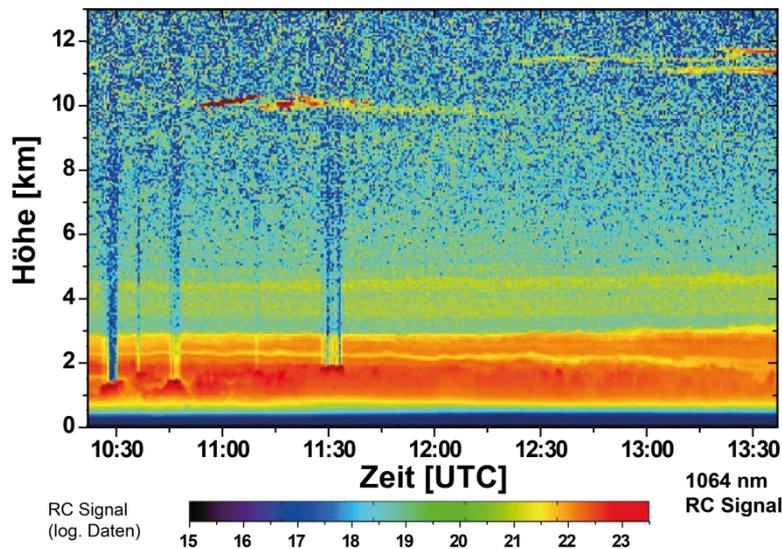
In diesem Kapitel werden anhand von zwei Fallstudien SÆMS-Messergebnisse erstmals den unter Umgebungsfeuchtebedingungen mit Lidar und Sonnenphotometer gewonnenen Aerosolbeobachtung gegenübergestellt. Dieser Vergleich dient der Demonstration der Funktionalität des SÆMS-Messverfahrens. Zusätzlich werden In-situ-Messungen des Aerosols am TROPOS in die Diskussion der Ergebnisse einbezogen.

### **4.1 Fallstudie vom 3. Mai 2009**

Zur allgemeinen Charakterisierung der Luftmassen sind zunächst in Abbildung 4.1 96h-Rückwärtstrajektorien dargestellt, die am 03.05.2009 um 06:00, 12:00, 20:00 und 21:00 UTC enden. Die Trajektorien wurden in allen Fällen für jeweils drei unterschiedliche Höhen berechnet: 500, 1000 sowie 1500 m. Die Luftmassen wurden bis mittags vorwiegend aus Richtung Nordost nach Leipzig transportiert. Um etwa 19:00 UTC erfolgte ein Wechsel der Luftmassen, der sich auch in den Trajektorien für 20:00 und 21:00 UTC abzeichnet. Ab 21:00 UTC bestimmten feuchte Luftmassen, die aus Westen herantransportiert wurden, die Wetterverhältnisse im Leipziger Raum. Für diesen Tag stehen Lidarmessungen zur Verfügung, die unter anderem Informationen über die Grenzschichthöhe liefern.

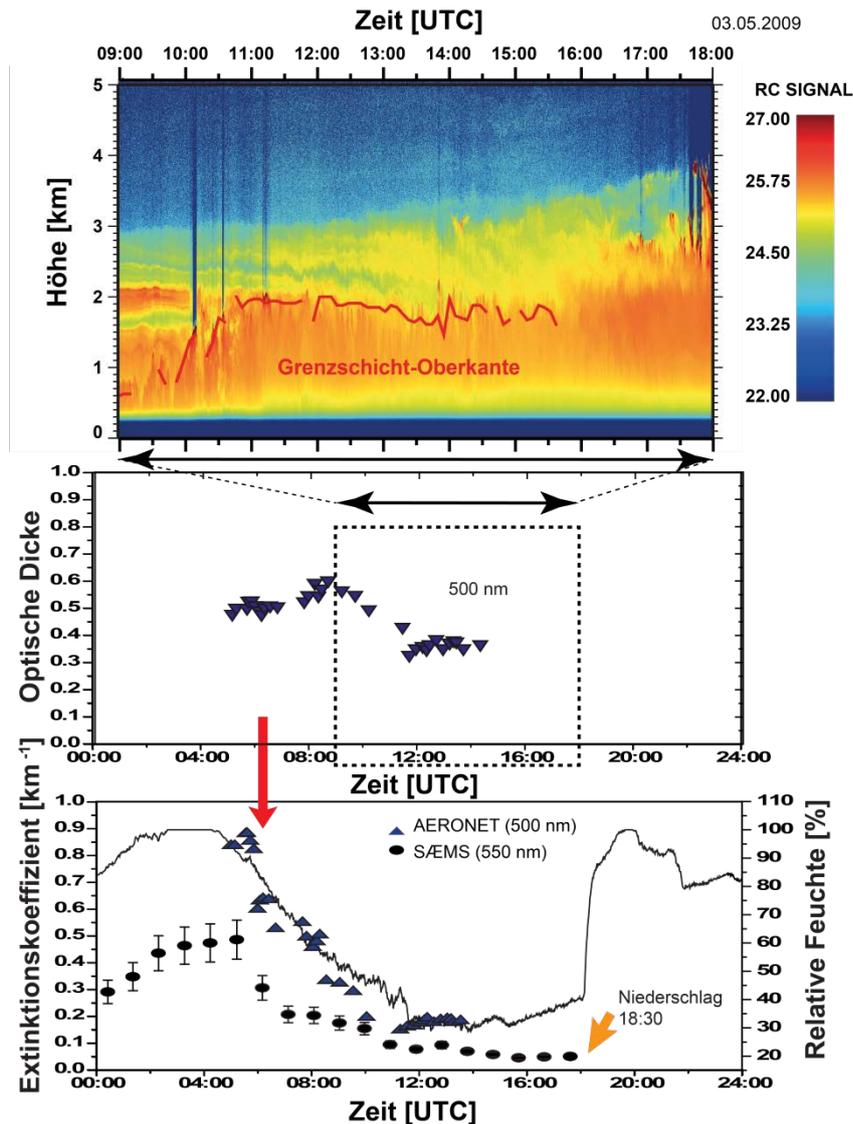


**Abbildung 4.1:** Rückwärtstrajektorien mit HYSPLIT berechnet für den Gitterpunkt Leipzig für den 03.05.2009 mit den Endzeiten 06:00 UTC (oben links), 12:00 UTC (oben rechts), 20:00 UTC (unten links) sowie 21:00 UTC (unten rechts).



**Abbildung 4.2:** Lidarmessung (MARTHA) vom 03.05.2009. Verlauf des entfernungskorrigierten Rückstreusignals (RC, engl.: range-corrected) bei 1064 nm. Oberhalb der Grenzschicht befinden sich weitere optisch dünne Aerosolschichten bis etwa 5 km Höhe. Zusätzlich treten dünne Cirren auf (mit optischen Dicken um 0.01).

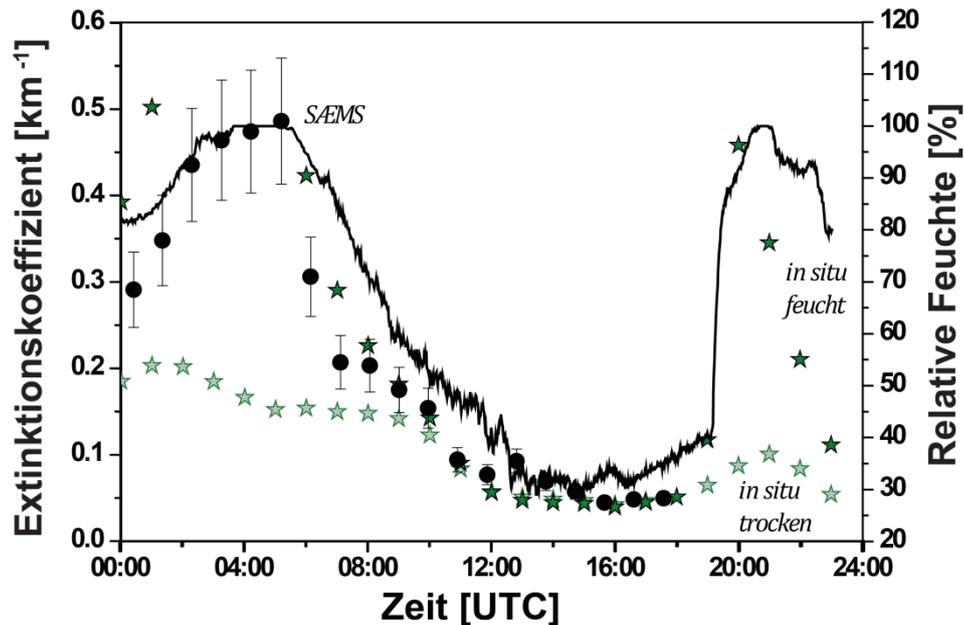
Die Lidarmessungen in den Abbildungen 4.2 und 4.3 (oben) geben einen Überblick über den Tagesgang der Grenzschicht und die vertikale Aerosolschichtung inklusive der Cirruswolkenverteilung. Abbildung 4.3 zeigt, dass über der Grenzschicht weitere Aerosolschichten liegen. Auch treten dünne Cirren auf. Das ist beim Vergleich der SÆMS-Messung mit der AERONET-Photometermessung zu berücksichtigen. Die Grenzschicht reicht gegen 11:00 UTC bis etwa 2000 m Höhe und ist voll entwickelt und gut durchmischt. Ab 16:00 UTC deutet sich in Abbildung 4.3 (oben) der Luftmassenwechsel an. In Abbildung 4.3 (unten) ist die zeitliche Entwicklung des aus den SÆMS-Messungen ermittelten Extinktionskoeffizienten bei 550 nm (schwarze Punkte) gezeigt. Aus der optischen Dicke der AERONET-Messung (mittleres Bild) bei der Wellenlänge von 500 nm wurde mit der aus Lidarmessungen bestimmten Grenzschichthöhe (rote Linie) der mittlere Extinktionskoeffizient für die Grenzschichtsäule abgeschätzt (blaue Dreiecke im unteren Bild, Abbildung 4.3). Grenzschicht-gemittelte Extinktionskoeffizienten sind für den Zeitraum 11:00–15:00 UTC gezeigt. Der Vergleich beider Messverfahren zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der Werte, wenn man bedenkt, dass die höheren AERONET-Werte



**Abbildung 4.3:** (Oben) Entfernungskorrigiertes Rückstreusignal bei 532 nm vom 03.05.2009 gemessen mit PollyXT. Die Lidarmessung zeigt die Grenzschichtentwicklung über den Tag mit Grenzschichthöhen von etwa 500 m um 08:00 UTC und 1800 – 2000 m ab 12:00 bis 16:00 UTC. Über der Grenzschicht befinden sich weitere Aerosolschichten. (Mitte) Gemessene AOD (AERONET-Messungen) bei 500 nm. (Unten) Mittlerer Extinktionskoeffizient für den Grenzschichtbereich (blaue Dreiecke) ermittelt aus AOD (AERONET) und Grenzschichthöhe (Lidar). Die Punkte zeigen die SÆMS-Extinktionswerte (550 nm, schwarze Punkte), gemessen am 03.05.2009. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt die relative Feuchte (TROPOS-Dach). Um 18:30 UTC zeigt die stark ansteigende Feuchte den Luftmassenwechsel an.

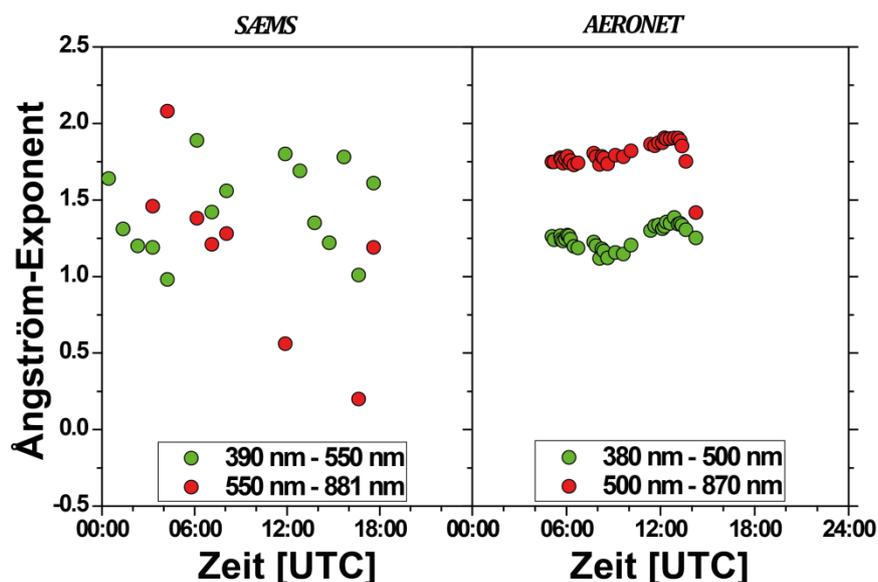
auch Extinktionsbeiträge der zusätzlichen Aerosolschichten (oberhalb der Grenzschicht) und der dünnen Cirren enthalten.

Abbildung 4.4 zeigt den Vergleich der aus den in situ gemessenen, abgetrockneten Größenverteilungen berechneten Extinktionskoeffizienten bei 550 nm (hellgrüne



**Abbildung 4.4:** Zeitreihe des Extinktionskoeffizienten vom 3. Mai 2009 bei 550 nm (SÆMS, schwarze Punkte). Zum Vergleich sind die Extinktionskoeffizienten bei 550 nm gezeigt, die aus der in situ gemessenen Partikelgrößenverteilung (TROPOS-Dach) der abgetrockneten Partikel (hellgrüne Sterne) berechnet wurden, sowie die Werte nach Anwendung der Feuchtekorrektur auf diese In-situ-Messung (dunkelgrüne Sterne).

Sterne) mit den SÆMS-Extinktionswerten (schwarze Punkte). Eine gute Übereinstimmung wurde für den Zeitraum 08:00 – 18:00 UTC gefunden. Die aus den In-situ-Aerosoldaten berechneten Extinktionskoeffizienten wurden für den Vergleich mit den SÆMS-Beobachtungen feuchtekoriert (dunkelgrüne Sterne), wobei Grundlage dieser Korrektur hier die von Hänel [1984] vorgeschlagene Parametrisierung (Kapitel 2.2) bildet. Als Brechungsindex wurde für den Realteil ein Wert von 1.53 angenommen. Absorption wurde vernachlässigt. Durch die Feuchtekorrektur wird zwischen 07:00 und 17:00 UTC eine gute Übereinstimmung beider Messverfahren erzielt. Vor 07:00 UTC können Ungenauigkeiten der Feuchtemessung ( $f$  ca. 100%, Messpunkt TROPOS-Dach) Ursache der Differenz sein.



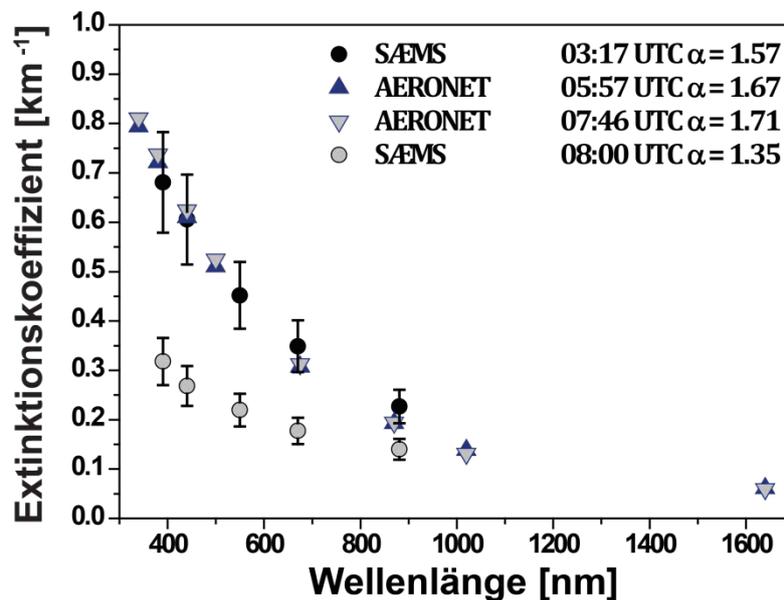
**Abbildung 4.5:** Vergleich der Ångström-Exponenten der SÆMS-Messungen (links) und der AERONET-Sonnenphotometermessungen (rechts) für die Wellenlängenbereiche (grün): 390 – 550 nm (SÆMS) bzw. 380 – 500 nm (AERONET) und (rot): 550 – 881 nm (SÆMS) bzw. 500 – 870 nm (AERONET). Die Messung erfolgte am 03.05.2009.

In Abbildung 4.5 sind die Ångström-Exponenten (SÆMS versus AERONET) für zwei Wellenlängenbereiche verglichen. Die Werte liegen überwiegend zwischen 1.0 und 2.0. Auffällig sind die im Vergleich zu den Photometermessungen großen Schwankungen der SÆMS-Werte, was sich in den in Tabelle 4.1 aufgeführten Standardabweichungen der mittleren Ångström-Exponenten widerspiegelt. Der Grund liegt vermutlich in der Beobachtung sehr unterschiedlicher Aerosolmassen. Während die SÆMS-Messungen in unmittelbarer Nähe der Partikelquellen stattfinden und sehr sensitiv auf Änderungen der Beiträge von Feinstaub und Grobstaub reagieren, zeigen die verhältnismäßig konstanten AERONET-Werte an, dass sich das Verhältnis von Fein-Mode- zu Grob-Mode-Partikel-Beiträgen zur Extinktion in der gesamten troposphärischen Luftsäule nur langsam oder praktisch gar nicht ändert. Das Luftsäulen-Aerosol wird weitgehend durch Aerosoltransport und hier durch den Transport gut durchmischter, gealterter Partikel bestimmt. Einflüsse der zeitlichen und räumlichen Aerosolvariabilität (siehe Kapitel 3.4) in Verbindung mit dem Messzyklus (Referenz- und Messsignal nacheinander gemessen) tragen sicherlich auch zur festgestellten Schwankung des Ångström-Exponenten bei.

**Tabelle 4.1:** Mittlere Ångström-Exponenten  $\alpha$  mit Standardabweichung verschiedener Wellenlängenbereiche gemessen mit SÆMS und dem AERONET-Sonnenphotometer am 03.05.2009.

	SÆMS	AERONET	SÆMS	AERONET
	390 – 550 nm	380 – 500 nm	550 – 881 nm	500 – 880 nm
$\alpha$	$1.44 \pm 0.29$	$1.25 \pm 0.07$	$1.17 \pm 0.57$	$1.79 \pm 0.09$

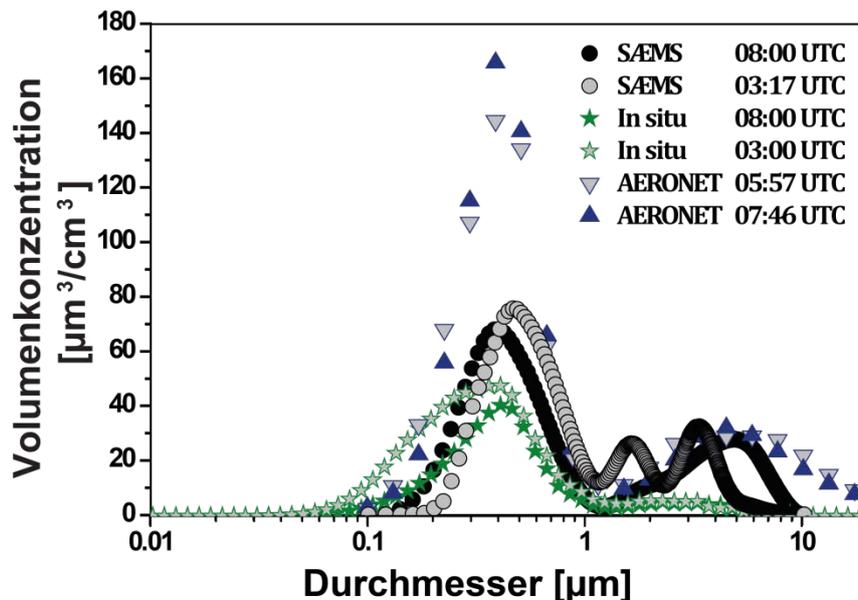
Abbildung 4.6 zeigt die spektralen Extinktionskoeffizienten der ausgewählten SÆMS-Messungen von 03:17 und 08:00 UTC des Messtages. Dazu sind zwei spektrale AERONET-Photometermessungen von 05:57 und 07:46 UTC dargestellt. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung der unterschiedlichen Messungen zu sehen. Wieder ist zu bedenken, dass das AERONET-Photometer die troposphärische Luftsäule vermisst, während das SÆMS Messwerte für eine bodennahe Schicht liefert. Es sind somit eher Unterschiede in den spektralen Extinktionsgängen zu erwarten. Der etwas niedrigere Ångström-Exponent im Fall der SÆMS-Messung (03:17 UTC) zeigt wieder einen etwas größeren Einfluss von Bodendust auf die SÆMS-Messung an. Vermutlich



**Abbildung 4.6:** Spektraler Extinktionskoeffizient gemessen mit dem SÆMS am 03.05.2009 um 03:17 UTC (schwarze geschlossene Punkte) bei 96% relativer Feuchte und um 08:00 UTC (schwarz-graue Punkte) bei 72% relativer Feuchte. Im Vergleich dazu mit dem AERONET-Sonnenphotometer gemessene spektrale Verläufe (blaue bzw. blau-graue Dreiecke). Die zugehörigen Ångström-Exponenten  $\alpha$  für die dargestellten Wellenlängenbereiche sind zusätzlich angegeben.

nahm der Einfluss des Bodenstaubs (grobe Partikel) zur Zeit des Berufsverkehrs (SÆMS, 08:00 UTC) stark zu und damit der Ångström-Exponent ab. Unsicherheiten in den SÆMS-Messungen (Kapitel 3.4) können ebenfalls zu Variabilität der Extinktionskoeffizienten führen.

Abbildung 4.7 präsentiert die aus den in Abbildung 4.6 gezeigten spektralen Extinktionsgängen abgeleiteten Volumengrößenverteilungen. Die berechneten Volumengrößenverteilungen aus den SÆMS-Messungen und den AERONET-Messungen zeigen ein deutliches Maximum im Akkumulationsmode, wobei das Maximum jeweils im selben Größenbereich liegt. Das Maximum im Grob-Mode hingegen zeigt Abweichungen, was teilweise auf die unterschiedlichen Auswertungsverfahren zurückzuführen ist. Die gemessenen In-situ-Größenverteilungen zeigen ebenfalls eine bimodale Verteilung, wobei hier der Grob-Mode schwächer ausgeprägt ist. Hier können auch Verluste an den Einlässen eine Rolle spielen. Das zusätzliche (mittlere) Maximum im Verlauf der berechneten Größenverteilung (SÆMS, 03:17 UTC) ist als Artefakt aus der Regularisierung zu werten. Die Inversionsrechnung der SÆMS-Messung ergab die in Tabelle 4.2 aufgeführten Werte.



**Abbildung 4.7:** Volumengrößenverteilungen aus Inversionsrechnung der SÆMS-Messung (schwarz), In-situ-Messung (grün) und AERONET-Messung (blau) vom 03.05.2009. Die entsprechenden Messzeiten sind der Legende zu entnehmen.

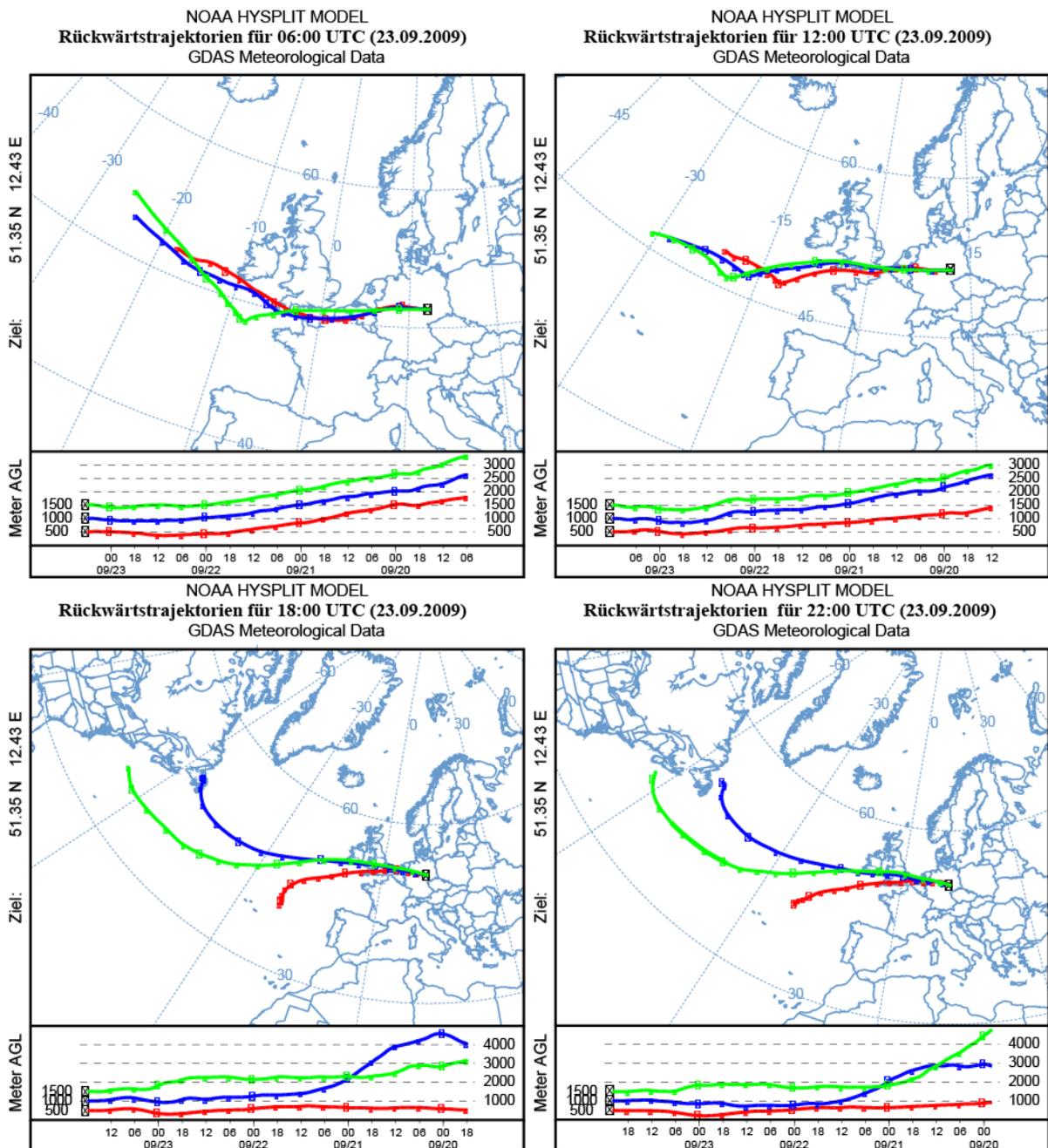
**Tabelle 4.2:** Ergebnisse der Inversionsrechnung für den mittleren Modenradius  $r_m$ , effektiven Radius  $r_{eff}$  der Partikelgrößenverteilung und den Realteil  $m_R$  und Imaginärteil  $m_I$  des Brechungsindex. Basis der Inversionsrechnungen ist der Satz an spektralen Extinktionskoeffizienten der Messung mit dem SÆMS aus Abbildung 4.5.

	<b>SÆMS 03:17 UTC</b>	<b>SÆMS 08:00 UTC</b>
$f$ [%]	96	72
$r_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	$0.190 \pm 0.034$	$0.130 \pm 0.025$
$r_{eff}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$0.300 \pm 0.053$	$0.240 \pm 0.035$
$m_R$	$1.37 \pm 0.03$	$1.46 \pm 0.03$
$m_I$	$0.002 \pm 0.007$	$0.008 \pm 0.01$

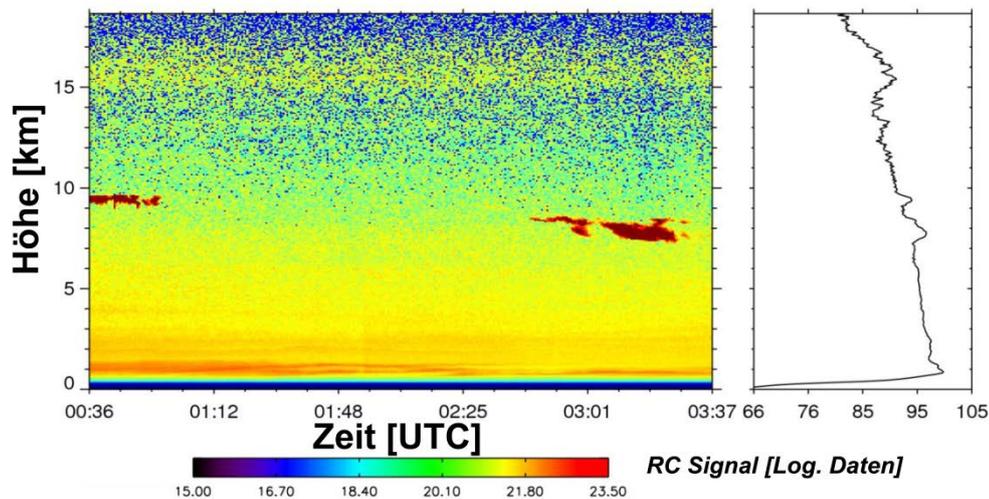
Unterschiede zwischen AERONET-Werten und den Ergebnissen der anderen Methoden können aufgrund der zu diesem Zeitpunkt nicht abgeschlossenen Grenzschichtentwicklung zustande kommen. Über der Grenzschicht befanden sich weitere Aerosolschichten, die einen Beitrag zum Akkumulationsmode liefern können.

## 4.2 Fallstudie vom 23. September 2009

Analog zum bereits gezeigten Beispiel sind in Abbildung 4.8 die 96h-Rückwärtstrajektorien für drei unterschiedliche Höhen (500, 1000, sowie 1500 m) und unterschiedliche Ankunftszeiten am 23.09.2009 dargestellt. Die Luftmassen wurden an diesem Tag schnell aus westlichen Richtungen nach Leipzig transportiert.

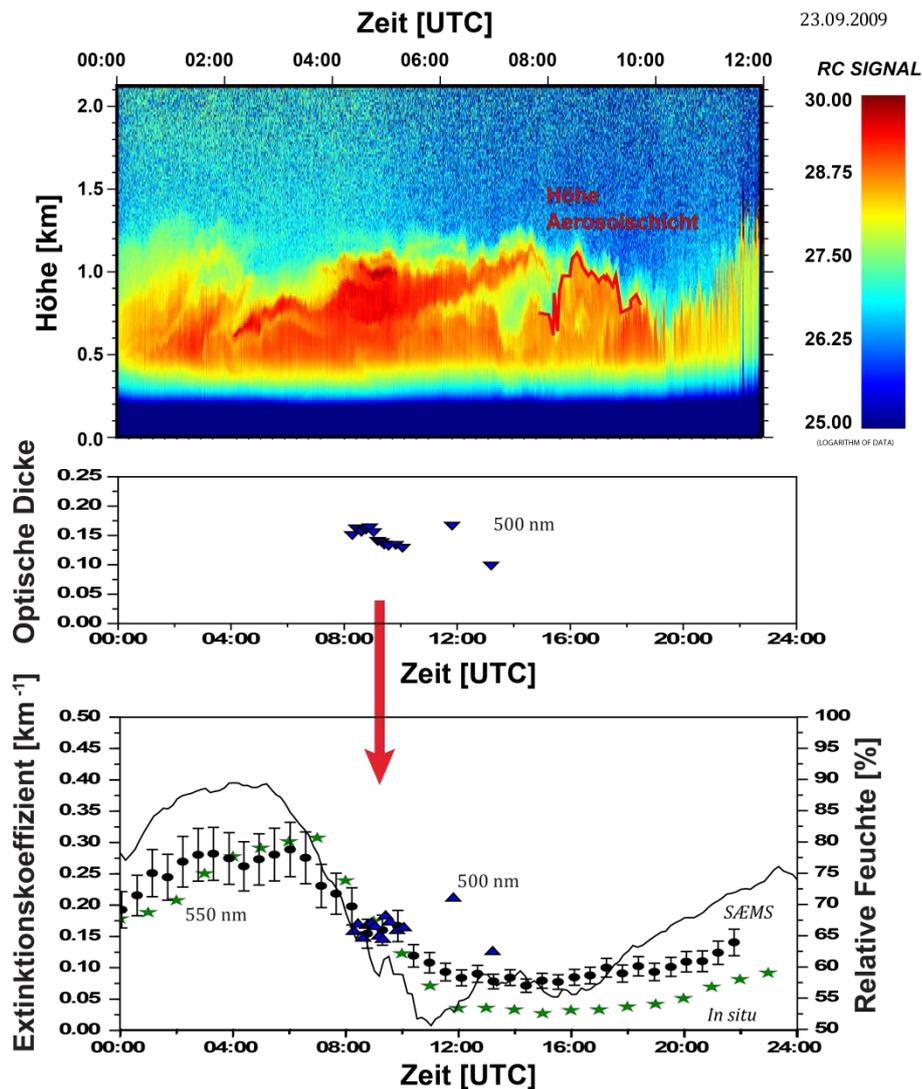


**Abbildung 4.8:** Rückwärtstrajektorien vom 23.09.2009 für den Gitterpunkt Leipzig mit den Endzeiten 06:00 (oben links), 12:00 (oben rechts), 18:00 (unten links) sowie 21:00 UTC (unten rechts).



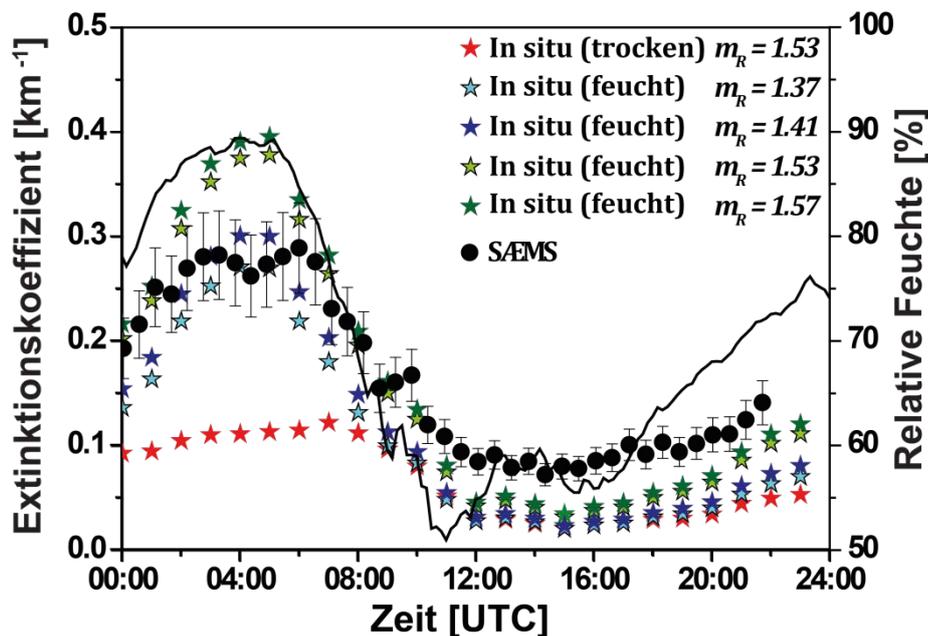
**Abbildung 4.9:** Lidarmessung (MARTHA) vom 23.09.2009. Verlauf des entfernungskorrigierten Rückstreusignals bei 1064 nm.

Abbildung 4.9 zeigt die mit dem Lidar gemessene vertikale Aerosolschichtung in der Nacht zum 23.09.2009. Es ist zu sehen, dass die bodennahe Aerosolschicht wiederum eine Stärke von 1 – 2 km hat. Weitere abgehobene Aerosolschichten sind bis über 5 km Höhe zu sehen. Zwischen 15 und 18 km befindet sich eine optisch dünne stratosphärische Aerosolschicht vulkanischen Ursprungs [Mattis et al. 2010]. Aerosolprofilmessungen in Form von Ceilometermessungen stehen für den Messstandort Holzhausen zur Verfügung. Sie sind in Abbildung 4.10 (oben) dargestellt. Rot eingezeichnet ist die Aerosolschichthöhe für den relevanten Zeitbereich der AERONET-Photometermessungen. Die Entwicklung der Grenzschicht setzt erst etwa 09:30 UTC ein. Ab 11:00 UTC trat eine starke Bewölkung auf (tiefe Cumuluswolken). Photometermessungen konnten nur in Wolkenlücken durchgeführt werden. Das Ceilometer (Standort Holzhausen, ca. 5 km südlich vom TROPOS) zeigt noch eine ungestörte Grenzschichtentwicklung bis 12:00 UTC (siehe Abb. 4.10).



**Abbildung 4.1: (Oben)** Ceilometermessungen vom 23.09.2009. Zeitreihe des entfernungskorrigierten Rückstreusignals für 00:00 – 12:00 UTC. **(Mitte)** Gemessene AOD (AERONET-Messungen) bei 500 nm. **(Unten)** Mittlerer Extinktionskoeffizient für den Grenzschichtbereich (blaue Dreiecke) ermittelt aus AOD (AERONET) und Aerosolschichthöhe (Ceilometer) sowie aus den In-situ-Größenverteilungen berechnete Partikelextinktionskoeffizienten (grüne Sterne). Die schwarzen Punkte zeigen die SÆMS-Extinktionswerte (550 nm). Die durchgezogene schwarze Linie zeigt die relative Feuchte (DB-Mast).

Abbildung 4.10 (unten) zeigt die Zeitreihe des mit dem SÆMS gemessenen Extinktionskoeffizienten bei 550 nm (schwarze Punkte) sowie die Daten aus den AERONET-Messungen (blaue Dreiecke) und die bereits feuchtekorrigierten



**Abbildung 4.11:** Verlauf des am 23.09.2009 gemessenen Extinktionskoeffizienten bei 550 nm (schwarze Punkte) und relative Feuchte (schwarze Linie). Rot dargestellt ist der Extinktionskoeffizient, der aus den trockenen Partikelgrößenverteilungen berechnet wurde. Grün und blau dargestellt sind die Berechnungen unter Berücksichtigung der relativen Feuchte und unterschiedlicher Brechungsindizes  $m_R$ .

Extinktionswerte aus den In-situ-Messungen (grüne Sterne) vom 23. September 2009. Die Zeitreihen der Extinktionskoeffizienten zeigen eine gute Übereinstimmung. Es wurde ein Korrelationskoeffizient von 0.88 zwischen den Kurven der feuchtekorrigierten In-situ-Messungen und den SÆMS-Messungen bestimmt.

Der Vergleich in Abbildung 4.11 zeigt die berechneten Extinktionskoeffizienten für 550 nm nach Korrektur der gemessenen In-situ-Größenverteilungen mit der theoretischen Wachstumskurve basierend auf der gemessenen relativen Feuchte der Umgebung. Dargestellt sind die Zeitreihen des berechneten Extinktionskoeffizienten für die trockene Partikelgrößenverteilung (rote Sterne) und für die feuchtekorrigierte Größenverteilung mit unterschiedlichen Brechungsindizes (siehe Legende Abbildung 4.11) sowie der gemessene SÆMS-Extinktionskoeffizient (schwarze Punkte) und die relative Feuchte (schwarze Linie).

In den Morgenstunden von 02:00 – 06:00 UTC, mit relativen Feuchten oberhalb 80%, kann eine hohe Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten festgestellt werden, wenn ein Brechungsindex von  $m_R = 1.37$  verwendet wird. Bei

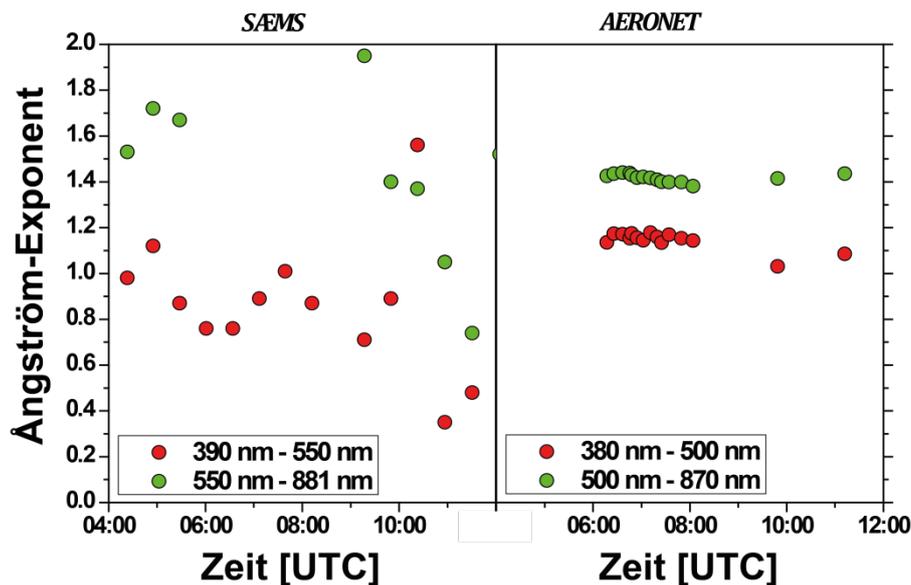
einer relativen Feuchte unterhalb 80% erzielt man eine etwas bessere Übereinstimmung, wenn man einen Realteil des Brechungsindex von  $m_R = 1.53 - 1.57$  zu Grunde legt.

In Abbildung 4.12 ist die Zeitreihe des Ångström-Exponenten dargestellt, sowohl für die SÆMS-Messungen (links) als auch für die AERONET-Messungen (rechts). Die Ångström-Exponenten des Messtages (gesamter Tag) zeigen die in Tabelle 4.3 aufgeführten Werte:

**Tabelle 4.3:** Mittlere Ångström-Exponenten  $\alpha$  mit Standardabweichung verschiedener Wellenlängenbereiche gemessen mit dem SÆMS und dem AERONET-Sonnenphotometer am 23.09.2009.

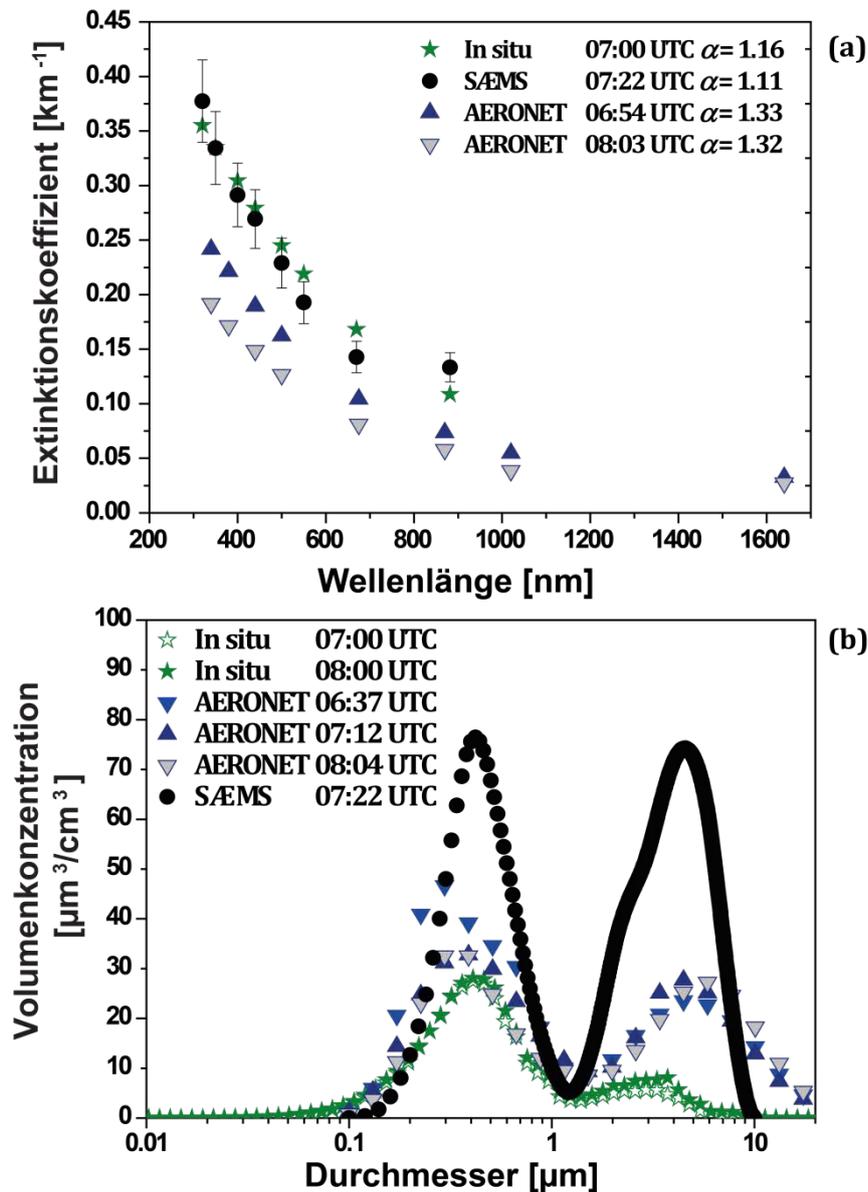
	SÆMS	AERONET	SÆMS	AERONET	SÆMS	AERONET
	390 – 550 nm	380 – 500 nm	550 – 881 nm	500 – 870 nm	390 – 881 nm	440 – 870 nm
$\alpha$	0.91±0.50	1.14 ±0.05	1.71±0.41	1.41±0.03	1.43±0.36	1.40±0.03

Beim direkten Vergleich beider Messverfahren fällt wieder auf, dass die Werte aus den SÆMS-Messungen höheren Schwankungen unterworfen sind. Dabei liegen im gesamten ausgewerteten Spektralbereich (390 – 881 nm für SÆMS und 440 – 870 nm für AERONET) die mittleren Ångström-Exponenten mit 1.43 sowie 1.40 im ähnlichen Bereich. Große Unterschiede gibt es hingegen beim Vergleich des kurzwelligen Intervalls und des langwelligen Intervalls. Dies kann beeinflusst sein durch die abgehobenen Aerosolschichten, die vom Photometer erfasst werden.



**Abbildung 4.12:** Entwicklung des Ångström-Exponenten unterschiedlicher Wellenlängenintervalle gemessen mit dem SÆMS (links) und des Ångström-Exponenten verschiedener Wellenlängenbereiche der AERONET-Sonnenphotometermessungen (rechts) am 23.09.2009.

In Abbildung 4.13 a ist der spektrale Extinktionskoeffizient einer SÆMS-Messung am 23.09.2009, 07:22 UTC gezeigt. Ebenfalls dargestellt sind die spektralen Extinktionswerte, die aus der Mie-Vorwärtsrechnung aus gemessenen trockenen Partikelgrößenverteilungen ermittelt wurden. Die Vorwärtsrechnung mit dem komplexen Brechungsindex  $m_R = 1.42$  und  $m_I = 0.01$  ergibt eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen (SÆMS) und den berechneten Kurven (in situ). Die relative Umgebungsfeuchte betrug zum Zeitpunkt der Messung 74% (Messpunkt DB-Turm). Die ermittelten Ångström-Exponenten  $\alpha$  betragen für 07:22 UTC 1.11 (SÆMS) und 1.16 (in situ), und der Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge  $1 \mu\text{m}$  ist  $0.1 \text{ km}^{-1}$  (SÆMS). Spektrale Extinktionskoeffizienten aus AERONET-Messungen sind für die Messzeiten 06:64 und 08:03 UTC gezeigt (blaue Dreiecke). Dabei wurde die mit dem Photometer bestimmte optische Dicke wieder der untersten aerosolhaltigen Schicht zugeordnet, deren vertikale Mächtigkeit mit dem Ceilometer bestimmt wurde (Abb. 4.10, oben).



**Abbildung 4.13:** (a) Spektraler Extinktionskoeffizient gemessen am 23.09.2009 08:00 UTC (schwarze Kreise) bei 74% relativer Feuchte, aus gemessenen trockenen Partikelgrößenverteilungen berechneter spektraler Extinktionskoeffizient (grüne Sterne) und spektrale Extinktionskoeffizienten aus Photometermessungen (blaue Dreiecke). (b) Volumengrößenverteilung ermittelt aus der Inversion der spektralen Daten der Messung aus Abbildung 4.13 a (schwarze Kreise). Ebenfalls gezeigt ist die Volumengrößenverteilung, die mit den In-situ-Messgeräten gemessen wurde (grüne Sterne, Mittelungszeit eine Stunde) sowie die Volumengrößenverteilung aus AERONET-Sonnenphotometermessungen (blaue Dreiecke). Die jeweiligen Messzeiten sind dem Diagramm zu entnehmen.

Die Inversionsrechnung für die spektralen Messdaten aus Abb. 4.13 a ergibt die in Abbildung 4.13 b gezeigten Ergebnisse. Dargestellt sind die errechneten Volumengrößenverteilungen. Auffällig ist der deutliche Unterschied der Volumenkonzentration der Messungen im Vergleich zu In-situ-Daten, aber auch zu AERONET-Inversionsergebnissen. Ein detaillierter Blick auf die Extinktionskoeffizienten bei 870 nm zeigt, dass der SÆMS-Messwert höher liegt als der aus In-situ-Daten berechnete Wert. Dieser Kanal könnte unter dem Einfluss von Wasserdampfabsorption eine höhere Extinktion zeigen. Die Inversionsrechnung wurde unter Vernachlässigung dieses Kanals nochmals durchgeführt und man erhält das in Abbildung 4.14 b dargestellte Ergebnis mit den nochmals dargestellten Extinktionskoeffizienten in 4.14 a. Aus der Berechnung wurden folgende mikrophysikalischen Größen ermittelt, die in der folgenden Tabelle 4.4 dargestellt sind.

**Table 4.4:** Ergebnisse der Inversionsrechnung auf der Basis der spektralen Extinktionskoeffizienten der Messung mit dem SÆMS aus Abbildung 4.13 und 4.14.

	<b>SÆMS 07:22 UTC Abb. 4.13 b mit 870 nm</b>	<b>SÆMS 07:22 UTC Abb. 4.14 b ohne 870 nm</b>
$f$ [%]	74	74
$r_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	$0.170 \pm 0.042$	$0.170 \pm 0.040$
$r_{\text{eff}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$0.370 \pm 0.084$	$0.270 \pm 0.084$
$m_R$	$1.38 \pm 0.02$	$1.41 \pm 0.02$
$m_I$	$0.010 \pm 0.004$	$0.011 \pm 0.006$

Das Ergebnis zeigt eine deutlich höhere Übereinstimmung mit der In-situ-Messung und den AERONET-Inversionsergebnissen. Demnach scheint sich die Annahme des erhöhten Extinktionskoeffizienten bei der Wellenlänge 870 nm durch Wasserdampfabsorption zu bestätigen. Das Maximum bei der in situ gemessenen Partikelanzahl liegt bei dem Durchmesser 0.2  $\mu\text{m}$ , die Inversion der Messdaten ergibt 0.17  $\mu\text{m}$ . Diese Werte sind typisch für das durchschnittliche trockene Aerosol in der unteren Grenzschicht, wie zahlreiche Auswertungen ergaben.

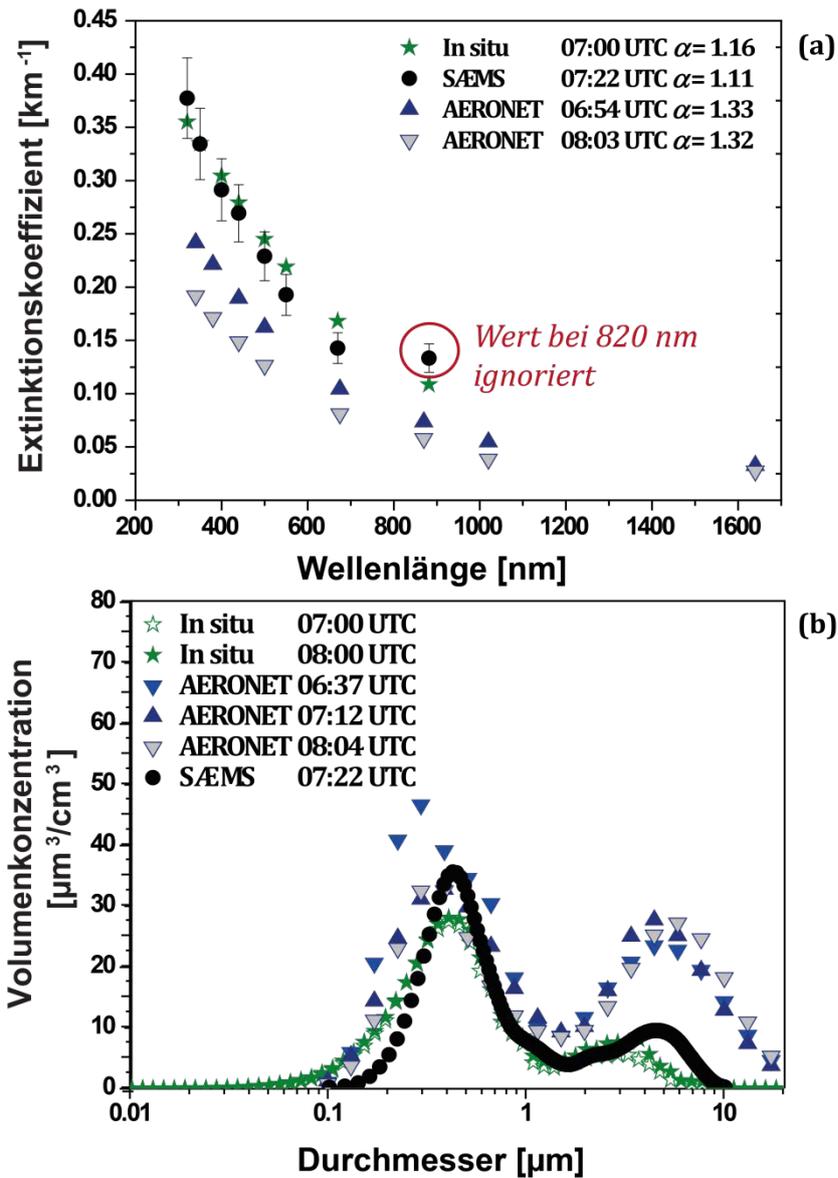


Abbildung 4.14: (a) wie 4.13 a. (b) wie 4.13 b, aber Berechnung der mikrophysikalischen Daten unter Vernachlässigung des Wertes bei 870 nm.

### 4.3 Zusammenfassung

Die beiden ausgewerteten Fälle haben gezeigt, dass bei gut durchmischter Grenzschicht Photometermessungen unter Kenntnis der Grenzschichthöhe und SÆMS-Messungen gute Übereinstimmung der Ergebnisse liefern. Ebenfalls wird eine gute Übereinstimmung zwischen In-situ-Messungen und SÆMS-Messungen erzielt.

SÆMS liefert Extinktionskoeffizienten unter Umgebungsbedingungen in Bodennähe, die aufgrund der unvollständigen Überlappung von Laserstrahl und Empfangsgesichtsfeld vom Lidar nicht vermessen werden können. SÆMS liefert also Messdaten für den sonst schwer zugänglichen Bereich der besonders verschmutzten untersten Atmosphärenschichten.



## 5. FALLSTUDIEN: SÆMS-MESSUNGEN AN TAGEN MIT STARKER FEUCHTEVARIATION

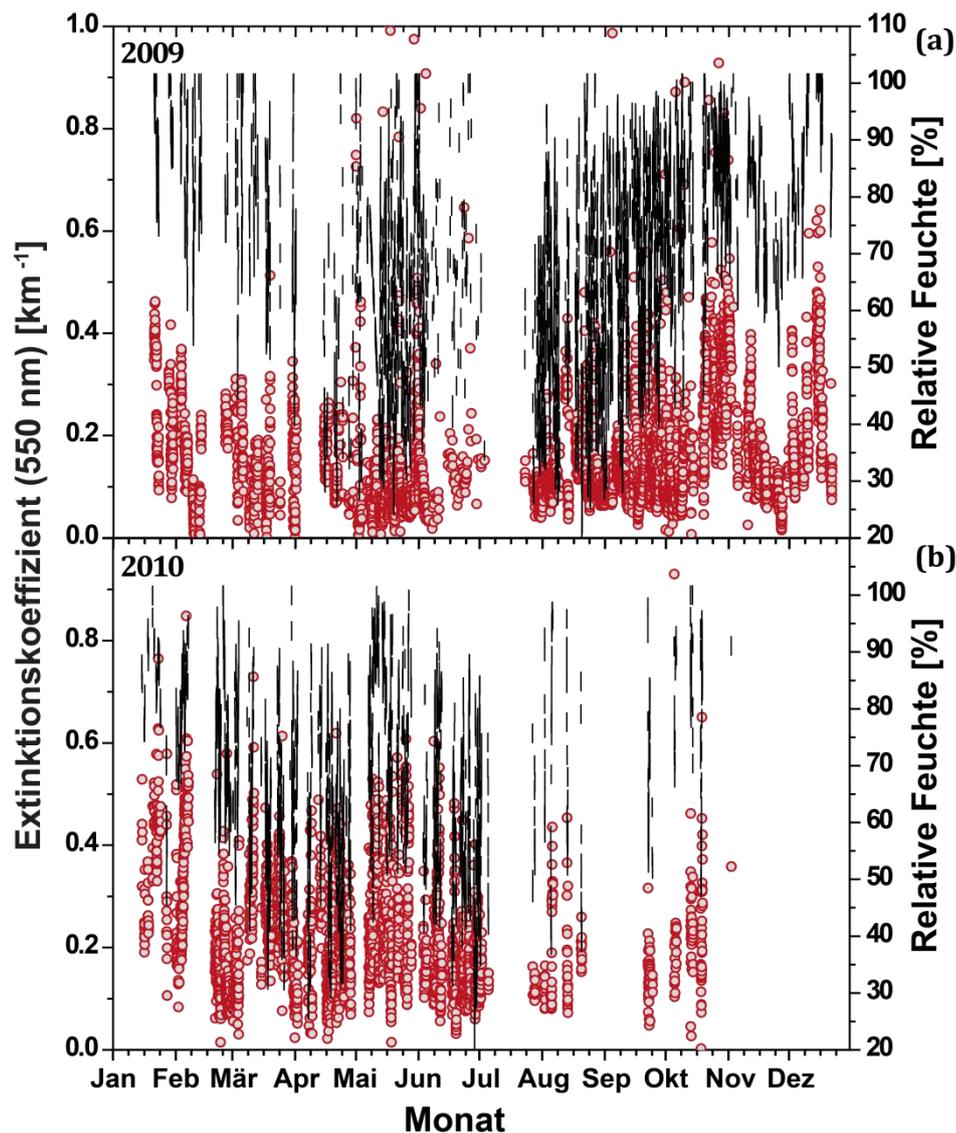
**Tabelle 5.1:** Wichtige Gleichungen, die zur Auswertung der Messungen verwendet werden.

Parameter	Gleichung	Nr. in Kapitel 2	Verwendet in Kapitel
$b_f^*(\lambda)$	$b_f^*(\lambda) = \frac{b_{\text{ext}}(f, \lambda)}{b_{\text{ext}}(f = 40\%, \lambda)}$	(2.58)	5, 7
$\gamma^f(\lambda)$	$b_f^*(\lambda) = \left[ \frac{\left(1 - \frac{f}{100}\right)}{\left(1 - \frac{f_0}{100}\right)} \right]^{-\gamma_f(\lambda)}$	(2.59)	5
$c_1, c_2$	$b_{\text{ext}}^f(\lambda) = b_{\text{ext}}^0(\lambda) \left(1 - \frac{f}{100}\right)^{\left(\frac{\ln c_1}{\ln 0.3} - c_2\right)}$	(2.60)	5, 7
$\gamma$	$\gamma = c_2 - \frac{\ln c_1}{\ln 0.3}$	(2.61)	5
$b_{f_1, f_0}^*(\lambda)$	$b_{f_1, f_0}^*(\lambda) = \frac{b_{\text{ext}}(f_1, \lambda)}{b_{\text{ext}}(f_0, \lambda)}$	(2.57)	5
$g(f)$	$g(f) = \frac{r_f}{r_0}$	(2.6)	5
$\gamma^*$	$g = \left(1 - \frac{f}{100}\right)^{\gamma^*}$	(2.7)	5
$\kappa$	$f = \exp\left(\frac{A}{d_0 g(f)}\right) \frac{[g(f)]^3 - 1}{[g(f)]^3 - (1 - \kappa)}$	(2.32)	5

Um den komplexen Zusammenhang zwischen Luftfeuchte und Extinktionskoeffizient näher zu ergründen, werden im nun folgenden Abschnitt Ergebnisse ausgewählter Messtage diskutiert. In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit wird dann eine Parametrisierung erarbeitet, die den Wachstumsfaktor des Extinktionskoeffizienten beschreibt. Die dazu verwendeten Gleichungen sind in Kapitel 2 dargestellt und in Tabelle 5.1 nochmals zusammengefasst.

### **5.1 Zeitraum der SÆMS- Messungen**

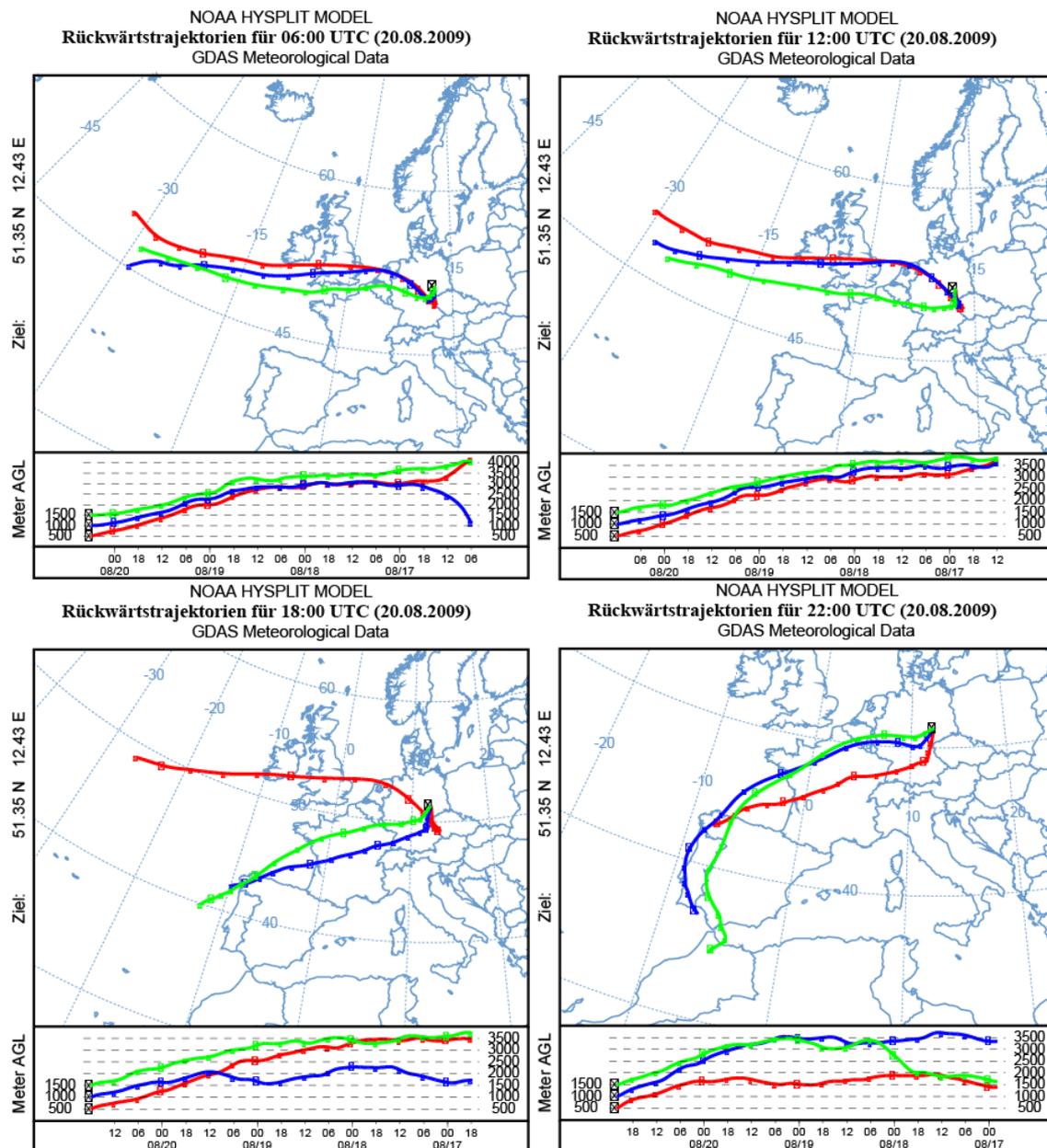
Im Zeitraum 2009 – 2010 wurde an ca. 360 Messtagen der spektrale Extinktionskoeffizient unter Umgebungsbedingungen mit dem SÆMS gemessen. Für den Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda = 550$  nm wurde eine kontinuierliche Zeitreihe aufgenommen, die in Abbildung 5.1 gezeigt ist (rote Kreise, 5.1 a: 2009, 5.1 b: 2010). Die an den verschiedenen Stationen gemessene relative Luftfeuchtigkeit ist schwarz dargestellt. Es ist zu erkennen, dass Extinktionsmessungen für den Bereich von 20% – 100% relativer Feuchtigkeit durchgeführt werden konnten. Im Allgemeinen wurde eine klare Korrelation zwischen dem Extinktionskoeffizienten bei 550 nm und der relativen Feuchte festgestellt. Hohe relative Feuchte, vor allem in den frühen Morgenstunden verzeichnet, zusammen mit hohen Extinktionskoeffizienten waren die Regel. Im Tagesverlauf nahmen die relative Feuchte und die Extinktionswerte dann ab.



**Abbildung 5.1:** Zeitlicher Verlauf des mit dem SÆMS gemessenen Partikelextinktionskoeffizienten bei 550 nm (rot) und relative Luftfeuchte (schwarz) für (a) 2009 und (b) 2010.

## 5.2 Fallstudie vom 20. August 2009

Die gute Vergleichbarkeit von gemessenen und berechneten Extinktionsdaten zeigt sich am 20.08.2009. Dieser Tag zeichnet sich dadurch aus, dass spektrale Extinktionskoeffizienten bei einer Umgebungsfeuchte von 47% bis 95% unterbrechungsfrei gemessen werden konnten. Derartige Messungen bilden die Grundlage für eine Parametrisierung des Wachstumsfaktors des



**Abbildung 5.2:** Rückwärtstrajektorien vom 20.08.2009 für den Gitterpunkt Leipzig mit den Endzeiten 06:00 (oben links), 12:00 (oben rechts), 18:00 (unten links) sowie 22:00 UTC (unten rechts).

Extinktionskoeffizienten als Funktion der relativen Feuchte. In Abbildung 5.2 sind zunächst die Rückwärtstrajektorien für diesen Tag für die Zeiten 06:00, 12:00, 18:00 und 22:00 UTC gezeigt. Die Luftmassen wurden überwiegend aus westlichen Richtungen über den Atlantik und Westeuropa nach Leipzig transportiert. In Abbildung 5.3 (oben) ist das entfernungskorrigierte Rückstreusignal gemessen mit

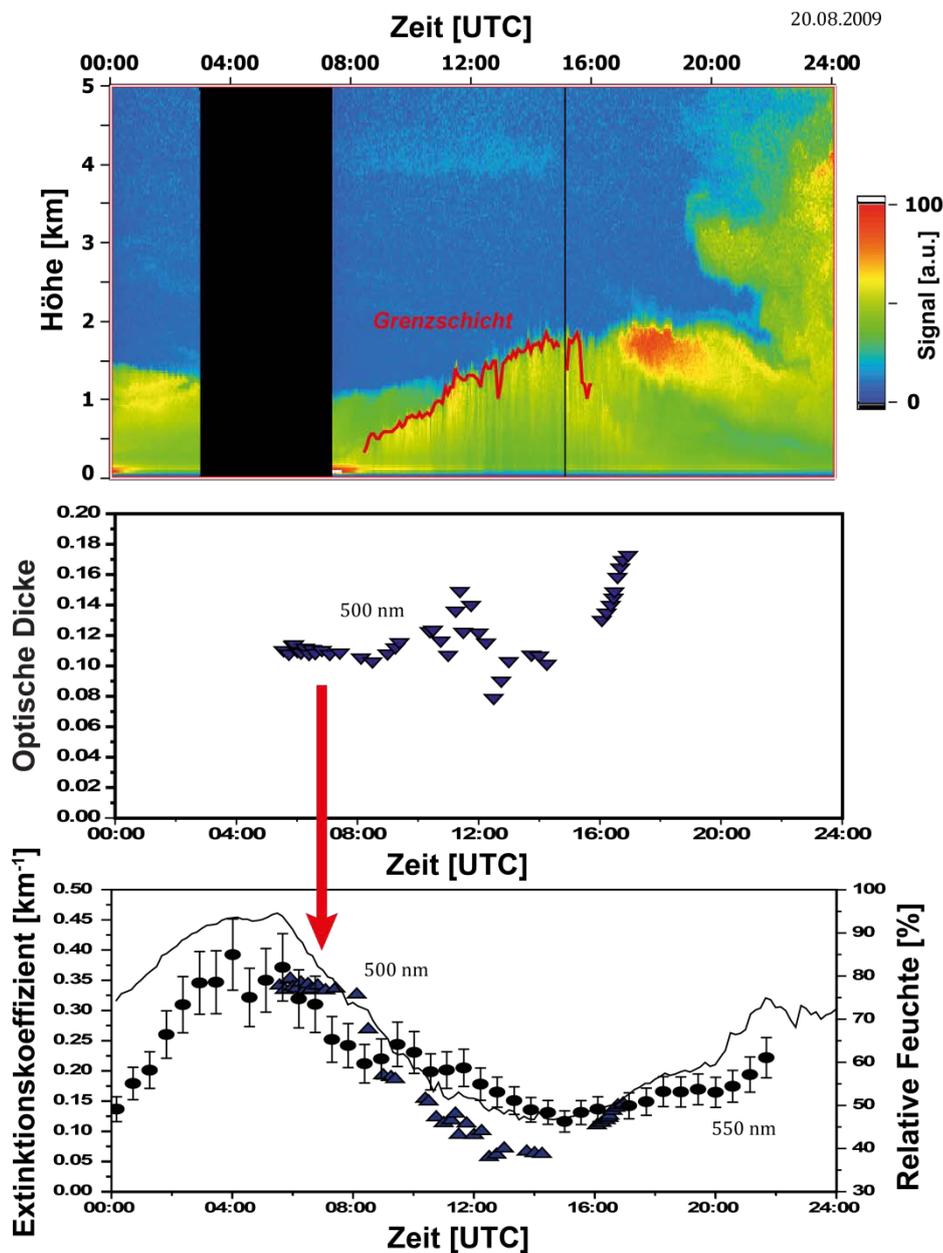
PollyXT für 1064 nm gezeigt. Man erkennt eine quasi monotone Zunahme der Grenzschicht von 450 auf 1800 m in der Zeit von 08:30 bis 16:00 UTC. Nach dieser ungestörten Grenzschichtentwicklung tritt ab etwa 17:00 UTC ein deutlich zu erkennender Luftmassenwechsel ein. Der zwölfstündige Mittelwert der Grenzschichthöhen aus GDAS-Daten für diesen Tag liegt bei 1342 m und wird durch die Messungen bestätigt.

Die mittleren Ångström-Exponenten für SÆMS und AERONET sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Die Werte aus den SÆMS-Messungen und aus den Photometermessungen sind Schwankungen im selben Größenbereich unterworfen. Die mittleren Ångström-Exponenten aus den SÆMS-Messungen sind kleiner als die Werte aus den Photometermessungen, was auf zusätzliche lokale Quellen in der bodennahe Schicht schließen lässt, die einen Beitrag zum Grob-Mode liefern. Aufgrund dieser Grobstaubquelle ist vermutlich auch der SÆMS-Extinktionskoeffizient größer als die aus AERONET-Messungen abgeleiteten Extinktionswerte.

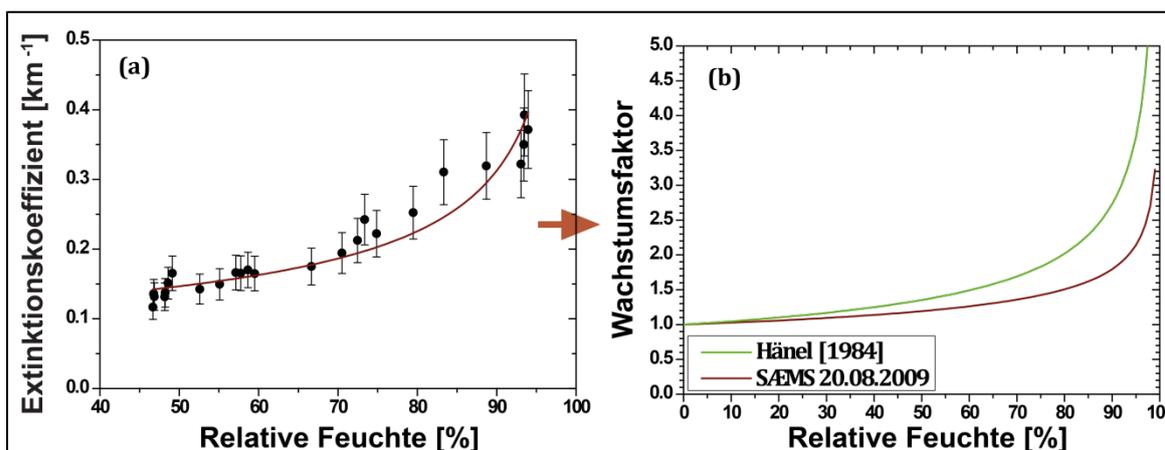
**Tabelle 5.2:** Mittlere Ångström-Exponenten  $\alpha$  mit Standardabweichung verschiedener Wellenlängenbereiche gemessen mit dem SÆMS und dem AERONET-Sonnenphotometer vom 20.08.2009.

	SÆMS	AERONET	SÆMS	AERONET
	390 – 550 nm	380 – 500 nm	550 – 881 nm	500 – 870 nm
$\alpha$	0.58±0.21	1.38 ±0.22	0.82±0.28	1.51±0.2

In Abbildung 5.3 (Mitte) sieht man die zeitliche Entwicklung der mit dem Photometer gemessenen optischen Dicke (blaue Dreiecke) für 500 nm und in Abbildung 5.3 (unten) die unter Einbeziehung der planetaren Grenzschichthöhe ermittelten mittleren Extinktionskoeffizienten für den Grenzschichtbereich bei 500 nm (blaue Dreiecke). Der Anstieg der optischen Dicke und des AERONET-Extinktionskoeffizienten in den Messungen nach 16:00 UTC deutet ebenfalls den Luftmassenwechsel an. Die mit dem SÆMS gemessene Entwicklung des Extinktionskoeffizienten bei 550 nm (schwarze Punkte) sowie die relative Feuchte (schwarze Linie) sind in Abbildung 5.3 (unten) ebenfalls dargestellt.



**Abbildung 5.3:** (Oben) Entfernungskorrigiertes Rückstreusignal des Mehrwellenlängenlidars PollyXT bei 1064 nm vom 20.08.2009. Die nahezu ideale Grenzschichtentwicklung erfolgt von 08:30 bis etwa 15:30 UTC (rote Linie). Abgehobene Aerosolschichten oberhalb der Grenzschicht sind an diesem Tag bis 17:00 UTC nicht vorhanden. Um 17:00 UTC tritt ein Luftmassenwechsel ein. (Mitte) Optische Dicke gemessen mit dem Sonnenphotometer bei 500 nm. (Unten) Extinktionskoeffizienten gemessen mit dem SÆMS bei 550 nm (schwarze Punkte) und ermittelt aus Sonnenphotometermessungen (blaue Dreiecke) bei 500 nm. Die relative Feuchte ist als schwarze Linie dargestellt.



**Abbildung 5.4:** (a) Extinktionskoeffizient (550 nm) als Funktion der relativen Feuchte am 20.08.2009. Rot eingezeichnet ist die Anpassung mit Gleichung (2.60). (b) Parameterkurve aus der Anpassung von 5.4 a (rote Kurve) im Vergleich zur Parametrisierung nach Hänel (grüne Kurve) [Hänel 1984].

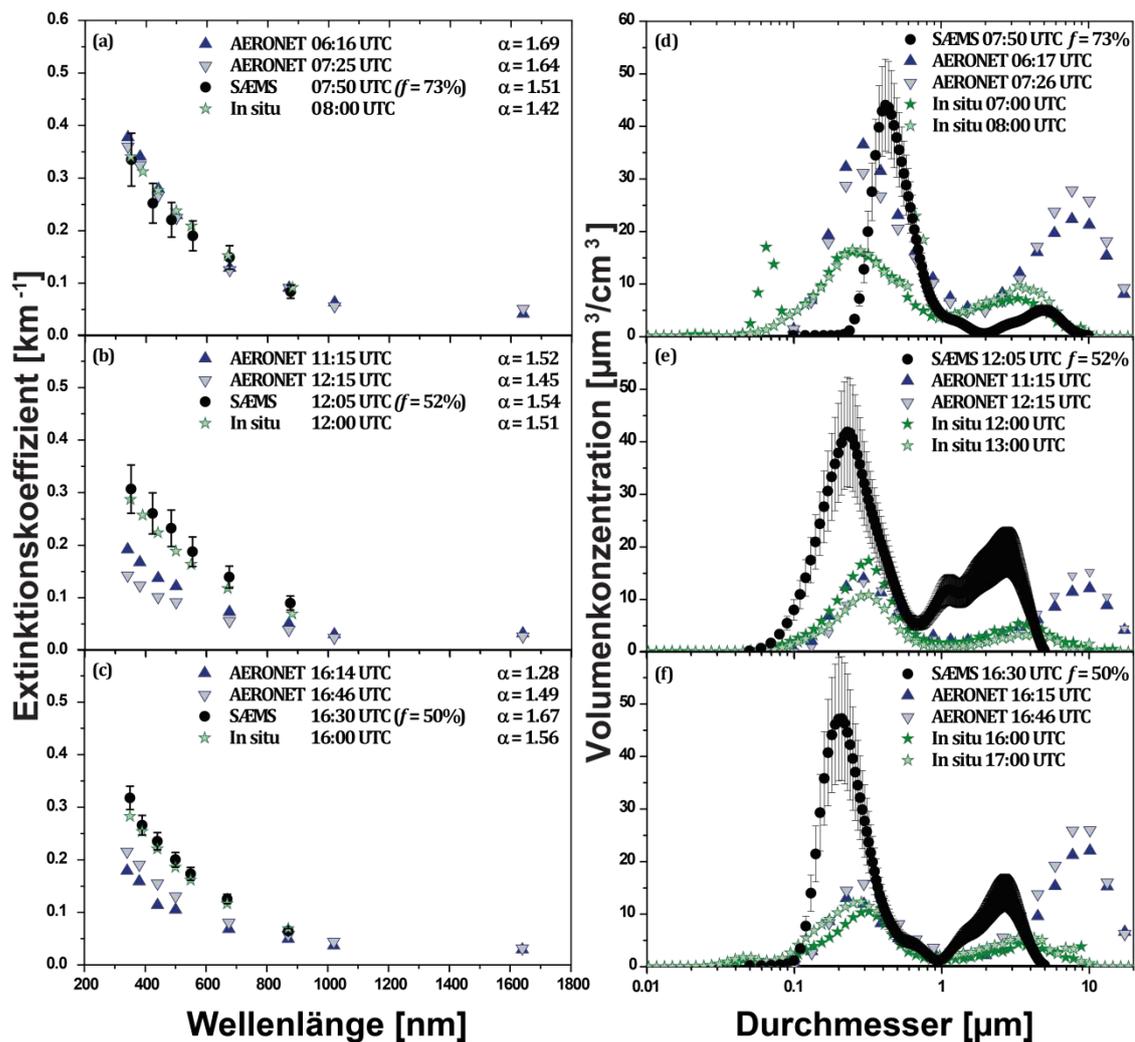
In Abbildung 5.4 a ist der Extinktionskoeffizient (550 nm) einer SÆMS-Messung als Funktion der relativen Feuchte dargestellt. Die Messpunkte wurden mit der Funktion (2.60) angepasst. Diese Formel wurde von Hänel [1984] veröffentlicht und bildet die Grundlage für die weitere Auswertung der feuchteabhängigen Extinktionskoeffizienten. Es wurden für den 20.08.2009 folgende Parameter bestimmt:  $c_1 = 0.4915$ ,  $c_2 = 0.8441$ .

Der Vergleich der Wachstumskurve mit der Parametrisierung von Hänel (im Folgenden auch als Hänelkurve bezeichnet) ist in Abbildung 5.4 b gezeigt. Deutlich sieht man, dass der Wachstumsfaktor des Extinktionskoeffizienten höher ist als der von Hänel angenommene. Ursache kann ein Anteil von Aerosol marinen Ursprungs an diesem Tag sein. Die spektralen SÆMS-Messungen wurden den AERONET-Messungen und der Ergebnisse der Mie-Rechnung aus feuchtekorrigierten, trockenen Partikelgrößenverteilungen gegenübergestellt. Dieser Vergleich ist in Abbildung 5.5 a – c für drei verschiedene SÆMS-Messungen am 20.08.2009 gezeigt. Die mit SÆMS gemessenen Spektren zeigen im Verlauf eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Spektren sowie den Photometermessungen. Die berechneten Ångström-Exponenten der in Abbildung 5.5 a – c gezeigten Spektralbereiche der jeweiligen Messverfahren sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

**Tabelle 5.3:** Ångström-Exponenten verschiedener Wellenlängenbereiche und Zeiten gemessen mit dem SÆMS und dem AERONET-Sonnenphotometer sowie berechnet aus In-situ-Daten vom 20.08.2009.

<b>Zeit [UTC]</b>	<b>SÆMS</b>	<b>AERONET</b>	<b>In-situ</b>
07:50	1.51		
08:00			1.42
08:07		1.63	
08:30		1.66	
09:00		1.72	
12:00			1.54
12:05	1.37		
16:00			1.56
16:30	1.67		
16:35		1.31	
16:56		1.36	

Die Ångström-Exponenten liegen im vergleichbaren Größenbereich, wobei die AERONET-Photometermessungen eine Tendenz zu geringeren Exponenten am Nachmittag zeigen. Hier kann der beginnende Luftmassenwechsel den Unterschied herbeiführen. Die Inversionsrechnung mit den Daten des gemessenen spektralen Extinktionskoeffizienten ergeben die in Abbildung 5.6 dargestellten Größenverteilungen. Aus den Inversionsrechnungen der SÆMS-Messungen wurden die in Tabelle 5.4 aufgelisteten mikrophysikalischen Größen bestimmt.



**Abbildung 5.5:** (a–c) Spektrale Extinktionskoeffizienten gemessen mit SÆMS (schwarze Punkte) am 20.08.2009 für drei Messzeiten und Vergleich mit AERONET-Photometermessungen (blaue Dreiecke) und aus In-situ-Partikelgrößenverteilungen berechneten Extinktionskoeffizienten (grüne Sterne). Die Extinktionskoeffizienten der Photometermessungen wurden aus der AOD und der mit Lidarmessungen bestimmten Grenzschichthöhe berechnet. Die Messzeiten sind der Legende zu entnehmen. (d–f) Berechnete Volumengrößenverteilungen aus SÆMS-Daten (schwarze Punkte), Inversionsergebnisse der AERONET-Sonnenphotometermessung (blaue Dreiecke) und gemessene In-situ-Partikelgrößenverteilungen (grüne Sterne).

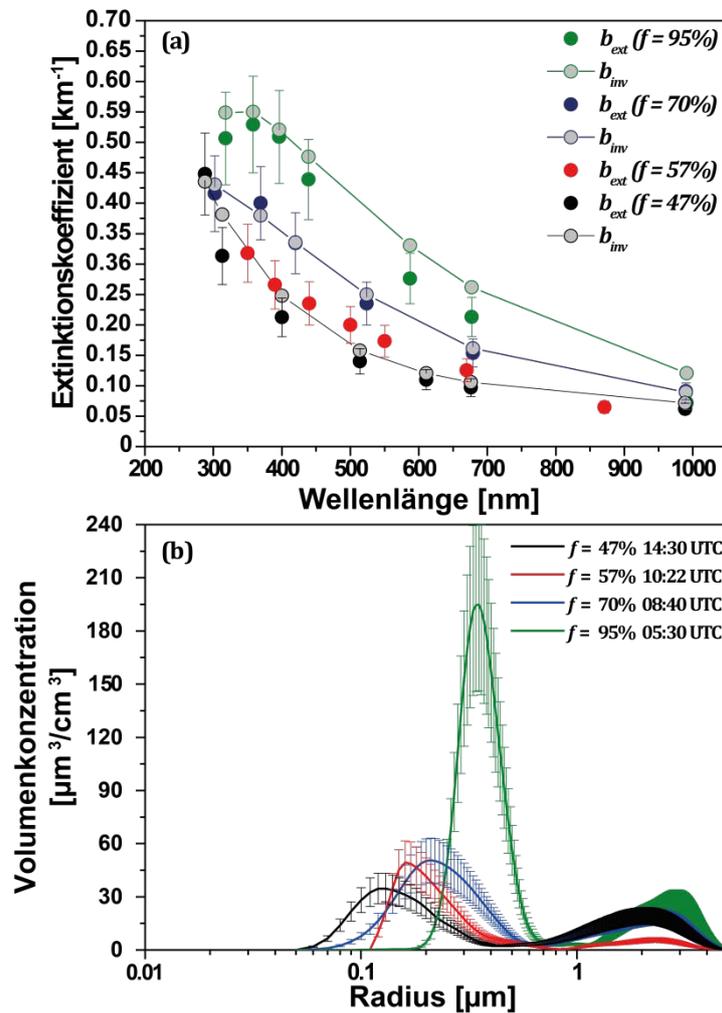
**Tabelle 5.4:** Ergebnisse der Inversionsrechnung für die Messungen mit dem SÆMS aus Abbildung 5.5.

	<b>SÆMS 07:50 UTC</b>	<b>SÆMS 12:05 UTC</b>	<b>SÆMS 16:30 UTC</b>
$f$ [%]	73	52	50
$r_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	$0.21 \pm 0.01$	$0.17 \pm 0.06$	$0.16 \pm 0.02$
$r_{\text{eff}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$0.25 \pm 0.03$	$0.24 \pm 0.04$	$0.22 \pm 0.02$
$m_R$	$1.42 \pm 0.02$	$1.45 \pm 0.03$	$1.49 \pm 0.03$
$m_I$	$0.01 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$	$0.02 \pm 0.02$

Weitere spektrale Extinktionskoeffizienten (Abb. 5.6 a) wurden für den 20.08.2012 ausgewertet, wobei gezielt Spektren bei unterschiedlichen relativen Feuchten ausgewählt wurden. Durch Berechnung der mikrophysikalischen Eigenschaften kann die Abhängigkeit des effektiven Radius von der relativen Feuchte bestimmt werden. In Abbildung 5.6 a ist zudem für drei Fälle beispielhaft dargestellt, wie aus den aus der Inversionsrechnung bestimmten Volumengrößenverteilungen durch Mie-Rechnung die spektralen Extinktionskoeffizienten bestimmt werden können (Rückrechnung). Diese wurden schließlich mit den gemessenen Daten verglichen und zeigen eine zufrieden stellende Übereinstimmung (Abweichung < 25%). Die berechneten Volumengrößenverteilungen für die Daten aus Abbildung 5.6 a sind in Abbildung 5.6 b dargestellt. Man sieht den Anstieg des mittleren Partikelradius der Verteilung mit zunehmender relativer Feuchte, insbesondere für Partikel des Akkumulationsmodes. Gleichzeitig ist bei der relativen Feuchte von 95% ein signifikanter Anstieg der Volumenkonzentration zu verzeichnen. Abbildung 5.7 zeigt für dieses Beispiel die Abhängigkeit des effektiven Radius von der relativen Feuchte. Der effektive Radius verdoppelt sich fast bei Zunahme der relativen Feuchte von 47% auf 95%. Das Ergebnis der Inversionsrechnung ist in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

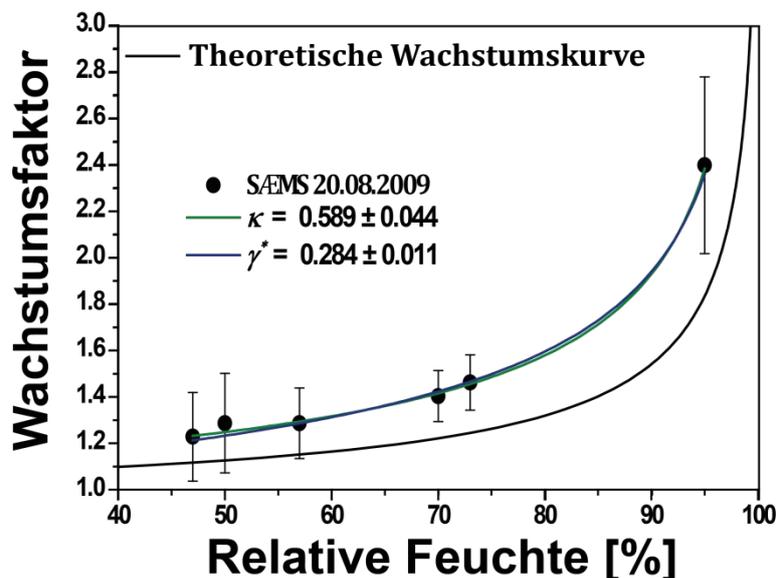
**Tabelle 5.5:** Ergebnisse der Inversionsrechnung für die Messung mit dem SÆMS aus Abbildung 5.5 d – f und 5.6 b vom 20.08.2009

	<b>14:30 UTC</b>	<b>16:30 UTC</b>	<b>12:05 UTC</b>	<b>10:22 UTC</b>	<b>08:40 UTC</b>	<b>07:50 UTC</b>	<b>05:30 UTC</b>
$f$ [%]	47	50	52	57	70	73	95
$r_{\text{eff}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$0.21 \pm 0.04$	$0.22 \pm 0.02$	$0.24 \pm 0.04$	$0.22 \pm 0.03$	$0.25 \pm 0.023$	$0.25 \pm 0.03$	$0.41 \pm 0.08$



**Abbildung 5.6:** (a) Mit dem SÆMS gemessene spektrale Extinktionskoeffizienten (volle Symbole) und Vergleich mit rückgerechneten Extinktionskoeffizienten (offene Symbole) aus den Ergebnissen der Mierechnung (5.6 b) vom 20.08.2009. (b) Berechnete Volumengrößenverteilungen aus den gemessenen SÆMS-Daten (5.6 a).

Aus Abbildung 5.7 können weitere, in Kapitel 2.4 eingeführte Parameter abgeleitet werden. Dies ist zunächst der Wachstumsfaktor von Partikeln  $g$ , der als Funktion der relativen Feuchte mit der Gleichung (2.7) beschrieben wird [Weingartner et al. 2002]. Dieser Wert ist abhängig von der Größe des betrachteten Partikeldurchmessers (bei  $f = 0\%$ ). Bei Massling et al. [2005] wird für Leipzig ein Wachstumsfaktor bei  $f = 92.3\%$  für hygroskopische Partikel (150 nm Teilchendurchmesser) von  $1.65 \pm 0.08$  angegeben. Ye et al. [2013] geben für Teilchendurchmesser von 200 nm einen Wachstumsfaktor von  $1.68 \pm 0.03$  bei  $f = 91\%$  (hygroskopische Partikel) an. Je größer



**Abbildung 5.7:** Aus den Ergebnissen der Inversionsrechnung abgeleiteter Wachstumsfaktor des effektiven Radius als Funktion der Umgebungsfeuchte vom 20.08.2009. Eingefügt sind die theoretische Kurve des Partikelwachstums für  $\kappa = 0.3$  (schwarze Linie), sowie die angepassten Kurven zur Bestimmung der Koeffizienten  $\kappa$  (grüne Linie) und  $\gamma^*$  (blaue Linie).

der Partikeldurchmesser des trockenen Partikels ist, desto größer ist im Allgemeinen auch der mittlere Wachstumsfaktor (gemessen für mittlere Partikeldurchmesser bis 200 nm) [Ye et al. 2013]. Der aus Abbildung 5.7 für den 20.08.2009 ermittelte Wachstumsfaktor für Teilchen mit einem effektiven Radius von 170 nm (bei  $f = 0\%$ ) beträgt 1.95 für  $f = 90\%$ .

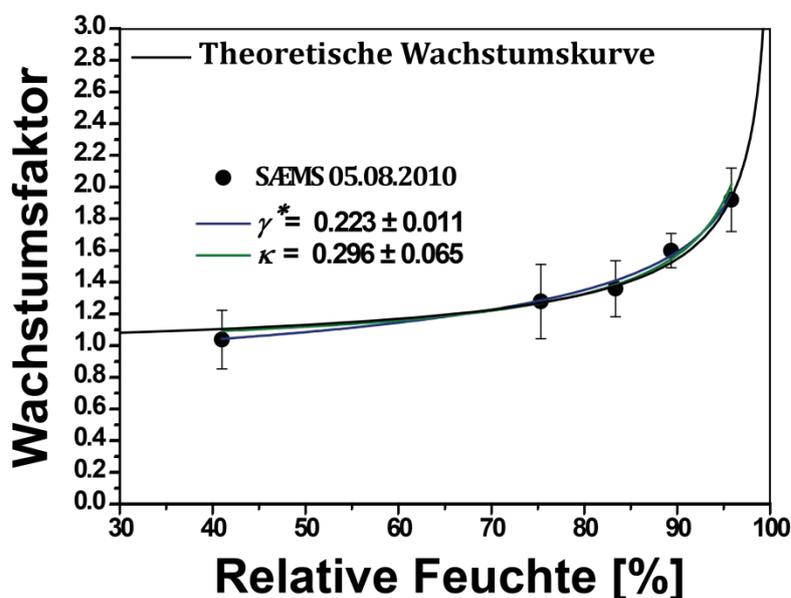
Bei Anpassung der Kurve in Abb. 5.7 mit der Gleichung (2.7), dargestellt als blaue Linie, erhält man  $\gamma_{95\%}^* = 0.284 \pm 0.011$ . Der Index 95% beschreibt den Wert der maximalen relativen Feuchte, die in die Anpassung eingeht. Der aus den SÆMS-Messungen für diesen Tag bestimmte Parameter  $\gamma_{95\%}^*$  gilt für mittlere Partikeldurchmesser um 0.2  $\mu\text{m}$  bei 47% relativer Feuchte, was als Ergebnis der Inversionsrechnungen ermittelt wurde. Bei Weingartner et al. [2002] findet man vergleichsweise für maximale relative Feuchte von 90% ein  $\gamma_{90\%}^*$  von 0.191 für 50 nm Teilchendurchmesser und ein  $\gamma_{90\%}^*$  von 0.223 für 250 nm Teilchendurchmesser. Adam et al. [2012] geben ein mittleres  $\gamma_{90\%}^*$  von 0.12 für 165 nm Teilchendurchmesser an. Für Arizona-Test-Staub wurde ein  $\gamma^*$  von 0.039

und für Calcit ein  $\gamma^*$  von 0.053 ermittelt, was jedoch hier als Oberflächeneffekt interpretiert wurde [Gustafsson et al. 2005].

Ein weiterer Parameter, der aus Abbildung 5.7 durch Anpassung mit Gleichung (2.32) bestimmt wurde ist der Hygroskopizitätsparameter  $\kappa = 0.589 \pm 0.044$  (grüne Linie). Für kontinentale und maritime Regionen werden mittlere  $\kappa$  von  $0.27 \pm 0.21$  bzw.  $0.72 \pm 0.24$  angegeben [Pringle et al. 2010]. Der mit dem SÆMS bestimmte Wert ist für kontinentale Bedingen hoch, jedoch wurden speziell für Europa mittlere  $\kappa$  von  $0.36 \pm 0.16$  bestimmt [Pringle et al. 2010]. Der hohe Hygroskopizitätsparameter kann auf eine maritime Komponente des Aerosols deuten, was durch die Auswertung der Rückwärtstrajektorien (Abb. 5.2) unterstützt wird.

In Abbildung 5.7 ist die Kurve des theoretischen Partikelwachstums (Abb. 2.5 für  $\kappa = 0.3$ ) eingezeichnet. Man sieht, dass der für die Berechnung der Extinktionskoeffizienten aus In-situ-Messungen vorausgesetzte Kurvenverlauf von der berechneten Wachstumskurve abweicht (vergleiche Kapitel 2.4.4). Es ist in der Auswertung der SÆMS-Messungen eine Zunahme des effektiven Radius schon bei geringen Feuchtedifferenzen berechnet worden, und im Verlauf ist ein stärkeres Wachstum der Partikel zu verzeichnen, als theoretisch angenommen. Ursachen hierfür können sein, dass das Aerosol aus einer Mischung verschiedener löslicher Komponenten besteht oder auch hydrophile Eigenschaften der Oberfläche eine Anlagerung von molekularem Wasserdampf schon bei niedriger relativer Feuchte begünstigen.

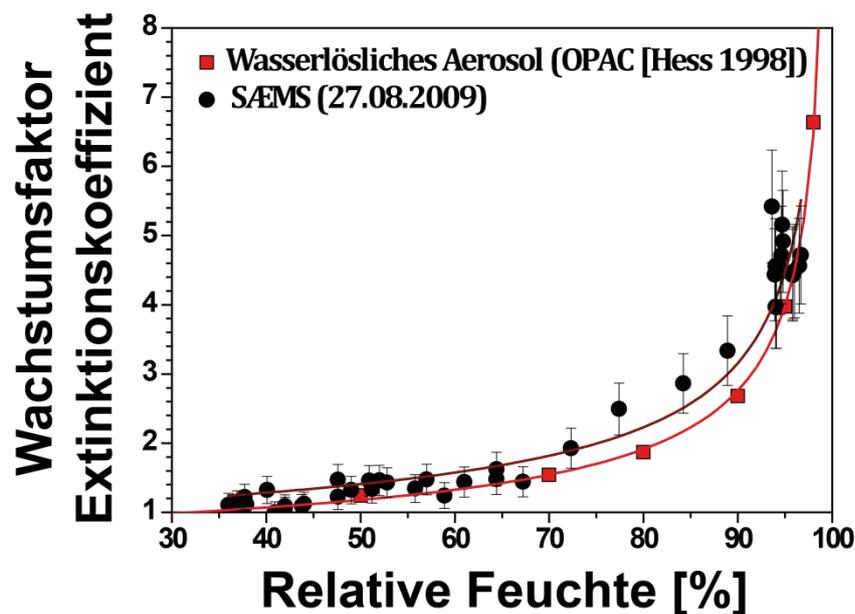
Die Auswertung eines weiteren Beispiels ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die am 05.08.2009 gemessenen spektralen Extinktionskoeffizienten wurden ebenfalls hinsichtlich ihrer mikrophysikalischen Eigenschaften ausgewertet, und es wurde der in Abbildung 5.8 gezeigte Wachstumsfaktor als Funktion der relativen Feuchte ermittelt. Dabei wurde mittels Inversionsrechnung bei einer Feuchte von 41% ein Radius von  $0.13 \mu\text{m}$  ermittelt, der bis auf  $0.24 \mu\text{m}$  bei einer relativen Feuchte von 96% anwuchs. Das ist ein deutlicher Anstieg des Radius zu höheren Feuchten und belegt auch hier das hygroskopische Wachstum der Partikel. Der berechnete  $\kappa$ -Koeffizient beträgt in diesem Beispiel  $0.296 \pm 0.044$ , das berechnete  $\gamma^*$  ist  $0.223 \pm 0.011$ . Der Vergleich mit der theoretischen Wachstumskurve zeigt hier eine gute Übereinstimmung.



**Abbildung 5.8:** Aus den Ergebnissen der Inversionsrechnung abgeleiteter Wachstumsfaktor des effektiven Radius als Funktion der Umgebungsfeuchte vom 05.08.2009 Eingefügt sind die theoretische Kurve des Partikelwachstums (schwarze Linie) sowie die angepassten Kurven zur Bestimmung der Koeffizienten  $\kappa$  (grüne Linie) und  $\gamma^*$  (blaue Linie).

### 5.3 Vergleich und Parametrisierung der feuchteabhängigen Wachstumskurven

Aus dem zeitlichen Verlauf des Extinktionskoeffizienten bei einer festen Wellenlänge (im vorliegenden Fall, wenn nicht anders beschrieben, stets 550 nm) kann dessen Abhängigkeit von der relativen Feuchte untersucht werden, wie beispielhaft im vergangenen Abschnitt gezeigt. Dies ist von besonderem Interesse, wenn die relative Feuchte im Tagesverlauf eine starke Variation zeigt. So sind Fälle möglich, bei denen die relative Feuchte von nahezu 100% am frühen Morgen auf 30% – 40% am Nachmittag absinkt. Zunächst werden in diesem Kapitel weitere Messungen vorgestellt, bei denen im Tagesverlauf ein deutlicher feuchteabhängiger Extinktionskoeffizient festgestellt wurde. Diese Messungen werden mit Hilfe der Funktion von Hänel [1984] angepasst, und die berechneten Parameter werden ausgewertet.

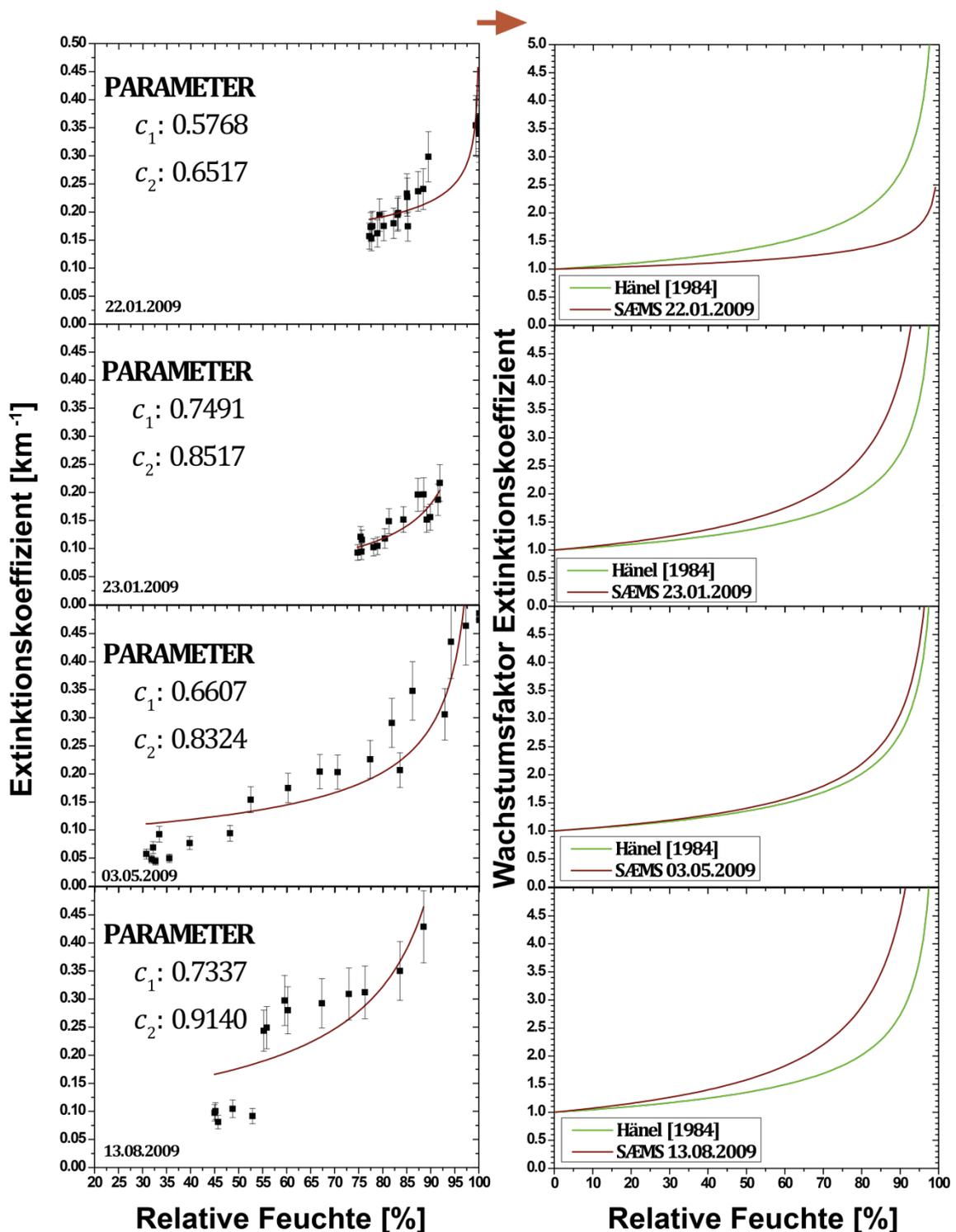


**Abbildung 5.9:** Humidogramm, Abhängigkeit des normierten Extinktionskoeffizienten (schwarze Punkte mit Fehlerbalken) von der relativen Feuchte am 27.08.2009. Die Normierung erfolgte bei  $\approx 41\%$  relativer Feuchte. Rot dargestellt sind die Werte für wasserlösliches Aerosol aus der OPAC-Datenbank [Hess et al. 1998].

Zunächst ist in Abbildung 5.9 ein typisches Humidogramm gezeigt, welches am 27.08.2009 gemessen wurde. Die gemessene Feuchteabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ist den Werten aus der OPAC-Datenbank für wasserlösliches Aerosol gegenübergestellt. In diesem Fall scheint der wesentliche Anteil des Aerosols wasserlöslich zu sein. Mit Gleichung (2.59) wurde  $\gamma^f(550 \text{ nm}) = 0.509$  berechnet. Für kontinentale, verschmutzte Luft wurde ein mittleres  $\gamma^f(530 \text{ nm}) = 0.38 \pm 0.03$  gefunden [Im 2001], wobei eine Normierung bei 30% relativer Feuchte erfolgte.

In den Abbildungen 5.10 – 5.13 (links) sind ausgewählte Messungen der Jahre 2009 und 2010 gezeigt. Der Extinktionskoeffizient ist in Abhängigkeit der relativen Feuchte dargestellt. Aus diesen Messungen wurde der Wachstumsfaktor des Extinktionskoeffizienten berechnet, der Grundlage für eine Parametrisierung der Wachstumsfaktoren des Standorts Leipzig ist. Dazu wurden die gezeigten Messungen unter Verwendung von Gleichung (2.59) angepasst. Die Parameter aller dargestellten Kurven sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. In den Graphen 5.10 – 5.13 (rechts) sind die für die jeweiligen Tage berechneten Wachstumskurven des

Extinktionskoeffizienten (Humidogramme) unter Verwendung der bestimmten Parameter dargestellt, und es ist jeweils die Hänelkurve dazu eingezeichnet. Man sieht, dass die beiden Kurven an einigen Messtagen sehr gut übereinstimmen, an anderen Tagen aber große Differenzen zeigen. Häufig ist der gemessene Wachstumsfaktor des Extinktionskoeffizienten größer als der aus der Hänelkurve abgeleitete. Es treten jedoch auch Fälle auf, bei denen der Wachstumsfaktor geringer ist. Messungen, bei denen keine Korrelation zwischen Extinktionskoeffizient und relativer Feuchte auftrat, konnten mit der Parametrisierung nicht ausgewertet werden. Aus den berechneten Kurven der Abbildungen 5.10 – 5.13 wurde laut Gleichung (2.57) das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten  $b_{f_1, f_0}^*$  für 80% und 40% relative Feuchte sowie für 95% und 80% relative Feuchte berechnet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 5.6 dargestellt. Ebenso wurde der Parameter  $\gamma$  aus Gleichung (2.61) bestimmt. Insbesondere die Größe des Parameters  $\gamma$  lässt Rückschlüsse auf die Feuchteabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten zu. Je größer  $\gamma$  ist, desto stärker ist die Feuchteabhängigkeit. Im Fall der gezeigten Auswertungen wurden die geringste Feuchteabhängigkeit mit  $\gamma = 0.1699$  am 31.08.2009 (Abb. 5.11) und die höchste Feuchteabhängigkeit mit  $\gamma = 0.8130$  am 23.09.2009 ermittelt.



**Abbildung 5.10:** (links) Extinktionskoeffizient als Funktion der relativen Feuchte und Anpassung mit Gleichung (2.60). (rote Linie). (rechts) Parameterkurve aus der Anpassung links (rot) im Vergleich zur Parametrisierung nach Hänel (grün) [Hänel 1984]. Datum der Messung sowie berechnete Parameter sind in der jeweiligen Legende beschrieben.

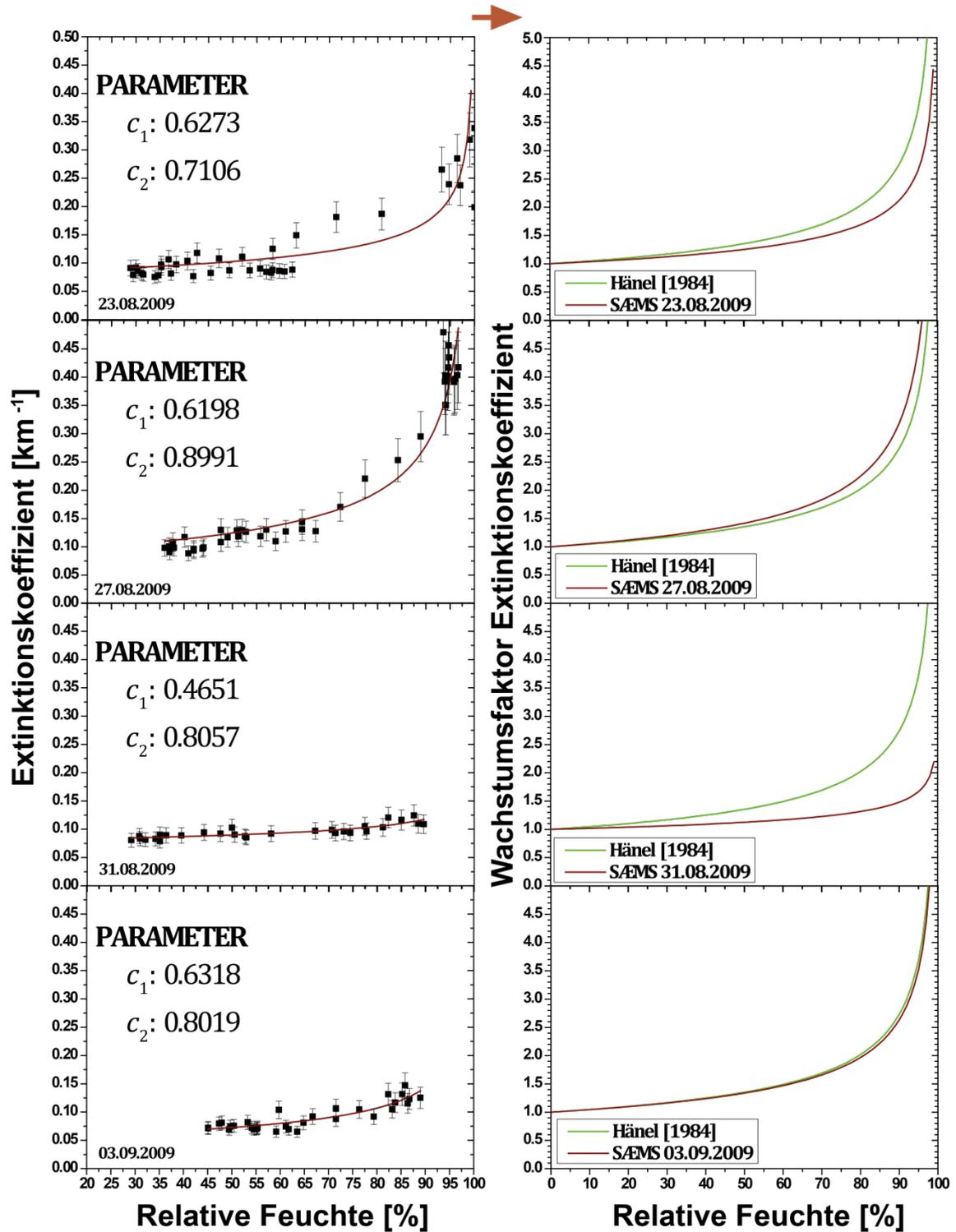


Abbildung 5.11: wie Abbildung 5.10 für andere Messtage.

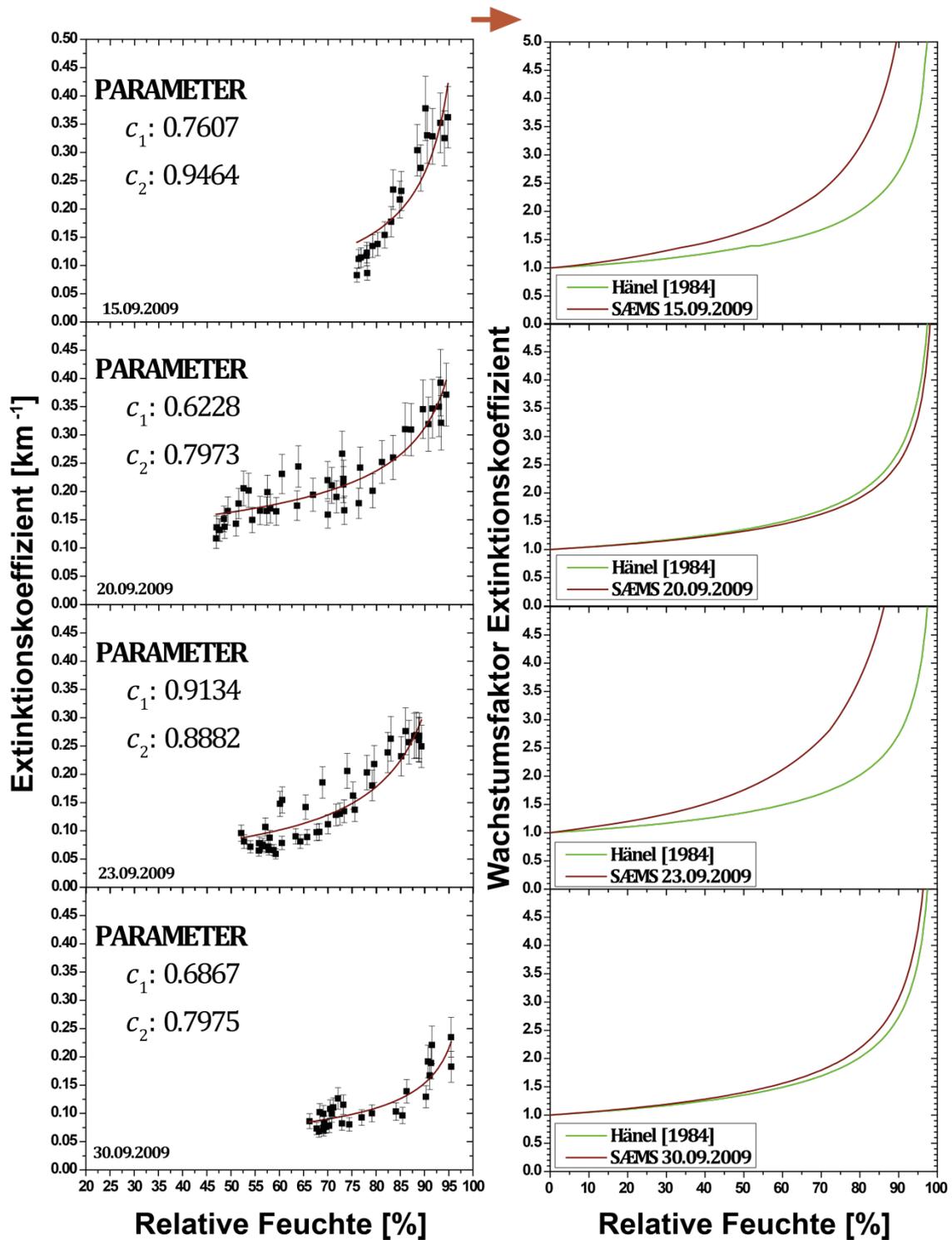


Abbildung 5.12: wie Abbildung 5.10 für andere Messtage.

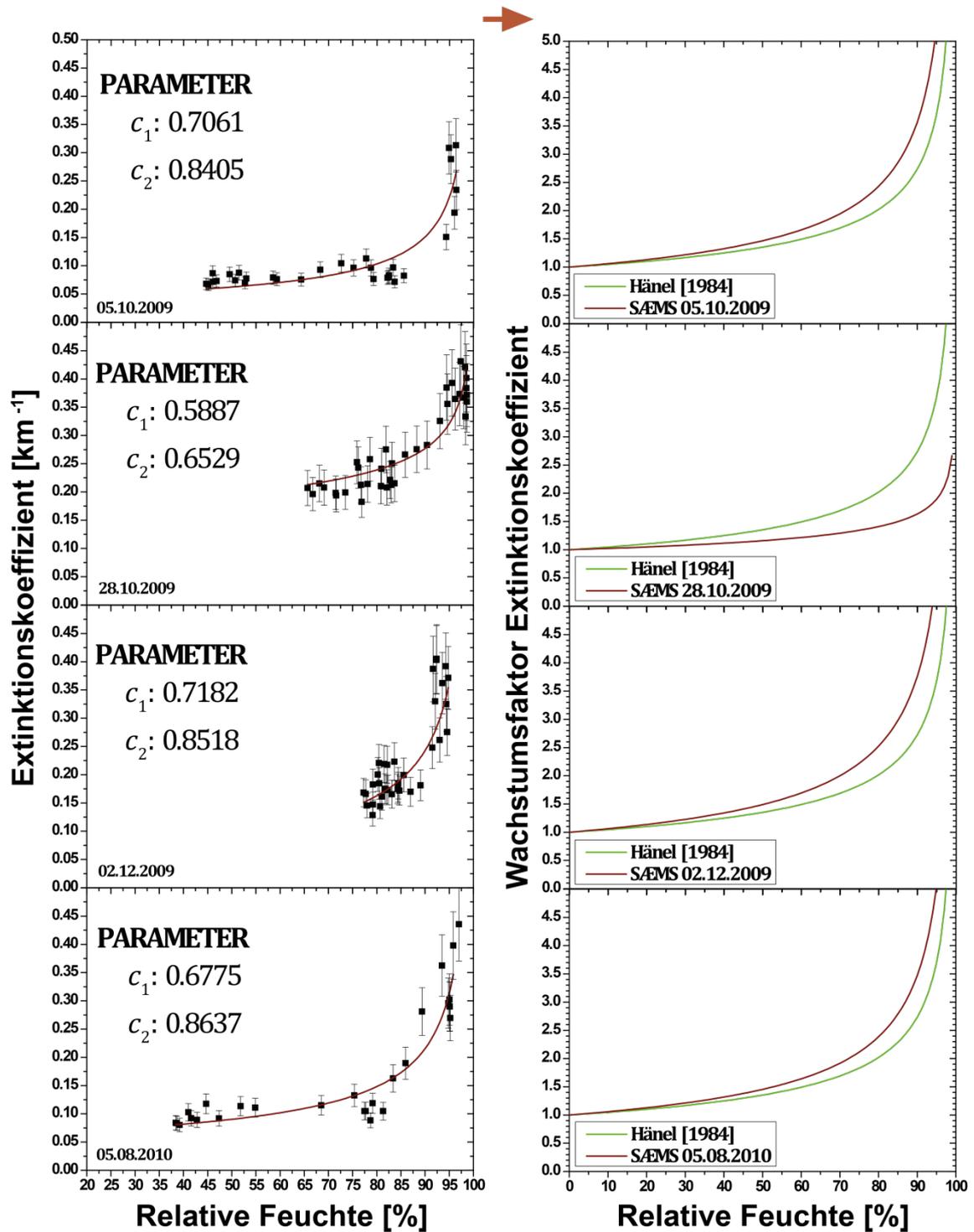
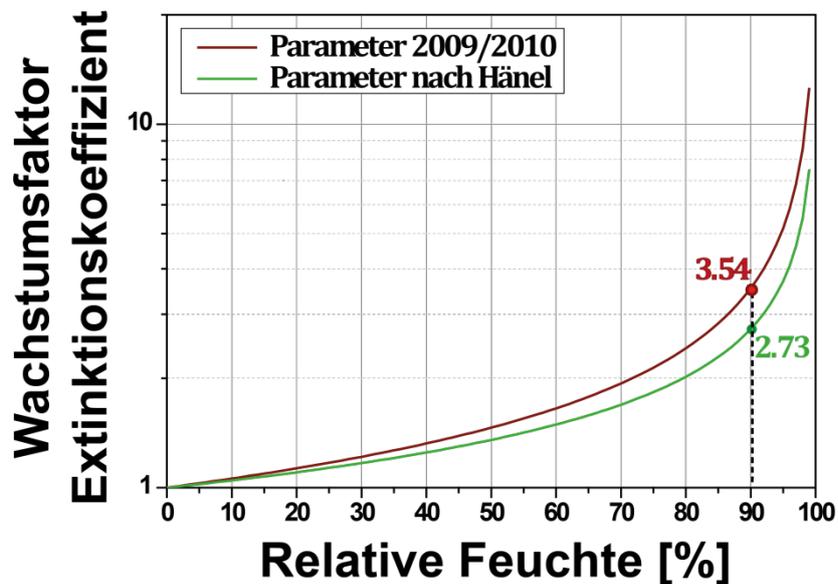


Abbildung 5.13: wie Abbildung 5.10 für andere Messtage.

**Tabelle 5.6:** Berechnete Werte der Parametrisierung der Messungen aus Abbildungen 5.10 – 5.13 sowie Wachstumsfaktoren des Extinktionskoeffizienten für zwei Feuchteintervalle.

Datum	Parameter $c_1$	Parameter $c_2$	$b_{f_1, f_0}^*$ (80%/40%)	$b_{f_1, f_0}^*$ (95%/80%)	$\gamma$
Hänel [1984]	0.7008	0.7317	1.61516	1.83121	0.4364
22.01.09	0.5768	0.6517	1.23845	1.30978	0.1947
23.01.09	0.7491	0.8517	1.95832	2.33515	0.6118
03.05.09	0.6607	0.8324	1.70967	1.96744	0.4882
13.08.09	0.7337	0.914	2.05767	2.48563	0.6568
23.08.09	0.6273	0.7106	1.4264	1.56542	0.3233
27.08.09	0.6198	0.8991	1.73545	2.00495	0.5018
31.08.09	0.4651	0.8057	1.20519	1.26556	0.1699
03.09.09	0.6318	0.8019	1.58721	1.79132	0.4205
15.09.09	0.7607	0.9464	2.20372	2.71028	0.7192
20.09.09	0.6228	0.7973	1.55867	1.75077	0.4040
23.09.09	0.9134	0.8882	2.44277	3.08641	0.8130
30.09.09	0.6867	0.7975	1.70434	1.95971	0.4853
05.10.09	0.7061	0.8405	1.83279	2.14788	0.5515
28.10.09	0.5887	0.6529	1.26341	1.34318	0.2128
02.12.09	0.7182	0.8518	1.88468	2.2249	0.5769
05.08.10	0.6775	0.8637	1.81049	2.11496	0.5403

Insgesamt wurden die Parameter für 99 Ereignisse ausgewertet. Für alle Messungen der Jahre 2009 und 2010 erhält man die Mittelwerte der Parameter  $c_1 = 0.8092 \pm 0.1213$  und  $c_2 = 0.6764 \pm 0.2589$ , welche die in Abbildung 5.14 gezeigte feuchteabhängige Wachstumskurve ergeben. Die verhältnismäßig große Standardabweichung der Parameter kommt durch die Mittelung über alle Aerosolgemische beider Jahre zustande. Eine Differenzierung erfolgt in Kapitel 7, in welchem die Luftmassen hinsichtlich ihrer Herkunft aufgeschlüsselt werden. Der feuchteinduzierte Anstieg der Extinktionskoeffizienten in Leipzig für 2009 und 2010 bei der Anwendung der berechneten Parameter ist größer als der Anstieg, der von Hänel angegeben wird [Hänel 1984]. Die schwarz gestrichelte Linie in Abb. 5.14 hebt zum Vergleich der Ergebnisse beispielhaft den Anstieg bei 90% relativer Feuchte hervor. Bei 90% relativer Feuchte beträgt der auf Grundlage der SÄEMS-Messung berechnete Faktor 3.54, wohingegen der aus der Hänelkurve abgeleitete Wert 2.73 ist. Dies spielt eine Rolle, wenn man Extinktionskoeffizienten, die unter



**Abbildung 5.14:** Relativer Anstieg des Extinktionskoeffizienten als Funktion der relativen Feuchte. Ergebnisse aus der Parametrisierung der Messdaten von 2009 und 2010 sowie Werte der Parametrisierung nach Hänel. Hervorgehoben sind die Wachstumsfaktoren beider Fälle für 90% Feuchte.

Umgebungsbedingungen gemessen werden, mit denen vergleicht, die nach Trocknung des Aerosols in situ gemessen werden. Nach der Parametrisierung kann eine deutliche Abweichung bezüglich der vorausgesagten Extinktionskoeffizienten insbesondere im Fall hoher relativer Feuchte auftreten.

## 6. STATISTISCHE AUSWERTUNG

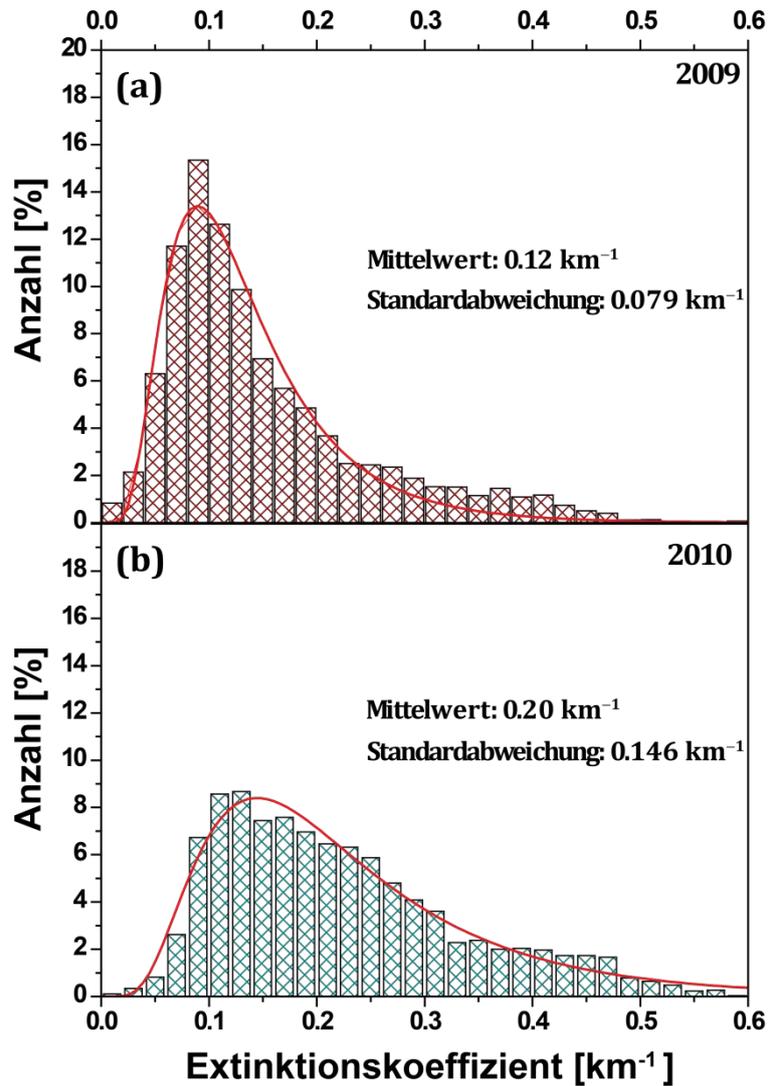
Neben der Charakterisierung des Partikelextinktionskoeffizienten bei Hochfeuchtebedingungen lassen sich anhand der Messungen der Jahre 2009 und 2010 auch ganz allgemein statistische Aussagen über die Extinktionsverhältnisse in den untersten 30 m der Atmosphäre gewinnen. Diese Informationen sind in diesem Kapitel zusammengefasst und mit AERONET-Photometer und In-situ-Aerosolbeobachtungen verglichen.

### 6.1 Allgemeine Statistik der SÆMS-Messungen

Im gesamten Messzeitraum wurde der phasensensitiv gemessene Extinktionskoeffizient bei 550 nm ermittelt. In Abbildung 6.1 a ist die Häufigkeitsverteilung des Extinktionskoeffizienten bei dieser Wellenlänge im Messzeitraum 2009 dargestellt, in Abbildung 6.1 b für 2010. Die Verteilung des Extinktionskoeffizienten lässt sich allgemein mit der logarithmischen Normalverteilung

$$F(b_{ext}) = \frac{Z}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g b_{ext}} \exp\left(-\frac{(\ln b_{ext} - \ln b_0)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right) \quad (6.1)$$

beschreiben. Variablen der Anpassungsfunktion sind  $Z$ , ein Parameter, der abhängig von der Gesamtanzahl der Messwerte und der Intervallbreite ist, sowie die geometrische Standardabweichung  $\sigma_g$  und der geometrische Mittelwert  $b_0$ . Der durchschnittliche Wert, als Erwartungswert  $E(b_{ext})$  bezeichnet, und Varianz  $Var(b_{ext})$  (Streuung der Messwerte) werden mit den Gleichungen



**Abbildung 6.1:** Häufigkeitsverteilung des Extinktionskoeffizienten (550 nm) von (a) 2009 und (b) 2010 gemessen mit dem SAEMS.

$$E(b_{ext}) = \exp \left[ \ln b_0 + \frac{(\ln \sigma_g)^2}{2} \right] \quad (6.2)$$

und

$$Var(b_{ext}) = \exp \left[ 2 \ln b_0 + (\ln \sigma_g)^2 \right] \left[ \exp(\ln \sigma_g)^2 - 1 \right] \quad (6.3)$$

bestimmt. Des Weiteren kann man das Maximum  $Max(b_{ext})$  der Funktion mit

$$\text{Max}(b_{\text{ext}}) = \exp\left[\ln b_0 - (\ln \sigma_g)^2\right] \quad (6.4)$$

berechnen. Für die Standardabweichung gilt:

$$\sigma = \pm \sqrt{\text{Var}(b_{\text{ext}})}. \quad (6.5)$$

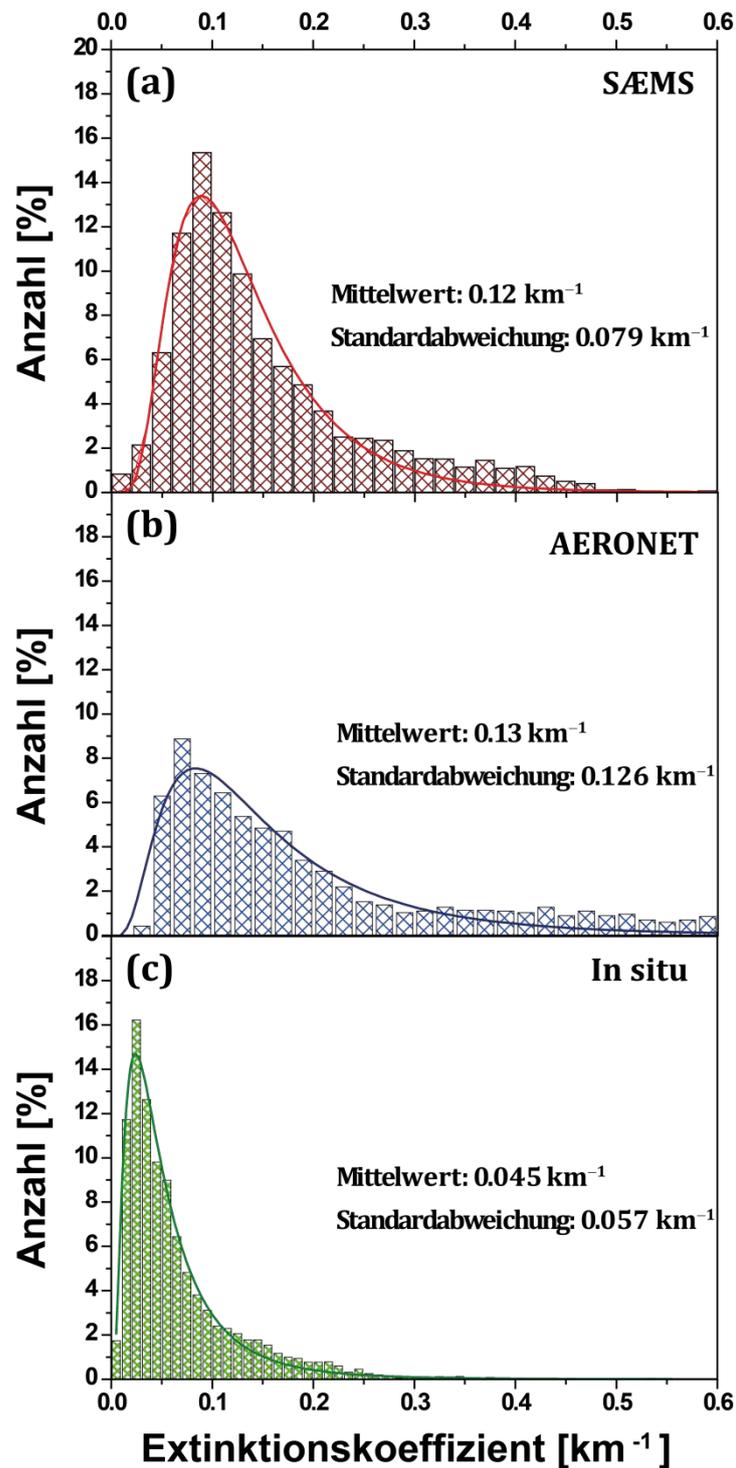
Die berechneten Parameter für 2009 und 2010 sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

**Tabelle 6.1:** Berechnete Parameter der Häufigkeitsverteilung aus Abb. 6.1.

	<b>2009</b>	<b>2010</b>
$Z$	97.4	59.8
$b_0$	0.12	0.20
$\ln \sigma_g$	0.53	0.57
$\sigma$	0.08	0.15
$E(b_{\text{ext}})$	0.14	0.23
$\text{Var}(b_{\text{ext}})$	0.006	0.02
$\text{Max}(b_{\text{ext}})$	0.09	0.14

Der Vergleich zwischen den Parametern für die Jahre 2009 und 2010 zeigt einen Anstieg des mittleren Extinktionskoeffizienten bei 550 nm von  $0.12 \text{ km}^{-1}$  auf  $0.20 \text{ km}^{-1}$ . Ebenso ist eine Verbreiterung der Verteilungsfunktion zu verzeichnen. Ursachen für den Unterschied zwischen 2009 und 2010 können im höheren Aerosolausstoß durch lokale Quellen liegen, beispielsweise durch den Beginn des Autobahnausbaus (A14). Des Weiteren fanden auf dem Wissenschaftsgelände selbst Baumaßnahmen statt, welche die lokale Aerosolzusammensetzung beeinflussen können.

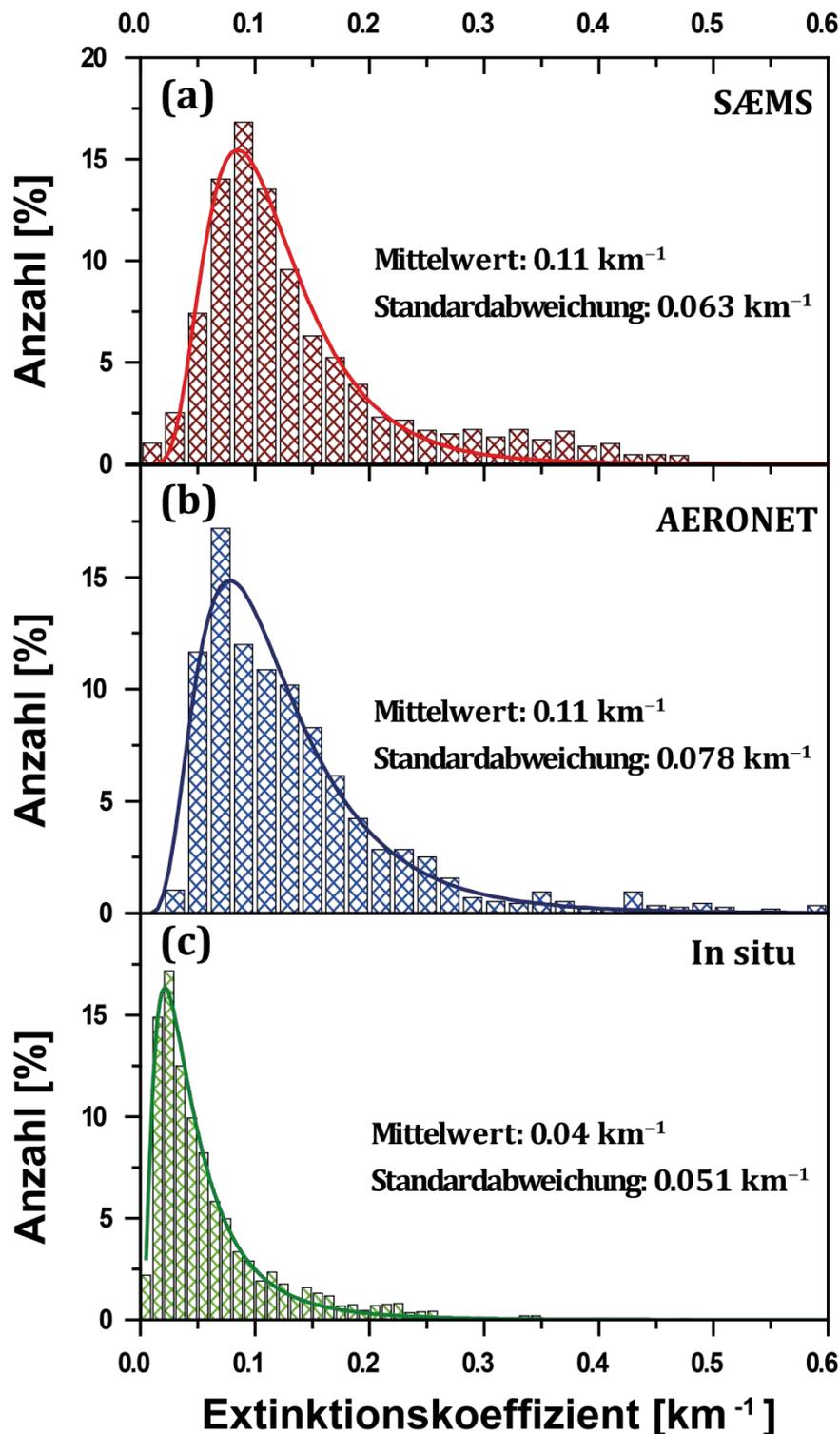
In Abbildung 6.2 ist die Häufigkeitsverteilung des 2009 gemessenen Extinktionskoeffizienten mit AERONET-Photometer- und In-situ-Messungen verglichen. Die AERONET-Daten (500 nm) wurden wieder aus den Messungen der optischen Dicke unter Berücksichtigung der Grenzschichthöhe aus GDAS-Daten (dreistündige Mittelung) in Extinktionswerte für die Grenzschicht umgerechnet (Abb. 6.2 b). Der mittlere Wert des Extinktionskoeffizienten, der aus den AERONET-Sonnenphotometermessungen abgeleitet wurde, liegt bei  $0.13 \text{ km}^{-1}$  und stimmt praktisch mit dem Mittelwert aus den SÆMS-Messungen überein. Die berechneten



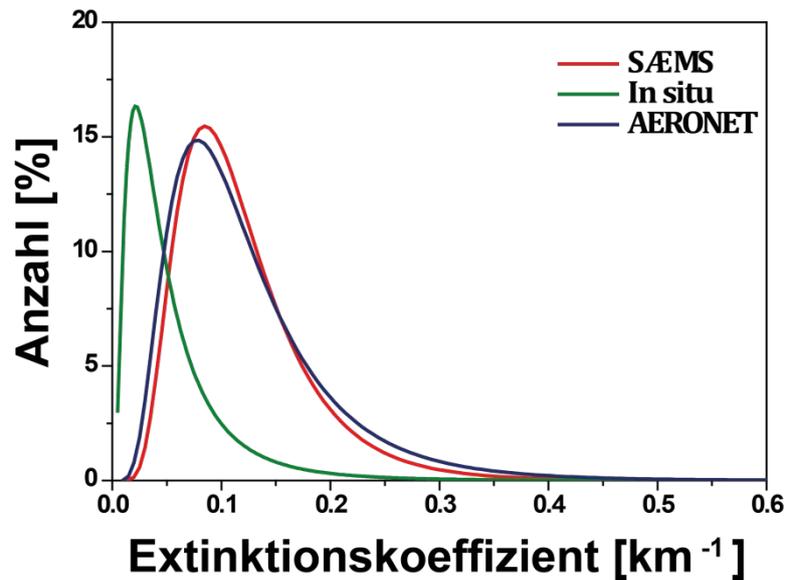
**Abbildung 6.2:** Häufigkeitsverteilung des Extinktionskoeffizienten gemessen mit dem (a) SÆMS (550 nm) im Vergleich zu (b) Werten berechnet aus AERONET-Photometermessungen (500 nm) mit GDAS-Grenzschichtwerten und (c) Werten die aus In-situ-Messungen (550 nm, trockene Aerosolpartikel) für das Jahr 2009 bestimmt wurden.

Werte aus In-situ-Größenverteilungen wurden nicht hinsichtlich der Umgebungsfeuchte korrigiert. Der mittlere Extinktionskoeffizient für trockene Aerosolpartikel für 550 nm beträgt hier  $0.045 \text{ km}^{-1}$  bei einer Standardabweichung von  $0.05 \text{ km}^{-1}$  und ist damit um den Faktor 3 kleiner als der mit dem SÆMS ermittelte Extinktionswert.

Abbildung 6.3 zeigt den Vergleich der Häufigkeitsverteilungen des Extinktionskoeffizienten der drei untersuchten Verfahren analog zu Abbildung 6.2, jedoch ausschließlich für den Messzeitraum 13:00 – 17:00 UTC. Hier traten im Allgemeinen die niedrigsten relativen Feuchten auf (auch im Verlauf der relativen Feuchte in Abbildung 6.8 ersichtlich) und die Grenzschicht war weitgehend gut durchmischt, sodass SÆMS- und AERONET-Daten für diese Zeit ähnliche Ergebnisse liefern sollten. Genau das wurde gefunden. Abbildung 6.3 a zeigt die Extinktionskoeffizienten der SÆMS-Messungen bei 550 nm, Abb. 6.3 b die aus den optischen Dicken berechneten Extinktionskoeffizienten bei 500 nm und Abb. 6.3 c die aus den In-situ-Größenverteilungen berechneten Extinktionskoeffizienten bei 550 nm. Die Daten basierend auf SÆMS und AERONET-Sonnenphotometer zeigen die gleichen Mittelwerte mit  $0.11 \text{ km}^{-1}$ . Der Mittelwert für trockenes Aerosol basierend auf In-situ-Daten liegt bei  $0.04 \text{ km}^{-1}$ . Die Extinktionsverteilung des abgetrockneten Aerosols ist sehr schmal, weil der atmosphärische Einfluss über die starke Variabilität der Feuchte praktisch eliminiert wurde. Im Mittel führt der Feuchteeffekt offensichtlich zu einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten um den Faktor 2 – 3. Der Effekt der relativen Feuchte ist in diesem Zeitraum (13:00 – 17:00 UTC) entsprechend geringer. Unsicherheiten verbleiben aufgrund großer Partikel, die den Einlass nicht passieren konnten, deren optische Effekte in den SÆMS und den AERONET-Messungen zu finden sind, jedoch in der In-situ-Messung keine Berücksichtigung finden. Die Verteilungsfunktionen aus Abbildung 6.3 sind in Abbildung 6.4 nochmals zusammengefasst. Deutlich ist zu sehen, dass das Maximum der beiden Fernmessverfahren zu größeren Extinktionskoeffizienten hin verschoben ist im Vergleich zur In-situ-Methode. Die hohe Übereinstimmung von AERONET-Daten und SÆMS-Ergebnissen zeigt deren hohe Qualität.



**Abbildung 6.3:** Häufigkeitsverteilung des Extinktionskoeffizienten Für den Messzeitraum 13:00 – 17:00 UTC (2009), **(a)** für Messungen mit SÆMS bei 550 nm, **(b)** Messungen mit dem AERONET-Sonnenphotometer bei 500 nm und Berechnung mit GDAS-Daten (dreistündige Mittelung) und **(c)** Berechnungen bei 550 nm basierend auf In-situ-Daten.



**Abbildung 6.4:** Verteilungsfunktionen für Extinktionskoeffizienten aus Abbildung 6.3 für Messzeiten von 13:00 – 17:00 UTC.

Die Häufigkeitsverteilung des Ångström-Exponenten  $\alpha$  im Spektralbereich 390 – 881 nm für das Jahr 2009 ist in Abbildung 6.5 a gezeigt, in 6.5 b die für 2010. Die Daten wurden mit der Gaußfunktion

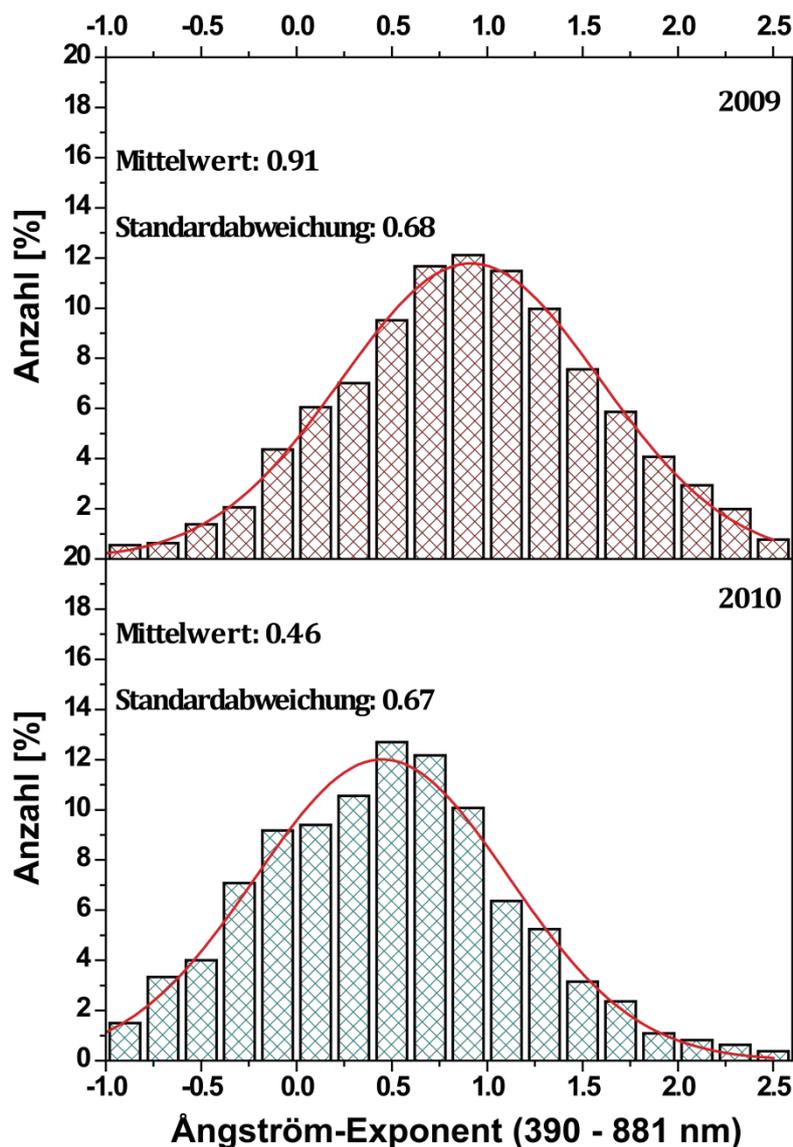
$$F(\alpha) = \frac{Z}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\alpha - \alpha_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6.6)$$

angepasst. Die Variablen  $A$ , Standardabweichungen  $\sigma$  und mittleren Ångström-Exponenten  $\alpha_0$  sind für 2009 und 2010 in Tabelle 6.2 aufgelistet.

**Tabelle 6.2** Berechnete Parameter der Häufigkeitsverteilung aus Abb. 6.5.

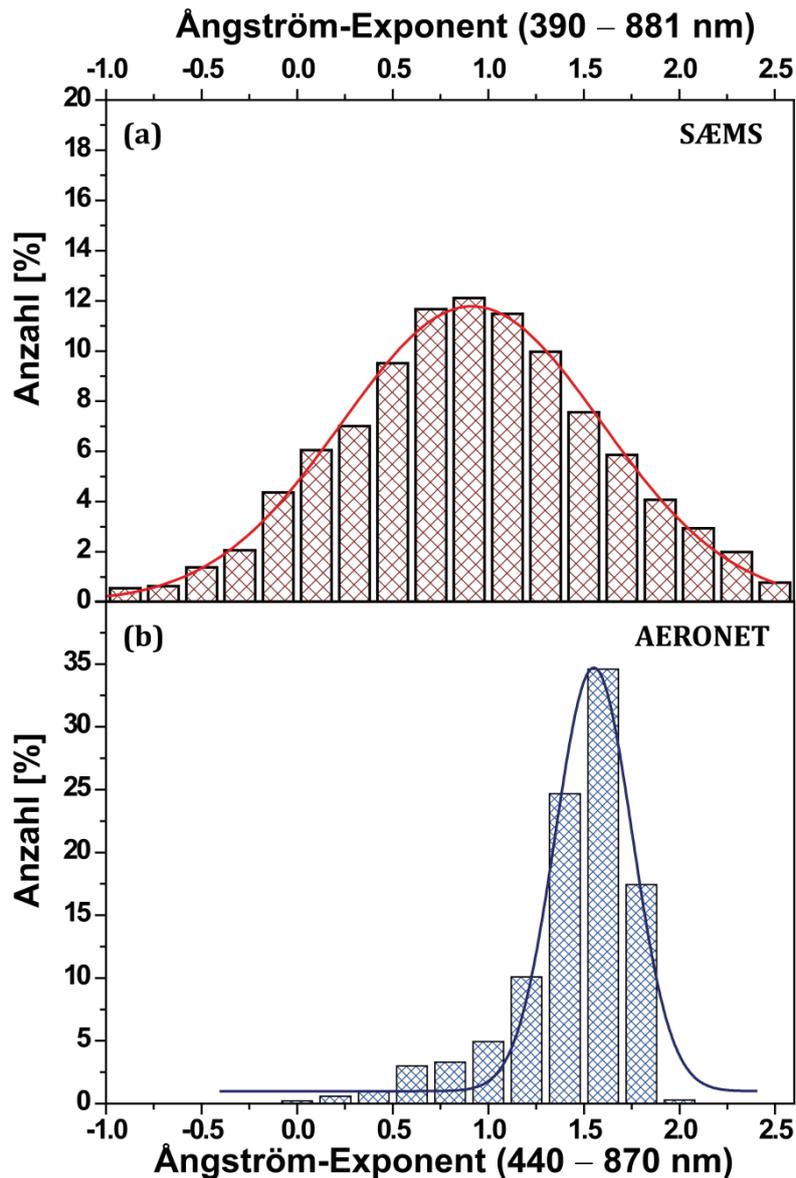
	<b>2009</b>	<b>2010</b>
$Z$	955.2	535.9
$\alpha_0$	0.91	0.45
$\sigma$	0.68	0.67
$FWHM^1$	1.6	1.57

<sup>1</sup> FWHM (engl.: *Full Width at Half Maximum*): Wert für die Differenz zwischen den beiden Argumentwerten, für welche die Funktionswerte auf die Hälfte des Maximums abgesunken sind.



**Abbildung 6.5:** (a) Häufigkeitsverteilung des Ångström-Exponenten im Spektralbereich 390 – 881 nm für das Messjahr 2009. (b) Häufigkeitsverteilung des Ångström-Exponenten im Spektralbereich 390 – 881 nm für das Messjahr 2010.

Die Variable  $Z$  ist von der Intervallbreite der Verteilung und der Anzahl der Messpunkte abhängig, welche im Jahr 2009 höher war als im Jahr 2010. Der Mittelwert des Ångström-Exponenten ist 2010 mit 0.45 niedriger als im Jahr 2009 mit 0.91. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass im Jahr 2010 im Mittel das Verhältnis zwischen Grob-Mode und Fein-Mode viel größer war als im Jahr 2009, unter anderem durch den Ausbau der Autobahn (A14) im Jahr 2010.



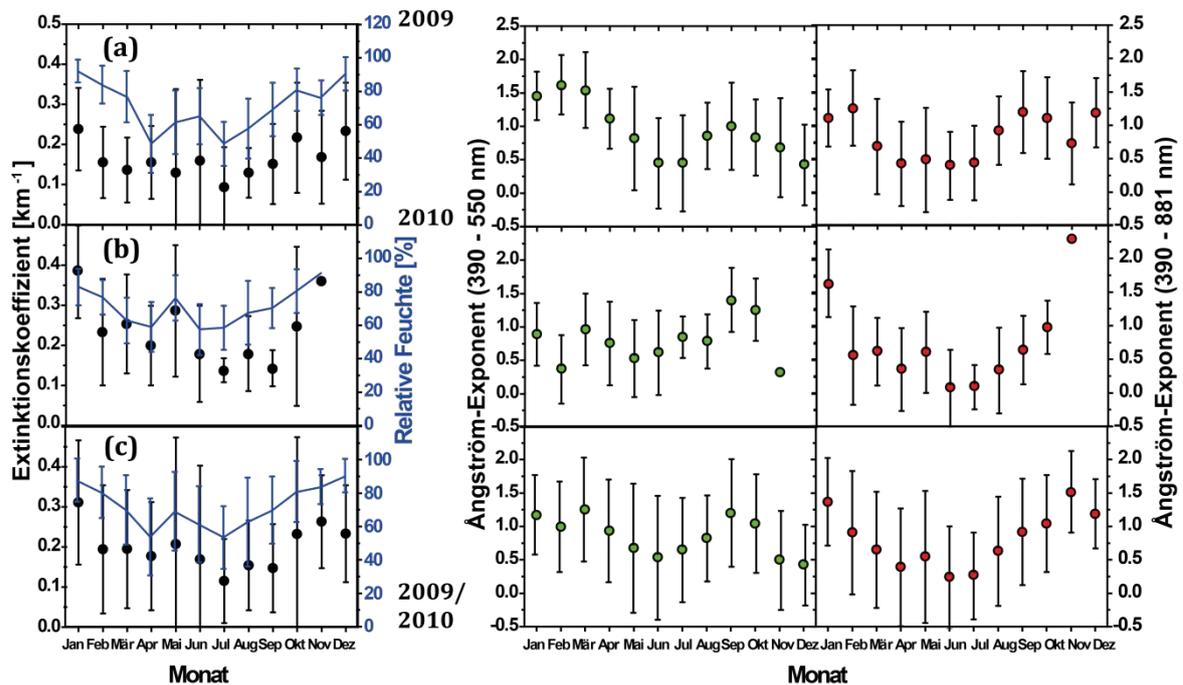
**Abbildung 6.6:** (a) Häufigkeitsverteilung für SÆMS-Messungen des Ångström-Exponenten im Spektralbereich 390 – 881 nm für das Messjahr 2009. (b) Häufigkeitsverteilung des Ångström-Exponenten im Spektralbereich (440 – 870 nm) für AERONET-Sonnenphotometermessungen das Messjahr 2009.

Der Vergleich der spektralen Messungen des SÆMS mit dem AERONET-Photometer ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Es zeigen sich große Unterschiede. Die berechneten Werte der Gaußverteilung der der 2009 mit dem Sonnenphotometer gemessenen Ångström-Exponenten sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst und den Ergebnissen der SÆMS-Messungen gegenübergestellt.

**Tabelle 6.3:** Berechnete Parameter der Häufigkeitsverteilung aus Abb. 6.6.

	<b>SÆMS 2009</b>	<b>AERONET 2009</b>
$\alpha_0$	0.91	1.55
$\sigma$	0.68	0.42

Der Mittelwert des Ångström-Exponenten der Sonnenphotometermessungen liegt um den Faktor von 1.7 höher als der Mittelwert der SÆMS-Messungen. Daraus kann geschlossen werden, dass ein höherer Anteil von Grob-Partikeln durch Verkehr und Baumaßnahmen in der untersten Schicht der Grenzschicht verzeichnet werden kann. Oberhalb dieser bodennahen Staubschicht bestimmt dann mehr oder minder Ferntransport die Aerosolbedingungen. Aus dem am Boden gemessenen spektralen Extinktionskoeffizienten kann somit nicht pauschal auf den Vertikalwert des spektralen Extinktionskoeffizienten der gesamten Grenzschicht geschlossen werden. In Abbildung 6.7 sind die monatlichen Mittelwerte für die Messgrößen Extinktionskoeffizient bei 550 nm (linke Seite) mit relativer Feuchte, Ångström-Exponent für den kurzwelligen Spektralbereich 390 – 550 nm und Ångström-Exponent für den gesamten Spektralbereich 390 – 881 nm für die Jahre 2009 (a, oben) und 2010 (b, Mitte) sowie für beide Messjahre zusammengefasst (c, unten). Deutlich zu erkennen ist die Korrelation zwischen dem mittleren Extinktionskoeffizienten und der mittleren relativen Feuchte für alle dargestellten Messzeiträume. Für den Extinktionskoeffizienten erhält man 2009 den niedrigsten Wert im Juli mit  $0.09 \text{ km}^{-1}$  und die höchsten Werte im Januar mit  $0.24 \text{ km}^{-1}$ . Im Jahr 2010 wurden der niedrigste mittlere Extinktionskoeffizient im Juli mit  $0.14 \text{ km}^{-1}$  und der höchste im Januar mit  $0.38 \text{ km}^{-1}$  gemessen. Der Ångström-Exponent des kurzwelligen Spektralbereiches erreicht 2009 im Februar seinen höchsten Wert und sinkt dann kontinuierlich bis Juli, ein zweites Maximum ist im September zu verzeichnen. Dieser Spektralbereich ist besonders sensitiv auf Partikelgrößenverteilung und Anzahlkonzentration im Akkumulationsmode. Im Februar ist eine erhöhte Anzahl von Aerosolpartikeln durch Verbrennungsprozesse (Heizung) zu erwarten. Für das spektrale Intervall 390 – 881 nm ist 2009 der Wert im Februar ebenfalls am höchsten, was ebenso auf die erhöhte Anzahl von Verbrennungsaerosol deutet. Niedrige Ångström-Exponenten bei im Durchschnitt trockenen Bedingungen in diesem spektralen Intervall deuten auf einen erhöhten Grob-Staub-Anteil hin. Im Jahr 2010 zeigt der Ångström-Exponent des kurzwelligen



**Abbildung 6.7:** Monatsmittel des Extinktionskoeffizienten (550 nm) und der relativen Feuchte (linke Graphen) sowie des Ångström-Exponenten in den Spektralbereichen 390 – 550 nm (mittlere Graphen) und 390 – 881 nm (rechte Graphen) für die Messjahre 2009 (a), 2010 (b) und 2009 + 2010 (c).

Spektrums (390 – 550 nm) im März ein erstes Maximum, sinkt dann bis Mai und erreicht seinen maximalen Wert wiederum im September. Im spektralen Intervall 390 – 881 nm sind die Ångström-Exponenten im Januar deutlich höher im Vergleich zu denen der anderen Monate. Hier trat eine mehrtägige Episode mit besonders verschmutzten Luftmassen aus östlicher Richtung auf. Der Wert im November wurde lediglich auf Basis eines Messtages ermittelt.

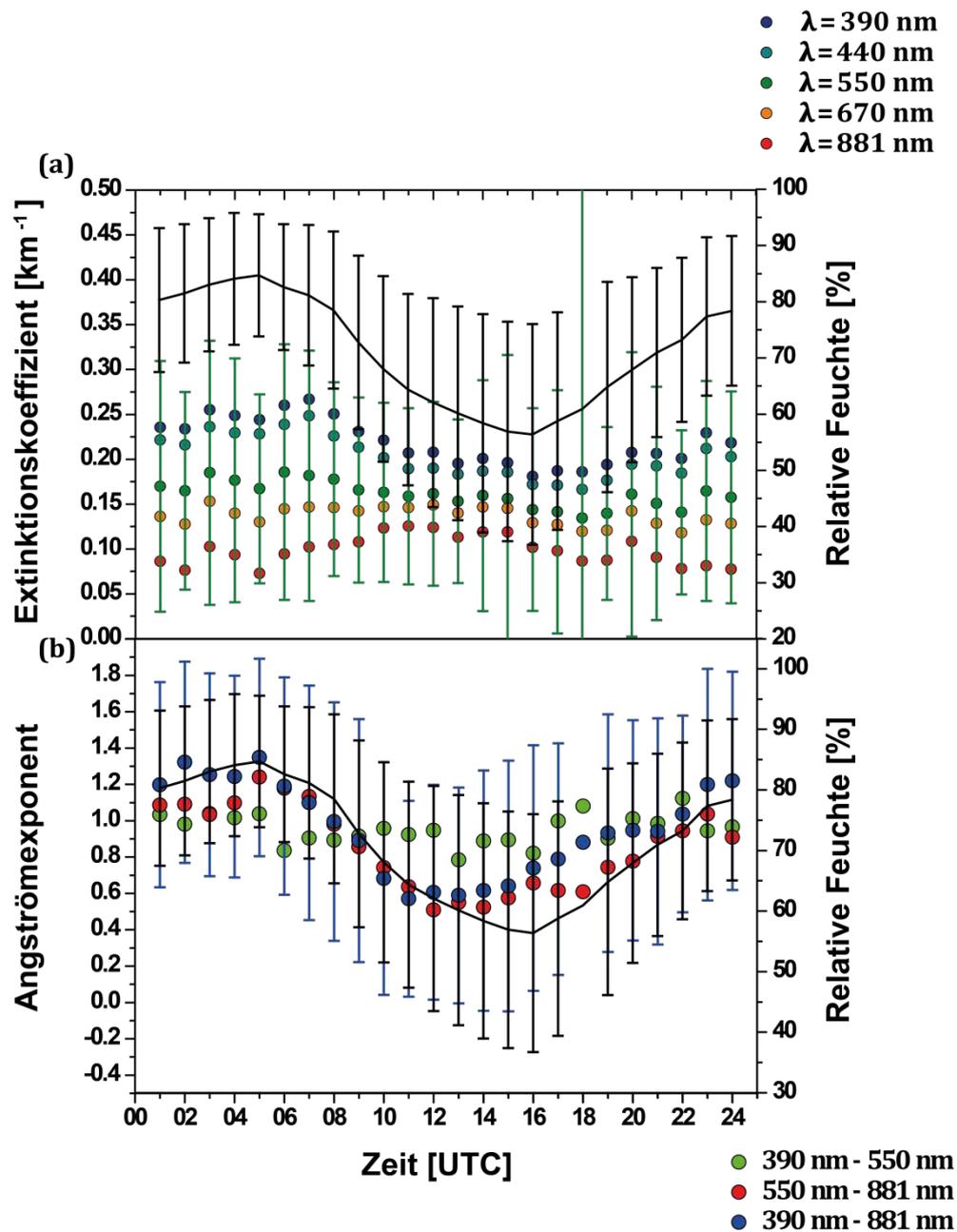
In Tabelle 6.4 sind die berechneten Mittelwerte aus den SÆEMS-Messungen für die Heizperiode und die Nicht-Heizperiode jeweils für die Jahre 2009 und 2010 aufgelistet.

**Tabelle 6.4:** Mittlere Extinktionskoeffizienten und Ångström-Exponenten aufgeschlüsselt nach Heizperiode und Nicht-Heizperiode für 2009 und 2010.

	<b>Sommer 09</b>	<b>Winter 09</b>	<b>Sommer 10</b>	<b>Winter 10</b>
$b_{ext}(\lambda = 390 \text{ nm})$	0.17	0.28	0.25	0.39
$b_{ext}(\lambda = 440 \text{ nm})$	0.16	0.25	0.23	0.37
$b_{ext}(\lambda = 550 \text{ nm})$	0.13	0.19	0.19	0.30
$b_{ext}(\lambda = 670 \text{ nm})$	0.12	0.16	0.17	0.23
$b_{ext}(\lambda = 881 \text{ nm})$	0.10	0.12	0.18	0.15
$\alpha_{390-550}$	0.78	1.09	0.83	0.76
$\alpha_{550-881}$	0.62	0.92	0.09	0.89
$\alpha_{390-881}$	0.65	1.01	0.36	1.21

Für das Winterhalbjahr (Heizperiode, Oktober – März) liegt der Extinktionskoeffizient im Mittel bei  $0.19 \text{ km}^{-1}$ , im Sommerhalbjahr (Nicht-Heizperiode, April – September) bei  $0.14 \text{ km}^{-1}$ . Die Werte für das Sommerhalbjahr 2010 liegen bei  $0.19 \text{ km}^{-1}$  und für das Winterhalbjahr bei  $0.3 \text{ km}^{-1}$ . Höhere Extinktionskoeffizienten in den Wintermonaten können einerseits von einem zusätzlichen Beitrag von Verbrennungsaerosol rühren, jedoch ist auch die mittlere relative Feuchte in diesem Zeitraum erhöht, womit ein Feuchteeffekt nahe liegt. Bemerkenswert ist der besonders niedrige mittlere Ångström-Exponent (550 – 881 nm) im Sommer 2010, der vermutlich auf den Autobahnbau (A14) im Bereich Taucha zurückzuführen ist, der eine hohe Grob-Staub-Partikelquelle im bodennahen Bereich darstellt.

Die tageszeitabhängige Datenanalyse ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Dargestellt sind in (a) die Stundenmittelwerte (UTC) der Extinktionskoeffizienten der Wellenlängen 390 (blau), 440 (türkis), 550 (grün), 670 (gelb) und 881 nm (rot) aller Messungen des Jahres 2009, sowie der mittlere Verlauf der relativen Feuchte. Man sieht eine breite Streuung der Extinktionswerte, jedoch sollte erwähnt werden, dass der mittlere Tageserlauf repräsentativ für die Einzelmessungen ist. Für die Wellenlängen 390 und 440 nm kann man um 07:00 UTC ein Tagesmaximum der Extinktionskoeffizienten sehen. Zu den Nachmittagsstunden hin sinken die Werte dieser Koeffizienten, bevor sie ab etwa 16:00 – 18:00 UTC wieder ansteigen, offenbar



**Abbildung 6.8:** (a) Stundenmittelwerte der Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda = 390$  nm (blau),  $\lambda = 440$  nm (türkis),  $\lambda = 550$  nm (grün),  $\lambda = 670$  nm (gelb) und  $\lambda = 881$  nm (rot) mit der jeweiligen Standardabweichung. (b) Tagesgang der Ångström-Exponenten in den Wellenlängenintervallen 390 – 550 nm, 550 – 881 nm und 390 – 881 nm. Ausgewertet wurden die Messungen von 2009.

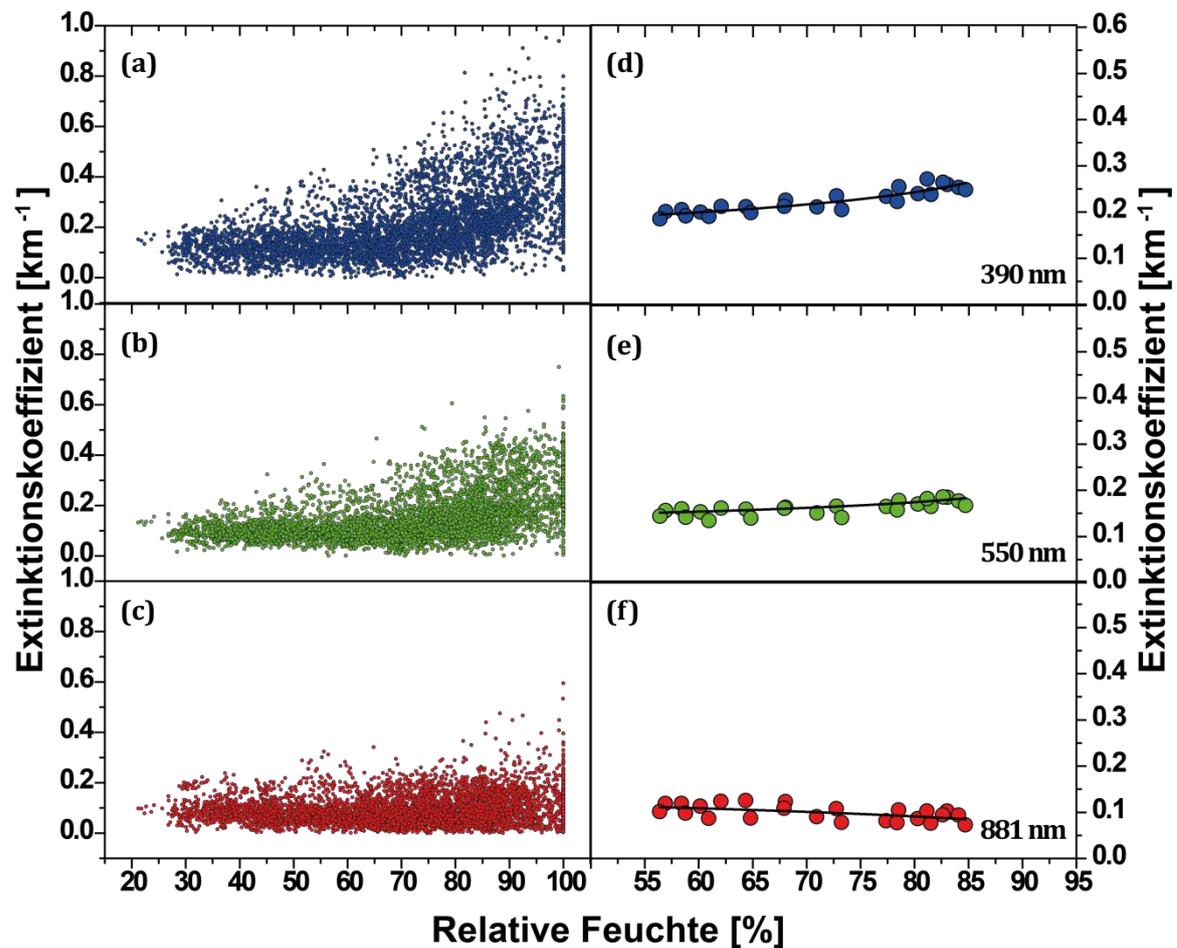
beeinflusst durch die relative Feuchte. Entgegengesetzt dazu steigen die Extinktionskoeffizienten bei 881 nm ab 05:00 UTC im Tagesverlauf bis zu einem Maximalwert bei 11:00 UTC. Hier kann aufgewirbelter Straßenstaub als Grob-Staub-

Quelle bei durchschnittlich trockeneren Bedingungen die Ursache sein. Die Änderung der Stundenmittelwerte für die Koeffizienten bei 550 und 670 nm ist geringer als die bei kleineren und größeren Wellenlängen. Die Analyse der spektralen Daten aus Abbildung 6.8 a mittels Inversionsrechnung ergibt Werte für den mittleren Radius zwischen minimal 0.17  $\mu\text{m}$  (08:00 UTC) und maximal 0.24  $\mu\text{m}$  (13:00 UTC). Der berechnete effektive Radius liegt zwischen 0.26  $\mu\text{m}$  (05:00 UTC) und 0.57 (14:00 UTC). Dabei liegen die berechneten Volumenkonzentrationen zwischen 26 (05:00 UTC) und 58  $\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$  (14:00 UTC). Bei diesen Berechnungen wird die Einwirkung der relativen Feuchte betrachtet. Jedoch ist auch hier deutlich zu sehen, dass bei trockeneren Bedingungen im Mittel der Eintrag von Grob-Partikeln in die bodennahe Aerosolschicht erhöht ist und den spektralen Extinktionskoeffizienten dominiert. Insgesamt variieren die berechneten mikrophysikalischen Werte im Tagesverlauf um etwa 50% (mittlerer Radius) und etwas mehr als 100% für den effektiven Radius und die Volumenkonzentration.

Aus Abbildung 6.8 a ergibt sich unmittelbar der in Abb. 6.8 b dargestellte Verlauf der Ångström-Exponenten der unterschiedlichen Wellenlängenintervalle. Hierbei ist zu sehen, dass sich der Verlauf für das Intervall 390 – 550 nm (grüne Punkte) von den beiden anderen Intervallen (blaue und rote Punkte) unterscheidet, die einen deutlichen Tagesgang aufweisen mit kleineren Werten für 10:00 – 14:00 UTC und den höchsten Werten für 22:00 – 05:00 UTC.

## **6.2 Einfluss der relativen Feuchte auf SÆMS-Extinktionskoeffizienten**

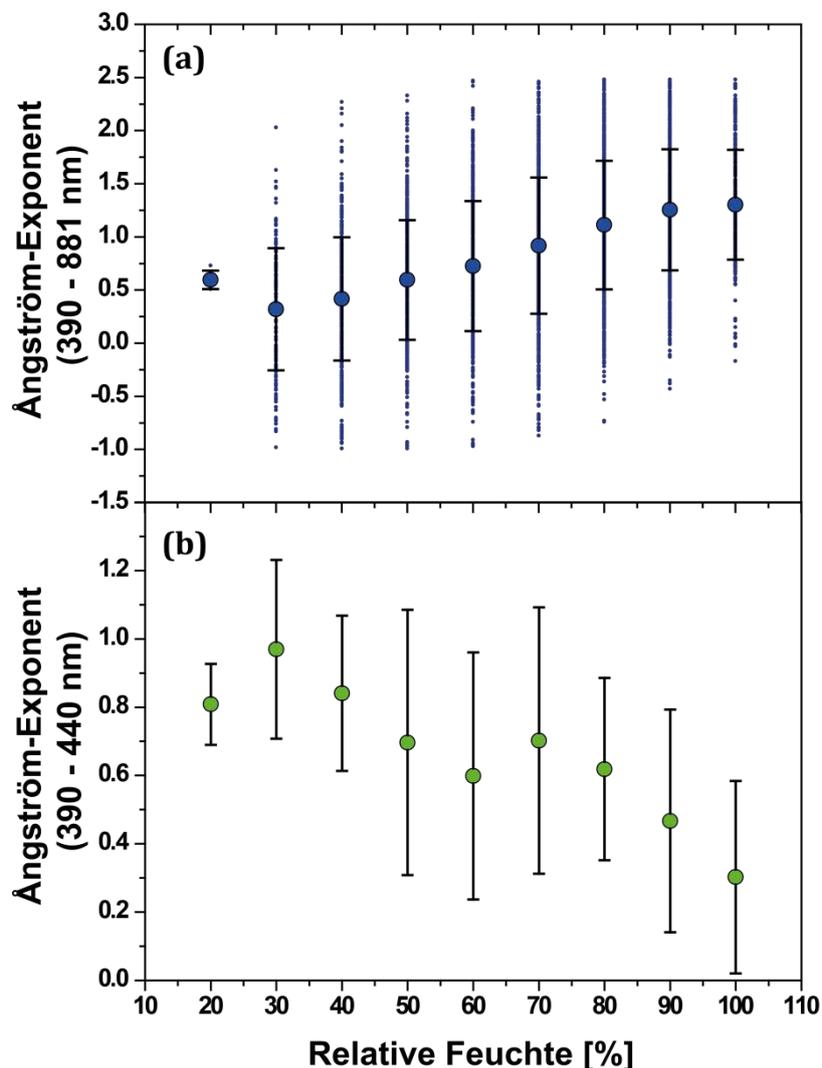
Abbildung 6.9 a–c zeigt die gemessenen Extinktionskoeffizienten bei 390 (6.9 a), 550 (6.9 b) und 881 nm (6.9 c) in Abhängigkeit von der relativen Feuchte für alle Messungen von 2009. Anhand dieser Abbildung kann die Anzahl an Einzelmessungen abgeschätzt werden, welche in die Auswertung eingegangen sind. Deutlich ist der Anstieg der Extinktionskoeffizienten bei höherer Feuchte für 390 und 550 nm. Abbildung 6.9 d–f zeigt für die drei Wellenlängen 390, 550 und 881 nm die Stundenmittelwerte der Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der relativen Feuchte. Für 390 und 550 nm ist ein Anstieg der Extinktionskoeffizienten mit



**Abbildung 6.9:** (a–c) Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der relativen Feuchte für die Wellenlängen 390, 550 und 881 nm für Messungen aus dem Jahr 2009. (d–f) Stundenmittelwerte des Extinktionskoeffizienten aus (a–c) als Funktion der relativen Feuchte.

steigender relativer Feuchte zu sehen, wohingegen bei 881 nm sogar ein leicht sinkender Extinktionskoeffizient bei höherer relativer Feuchte zu sehen ist. Dieser gegenteilige Effekt wird auf einen höheren Anteil von Grob-Staub-Partikeln bei niedriger relativer Feuchte zurückgeführt.

Der mittlere Ångström-Exponent für zwei Wellenlängenbereiche ist für alle Messungen im Zeitraum 2009 – 2010 in Abbildung 6.10 in Abhängigkeit von der relativen Feuchte für Feuchteklassen mit 10% Intervallbreite dargestellt. Abbildung 6.10 a zeigt die Ångström-Exponenten für den Wellenlängenbereich 390 – 881 nm. Hier ist ein Anstieg des Ångström-Exponenten bei steigender relativer Feuchte zu sehen. Das deutet darauf hin, dass die Partikel im Fine-Mode eine stärkere



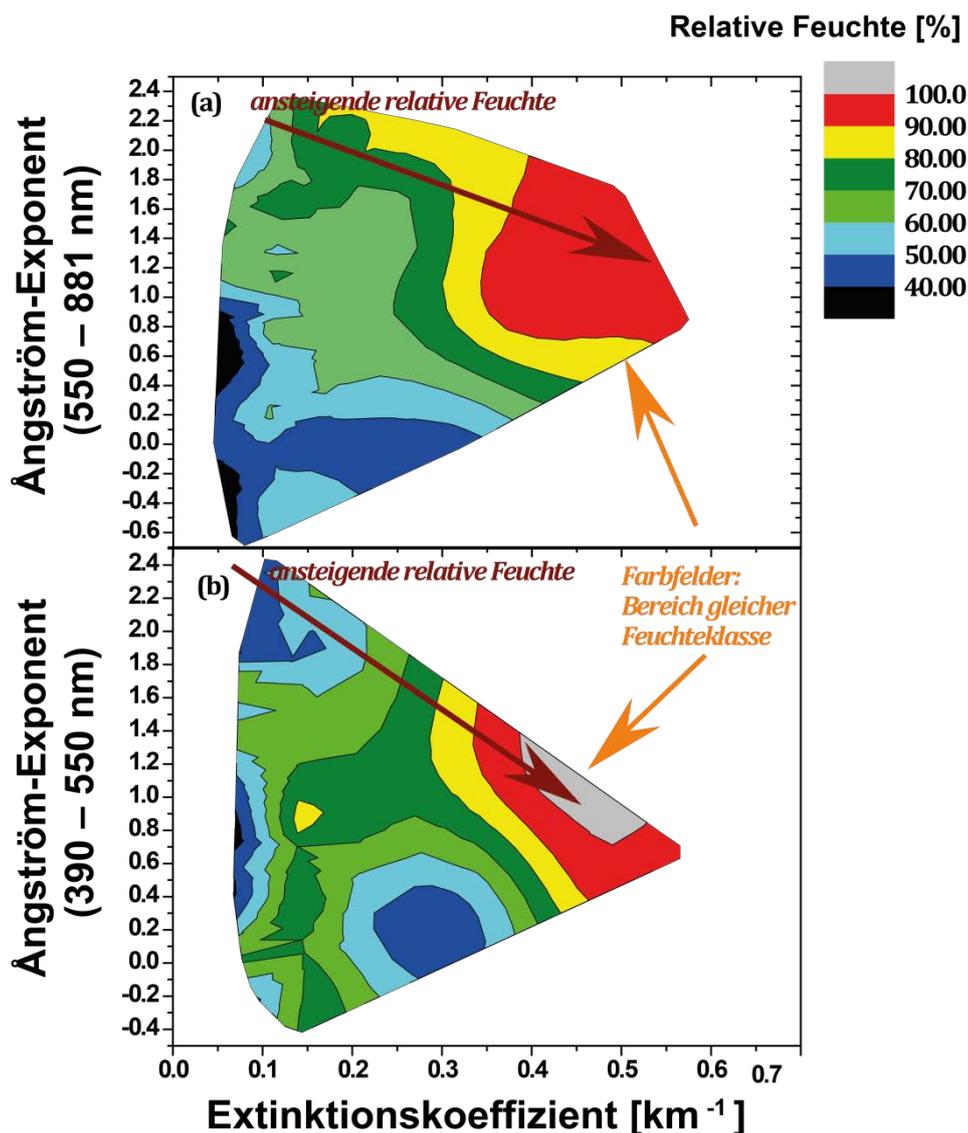
**Abbildung 6.10:** (a) Mittlerer Ångström-Exponent des Spektralbereiches 390 – 881 nm als Funktion der relativen Feuchte für Feuchteklassen von 10% für 2009 und 2010. (b) Mittlerer Ångström-Exponent des Spektralbereichs 390 – 440 nm in Abhängigkeit der relativen Feuchte für Feuchteklassen von 10% für 2009 und 2010.

Abhängigkeit von der relativen Feuchte zeigen als die Partikel im Grob-Mode. Zusätzliche Grob-Staub-Quellen bei trockenen Bedingungen verringern den Angström-Exponenten in diesem Wellenlängenbereich. Differenziert betrachtet ist der Wellenlängenbereich 390 – 440 nm in Abbildung 6.10 b. Dieser Wellenlängenbereich sollte sensitiv auf das Feuchteverhalten des Akkumulationsmodes reagieren. Mit steigender relativer Feuchte verringert sich der

mittlere Ångström-Exponent. Er ist tendenziell für eine relative Feuchte  $f < 50\%$  größer als für eine relative Feuchte  $f > 50\%$ . Hier kann man den Einfluss des Partikelwachstums des Fine-Modes sehen. Ursache kann sein, dass im Mittel die Fine-Mode-Partikel hygroskopischer als die Grob-Mode-Partikel sind und dementsprechend stärker den spektralen Extinktionskoeffizienten beeinflussen. Ein größenabhängiger Wachstumsfaktor wurde beispielsweise auch in Untersuchungen in Peking gefunden [Meier et al. 2009]. Der maximale mittlere Ångström-Exponent wurde für 30% relative Feuchte berechnet, und er ist minimal für 100% relative Feuchte. Man kann für die Feuchtekategorie 90% – 100% einen niedrigeren Ångström-Exponenten bei ansteigendem Extinktionskoeffizienten feststellen, was auch in der später gezeigten Abbildung 6.12 des Verlaufs des spektralen Extinktionskoeffizienten als Funktion von Feuchtekategorien von 10% verdeutlicht wird.

Eine Betrachtung der Abhängigkeit in Abbildung 6.10 a und 6.10 b in Bezug auf Abbildung 2.12 (S. 40) zeigt, dass bei 6.10 a (gesamter Wellenlängenbereich) die Feuchteabhängigkeit des komplexen Brechungsindex zu dominieren scheint, während in 6.10 b (kurzwelliges Intervall) der Effekt des Partikelwachstums dominiert. Diese Aussage unterstützt nochmals die Annahme des unterschiedlichen Partikelwachstums der einzelnen Größenklassen. Die beiden Abbildungen 6.10 a und 6.10 b verdeutlichen auch die enorme Spannweite, die bei der Auswertung der feuchteabhängigen Ångström-Exponenten erreicht wird. Dieser Effekt wird auch von O'Neill et al. [2001] beschrieben. Die bodennahe Schicht zeigt sich äußerst variabel.

Betrachtet man die Abhängigkeit der Ångström-Exponenten vom Extinktionskoeffizienten pauschal für alle Messwerte, ist keine eindeutige Aussage möglich (breite Streuung der Ångström-Exponenten insbesondere für kleine Extinktionskoeffizienten), da die Aerosolluftmassen eine starke lokale Komponente aufweisen und natürlich unter (gleichbleibenden) trockenen Bedingungen die Extinktionskoeffizienten am Messstandort hauptsächlich durch die Aerosolkonzentration und in geringerem Maße durch die Aerosolkomposition bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden die Messungen nach Feuchteintervallen der Breite von 10% gegliedert. In Abbildung 6.11 a ist ein Konturbild der Abhängigkeit des Ångström-Exponenten bei 550 – 881 nm als Funktion des Extinktionskoeffizienten bei 550 nm und der relativen Feuchte (10%-Klassen)



**Abbildung 6.11:** (Oben) Ångström-Exponent im Spektralbereich 550 – 881 nm in Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda = 550$  nm und der relativen Feuchte und (Unten) im Spektralbereich 390 – 550 nm in Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizienten bei  $\lambda = 550$  nm und der relativen Feuchte für Messungen von 2009.

dargestellt. In Abb. 6.11 b ist das entsprechende Konturbild für den Bereich 390 – 550 nm gezeigt. Auch hier ist die unterschiedliche Sensitivität der verschiedenen Spektralbereiche zu erkennen. Für trockene Bedingungen ( $f \approx 40\%$ ) sind in Abbildung 6.11 a niedrigere Ångström-Exponenten zu sehen als in Abb. 6.11 b. Ebenso ist der Verlauf in Abbildung 6.11 a flacher und breiter als in Abb. 6.11 b. Ursache ist eine stärkere Feuchteabhängigkeit des Akkumulationsmodes, der den Spektralbereich 390 – 550 nm wirksam beeinflusst. Ein höherer

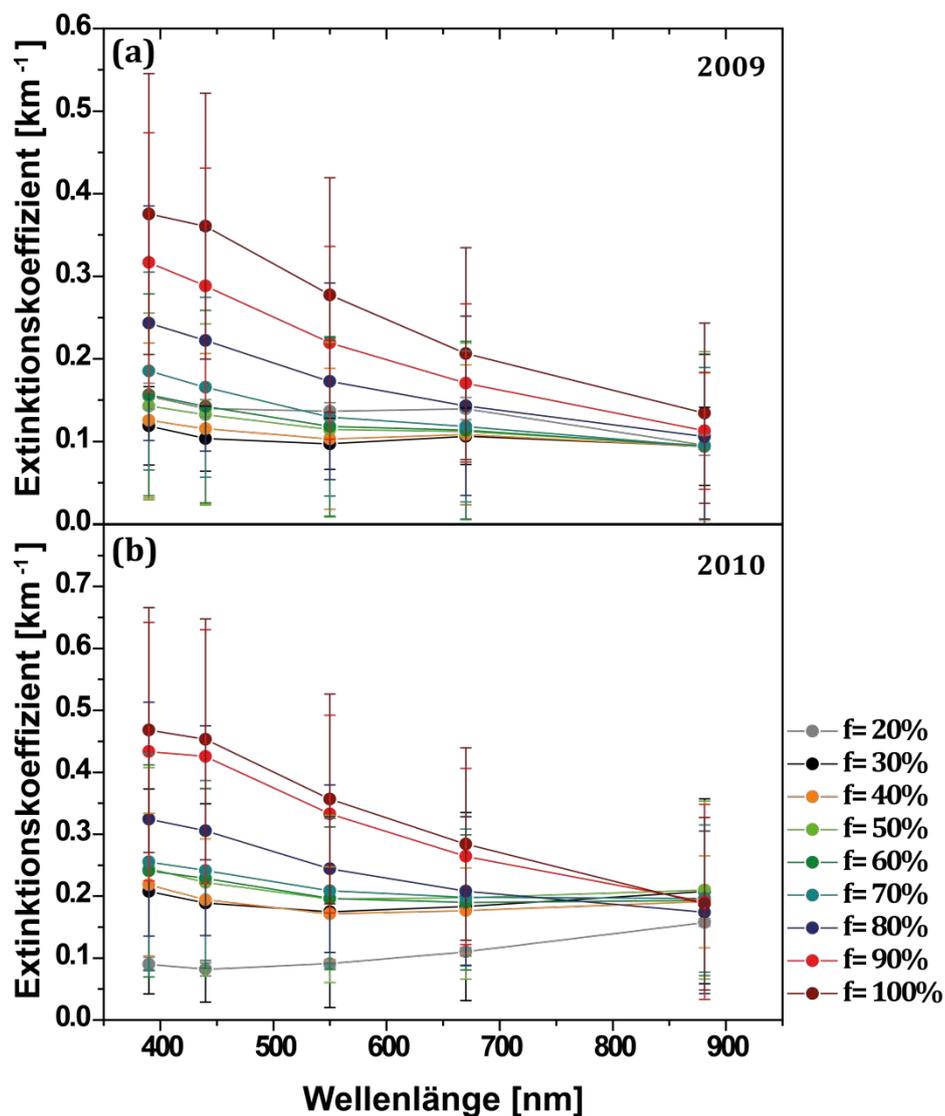
Extinktionskoeffizient ist tendenziell bei höherer relativer Feuchte für beide Spektralbereiche gemessen worden. Insgesamt ist natürlich eine hohe Variabilität der Abhängigkeit des Ångström-Exponenten vom Extinktionskoeffizienten unter Berücksichtigung der relativen Feuchte zu erwarten, da die Messungen zeitlich über das Jahr verteilt sind und Konzentration sowie Zusammensetzung des Aerosols im bodennahen Bereich äußerst variabel sind. Für Feuchten 60% bis 80% kann man eine Abhängigkeit des Ångström-Exponenten vom Extinktionskoeffizienten erkennen. Mit steigendem Extinktionskoeffizienten verringert sich der Ångström-Exponent bei konstanter relativer Feuchte innerhalb der Feuchteklasse. Dies gilt insbesondere für hohe Feuchte, da hier die optischen Eigenschaften des Aerosols von der Größenverteilung dominiert werden und nicht in erster Richtlinie vom Brechungsindex (da dieser sich dem von Wasser annähert). Zusammenfassend kann man sagen, dass bei der Interpretation der Ångström-Exponenten die Umgebungsfeuchte eine wichtige Rolle spielt, da nicht nur die Größenklasse, sondern auch der Brechungsindex beeinflusst wird. Darüber hinaus ändert sich die Partikelform beim Übergang vom trockenen Partikel zum Partikel unter Umgebungsbedingungen.

Für Feuchteklassen<sup>2</sup> der Intervallbreite von 10% ist in Abbildung 6.12 der mittlere spektrale Extinktionskoeffizient für alle Messungen 2009 (6.12 a) und 2010 (6.12 b) gezeigt. Die mittlere Extinktion bei fester Wellenlänge ist für eine hohe relative Feuchte größer als für niedrige relative Feuchte, wobei dieser Effekt bei niedrigen Wellenlängen auftritt.

Aus Inversionsrechnungen lässt sich ein mittlerer Radius  $r_m$  bestimmen. Diese Inversion wurde mit den Spektraldaten aus Abbildung 6.12 für Feuchten von 70% – 100% (2009/2010) durchgeführt. Die Brechungsindizes wurden auf Grundlage der Daten der OPAC-Aerosolbank bestimmt [Hess et al. 1998]. Das Ergebnis ist in Tabelle 6.5 aufgelistet.

---

<sup>2</sup> Die Einordnung der Messungen in die entsprechenden Feuchteklassen wird folgendermaßen getroffen: 20%-Klasse für  $0\% < f < 24.99\%$ , 30%-Klasse:  $25.00\% < f < 34.99\%$ , usw.



**Abbildung 6.12:** Mittlerer spektraler Extinktionskoeffizient für unterschiedliche Feuchteklassen (20% – 100%) für (a) 2009 und (b) 2010.

**Tabelle 6.5:** Ergebnisse der Inversionsrechnung der mittleren spektralen Extinktionskoeffizienten.

$f$ [%]	$r_m$ [ $\mu\text{m}$ ] 2009	$r_m$ [ $\mu\text{m}$ ] 2010	$m_R$	$m_I$
20–60	0.16	0.17	1.526–1.425	0.01
70	0.16	0.19	1.414	0.01
80	0.20	0.21	1.399	0.007
90	0.23	0.23	1.379	0.003
100	0.28	0.28	1.347	0.00

Der berechnete mittlere Radius steigt zu höherer relativer Feuchte an. Unterhalb von 70% lässt sich keine Tendenz feststellen. Dies liegt daran, dass bei trockenen Bedingungen auch hier der Einfluss der Grob-Staub-Quelle zu einem erhöhten Extinktionskoeffizienten bei längeren Wellenlängen führt und den spektralen Verlauf beeinflusst. Dieser Einfluss ist 2010 stärker als 2009. In Modellrechnungen in Kapitel 2.4.4 wurde ein gleichmäßiges Wachstum aller Größenklassen vorausgesetzt. Dies trifft offenbar nicht zu.

### **6.3 Zusammenfassung**

Die statistische Analyse zeigt, dass unter Beachtung der Randbedingungen die verschiedenen Messverfahren hinsichtlich der Extinktionskoeffizienten ähnliche mittlere Werte für den Messstandort liefern. Die spektrale Analyse zeigt Unterschiede auf, die zustande kommen, wenn man den mittleren Säulenwert (AERONET) mit dem am Boden gemessenen Wert vergleicht. Die Bodenwerte zeichnen sich durch eine wesentlich höhere Variabilität aus, und es ist auch im Mittel ein höherer Grob-Anteil des Aerosols zu messen.

Betrachtet man den Einfluss der relativen Feuchte auf den spektralen Extinktionskoeffizienten, so kann bei ansteigender Feuchte im Mittel eine Tendenz zu höheren Extinktionskoeffizienten bei kleineren Wellenlängen gemessen werden, was mit anwachsenden mittleren Radien der Partikel begründet wird, insbesondere Partikel der Akkumulationsklasse.

Unter trockenen Bedingungen ist ein Einfluss von erhöhten Grob-Staub-Partikeln zu verzeichnen. Diese verursachen höhere Extinktionskoeffizienten bei längeren Wellenlängen bzw. einen weniger ausgeprägten spektralen Gang und demnach niedrigere Ångström-Exponenten, insbesondere für den langwelligen Bereich.



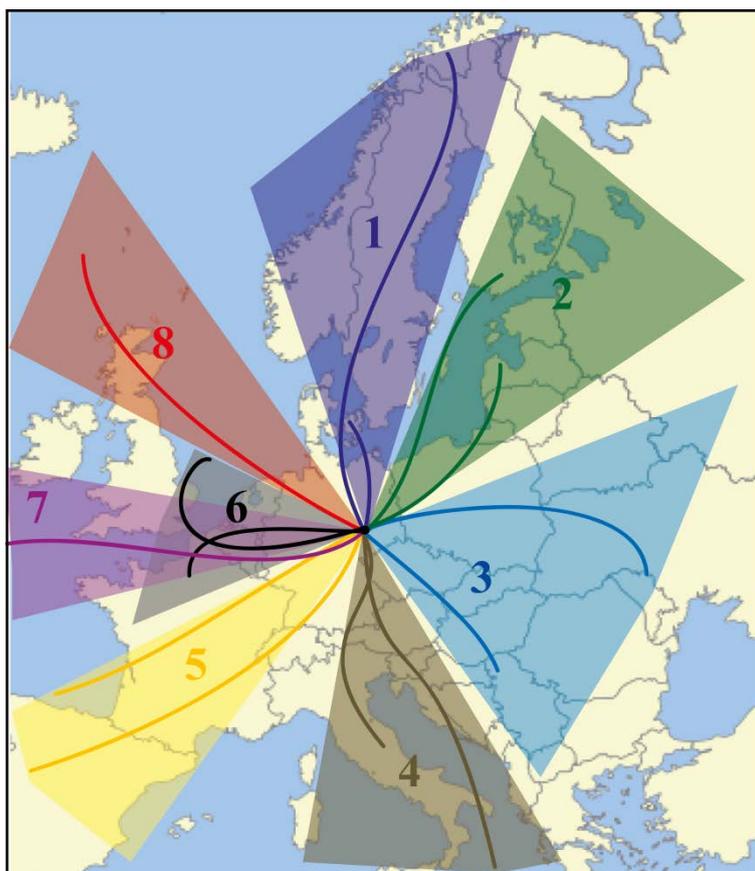
## 7. FEUCHTEWACHSTUMSVERHALTEN VERSCHIEDENER AEROSOLTYPEN

Verschiedene Aerosoltypen zeigen wie schon erwähnt unterschiedliches Wachstumsverhalten. Für eine mögliche Separation der Aerosoltypen werden diese nach ihren Hauptanströmrichtungen untergliedert. Dazu wurden auf Basis des HYSPLIT-Modells (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) der NASA [Draxler und Rolph 2011] Rückwärtstrajektorien für jeden Messtag und einen Zeitraum von 72 h berechnet. Aus den rückwärts gerechneten Trajektorien ist es möglich, die ungefähre Herkunft einer Luftmasse abzuschätzen.

Zunächst erfolgt in Kapitel 7.1 eine Analyse der mit dem SÆMS gemessenen optischen Eigenschaften bezüglich der Luftmassenherkunft. In Kapitel 7.2 werden Wachstumskoeffizienten des Extinktionskoeffizienten luftmassenabhängig ausgewertet. In Kapitel 7.3 wird für den Messstandort eine Parametrisierung auf Basis der Hänelgleichung (2.60) erarbeitet und nach Herkunft der Aerosolluftmassen aufgeschlüsselt.

### 7.1 Analyse der optischen Eigenschaften von Aerosolen

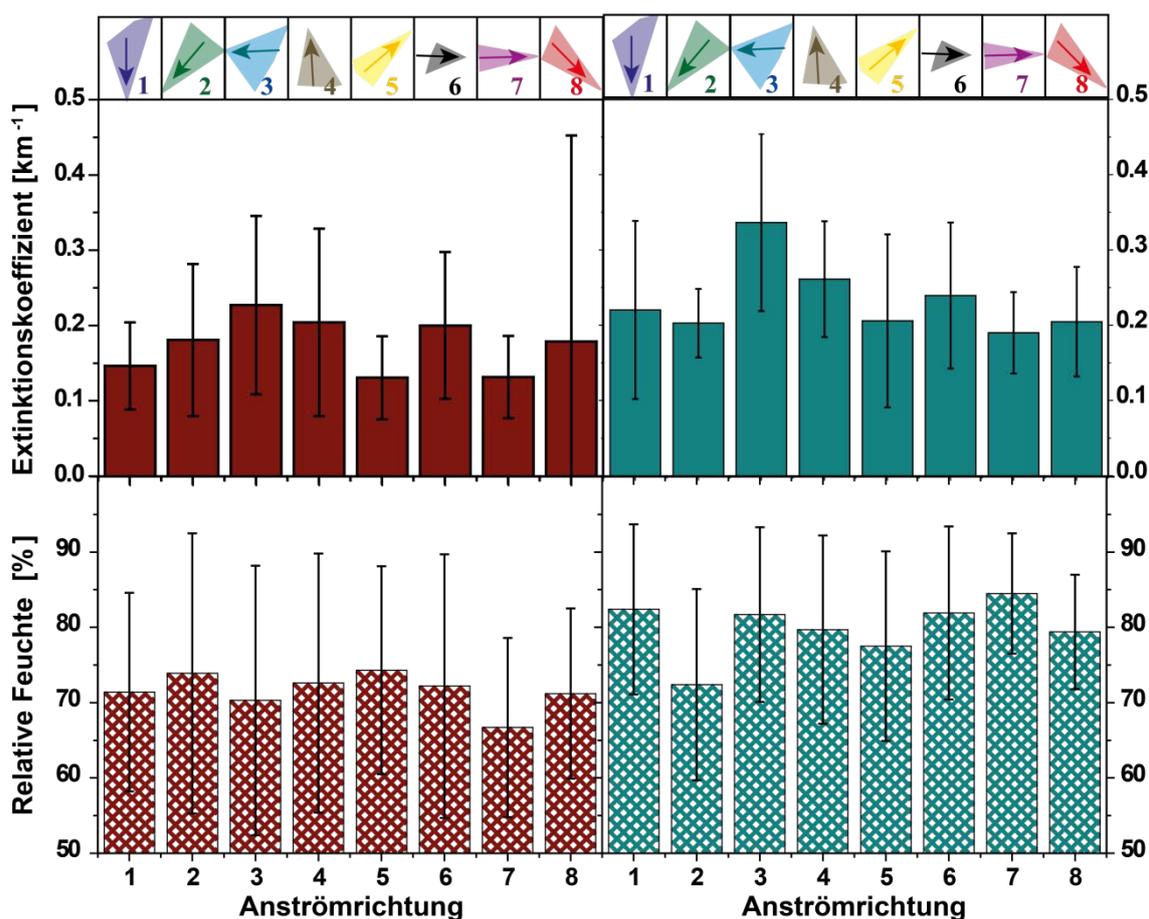
Die möglichen Hauptanströmrichtungen für den Messstandort Leipzig sind in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt. Hierbei wurden folgende Sektoren unterschieden. Sektor 1 umschließt alle Luftpakete, die aus nördlichen Richtungen herantransportiert wurden. Dies sind zum einen langsam transportierte Luftmassen, die sich mehr als 48 h über Deutschland aufgehalten haben, und zum anderen auch schnell aus Skandinavien nach Mitteleuropa transportierte Luftmassen. Die Aufenthaltsdauer über der Ostsee ist geringer als die Aufenthaltsdauer über dem Kontinent. Sektor 2 umfasst die aus nordöstlichen Richtungen herantransportierten



**Abbildung 7.1:** Übersichtskarte von Europa mit schematisch eingezeichneten Sektoren der Anströmrichtungen und Beispiele typischer Rückwärtstrajektorien. Diese Karte bildet eine Grundlage für die statistische Analyse der Messdaten.

Luftpakete. Hierbei ist die Aufenthaltsdauer über der Ostsee mit der über dem Kontinent vergleichbar. Sektor 3 beschreibt Luftmassen, die aus östlichen und südöstlichen Richtungen nur über den Kontinent transportiert wurden. Sektor 4 enthält Luftpakete, die aus südlichen Richtungen herantransportiert worden sind. Hierbei sind wieder unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten zusammengefasst. Zu Sektor 5 gehören Luftpakete, die aus südwestlichen Richtungen herantransportiert worden sind. Sie können eine maritime Komponente besitzen. Sektor 6 umfasst langsam transportierte Luftmassen aus westlichen Richtungen. Sie haben eine längere Aufenthaltsdauer über dem Kontinent als über dem Meer. Sektor 7 beinhaltet schnell transportierte Luftmassen aus westlichen Richtungen, die eine längere Aufenthaltsdauer über dem Meer als über dem Kontinent haben. Sektor 8 umfasst schnell transportierte Luftmassen aus nordwestlichen Richtungen, die eine längere Aufenthaltsdauer über dem Meer als über dem Kontinent haben.

Der Extinktionskoeffizient und der spektrale Verlauf des Extinktionskoeffizienten verschiedener Spektralbereiche werden in Abhängigkeit der Anströmrichtung der Luftmassen betrachtet. In Abbildung 7.2 sind die mittleren Werte der Extinktionskoeffizienten (550 nm) für die Jahre 2009 und 2010 sowie die mittlere relative Feuchte der unterschiedlichen Anströmrichtungen dargestellt. Der geringste Mittelwert für 2009, der in den Sektoren 5 und 7 gemessen wurde, beträgt  $0.13 \text{ km}^{-1}$ , der höchste Wert beträgt  $0.23 \text{ km}^{-1}$ , gemessen in Sektor 3 mit Luftmassen vorwiegend kontinentalen Ursprungs. Die mittlere relative Feuchte ist bei Anströmrichtungen aus Sektor 7 niedrig, sodass auch der niedrige mittlere Extinktionskoeffizient als Feuchteeffekt interpretiert werden kann. Die erhöhten Extinktionskoeffizienten aus Sektor 3 können jedoch nicht als Feuchteeffekt interpretiert werden, da die mittlere Feuchte bei Anströmung aus dieser Richtung



**Abbildung 7.2:** (Oben) Tagesmittelwerte des Extinktionskoeffizienten bei 550 nm und (Unten) relative Feuchte in Abhängigkeit der Anströmrichtung und für 2009 und 2010.

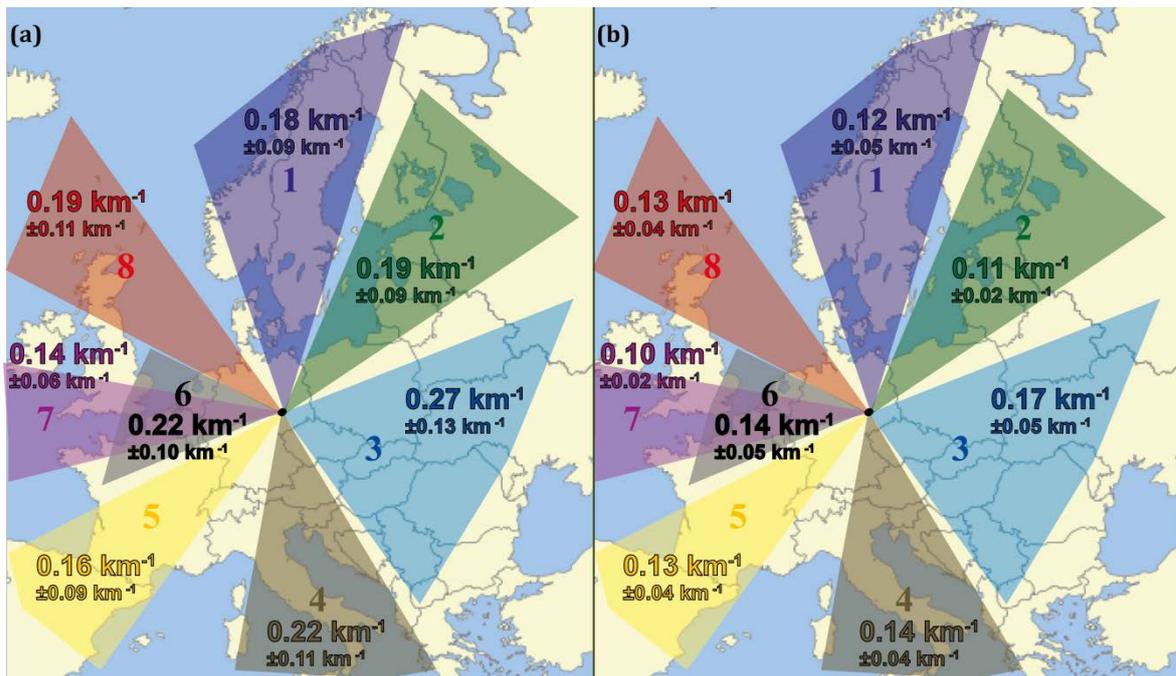
vergleichsweise nicht hoch war. Die Luftmassen aus dieser Region weisen demnach scheinbar eine erhöhte Partikelkonzentration auf.

Im Jahr 2010 lagen die mittleren Extinktionskoeffizienten im Vergleich zu 2009 höher, was die allgemeine statistische Auswertung schon zeigte und auf den Ausbau der Autobahn (A14) zurückzuführen ist. Der geringste Wert 2010 beträgt  $0.19 \text{ km}^{-1}$  und wurde im Sektor 7 gemessen. Der höchste Wert beträgt  $0.34 \text{ km}^{-1}$ , wurde wiederum in Sektor 3 gemessen und ist auf eine erhöhte Partikelbelastung zurückzuführen. Sämtliche Werte sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. In der rechten Spalte ist zudem das Verhältnis der mittleren Extinktionskoeffizienten von 2009 und 2010 dargestellt. Für alle Luftmassen ist ein Anstieg zu verzeichnen, was auf einen zusätzlichen, luftmassenunabhängigen Aerosolanteil schließen lässt. Insgesamt kann für beide Messjahre festgestellt werden, dass bei aus östlichen und südöstlichen Richtungen herantransportierten Luftmassen signifikant höhere Extinktionskoeffizienten gemessen werden als bei Luftmassen, die aus westlichen Richtungen schnell über den Atlantik herantransportiert worden sind. Dies gilt für Umgebungsbedingungen, wobei die Werte hier nicht hinsichtlich der relativen Feuchte korrigiert worden sind.

**Tabelle 7.1:** Mittlere Extinktionskoeffizienten für 2009 und 2010 für verschiedene Anströmrichtungen und das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten beider betrachteter Messjahre.

<b>Anströmrichtung</b>	<b>Mittlerer Extinktionskoeffizient 2009 [km<sup>-1</sup>]</b>	<b>Mittlerer Extinktionskoeffizient 2010 [km<sup>-1</sup>]</b>	<b>Mittlerer Extinktionskoeffizient 2009+2010 [km<sup>-1</sup>]</b>	$\frac{\overline{b_{ext}}(2009)}{\overline{b_{ext}}(2010)}$
1	0.146	0.220	0.178	1.50
2	0.181	0.203	0.187	1.12
3	0.227	0.336	0.273	1.48
4	0.204	0.261	0.222	1.28
5	0.131	0.206	0.155	1.57
6	0.200	0.239	0.216	1.20
7	0.132	0.190	0.142	1.44
8	0.179	0.205	0.190	1.15

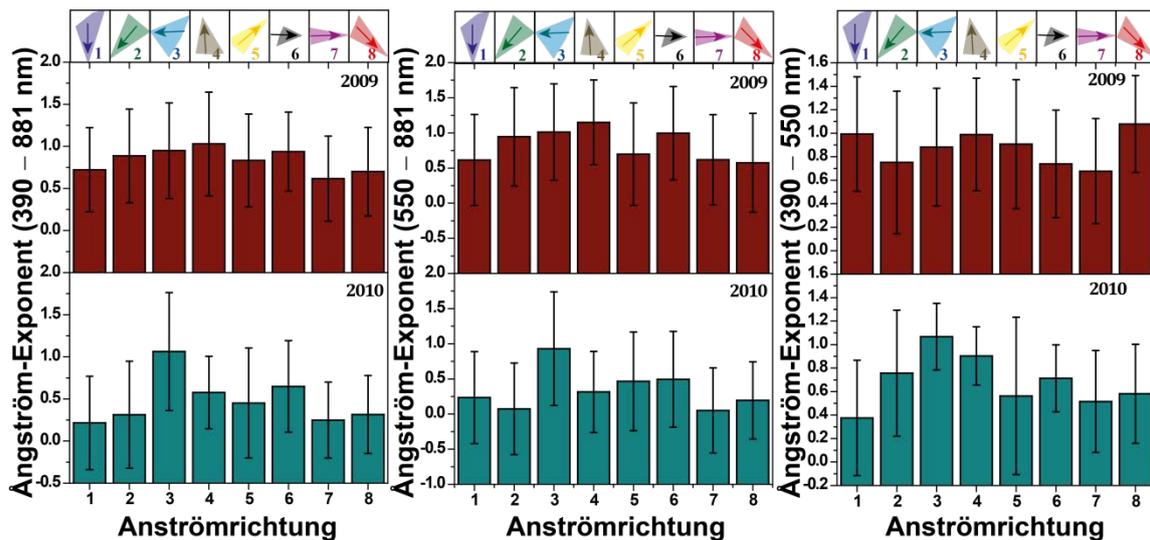
Schematisch sind in Abbildung 7.3 die mittleren Extinktionskoeffizienten für 2009 und 2010 in Abhängigkeit der Anströmrichtung für (7.3 a) die relative Umgebungsfeuchte (alle Werte) und (7.3 b) Umgebungsfeuchten von 40%



**Abbildung 7.3:** Mittlere Extinktionskoeffizienten für 2009 und 2010 bei **(a)** relativer Umgebungsfeuchte für alle Werte und **(b)** relativer Umgebungsfeuchte von 40%.

dargestellt. Minimum und Maximum sind wiederum in Sektor 7 sowie Sektor 3 gemessen worden mit  $0.10 \text{ km}^{-1}$  und  $0.17 \text{ km}^{-1}$ . Eindeutig ist auch der Unterschied des mittleren Extinktionskoeffizienten beim Vergleich zwischen Sektor 6 ( $0.14 \text{ km}^{-1}$ ) und Sektor 7 ( $0.10 \text{ km}^{-1}$ ), deren Aerosolluftmassen beide aus westlichen Richtungen nach Leipzig transportiert werden, lediglich mit unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten. Das kann ein Anreicherungseffekt sein, da bei niedrigen Transportgeschwindigkeiten ein gealtertes Aerosol den Messstandort erreicht. Geringe Werte der mittleren Extinktionskoeffizienten sind auch für Anströmungen aus nordöstlichen Richtungen gemessen worden (Sektor 2). Hier sieht man deutlich den Einfluss der relativen Feuchte auf die Extinktionskoeffizienten. Es ist auch zu sehen, dass der Ferntransport von Aerosolluftmassen eine Rolle spielt, wenn man die östliche und die westliche Richtung (hier ausschließlich Sektor 7) vergleicht, dass aber im Falle aller anderen Anströmrichtungen der Effekt durch die Feuchtekorrektur nahezu ausgeglichen wird.

In Abbildung 7.4 sind der mittlere Ångström-Exponent für die Spektralbereiche 390 – 881 nm, 390 – 550 nm und 550 – 881 nm gezeigt. Im gesamten Spektralbereich werden 2009 Werte zwischen 0.62 (Sektor 7) und 1.03 (Sektor 4), 2010 zwischen



**Abbildung 7.4:** Mittlerer Ångström-Exponent der Spektralbereiche 390 – 881 nm, 550 – 881 nm und 390 – 550 nm in Abhängigkeit der Anströmrichtung für die Messjahre 2009 und 2010.

0.21 (Sektor 1) und 1.06 (Sektor 3) gemessen. Im Spektralbereich 390 – 550 nm werden 2009 Werte zwischen 0.68 (Sektor 7) und 1.08 (Sektor 8), 2010 zwischen 0.38 (Sektor 1) und 1.08 (Sektor 3) gemessen. Für den Bereich 550 – 881 nm werden 2009 Werte zwischen 0.57 (Sektor 8) und 1.15 (Sektor 4) ermittelt, 2010 Werte zwischen 0.05 (Sektor 7) und 0.93 (Sektor 3).

2010 sind die Ångström-Exponenten kleiner im Vergleich zu 2009, was ein zusätzliches Indiz für eine Grob-Staub-Aerosolquelle 2010 ist, deren mittlere Partikelgröße größer als die durchschnittliche Fein-Mode-Größe ist. Die höchsten Werte stammen 2009 in nahezu allen Spektralbereichen von Anströmrichtungen aus östlichen bis südlichen Richtungen, 2010 stammen die höchsten Werte jeweils von Messungen aus östlichen bzw. südöstlichen Richtungen, bei denen eine höhere kontinentale Verschmutzung erwartet wird als aus anderen Bereichen.

Der Einfluss der relativen Feuchte ist in diese spektrale Auswertung nicht eingegangen, jedoch wurde schon gezeigt, dass bei trockenen Bedingungen der lokale Einfluss durch Grob-Staub erhöht ist.

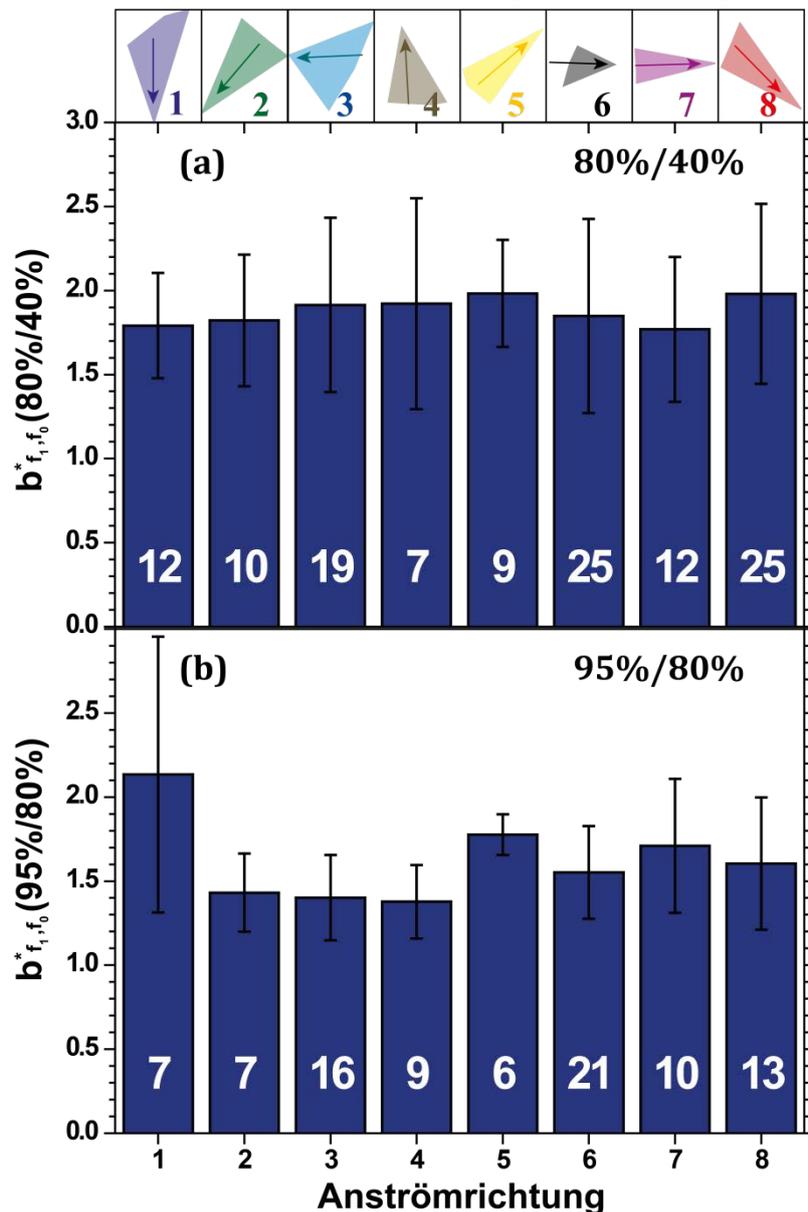
## 7.2 Analyse hygroskopischer Eigenschaften

Einen Wert für den feuchteabhängigen Anstieg des Extinktionskoeffizienten liefert der Wachstumsfaktor  $b_{f_1, f_0}^*$  (Gleichung (2.57)). Aus der Literatur [Covert et al. 1972; Kim et al. 2006; Fierz-Schmidhauser et al. 2010] sind Werte für  $b_{f_1, f_0}^*$  zwischen 1.1 und 3.3 bekannt – abhängig von der zur Berechnung herangezogenen oberen und unteren Grenze der Feuchte (max. 85%) sowie des Aerosoltyps (und der ausgewerteten Wellenlänge). Mit dem SÆMS konnten in den Langzeituntersuchungen Einzelwerte zwischen 1.2 und 2.9 für  $b_{f_1, f_0}^*$  (80%/40%) berechnet werden (bei 550 nm). Für verschmutzte kontinentale Aerosolluftmassen wurden mittlere Werte  $b_{f_1, f_0}^*$  (80%/30%) von 1.61 gemessen [Im et al. 2001]. Darüber hinaus werden nun erstmals Werte von  $b_{f_1, f_0}^*$  für den Hochfeuchtebereich von 80% bis 95% angegeben. Solche Ergebnisse sind in der Literatur bisher nicht zu finden. In Abbildung 7.5 a und 7.5 b sind diese Wachstumsfaktoren nach ihrer Anströmrichtung gegliedert. Es wurden für die jeweiligen Anströmrichtungen und Wachstumsfaktoren die in Tabelle 7.2 aufgelisteten maximalen und minimalen Werte für 2009 und 2010 ermittelt.

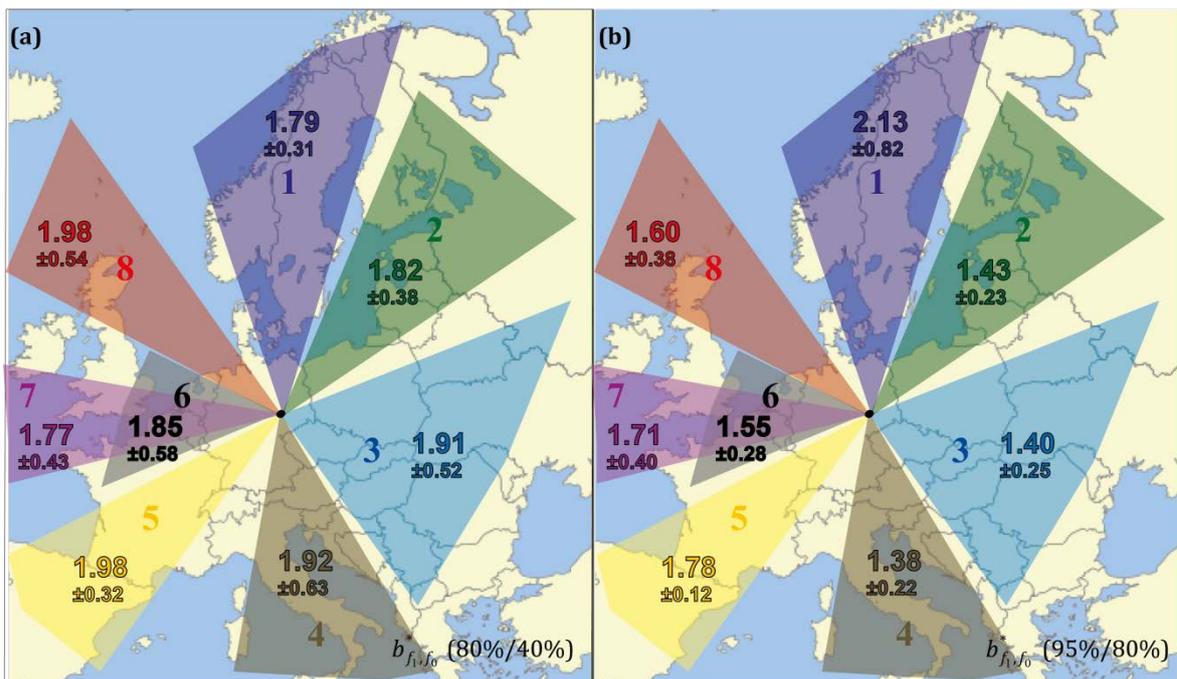
**Tabelle 7.2:** Maximale und minimale Wachstumsfaktoren  $b_{f_1, f_0}^*$  der Intervalle 40% – 80% Feuchte und 80% – 95% relative Feuchte und zugehörige Anströmrichtungen.

	<b>Wert 2009+2010</b>	<b>Sektor</b>
$b_{f_1, f_0}^* \left( \frac{80\%}{40\%} \right)_{\min}$	1.77±0.58	7
$b_{f_1, f_0}^* \left( \frac{80\%}{40\%} \right)_{\max}$	1.98±0.32	5
$b_{f_1, f_0}^* \left( \frac{95\%}{80\%} \right)_{\min}$	1.38±0.22	4
$b_{f_1, f_0}^* \left( \frac{95\%}{80\%} \right)_{\max}$	2.13±0.82	1

Anströmende Luftmassen aus Sektor 7 sollten eine marine Komponente haben, die eine hohe Hygroskopizität hat. Das wird in den Messungen von  $b_{f_1, f_0}^*$  (80%/40%) nicht bestätigt. Ursache kann sein, dass das städtische Aerosol bei diesen Messungen einen großen Einfluss ausübt und der Ferntransport nur untergeordnet ist. Im Falle



**Abbildung 7.5:** Gemessene Wachstumsfaktoren  $b_{f_1, f_0}^*$  (in der Abbildung als  $b_f^*$  bezeichnet) des Extinktionskoeffizienten als Verhältnis der Extinktionskoeffizienten (a) bei 80% relativer Feuchte zu 40% relativer Feuchte und (b) bei 95% relativer Feuchte zu 80% relativer Feuchte für 2009 und 2010 aufgeschlüsselt nach Anströmrichtungen (siehe Schema). Die jeweilige Anzahl der in die Auswertung eingegangenen Fälle ist im Balkendiagramm gekennzeichnet (weiß).



**Abbildung 7.6:** Schematische Darstellung der Wachstumsfaktoren **(a)**  $b_{f_1, f_0}^*$  (80%/40%) und **(b)**  $b_{f_1, f_0}^*$  (95%/80%) in Abhängigkeit von der Anströmrichtung der Luftmassen für 2009 und 2010.

des Intervalls  $b_{f_1, f_0}^*$  (95%/80%) stellt sich der Einfluss des Ferntransportes anders dar. Bei dieser Feuchte kann ein Unterschied zwischen marinen, marin verschmutzten und kontinentalen sowie Grobstaub-verschmutzten Aerosolluftmassen festgestellt werden. Schematisch ist diese Verteilung der Wachstumsfaktoren für 2009 und 2010 in Abb. 7.6 dargestellt. Die hier gezeigte Auswertung lässt vermuten, dass Wachstumsfaktoren  $b_f^*$  (95%/80%) (Abbildung 7.6 b) für vorwiegend kontinentale Aerosolluftmassen (Sektoren 2, 3, 4, 6) geringer sind (um 0.3) als für Aerosolluftmassen, die aus Richtungen herantransportiert werden, die eine maritime Komponente aufweisen (Sektoren 5, 7, 8). Klare Vorhersagen sind jedoch aufgrund der bisher geringen Datenlage nicht möglich. Die Anzahl der Messungen pro Transportcluster beträgt hier 6 – 21. Die Wachstumsfaktoren  $b_{f_1, f_0}^*$  (80%/40%) weisen geringe Unterschiede auf und es ist keine Abhängigkeit der Wachstumsfaktoren von der Anströmrichtung zu ermitteln. Aufgeschlüsselt nach Jahren wurde der geringste mittlere Wert  $b_{f_1, f_0}^*$  (95%/80%) sowohl für 2009 als auch für 2010 für langsam transportierte Luftmassen aus der

südöstlichen Richtung (Sektor 4) gemessen. Der höchste Wert wurde für Luftmassen aus nördlichen Richtungen (Sektor 1) gefunden.

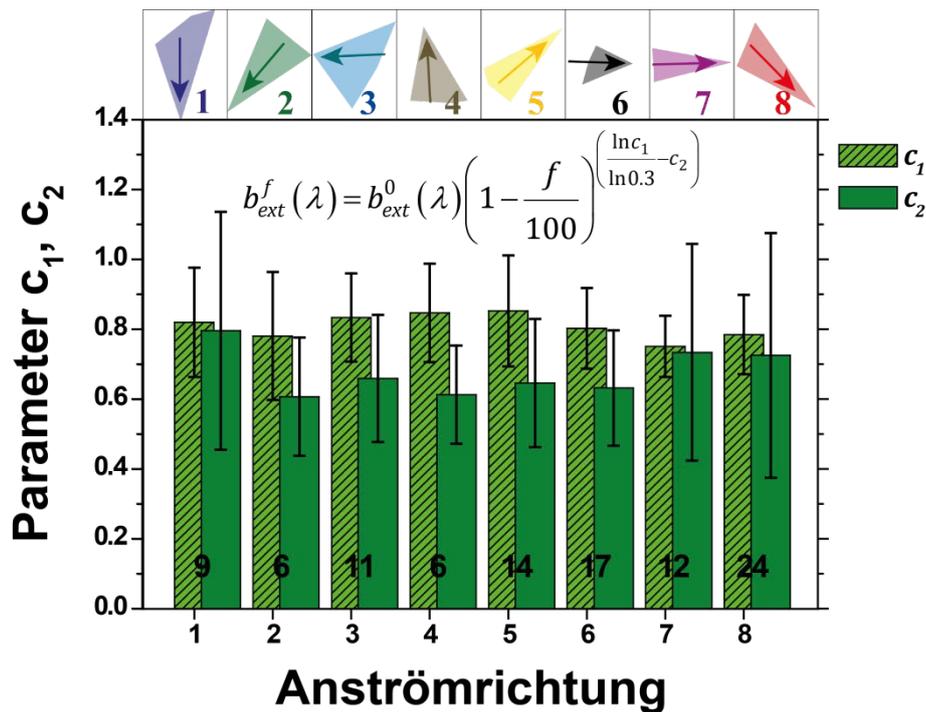
Hänel und Zankl [1979] geben im Übrigen recht hohe Wachstumsfaktoren von  $b_{f_1, f_0}^*$  (95%/80%) = 2.13 (wasserlösliches Aerosol),  $b_{f_1, f_0}^*$  (95%/80%) = 2.12 (Seesalz, Grob-Mode) und  $b_{f_1, f_0}^*$  (95%/80%) = 2.01 (Sulfataerosol) an [Hess et al. 1998]. Solche Werte werden für den Messstandort nur im Transportcluster 1 erreicht. 80% der Werte  $b_{f_1, f_0}^*$  aus Abbildung 7.5 b sind dagegen  $< 1.7$ .

### 7.3 Aerosolluftmassenabhängige Feuchteparametrisierung

Die Parametrisierung wurde wie in Kapitel 5.2 beschrieben für alle feuchteabhängigen Extinktionskoeffizienten durchgeführt. Das sind insgesamt 99 Messtage. Diese wurden nach ihrer Anströmrichtung sortiert und die mittleren Parameter (Gleichung (2.60)) bestimmt. In Abbildung 7.7 sind die berechneten Parameter nach den einzelnen Anströmrichtungen aufgegliedert. Es konnten luftmassenabhängig zwischen 6 und 24 Parametersätze ausgewertet werden. In Tabelle 7.3 sind die Parameter nochmals aufgelistet. Der Parameter  $\gamma$  wurde mit Gleichung (2.61) aus den angegebenen  $c_1$  und  $c_2$  berechnet.

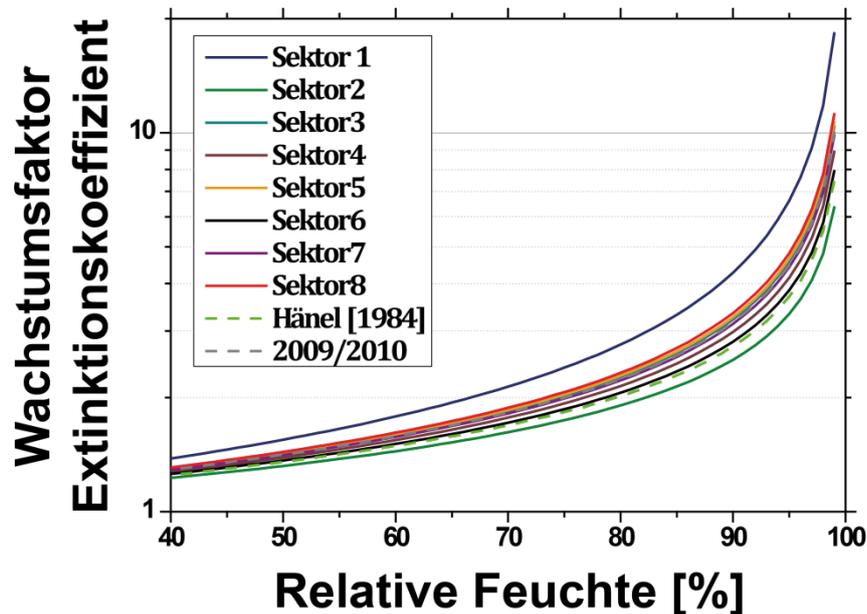
**Tabelle 7.3:** Ergebnis der Parametrisierung der feuchteabhängigen Extinktionskoeffizienten aufgeschlüsselt nach den jeweiligen Anströmrichtungen.

<b>Luftmasse</b>	<b>Parameter <math>c_1</math></b>	<b>Parameter <math>c_2</math></b>	<b>Parameter <math>\gamma</math></b>
1	0.7957	0.8202	0.6311
2	0.6068	0.7808	0.4012
3	0.6589	0.8338	0.5079
4	0.6125	0.8471	0.4747
5	0.6460	0.8527	0.5136
6	0.6317	0.8027	0.4492
7	0.7339	0.7510	0.4961
8	0.7253	0.7851	0.5244



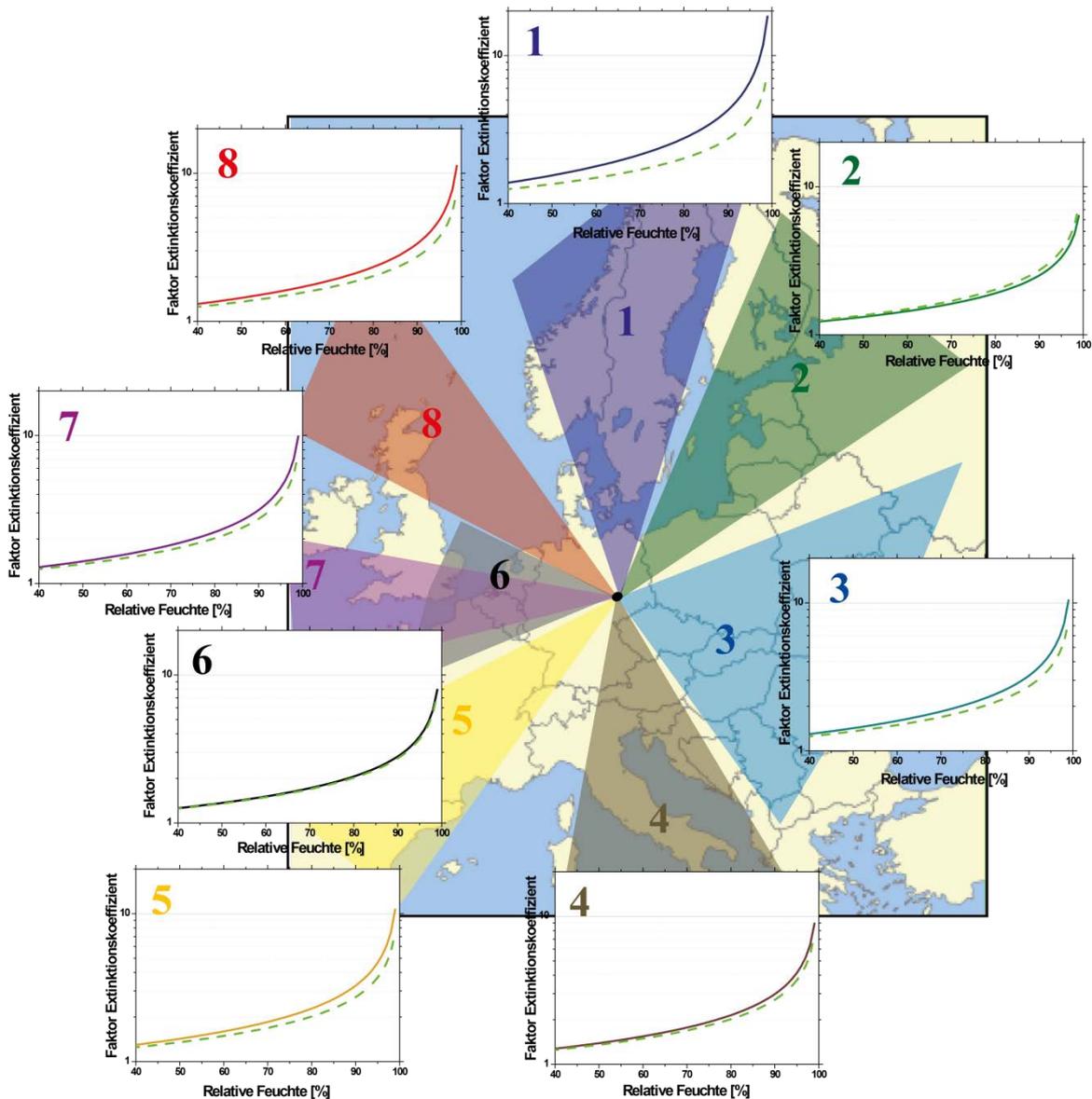
**Abbildung 7.7:** Parameter  $c_1$  und  $c_2$  in Abhängigkeit der Anströmrichtungen (siehe Schema) für Messungen von 2009 und 2010.

Der geringste feuchteabhängige Anstieg ist für Luftmassen anströmend aus den Sektoren 2 und 6 bestimmt worden, der höchste Anstieg für Luftmassen aus dem Sektor 1, was aus den Messungen von  $b_{f_1, f_0}^*$  (95%/80%) ebenfalls hervorging. Alle berechneten Parameterkurven sind in Abbildung 7.8 dargestellt, zusammen mit der auf Hänel-Parametern basierenden Kurve (hellgrün) und der mittleren Kurve aller Anströmrichtungen beider Jahre (grau). Bemerkenswert ist, dass der Vergleich zwischen den auf Basis der mit dem SÆMS ermittelten Messwerte und den Parametern von Hänel ergibt, dass im Fall der Luftmassen aus Sektor 6 die Wachstumskurve des Extinktionskoeffizienten hohe Übereinstimmung zeigt, wie auch Grafik 7.9 zu entnehmen ist. In Abbildung 7.9 wurden die einzelnen Parameterkurven schematisch ihrer Anströmrichtung zugeordnet. Ähnliche hohe Übereinstimmung zeigen die Sektoren 2 und 4. Luftmassen aus den Sektoren 3, 5 und 7 zeigen im Mittel einen leicht höheren Wachstumsfaktor des Extinktionskoeffizienten. Stärker ist er bei anströmenden Luftmassen aus Sektor 8 ausgeprägt und der höchste Wert wurde für Luftmassen aus Sektor 1 bestimmt.

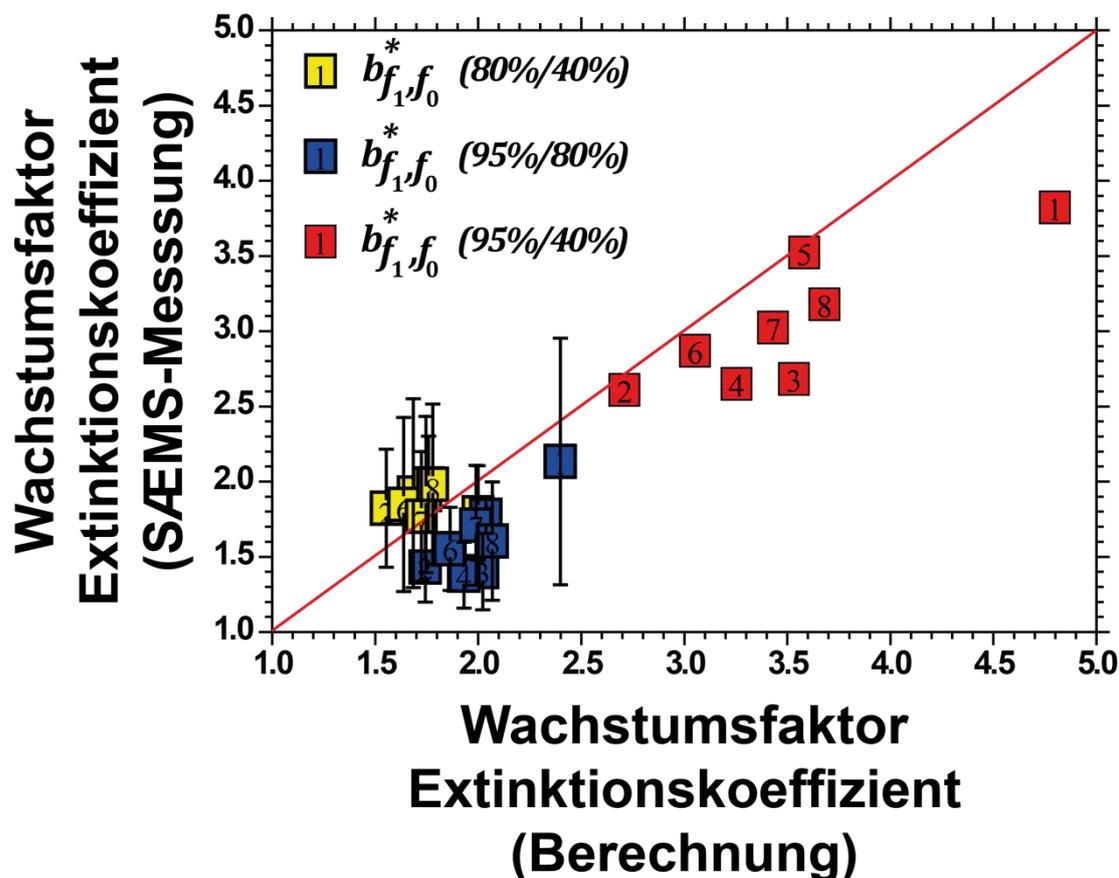


**Abbildung 7.8:** Relativer Anstieg des Extinktionskoeffizienten als Funktion der relativen Feuchte. Mittlere Parameterkurven für die verschiedenen Anströmrichtungen sowie mittlere Parameter für 2009 und 2010 und Werte der Parametrisierung nach Hänel sind gezeigt.

Letztere Aussage korreliert mit der Berechnung des Parameters  $b_{f_1, f_0}^*$  (95%/80%), welche ebenfalls den höchsten Wert für Sektor 1 liefert. Dazu wurden auf Basis der bestimmten Parameter aus Abbildung 7.8 für jede Luftmasse die Werte  $b_{f_1, f_0}^*$  (80%/40%) und  $b_{f_1, f_0}^*$  (95%/80%) berechnet (Gleichung (2.57)) und den gemessenen Daten aus Abbildung 7.5 gegenübergestellt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Man sieht deutlich eine gute Übereinstimmung der gemessenen Werte und der aus der Parametrisierung abgeleiteten Werte für die überwiegende Anzahl der Luftmassen (Luftmassennummer im Symbol vermerkt).



**Abbildung 7.9:** Relativer Anstieg des Extinktionskoeffizienten als Funktion der relativen Feuchte aus Abbildung 7.8 (durchgezogene Linien). Mittlere Parameterkurven für die verschiedenen Anströmrichtungen sowie Werte der Parametrisierung nach Hänel (grüne gestrichelte Linie), schematisch angeordnet nach Anströmrichtung, sind gezeigt.



**Abbildung 7.10:** Vergleich der gemessenen mittleren Wachstumsfaktoren für jede Anströmrichtung (Ziffern in den Symbolen) mit den auf Basis der Parametrisierung berechneten Wachstumsfaktoren für die beiden Feuchteintervalle (gelbe und rote Symbole) sowie rechnerische Bestimmung des Intervalls 95%/40% aus den jeweiligen Daten (rote Symbole).

Dabei ist zu verzeichnen, dass für den Faktor  $b_{f_1, f_0}^*$  (80%/40%) die Messwerte fast ausschließlich größer sind als die abgeleiteten Werte (gelbe Symbole) und für  $b_{f_1, f_0}^*$  (95%/80%) die Messwerte stets kleiner sind als die berechneten Werte (blaue Symbole). Eventuell wird der tatsächliche Verlauf der Wachstumskurve des Extinktionskoeffizienten durch die Formel von Hänel nicht vollständig erfasst. Allerdings liegen die Abweichungen der Mittelwerte im Rahmen der Standardabweichung. Die rechnerische Zusammenfassung beider Intervalle zum Intervall 95%/40% ist in der Abbildung 7.10 als rotes Symbol dargestellt. Diese Daten basieren einerseits auf den Messungen und andererseits auf der Parametrisierung für den Messstandort Leipzig. Für den überwiegenden Teil der Luftmassen wird eine gute Übereinstimmung der Werte gefunden. Die gilt nicht für

Sektor 1 mit der starken maritimen Komponente, die offensichtlich nur bei einigen Fällen auftritt. Eine Differenzierung zwischen Ferntransport und lokalem Transport könnte hier eine Verbesserung bringen. Allerdings war dies aufgrund der dann sehr geringen Datenlage nicht möglich.

Für die gesamte Periode und alle Anströmrichtungen ergibt sich wie schon in Kapitel 7.1 erwähnt ein mittlerer Parametersatz mit  $c_1 = 0.8092$ ,  $c_2 = 0.6763$  und resultierend daraus  $\gamma = 0.5005$ . Der feuchteinduzierte Anstieg der Extinktionskoeffizienten in Leipzig für 2009 und 2010 bei der Anwendung der berechneten Parameter ist höher als der Anstieg, der von Hänel angegeben wird [Hänel 1984].



## 8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Arbeit wurde das Feuchtewachstumsverhalten realer Aerosolgemische untersucht. Zur Realisierung des Projekts wurde ein am TROPOS vorhandenes DOAS-Gerät umgebaut und technisch modernisiert. Dieses leistungsfähige, Messgerät zur Bestimmung des urbanen Aerosolextinktionskoeffizienten arbeitet nun vollautomatisch und im Dauerbetrieb. Die Messung erfolgt entlang einer 3.14 km langen Messstrecke in etwa 30 m Höhe. Gleichzeitig werden die relative Luftfeuchte und die Umgebungstemperatur an den Türmen am Ende der jeweiligen Messstrecke erfasst. Aufbau und Steuerung wurden optimiert und die Auswertungsmethodik erweitert. Aufgrund der klaren Ausrichtung des Messsystems auf Untersuchung von Aerosolextinktion erfolgte eine Umbenennung des Geräts: Spectral Aerosol Extinction Monitoring System (SÆMS).

Die hier gezeigten Messungen fanden von Januar 2009 bis Dezember 2010 statt. Dabei entstand ein nie zuvor erhobener Datensatz an von insgesamt ca. 20000 Messpaaren von spektralen Partikelextinktionskoeffizienten und relativer Luftfeuchte.

Im Rahmen umfangreicher Qualitätssicherungsmaßnahmen zur Abschätzung der Güte der SÆMS-Messung im Dauerbetrieb erfolgten bisher in der Literatur nicht beschriebene Vergleiche mit klassischen Aerosolextinktionsmessungen, wie mit Lidarmessungen (Aerosolextinktionsprofil), Sonnenphotometermessungen (spektral aufgelöste optische Dicken, Himmelshelligkeitsmessungen zur Betrachtung des Streuphaseneffektes) und bodengebundenen In-situ-Messungen (Extinktionskoeffizient ermittelt aus gemessenen Partikelgrößenverteilungen). Innerhalb dieser Qualitätssicherungsmaßnahmen wurde auch erstmals gezielt untersucht, unter welchen Bedingungen des konvektiven Zustandes der planetaren Grenzschicht Bodenmessungen (In-situ-Messung, SÆMS) mit Säulenmessung (Photometer) unter

Berücksichtigung der Grenzschichthöhe (Lidar) vergleichbar sind bzw. unter welchen Bedingungen der vertikalen Vermischung bodengebundene Messungen repräsentativ für die Aerosolextinktion in der gesamten Grenzschicht sind. In dieser Arbeit wurden dafür anhand zweier Fallbeispiele SÆMS-Messungen In-situ-Messungen sowie weiteren bodengebundenen Fernmessverfahren (Lidar und Sonnenphotometer) gegenübergestellt. Ergebnis dieser Studien ist, dass die bodennahe Schicht durch die SÆMS-Messung gut charakterisiert werden kann, wenn die planetare Grenzschicht gut durchmischt ist (meist in den Nachmittagsstunden) und die lokalen Grob-Partikel-Quellen keinen Beitrag leisten. Unter Beachtung der jeweiligen meteorologischen Verhältnisse sind die Ergebnisse der Messverfahren demnach vergleichbar sowohl bezüglich ihrer optischen als auch der daraus abgeleiteten mikrophysikalischen Eigenschaften.

Die optischen Eigenschaften der Partikel wurden kontinuierlich gemessen und die Partikelfeuchtewachstumseffekte bei sich stark ändernden Feuchtebedingungen ausgewertet. Daraus wurde eine Parametrisierung erarbeitet, die auf der von Hänel [1984] vorgeschlagenen Formel basiert. Die Werte der Parametrisierung können genutzt werden, um die Entwicklung des Extinktionskoeffizienten bei zu erwartender Feuchteänderung abzuleiten. Durch Bestimmung der mikrophysikalischen Eigenschaften der Partikelpopulation konnten Wachstumskoeffizienten bestimmt werden.

Eine umfangreiche Statistik zur spektralen Aerosolextinktion wurde erarbeitet in Abhängigkeit des saisonalen Zyklus, des Tagesgangs (Partikelextinktionskoeffizient bei 550 nm, Ångström-Exponent, abgeleitete mikrophysikalische Größen), der Luftfeuchte mit Fokus auf Hochfeuchtebedingungen und der Anströmrichtungen. Die allgemeine statistische Auswertung der in den Jahren 2009 und 2010 erfolgten Langzeitmessung zeigte hinsichtlich der Extinktionskoeffizienten eine hohe Übereinstimmung der Messergebnisse der Fernmessmethoden von SÆMS und Sonnenphotometer. Die mittleren Extinktionskoeffizienten abgeleitet aus den In-situ-Messungen sind hingegen um den Faktor 3 kleiner, weil die relative Umgebungsfeuchte auf die In-situ-Messungen keinen Einfluss hat.

Der Vergleich der spektralen Messung von SÆMS und AERONET-Sonnenphotometer zeigte allgemein, dass in der bodennahen Schicht eine stärkere Variation der

Ångström-Exponenten vorliegt und auch die mittleren Werte des Ångström-Exponenten kleiner sind als die Messwerte der vertikalen Säule. Hier spielen lokale Grobstaubquellen in Nähe des Messpfades eine Rolle. Beispielsweise können die umfangreichen Baumaßnahmen (Autobahnausbau der A14, Gebäudebau auf dem Gelände des Wissenschaftsparks) entlang der Aerosolmessstrecke eine Quelle bilden, die insbesondere im Jahr 2010 stattfanden. Erste Auswertungen der Messungen des Jahres 2011 unterstützen diese Annahme, da der mittlere Extinktionskoeffizient 2011 kleiner ist als 2010 (siehe Anlage A, Abb. A.1) und der Mittelwert des Ångström-Exponenten größer ist als 2010 (siehe Anlage A, Abb. A.2).

Zur Untersuchung der möglichen Beeinflussung der optischen Eigenschaften durch ferntransportierte Aerosole wurden die Aerosolluftmassen hinsichtlich ihrer Herkunft in 8 Sektoren klassifiziert und Unterschiede der optischen Eigenschaften ausgewertet. Die Auswertung der Daten 2009/2010 zeigte, dass Aerosole rein kontinentaler Herkunft einen höheren mittleren Extinktionskoeffizienten als Aerosole mit einem maritimen Anteil zeigen. In Abhängigkeit der Anströmrichtung für Umgebungsfeuchten von 40% wurden mittlere Extinktionskoeffizienten für 2009 und 2010 von  $0.10 \text{ km}^{-1}$  (Aerosol mit maritimem Anteil, Sektor 7) und  $0.17 \text{ km}^{-1}$  (Aerosol kontinentalem Ursprungs, Sektor 3) gemessen. Die Quantifizierung der Feuchteabhängigkeit der aerosoloptischen Eigenschaften hinsichtlich der Herkunft der Luftmassen ergab die feuchteabhängigen Wachstumsfaktoren für das Verhältnis der Koeffizienten von 80%/40% relativer Feuchte sowie 95%/80% relativer Feuchte. Der mittlere Wachstumsfaktor in Abhängigkeit der Anströmrichtung liegt bei minimal 1.38 (für Luftmassen aus südlichen Richtungen, Sektor 4) und maximal 2.13 (für Luftmassen aus nördlichen Richtungen, Sektor 1). Der maximale Wert liegt im Bereich der für wasserlösliches Aerosol angegebenen Größe [Hess et al. 1998].

Die von Hänel eingeführte Formel für die Parametrisierung feuchteabhängiger Extinktionskoeffizienten wurde auf 99 Messtage angewandt und der mittlere Parameter  $\gamma$  bestimmt (0.5006), der einen höheren mittleren Anstieg des Extinktionskoeffizienten bei 550 nm assoziiert im Vergleich zu dem bei Hänel angegebenen Wert.

Bei der Analyse der Parameter bezüglich der Anströmrichtung der Aerosolluftmassen wurde gefunden, dass Luftmassen aus Sektor 2 (Luftmassen aus nordöstlichen

Richtungen) den geringsten feuchteabhängigen Anstieg des Extinktionskoeffizienten aufweisen, wohingegen Luftmassen auch Sektor 1 den höchsten feuchteabhängigen Anstieg des Extinktionskoeffizienten zeigen. Allerdings sollte hier eine bessere Datenlage weitere Erkenntnisse bringen.

Als wichtig für die Bestimmung der feuchteabhängigen Aerosolparameter hat sich die Kenntnis der Qualität der simultan durchgeführten Feuchtemessung erwiesen. Besonders im kritischen Bereich ab 90% relativer Feuchte, wenn die aerosoloptischen Eigenschaften sensitiv auf kleinste Feuchteänderungen reagieren, muss die Feuchtemessung akkurat erfolgen. Hier wird demnächst ein hochauflösendes Spektrometer zum Einsatz kommen, welches die Bestimmung der Wasserdampfabsorption entlang der Messstrecke erlaubt.

Die Berechnung der mikrophysikalischen Eigenschaften aus den spektralen Extinktionskoeffizienten mittels Inversionsmethode wurde sowohl für einzelne Messtage als auch für die mittleren spektralen Extinktionskoeffizienten für Feuchteklassen in Schritten von 10% durchgeführt. Für einzelne Messtage wurden Volumenkonzentrationen bestimmt. Hier wurde gefunden, dass wie erwartet bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen (Aerosolherkunft) die relative Feuchte einen Einfluss auf die Volumenkonzentration ausübt. Die berechneten effektiven Radien bei unterschiedlicher Umgebungsfeuchte konnten zur Bestimmung der Koeffizienten  $\kappa$  und  $\gamma$  genutzt werden, die das hygroskopische Wachstum der Aerosolpartikel beschreiben.

Die Langzeitmessungen mit dem SÆMS dauern derzeit an. Neben den Jahren 2009 und 2010 liegen die Messergebnisse von 2011 und 2012 vor. 2013 soll das Messgerät im Rahmen des von der DFG geförderten Projektes BACHH (Boundary Layer Aerosol Characterization at High Humidities) modernisiert werden. Unter anderem wird die Aerosolmessstrecke modifiziert, sodass bei sehr geringen Sichtweiten/hohen Extinktionskoeffizienten ein Signal detektiert wird. Geplant sind Intensivmesskampagnen, bei denen weitere Messgeräte des TROPOS zur Aerosolcharakterisierung beteiligt sind.

## LITERATURVERZEICHNIS

- Adam, M., Putaud, J. P., dos Santos, S. M., Dell'Acqua, A., and Gruening, C. (2012). Aerosol hygroscopicity at a regional background site (Ispra) in Northern Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**, 5703–5717.
- Ahern, F. J., Gauthier, R. P., Teillet, P. M., Sirois, J., Fedosejevs, G., and Lorente, D. (1991). Investigation of continental aerosols with high-spectral-resolution solar-extinction measurements. *Applied Optics* **30**, 5276.
- Aitchison, J., and Brown, J., Eds. (1957). The Lognormal Distribution Function. *Cambridge University Press Cambridge*.
- Aitken, J. (1888). On the Number of Dust Particles in the Atmosphere. *Nature* **37**, 428–430.
- Allen, H. C., Laux, J. M., Vogt, R., Finlayson-Pitts, B. J., and Hemminger, J. C. (1996). Water-Induced Reorganization of Ultrathin Nitrate Films on NaCl: Implications for the Tropospheric Chemistry of Sea Salt Particles. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 6371–6375.
- Althausen, D., Engelmann, R., Foster, R., Rhone, P., Baars, H., and (2004). Portable Raman LIDAR for Determination of Particle Backscatter and Extinction Coefficients. *22nd International Laser Radar Conference (ILRC 2004), Proceedings of the Conference held 12–16 July, 2004 in Matera, Italy*.
- Ångström, A. (1929). On the Atmospheric Transmission of Sun Radiation and on Dust in the Air. *Geografiska Annaler* **11**, 156–166.

- Ångström, A. (1964). The Parameters of Atmospheric Turbidity. *Tellus* **16**, 64–75.
- Ansmann, A., Wandinger, U., Riebesell, M., Weitkamp, C., and Michaelis, W. (1992). Independent measurement of extinction and backscatter profiles in cirrus clouds by using a combined Raman elastic-backscatter lidar. *Appl. Opt.* **31**, 7113–7113.
- Arnulf, A., Bricard, J., Cure, E., and Veret, C. (1957). Transmission by haze and fog in the spectral region 0.35 to 10 microns. *Journal of the Optical Society of America* **47**, 491–498.
- Arsic, J., Kaminski, D. M., Radenovic, N., Poodt, P., Graswinckel, W. S., Cuppen, H. M., and Vlieg, E. (2004). Thickness-dependent ordering of water layers at the NaCl(100) surface. *Journal of Chemical Physics* **120**, 9720–9724.
- Baars, H., Ansmann, A., Engelmann, R., and Althausen, D. (2008). Continuous monitoring of the boundary-layer top with lidar. *Atmos. Chem. Phys.* **8**.
- Badayev, V. V., Georgiyevskiy, Y. S., and Pirogov, S. M. (1975). Aerosol Extinction in the Spectral Range 0.25–2.2  $\mu\text{m}$ . *Atmos. Ocean Phys.* **11**, 321.
- Bar-Or, R. Z., Altaratz, O., and Koren, I. (2011). Global analysis of cloud field coverage and radiative properties, using morphological methods and MODIS observations. *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**, 191–200.
- Bassett, M., and Seinfeld, J. H. (1983). Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols. *Atmospheric Environment (1967)* **17**, 2237–2252.
- Bäumer, D., Vogel, B., Versick, S., Rinke, R., Möhler, O., and Schnaiter, M. (2008). Relationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over South-West Germany. *Atmospheric Environment* **42**, 989–998.
- Birmili, W. (2006). Räumlich-zeitliche Verteilung, Eigenschaften und Verhalten ultrafeiner Aerosolpartikel (<100nm) in der Atmosphäre, sowie die Entwicklung von Empfehlungen zu ihrer systematischen Überwachung in

Deutschland, Vol. **26**. *UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT*.

- Biskos, G., Malinowski, A., Russell, L. M., Buseck, P. R., and Martin, S. T. (2006). Nanosize effect on the deliquescence and the efflorescence of sodium chloride particles. *Aerosol Science and Technology* **40**, 97–106.
- Bodhaine, B. A., Wood, N. B., Dutton, E. G., and Slusser, J. R. (1999). On Rayleigh Optical Depth Calculations. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* **16**, 1854–1861.
- Bohren, C. F., and Huffman, D. R. (1983). "Absorption and Scattering of Light by Small Particles ", *Wiley, New York*.
- Brechtel, F. J., and Kreidenweis, S. M. (2000). Predicting particle critical supersaturation from hygroscopic growth measurements in the humidified TDMA. Part II: Laboratory and ambient studies. *Journal of the Atmospheric Sciences* **57**, 1872–1887.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., and Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society* **62**, 1723–1732.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309–319.
- Bucholtz, A. (1995). Rayleigh-scattering calculations for the terrestrial atmosphere. *Appl. Opt.* **34**, 2765–2773.
- Busch, B., Kandler, K., Schütz, L., and Neusüß, C. (2002). Hygroscopic properties and water-soluble volume fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.8 µm during LACE 98. *J. Geophys. Res.* **107**, 8119.
- Carrico, C. M., Rood, M. J., Ogren, J. A., Neusüß, C., Wiedensohler, A., and Heintzenberg, J. (2000). Aerosol Optical properties at Sagres, Portugal during ACE-2. *Tellus B* **52**, 694–715.

- Charlson, R. J., Ackerman, A. S., Bender, F. A. M., Anderson, T. L., and Liu, Z. (2007). On the climate forcing consequences of the albedo continuum between cloudy and clear air. *Tellus B* **59**, 715–727.
- Charlson, R. J., and Heintzenberg, J. (1995). *Aerosol Forcing of Climate*. Wiley, Chichester.
- Chazette, P., and Liousse, C. (2001). A case study of optical and chemical ground apportionment for urban aerosols in Thessaloniki. *Atmospheric Environment* **35**, 2497–2506.
- Covert, D. S., Charlson, R. J., and Ahlquist, N. C. (1972). A Study of the Relationship of Chemical Composition and Humidity to Light Scattering by Aerosols. *Journal of Applied Meteorology* **11**, 968–976.
- Curcio, J. A., and Knestrick, G. L. (1976). Ultraviolet extinction measurements at the Chesapeake Bay. *NRL Memorandum Report 3238, Naval Research Laboratory, Washington, D. C.* 12 Seiten.
- Davies, J. A., and Cox, R. A. (1998). Kinetics of the Heterogeneous Reaction of HNO<sub>3</sub> with NaCl: Effect of Water Vapor. *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 7631–7642.
- Dieckmann, K. (2012). "Hygroscopic growth and activation measurements of aerosol particles in lab and field." *Universität Leipzig*.
- HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>) NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Elterman, L. (1964). Atmospheric attenuation model in the ultraviolet, visible, and infrared regions for altitudes to 50 km. *Environmental Research Papers No. 46, Optical Physics Laboratory Project 7670, Air Force Cambridge Research Laboratories*.

- Engkvist, O., and Stone, A. J. (2000). Adsorption of water on the NaCl(001) surface. III. Monte Carlo simulations at ambient temperatures. *Journal of Chemical Physics* **112**, 6827–6833.
- Etling, D. (2008). Die atmosphärische Grenzschicht. *Theoretische Meteorologie*, pp. 297–340. *Springer Berlin Heidelberg*.
- Fenn, R. W., and Oser, H. (1965). Scattering Properties of Concentric Soot-Water Spheres for Visible and Infrared Light. *Applied Optics* **4**, 1504.
- Fenn, R. W., Shettle, E. P., Hering, W. S., and Johnson, R. W. (1981). Atmospheric Optical-Properties and Meteorological Conditions. *Atmospheric Environment* **15**, 1911–1918.
- Fernald, F. G. (1984). Analysis of Atmospheric Lidar Observations – Some Comments. *Applied Optics* **23**, 652–653.
- Fierz-Schmidhauser, R., Zieger, P., Gysel, M., Kammermann, L., DeCarlo, P. F., Baltensperger, U., and Weingartner, E. (2010). Measured and predicted aerosol light scattering enhancement factors at the high alpine site Jungfraujoch. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 2319–2333.
- Foster, M. C., and Ewing, G. E. (2000). Adsorption of water on the NaCl(001) surface. II. An infrared study at ambient temperatures. *The Journal of Chemical Physics* **112**, 6817–6826.
- Gasso, S., Hegg, D. A., Covert, D. S., Collins, D., Noone, K. J., Ostrom, E., Schmid, B., Russell, P. B., Livingston, J. M., Durkee, P. A., and Jonsson, H. (2000). Influence of humidity on the aerosol scattering coefficient and its effect on the upwelling radiance during ACE-2. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* **52**, 546–567.
- Gasteiger, J., Wiegner, M., Groß, S., Freudenthaler, V., Toledano, C., Tesche, M., and Kandler, K. (2011). Modelling lidar-relevant optical properties of complex mineral dust aerosols. *Tellus B* **63**, 725–741.

- Gerber, H. E. (1985). Relative-Humidity Parameterization of the Navy Aerosol Model (NAM).
- Glasstone, S. (1964). "Textbook of Physical Chemistry." *MacMillan and Company*.
- Goes, O. W. (1963). Registrierung der Durchlässigkeit in verschiedenen Spektralbereichen in der Atmosphäre. 1. Teil. *Contributions to Atmospheric Physics* **36**, 127–147.
- Goes, O. W. (1964). Registrierung der Durchlässigkeit in verschiedenen Spektralbereichen in der Atmosphäre, 2. Teil. *Contributions to Atmospheric Physics* **37**, 119–131.
- Green, H. L., and Lane, W. R. j. a. (1964). "Particulate clouds: dusts, smokes, and mists; their physics and physical chemistry, and industrial and environmental aspects [by] H. L. Green and W. R. Lane. Foreword by Sir Harold Hartley." *General and industrial chemistry series E. & F. N. Spon, London*.
- Gustafsson, R. J., Orlov, A., Badger, C. L., Griffiths, P. T., Cox, R. A., and Lambert, R. M. (2005). A comprehensive evaluation of water uptake on atmospherically relevant mineral surfaces: DRIFT spectroscopy, thermogravimetric analysis and aerosol growth measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**, 3415–3421.
- Gysel, M., Weingartner, E., and Baltensperger, U. (2002). Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 2. Theoretical and experimental hygroscopic properties of laboratory generated aerosols. *Environmental Science & Technology* **36**, 63–68.
- Hänel, G. (1976). Aerosol Particles as Functions of the Relative Humidity at Thermodynamic Equilibrium with the Surrounding Moist Air. In "Advances in Geophysics" (H. E. Landsberg, and J. Van Mieghem, Eds.), Vol. 19, pp. 74–189. *Academic Press, New York, London*.

- Hänel, G. (1981). An attempt to interpret the humidity dependencies of the aerosol extinction and scattering coefficients. *Atmospheric Environment (1967)* **15**, 403–406.
- Hänel, G. (1984). Parametrization of the Influence of Relative Humidity on Optical Aerosol Properties *A. Deepak, Hampton, Virginia* 117–122.
- Hänel, G., and Zankl, B. (1979). Aerosol size and relative humidity: Water uptake by mixtures of salts. *Tellus* **31**, 478–486.
- Harrison, R. M., Sturges, W. T., Kitto, A. M. N., and Li, Y. Q. (1990). Kinetics of Evaporation of Ammonium-Chloride and Ammonium-Nitrate Aerosols. *Atmospheric Environment Part a-General Topics* **24**, 1883–1888.
- Heintzenberg, J., and Charlson, R. J., Eds. (2009). Clouds in the perturbed climate system : their relationship to energy balance, atmospheric dynamics, and precipitation. Cambridge: Mass. : MIT Press.
- Henning, S., Wex, H., Hennig, T., Kiselev, A., Snider, J. R., Rose, D., Dusek, U., Frank, G. P., Pöschl, U., Kristensson, A., Bilde, M., Tillmann, R., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T. F., Walter, S., Schneider, J., Wennrich, C., and Stratmann, F. (2010). Soluble mass, hygroscopic growth, and droplet activation of coated soot particles during LACIS Experiment in November (LExNo). *J. Geophys. Res.* **115**, D11206.
- Hess, M., Koepke, P., and Schult, I. (1998). Optical properties of aerosols and clouds: The software package OPAC. *Bulletin of the American Meteorological Society* **79**, 831–844.
- Hill, S. C., and Benner, R. E., Eds. (1988). Morphology-dependent resonances. Optical Effects Associated with Small Particles. Edited by P. W. Braber, and R. K. Chang. *Singapore: World Scientific*.

- Holben, B. N., Eck, T. F., Slutsker, I., Tanre, D., Buis, J. P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J. A., Kaufman, Y. J., Nakajima, T., Lavenu, F., Jankowiak, I., and Smirnov, A. (1998). AERONET – A federated instrument network and data archive for aerosol characterization. *Remote Sensing of Environment* **66**, 1–16.
- Horvath, H. (1991). Spectral Extinction Coefficients of Background Aerosols in Europe, North and South America: A Comparison. *Atmospheric Environment* **25A**, 725–732.
- Im, J.-S., Saxena, V. K., and Wenny, B. N. (2001). An assessment of hygroscopic growth factors for aerosols in the surface boundary layer for computing direct radiative forcing. *J. Geophys. Res.* **106**, 20213–20224.
- Junge, C. (1955). The Size Distribution and Aging of Natural Aerosols as Determined from Electrical and Optical Data on the Atmosphere. *Journal of Meteorology* **12**, 13–25.
- Junge, C. E. (1963). "Air Chemistry and Radioactivity." *Academic Press New York*.
- Kasten, F. (1969). Visibility Forecast in Phase of Pre-Condensation. *Tellus* **21**, 630 ff.
- Kim, J., Yoon, S.-C., Jefferson, A., and Kim, S.-W. (2006). Aerosol hygroscopic properties during Asian dust, pollution, and biomass burning episodes at Gosan, Korea in April 2001. *Atmospheric Environment* **40**, 1550–1560.
- Klett, J. D. (1981). Stable Analytical Inversion Solution for Processing Lidar Returns. *Applied Optics* **20**, 211–220.
- Klett, J. D. (1985). Lidar Inversion with Variable Backscatter Extinction Ratios. *Applied Optics* **24**, 1638–1643.
- Köhler, H. (1936). The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Transactions of the Faraday Society* **32**, 1152–1161.
- Koren, I., Feingold, G., Jiang, H., and Altaratz, O. (2009). Aerosol effects on the inter-cloud region of a small cumulus cloud field. *Geophys. Res. Lett.* **36**, L14805.

- Koren, I., Remer, L. A., Kaufman, Y. J., Rudich, Y., and Martins, J. V. (2007). On the twilight zone between clouds and aerosols. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L08805.
- Koschmieder, H. (1924). Theorie der horizontalen Sichtweite. *Beitr. Phys. frei. Atmos.* **12**, 33–53 and 171–181.
- Kotchenruther, R. A., and Hobbs, P. V. (1998). Humidification factors of aerosols from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* **103**, 32081–32089.
- Kotchenruther, R. A., Hobbs, P. V., and Hegg, D. A. (1999). Humidification factors for atmospheric aerosols off the mid-Atlantic coast of the United States. *J. Geophys. Res.* **104**, 2239–2251.
- Lee, J., and Kim, Y. (2007). Spectroscopic measurement of horizontal atmospheric extinction and its practical application. *Atmospheric Environment* **41**, 3546–3555.
- Lee, J., Kim, Y., Kuk, B., Geyer, A., and Platt, U. (2005). Simultaneous Measurements of Atmospheric Pollutants and Visibility with a Long-Path DOAS System in Urban Areas. *Environmental Monitoring and Assessment* **104**, 281–293.
- Magi, B. I., and Hobbs, P. V. (2003). Effects of humidity on aerosols in southern Africa during the biomass burning season. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* **108**, 8495.
- Marculli, C., Luo, B. P., and Peter, T. (2004). Mixing of the organic aerosol fractions: Liquids as the thermodynamically stable phases. *Journal of Physical Chemistry A* **108**, 2216–2224.
- Martin, S. T. (2000). Phase transitions of aqueous atmospheric particles. *Chemical Reviews* **100**, 3403–3453.
- Massling, A., Stock, M., and Wiedensohler, A. (2005). Diurnal, weekly and seasonal variation of hygroscopic properties of submicrometer urban aerosol particles. *Atmospheric Environment* **39**, 3911–3922.

- Mattis, I., Ansmann, A., Müller, D., Wandinger, U., and Althausen, D. (2002). Dual-wavelength Raman lidar observations of the extinction-to-backscatter ratio of Saharan dust. *Geophys. Res. Lett.* **29**, 1306.
- Mattis, I., Ansmann, A., Müller, D., Wandinger, U., and Althausen, D. (2004). Multiyear aerosol observations with dual-wavelength Raman lidar in the framework of EARLINET. *J. Geophys. Res.* **109**, D13203.
- Mattis, I., Müller, D., Ansmann, A., Wandinger, U., Preißler, J., Seifert, P., and Tesche, M. (2008). Ten years of multiwavelength Raman lidar observations of free-tropospheric aerosol layers over central Europe: Geometrical properties and annual cycle. *J. Geophys. Res.* **113**, D20202.
- Mattis, I., Seifert, P., Müller, D., Tesche, M., Hiebsch, A., Kanitz, T., Schmidt, J., Finger, F., Wandinger, U., and Ansmann, A. (2010). Volcanic aerosol layers observed with multiwavelength Raman lidar over central Europe in 2008–2009. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* **115**, D00L04.
- Meier, J., Wehner, B., Massling, A., Birmili, W., Nowak, A., Gnauk, T., Brüggemann, E., Herrmann, H., Min, H., and Wiedensohler, A. (2009). Hygroscopic growth of urban aerosol particles in Beijing (China) during wintertime: a comparison of three experimental methods. *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**, 6865–6880.
- Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik* **25**, 377–445.
- Müller, D. (1997). "Entwicklung eines Inversionsalgorithmus zur Bestimmung mikrophysikalischer Partikelparameter des atmosphärischen Aerosols aus kombinierter Mehrwellenlängen- und Raman-Lidarmessungen." *Universität Leipzig*.
- Müller, D., Wandinger, U., and Ansmann, A. (1999a). Microphysical Particle Parameters from Extinction and Backscatter Lidar Data by Inversion With Regularization: Simulation. *Appl. Opt.* **38**, 2358–2368.

- Müller, D., Wandinger, U., and Ansmann, A. (1999b). Microphysical Particle Parameters from Extinction and Backscatter Lidar Data by Inversion with Regularization: Theory. *Appl. Opt.* **38**, 2346–2357.
- Müller, T. (2001). "Bestimmung streckenintegrierter Aerosolparameter und Wasserdampfkonzentrationen aus spektralen Extinktionsmessungen." *Universität Leipzig*.
- Müller, T., Müller, D., and Dubois, R. (2005). Particle extinction measured at ambient conditions with differential optical absorption spectroscopy. 1. System setup and characterization. *Applied Optics* **44**, 1657–1666
- Müller, T., Müller, D., and Dubois, R. (2006). Particle extinction measured at ambient conditions with differential optical absorption spectroscopy. 2. Closure study. *Applied Optics* **45**, 2295–2305.
- O'Neill, N., and Royer, A. (1993). Extraction of bimodal aerosol-size distribution radii from spectral and angular slope (Angstrom) coefficients. *Appl. Opt.* **32**, 1642–1645.
- O'Neill, N. T., Dubovik, O., and Eck, T. F. (2001). Modified Ångström Exponent for the Characterization of Submicrometer Aerosols. *Appl. Opt.* **40**, 2368–2375.
- Orr, C., Hurd, F. K., and Corbett, W. J. (1958). Aerosol size and relative humidity. *Journal of Colloid Science* **13**(5), 472–482.
- Parol, F., Buriez, J. C., Brogniez, G., and Fouquart, Y. (1991). Information Content of AVHRR Channels 4 and 5 with Respect to the Effective Radius of Cirrus Cloud Particles. *Journal of Applied Meteorology* **30**(7), 973–984.
- Petters, M. D., and Kreidenweis, S. M. (2007). A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity. *Atmos. Chem. Phys.* **7**, 1961–1971.

- Pilinis, C., and Seinfeld, J. H. (1987). Continued Development of a General Equilibrium-Model for Inorganic Multicomponent Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Environment* **21**, 2453–2466.
- Pilinis, C., Seinfeld, J. H., and Grosjean, D. (1989). Water-Content of Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Environment* **23**, 1601–1606.
- Platt, U. (1994). Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS). In "Monitoring by Spectroscopic Techniques" (M. W. Sigrist, Ed.). Wiley & Sons, New York.
- Platt, U., and Perner, D. (1983). Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV/visible absorption spectroscopy. In "Optical and laser remote sensing ", pp. 97–105. Springer-Verlag, Berlin.
- Platt, U., and Perner, D. (1984). An Instrument for the Spectroscopic Measurement of Trace Substances in the Atmosphere. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* **317**, 309–313.
- Pringle, K. J., Tost, H., Pozzer, A., Poschl, U., and Lelieveld, J. (2010). Global distribution of the effective aerosol hygroscopicity parameter for CCN activation. *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**, 5241–5255.
- Pruppacher, H. R., and Klett, J. D. (1978). "Microphysics of Clouds and Precipitation." D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, The Netherlands.
- Qing, P., Nakane, H., Sasano, Y., and Kitamura, S. (1989). Numerical simulation of the retrieval of aerosol size distribution from multiwavelength laser radar measurements. *Appl. Opt.* **28**, 5259–5265.
- Randriamiarisoa, H., Chazette, P., Couvert, P., Sanak, J., and Mégie, G. (2006). Relative humidity impact on aerosol parameters in a Paris suburban area. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 1389–1407.
- Schwartz, S. E. (1996). The whitehouse effect – Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview. *Journal of Aerosol Science* **27**, 359–382.

- Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N. (1998). Atmospheric chemistry and physics. *John Wiley & Sons New York*.
- Sheridan, P. J., Jefferson, A., and Ogren, J. A. (2002). Spatial variability of submicrometer aerosol radiative properties over the Indian Ocean during INDOEX. *J. Geophys. Res.* **107**, 8011.
- Skupin, A., Ansmann, A., Heintzenberg, J. Müller, T., and Weinhold, K. (2010). Spectral particle extinction coefficient at high relative humidity measured with Aerosol-Extinction-Spectrometer at Leipzig, Germany. *2010 International Aerosol Conference Helsinki*.
- Sloane, C. S. (1983). Optical properties of aerosols—comparison of measurements with model calculations. *Atmospheric Environment (1967)* **17**, 409–416.
- Sloane, C. S. (1984). Optical properties of aerosols of mixed composition. *Atmospheric Environment (1967)* **18**, 871–878.
- Stettler, M., and von Hoyningen-Huene, W. (1996). On the relation between haze layer and air mass aerosol at an urban location — case studies. *Atmospheric Research* **40**, 1–18.
- Stock, M., Cheng, Y. F., Birmili, W., Massling, A., Wehner, B., Müller, T., Leinert, S., Kalivitis, N., Mihalopoulos, N., and Wiedensohler, A. (2011). Hygroscopic properties of atmospheric aerosol particles over the Eastern Mediterranean: implications for regional direct radiative forcing under clean and polluted conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**, 4251–4271.
- Stratmann, F., Bilde, M., Dusek, U., Frank, G. P., Hennig, T., Henning, S., Kiendler-Scharr, A., Kiselev, A., Kristensson, A., Lieberwirth, I., Mentel, T. F., Pöschl, U., Rose, D., Schneider, J., Snider, J. R., Tillmann, R., Walter, S., and Wex, H. (2010). Examination of laboratory-generated coated soot particles: An overview of the LACIS Experiment in November (LEXNo) campaign. *J. Geophys. Res.* **115**, D11203.

- Tang, I. N. (1996). Chemical and size effects of hygroscopic aerosols on light scattering coefficients. *J. Geophys. Res.* **101**, 19245–19250.
- Tang, I. N., and Munkelwitz, H. R. (1993). Composition and Temperature-Dependence of the Deliquescence Properties of Hygroscopic Aerosols. *Atmospheric Environment Part a—General Topics* **27**, 467–473.
- Tang, I. N., and Munkelwitz, H. R. (1994). Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance. *J. Geophys. Res.* **99**, 18801–18808.
- Tesche, M. (2011). "Vertical profiling of aerosol optical properties with multiwavelength aerosol lidar during the Saharan Mineral Dust Experiments - An analysis of lidar measurements in Morocco and at Cape Verde."
- Uhlig, E.-M., Stettler, M., and von Hoyningen-Huene, W. (1994). Experimental studies on the variability of the extinction coefficient by different air masses. *Atmospheric Environment* **28**, 811–814.
- Uhlig, E.-M., and von Hoyningen-Huene, W. (1993). Correlation of the atmospheric extinction coefficient with the concentration of particulate matter for measurements in a polluted urban area. *Atmospheric Research* **30**, 181–195.
- van de Hulst, H. C. (1957). *Light Scattering by Small Particles*. Wiley, New York.
- Veselovskii, I., Kolgotin, A., Griaznov, V., Müller, D., Wandinger, U., and Whiteman, D. N. (2002). Inversion With Regularization for the Retrieval of Tropospheric Aerosol Parameters From Multiwavelength Lidar Sounding. *Appl. Opt.* **41**(18), 3685–3699.
- Viana, M. (2003). "Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores norte y este de la Península Ibérica y Canarias." *Universidad de Barcelona Barcelona*.

- Waggoner, A. P., Weiss, R. E., Ahlquist, N. C., Covert, D. S., Will, S., and Charlson, R. J. (1981). Optical Characteristics of Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Environment* **15**, 1891–1909.
- Wandinger, U., Mattis, I., Tesche, M., Ansmann, A., Bösenberg, J., Chaikovski, A., Freudenthaler, V., Komguem, L., Linné, H., Matthias, V., Pelon, J., Sauvage, L., Sobolewski, P., Vaughan, G., and Wiegner, M. (2004). Air mass modification over Europe: EARLINET aerosol observations from Wales to Belarus. *J. Geophys. Res.* **109**, D24205.
- Wehner, B., Birmili, W., Gnauk, T., and Wiedensohler, A. (2002). Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban-air background: measurements and a simple model study. *Atmospheric Environment* **36**, 2215–2223.
- Weingartner, E., Gysel, M., and Baltensperger, U. (2002). Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 1. New low-temperature H-TDMA instrument: Setup and first applications. *Environmental Science & Technology* **36**, 55–62.
- Wex, H., Hennig, T., Salma, I., Ocskay, R., Kiselev, A., Henning, S., Massling, A., Wiedensohler, A., and Stratmann, F. (2007). Hygroscopic growth and measured and modeled critical super-saturations of an atmospheric HULIS sample. *Geophys. Res. Lett.* **34**, L02818.
- Wexler, A. S., and Seinfeld, J. H. (1991). 2nd-Generation Inorganic Aerosol Model. *Atmospheric Environment Part a—General Topics* **25**, 2731–2748.
- Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjåraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Häglin, C., Fierz Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Gräning, C., Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn, H. G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S.,

- Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Läschau, G., and Bastian, S. (2012). Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmos. Meas. Tech.* **5**, 657–685.
- Wiedensohler, A., Stratmann, F., and Tegen, I. (2000). Particle-Lung Interactions. In "Lung Biology in Health and Disease " (Peter Gehr, and J. Heyder, Eds.), Vol. 143, pp. 823. Marcel Dekker.
- Winkler, P. (1973). The growth of atmospheric aerosol particles as a function of the relative humidity—II. An improved concept of mixed nuclei. *Journal of Aerosol Science* **4**, 373–387.
- Winkler, P. (1988). The growth of atmospheric aerosol particles with relative humidity. *Physica Scripta* **37**, 223.
- Wu, Z. J., Nowak, A., Poulain, L., Herrmann, H., and Wiedensohler, A. (2011). Hygroscopic behavior of atmospherically relevant water-soluble carboxylic salts and their influence on the water uptake of ammonium sulfate. *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**, 12617–12626.
- Ye, X., Tang, C., Yin, Z., Chen, J., Ma, Z., Kong, L., Yang, X., Gao, W., and Geng, F. (2013). Hygroscopic growth of urban aerosol particles during the 2009 Mirage-Shanghai Campaign. *Atmospheric Environment* **64**, 263–269.
- Zieger, P., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Strom, J., Henne, S., Yttri, K. E., Baltensperger, U., and Weingartner, E. (2010). Effects of relative humidity on aerosol light scattering in the Arctic. *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**, 3875–3890.

## SYMBOLVERZEICHNIS

### Lateinische Symbole

$A$	Faktor
$A_g$	geometrischer Querschnitt
$\frac{dA}{dr}$	Oberflächengrößenverteilung einer Partikelfraktion
$a_n, b_n$	komplexe Funktionen von Größenparameter und komplexem Brechungsindex
$a_W$	Wasseraktivität
$b_0$	Geometrischer Mittelwert der Verteilungsfunktion
$\sum_i b_{abs,i}(\lambda)$	Absorptionskoeffizient der Spurengase
$b_{ext}$	Partikelextinktionskoeffizient
$b_{f_1, f_0}^*(\lambda), b_f^*$	Wachstumsfaktor des Extinktionskoeffizienten
$b_{ges}$	Gemessener Gesamtextinktionskoeffizient
$B_j(r)$	Basisfunktionen (Inversionsalgorithmus)
$b_{p,abs}$	Partikelabsorptionskoeffizient
$b_{p,s}$	Partikelstreuoeffizient
$b_R$	Rayleighstreuoeffizient

$c_1, c_2$	Parameter aus der Hänel Parametrisierung
$c_i$	Konzentration
$C_V$	Volumenkonzentration
$d$	Durchmesser
$DRH$	Deliqueszenzpunkt
$e^2$	Minimaler Abstand (Inversionsalgorithmus)
$E(b_{ext})$	Erwartungswert der Verteilungsfunktion
$E_{ext}^{exp}$	experimenteller Fehler der optischen Daten (Inversionsalgorithmus)
$E_{ext}^{math}$	Mathematische erzeugter Residuenfehler (Inversionsalgorithmus)
$f$	Relative Feuchte
$F_{Luft}$	Depolarisationsfaktor, King-Faktor
$FWHM$	Differenz der Argumente, für welche die Funktionswerte auf die Hälfte des Maximums abgefallen sind.
$g(f)$	Wachstumsfaktor von Partikeln
$g_{ext}(\lambda)$	Optische Daten (Inversionsalgorithmus)
$h_A$	Säulenhöhe der Aerosolschicht
$I(\lambda)$	Intensität der Strahlung
$i$	van't Hoff-Faktor
$I_0(\lambda)$	Emittierte Strahlungsintensität
$K$	Kelvin-Term
$L$	im Medium zurückgelegte Distanz, optische Weglänge
$m$	Komplexer Brechungsindex

---

$m_0$	Masse des trockenen Partikels
$Max(b_{ext})$	Maximum der Verteilungsfunktion
$m_I$	Imaginärteil des Brechungsindex
$m_R$	Realteil des Brechungsindex
$M_T$	Molare Masse der Substanz
$m_T$	Masse der Substanz
$M_{Ti}$	Molanzahl der einzelnen Komponenten im trockenen Stadium
$m_{Ti}$	Masse der einzelnen Komponenten im trockenen Stadium
$M_W$	Molare Masse des Wassers
$m_W$	Masse des auf dem Partikel kondensierten Wassers
$N, N_i$	die Partikelanzahl
$n$	Anzahl der Moden der Verteilungsfunktion
$\frac{dN(r)}{d \log r}$	Partikelanzahlverteilung
$N_{ads}$	Zahl der auf einer Partikeloberfläche adsorbierten Moleküle
$N_{ges}$	Zahl der Moleküle, die maximal in einer dicht gepackten monomolekularen Schicht adsorbiert werden können
$N_L$	Dichte der Luft
$n_T$	Molanzahl der Substanz
$n_{Ti}$	Molekulargewicht, Molanzahl und Masse der einzelnen Komponenten (im trockenen Stadium)
$n_W$	Molanzahl des Wassers
$K_{ext}(r, m, \lambda)$	Kernfunktion
$p$	Druck

---

$p_0$	Druck unter Standardbedingungen
$p_T$	Dampfdruck über der Tropfenoberfläche
$p_W^\infty$	Sättigungsdampfdruck des Wassers über der ebenen Oberfläche der Lösung
$p_T^\infty$	Dampfdruck über der ebenen Oberfläche einer Lösung
$Q_{ext}$	Extinktionseffizienz
$Q_{abs}, Q_s$	Absorptionseffizienz, Streueffizienz
$R_0$	allgemeine Gaskonstante
$r_0$	Radius des trockenen Partikels
$r_{eff}$	effektiver Radius
$r_f$	Radius bei Umgebungsfeuchte
$\bar{r}_i$	Mittlerer Radius einer Komponente
$r_m$	Mittlerer Radius der Verteilungsfunktion
$R_g$	Spezifische Gaskonstante von Wasserdampf
$\bar{r}_V$	mittlerer Volumenradius
$T$	absolute Temperatur
$T_0$	Temperatur bei Standardbedingungen
$V$	Sichtweite
$\frac{dV(r)}{d \log r}$	Volumengrößenverteilung
$Var(b_{ext})$	Varianz (Streuung) der Messwerte
$V_T$	Volumen des trockenen Partikels
$V_W$	Volumen des Wassers

---

$V_W^L$  partielles molares Volumen des Wassers in einer Mischung

$w_j$  Wichtungsfaktoren (Inversionsalgorithmus)

$x$  Größenparameter

$Z$  Variable der Anpassungsfunktion

$z$  Gerätekonstante

---

## Griechische Symbole

$\alpha$  Ångström-Exponent

$a_0$  mittlerer Ångström-Exponent der Größenverteilung

$a_{WS}$  Schwellwert-Wasser-Aktivität

$\beta$  Trübung

$\gamma$  Parameter der Hänelparametrisierung

$\Gamma(n)$  Strafterm (Inversionsalgorithmus)

$\gamma_f(\lambda), \gamma$  Parameter der Wachstum des Extinktionskoeffizienten charakterisiert

$\gamma_{korr}$  Korrekturfaktor, der Adsorption von Ionen an die unlöslichen Teile eines Partikels berücksichtigt

$\delta(a_W)$  Korrekturfaktor

$\delta$  Depolarisation

$\varepsilon(\lambda)$  dielektrische Funktion

$\eta$  Exponentieller Massevergrößerungskoeffizient

$\varphi$  osmotischer Koeffizient

$\overline{\varphi}$  Mittlerer Osmotischer Koeffizient

$\kappa$  Hygroskopizitätsparameter

$\lambda$  Wellenlänge

---

## SYMBOLVERZEICHNIS

---

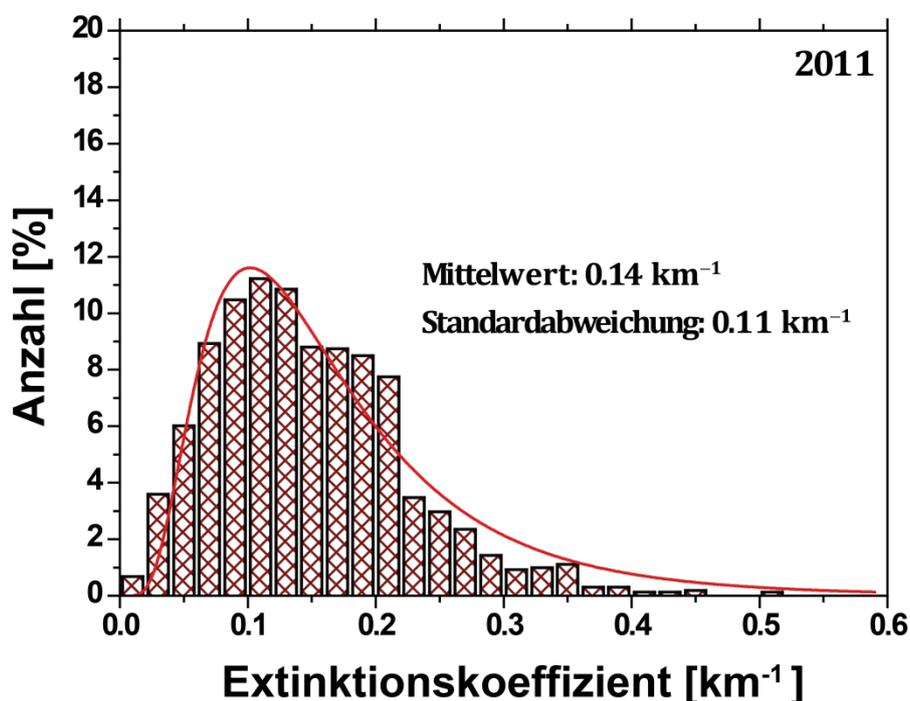
$\mu$	linearer Massezuwachs-koeffizient
$\xi$	Lagrange-Multiplikator
$\nu$	Zahl der während des Lösungsvorganges entstandenen Ionen
$\nu$	Parameter der Jungeverteilung
$\bar{\nu}$	Valenz, mittlere molare Anzahl der Ionen und undissoziierten Moleküle der Salzlösung
$\rho_0$	Dichte
$\rho_T$	Dichte des trockenen Partikels
$\rho_W$	Dichte des Wassers
$\rho_{ion}$	Parameter zur Beschreibung des Wachstums hygroskopischer Partikel
$E$	Bedeckungsgrad bei Adsorption
$\sigma$	Standardabweichung
$\sigma_{ext}$	Extinktionswirkungsquerschnitt
$\sigma_g$	geometrische Standardabweichung
$\sigma_L$	Oberflächenspannung einer Lösung
$\sigma_W$	Oberflächenspannung von Wasser
$\sigma_R$	Rayleighstreuquerschnitt
$\tau$	Optische Dicke
$\varpi$	Maß welches die Volumenzunahme des Partikels berücksichtigt

---

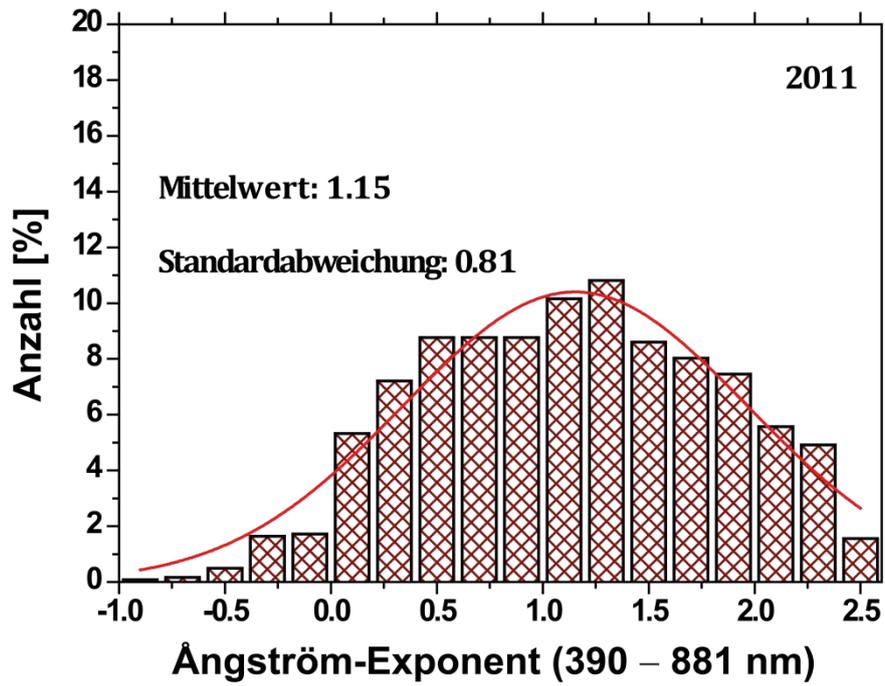
## ANHANG A

### Häufigkeitsverteilung von Extinktionskoeffizient und Ångström-Exponent im Jahr 2011

Die Messungen des Jahres 2011 zeigen einen mittleren Extinktionskoeffizienten bei 550 nm von  $0.14 \text{ km}^{-1}$ . Dieser ist niedriger als der mittlere Wert im Jahr 2010 ( $0.20 \text{ km}^{-1}$ ). Die Häufigkeitsverteilung des mittleren Extinktionskoeffizienten ist in Abbildung A.1 dargestellt. In Abbildung A.2 ist die Häufigkeitsverteilung des Ångström-Exponenten für 390 – 881 nm des Jahres 2011 gezeigt. Der Mittelwert des Ångström-Exponenten beträgt 1.15 und ist damit höher als 2010 (0.45).



**Abbildung A.1:** Häufigkeitsverteilung des Extinktionskoeffizienten (550 nm) von 2011.



**Abbildung A.2:** Häufigkeitsverteilung des Ångström-Exponenten im Spektralbereich 390 – 881 nm für das Messjahr 2011.

## **DANKSAGUNG**

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die mich bei der Fertigstellung meiner Dissertation unterstützt haben.

Zunächst bedanke ich mich bei Prof. Dr. Hartmut Graßl und Prof. Dr. Andreas Macke für die Begutachtung dieser Arbeit.

Mein großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jost Heintzenberg, der mir die Tätigkeit am Leibniz-Institut für Troposphärenforschung ermöglichte. Sein immerwährendes Interesse an dem Aufgabengebiet und viele kritischen Diskussionen haben meiner Arbeit eine solide Basis gegeben.

Herrn Prof. Dr. Andreas Macke danke ich für die Gelegenheit, die Arbeit unter seiner Leitung weiterzuführen.

Herrn Dr. René Dubois bin ich zu Dank verpflichtet für die Formulierung der Aufgabenstellung und die Bereitstellung der Feuchtemessungen.

Herrn Dr. habil. Albert Ansmann danke ich herzlich für die intensive und geduldige Betreuung meiner Dissertation. Mit seinem umfassenden Wissen und dem Blick fürs Wesentliche hat er sie bereichert.

Bei Herrn Prof. Dr. Alfred Wiedensohler möchte ich mich für die stete mentale und fachliche Unterstützung bedanken. Er hat mir durch manches Tal geholfen.

Frau Dr. Ulla Wandler danke ich für die akribische Durchsicht des Manuskripts, welches dadurch immens an Qualität gewonnen hat.

Ich möchte mich bei Herrn Dr. Holger Skupin für die hilfreiche Unterstützung bei der Zähmung des SÆMS-Drachens bedanken. Herrn Dr. Thomas Müller möchte ich für die Einführung in die Gerätetechnik und das offene Ohr bei anstehenden Fragen danken.

Frau Dr. Ina Mattis danke ich für ihre unkomplizierte Hilfe bei der Erstellung der automatischen SÆMS-Datenauswertung. Bei Herrn Prof. Dr. Detlef Müller möchte ich mich für die Einführung in die Wunderwelt des Inversionsalgorithmus und die fruchtbare Diskussion über unmögliche „Berge und Täler“ bedanken. Dr. Patric Seifert

danke ich für seine Hilfe beim Herausfischen und Zerlegen der GDAS-Daten. Herrn Dr. Holger Baars sei gedankt für schnelle Lidarauswertungen und schöne bunte Bildchen. Herrn Dr. Ronny Engelmann danke ich für seine helfenden Hände, die jedes Gerät wieder zum Leben erwecken konnten („Ich habe doch nix gemacht.“). Als ein wenig Ablenkung vonnöten war durfte ich beim PollyXT-Aufbau helfen.

Für die Nachhilfe im Dino-LabView danke ich Herrn Thomas Conrad. In seinem vollen Terminkalender hat er immer noch die nötige Zeit für Hilfestellung gefunden. Der Werkstatt, insbesondere Gerd Freiberg danke ich für ihre großartige Arbeit beim Umbau des SÆMS.

Für das freundliche Arbeitsklima und literweise Kaffee möchte ich allen Mitgliedern der Lidargruppe danken. Der „216“ danke ich für konstante 24°C Raumtemperatur: Jungs, ihr dürft jetzt wieder runterdrehen!

Meinem guten Freund Dr. Walter Lehmann schulde ich Dank für die tiefgehenden Gespräche zum Feuchtewachstum und den Tritt in den ... zur rechten Zeit.

Für ihr grenzenloses Vertrauen und immerwährenden Zuspruch danke ich von ganzem Herzen meinen Eltern (Mami, ich vermisse dich!).

Den nötigen Rückhalt gaben mir mein Mann Holger und meine Kinder Silvia, Nelli, Magnus, Nathan und Joel (ihr seid ganz schön groß geworden...).